ПРИЗНАКИ ЛОКАЛЬНОГО УДАРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ В МЕТЕОРИТЕ СЕЙМЧАН

© 2020 г. Н. Р. Хисина^{*a*, *}, Д. Д. Бадюков^{*a*, **}, В. Г. Сенин^{*a*}, А. А. Бурмистров^{*a*, *b*}

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия ^bМосковский энергетический институт, Красноказарменная ул., 14, Москва, 111250 Россия

> *e-mail: khisina@gmail.com **e-mail: badyukov@geokhi.ru Поступила в редакцию 10.02.2020 г. После доработки 18.02.2020 г. Принята к публикации 25.02.2020 г.

Палласит Сеймчан содержит три морфологических типа оливиновых зерен, которые находятся в FeNi матрице и имеют округлую, угловатую и осколочную форму. Иногда округлые зерна образуют агрегаты – кластеры. Структура и минералогические особенности оливинового кластера в палласите Сеймчан исследованы методами оптической микроскопии, EMPA и SEM. Полученные данные свидетельствуют о наложенном импактном событии в истории Сеймчана, которое привело к локальному плавлению изначально угловатых зерен оливина и прилегающих областей вмещающего FeNi металла. Локальный характер образования ударных расплавов объясняет причину сосуществования в палласитах трех морфологических типов оливина. Морфология оливиновых зерен в кластере свидетельствует о явлении коалесценции капель оливинового расплава, находившихся в металлическом расплаве. Межзеренные фосфат-металл-сульфидные прожилки, декорирующие в кластерах границы соседних зерен оливина, служили необходимой связующей средой в процессе коалесценции. Структура прожилков характеризует жидкостную несмесимость в ударном фосфат-металл-троилитовом расплаве. Металл-троилитовая ассоциация в прожилках в Сеймчане отличаются по структуре и химическому составу от соответствующих характеристик металл-сульфидных образований в обыкновенных хондритах.

Ключевые слова: метеориты, палласит Сеймчан, структура палласитов, ударное плавление, оливиновые кластеры, морфология оливиновых зерен, округлые зерна, коалесценция, металл-троилитовые агрегаты

DOI: 10.31857/S0016752520090046

введение

Палласиты представляют группу железокаменных метеоритов, структура которых образована вкраплениями крупных зерен оливина в металлической FeNi матрице. Акцессорные минералы в палласитах представлены шрейберзитом, троилитом, фосфатами, хромитом, орто- и клинопироксеном. На основании химического состава металла и кислородсодержащих фаз палласиты классифицированы на следующие группы: основная (PMG): основная аномальная: Eagle Station; и пироксен-содержащая (Wasson, Choi, 2003). Металлографические и геохимические характеристики FeNi металла в палласитах имеют сходство с железными метеоритами группы IIIАВ (Wasson, Choi, 2003; Clayton, Mayeda, 1978; Yang et al., 2010; Scott, 1977а). В то же время, по минералогическому и химическому составам кислородсодержащих соединений палласиты отличаются от железных метеоритов с силикатными включениями (группа IIE), в которых главными минералами силикатных включений являются пироксены, оливин и фосфаты, а сами включения содержат большое количество пироксен-плагиоклазового стекла.

Несмотря на простой минералогический состав, палласиты обнаруживают ряд особенностей, указывающих на достаточно сложный процесс их формирования. Разные морфологические типы оливина (угловатые, обломочные и округлые зерна) могут отражать вклад разных источников вещества в процесс формирования палласитов. На возможную гетерогенность источников указывают, в частности, и данные о распределении Са в оливинах из палласита Omolon, в котором выделено две группы оливинов, отличающиеся по температуре кристаллизации и скоростям остывания (Лаврентьева и др., 2010). В то же время, нельзя исключить роль наложенных ударных процессов в формировании текстуры палласитов.

Современные модели происхождения палласитов базируются на представлении о существовании кумулятивного "палласитового слоя", который формировался на границе внешнего ядра и нижней мантии в не полностью дифференцированном теле астероида. Согласно доминирующим моделям, образование "палласитового слоя" происходило путем смешения вещества расплавленного металлического ядра и перидотитовой (дунитовой) мантии (Rayleigh, 1942; Scott, 1977a, 1977b; Malvin et al., 1985; Scott, Taylor, 1990; Ulff-Muller et al., 1998; Yang et al., 2010; Buseck, 1977). Альтернативная модель рассматривает возможность формирования "палласитового слоя" в недифференцированных хондритовых телах в процессах фракционного плавления (Boensenberg, 2012). Роль импактных событий в образовании палласитов рассмотрена рядом авторов (Scott and Taylor, 1990; Malvin et al., 1985; Ohtani, 1983; Yang et al., 2010).

При изучении палласитов выявлено три морфологических типа оливина, представленные (1) угловатыми, (2) обломочными и (3) округлыми зернами. Более мелкие обломочные формы могут являться продуктом дробления ранее образованных угловатых и/или округлых зерен. Очевидно, что образование округлых и угловатых зерен должно было происходить в разных обстановках. Е. Скотт и Г. Тэйлор (Scott and Taylor, 1990) предположили, что палласиты с большими округлыми зернами оливинов образованы при погружении кумулятивного оливина в расплавленное металлическое ядро, а палласиты с оливинами угловатой формы образовались в импактных процессах при смешении фрагментов оливиновой мантии с расплавленным металлом. В свете этого представления, первичной морфологической формой оливина были округлые зерна. Однако общепринятым в настоящее время является обратное представление, согласно которому угловатые кристаллы были предшественниками округлых зерен (Fowler-Gerace, 2014; Fowler-Gerace et al., 2016; Boesenberg et al., 2012; McKibbin et al., 2019).

Между тем, механизм округления угловатых зерен оливина остается не до конца понятным. Применение к палласитам моделей миграции границ зерен в расплавах (Scott, 1977b; Boesenberg et al., 2012; McKibbin et al., 2019), а также механизмов ресорбциии и динамической рекристаллизации (Miura et al., 2007; Sakai et al., 2014), которые хорошо известны в петрологии земных метаморфических пород, сталкивается с рядом противоречий. Во-первых, округление кристаллов оливина в палласитах происходило не в силикатном, а в металлическом или сульфидном расплаве. Кроме того, в настоящее время известны палласиты, структура которых характеризуется одновременным присутствием угловатых и округлых зерен оливина.

В работе (McKibbin et al., 2019) приводится сводка данных о морфологии зерен оливина в 30 палласитах. Согласно этой сводке, оливин с округлой морфологией зерен является единственной морфологической формой в метеоритах Павлодар, Омолон, Brenham, Rawlinna, Springwater, Thiel Mountains, Красноярск. В палласитах Zaisho и Huckitta присутствуют только обломочные формы. Метеориты Ahumada, Esqul, Finmarken, Glorieta Mountain содержат только угловатые зерна оливина. Одновременное присутствие угловатых и обломочных форм оливина обнаружено в палласитах Argonia, Imilac, Marjalahti, Mineo, Newport, Otinapa, Палласовка, Hambleton). До недавних пор одновременное присутствие в одном и том же палласите угловатых и округлых зерен оливина не наблюдалось. Однако в настоящее время, согласно приведенной сводке (McKibbin et al., 2019), одновременное присутствие угловатых и округлых зерен оливина наблюдается в ряде метеоритов (CMS 04071, Fukang, Molong, Sericho, Phillips County), а в метеоритах Southampton, Брагин и Сеймчан присутствуют все три морфологические формы.

Отдельное место в иерархии морфологических типов оливиновых включений в палласитах занимают оливиновые кластеры. Оливиновые кластеры представляют собой ансамбли плотно упакованных, контактирующих друг с другом оливиновых зерен, находящихся в металлической матрице. Ранее оливиновые кластеры наблюдались в палласитах, содержащих только угловатые и обломочные формы оливина (палласиты Esquel, Admire, Albin, Huckitta, Imilac, Mount Vernon, Fukung). Более поздние исследования обнаружили оливиновые кластеры в палласите Springwater, который содержит только округлый тип оливина (Boesenberg et al., 2012; Fowler-Gerace, 2014; Fowler-Gerace et al., 2016).

Механизмы округления кристаллов оливина и образования кластеров, а также причина сосуществования разных морфологических типов оливина в палласитах до сих пор не получили убедительного объяснения. Очевидно, что известные для земных метаморфических пород модели округления не могут объяснить соседство угловатых и круглых зерен оливина, наблюдаемое в одном и том же фрагменте метеорита или даже в одном и том же шлифе. Селективный характер округления зерен должен означать, что угловатые и округлые зерна или происходят из разных источников, или же округление зерен происходило локально под действием какого-либо наложенного процесса. В настоящей работе представлены результаты изучения оливиновых кластеров в метеорите Сеймчан, который содержит все три морфологических типа оливина. Полученные данные свидетельствуют о том, что округление зерен оливина происходило в областях локального ударного плавления метеорита в результате импактного события.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Первые экземпляры метеоритного дождя Сеймчан (Магаданская область, Россия) были найдены в 1967 г. в русле ручья. Они были представлены фрагментами чистого Fe-Ni металла, состоящего из камасита, тэнита и плессита (тонкозернистой смеси камасита и тэнита). В виде примесей встречаются шрейберзит, рабдит и троилит. Исследованные образцы металлического железа имели равномерное строение, и по ширине балок камасита и химическому составу метеорит был отнесен к среднезернистым октаэдритам группы IIE-Om. Последующие находки метеорита показали, что среди них встречаются и образцы с содержанием оливина до первых десятков объемных %, а их структура соответствует структуре палласитов. Акцессорные минералы во фрагментах с палласитовой структурой представлены троилитом и фосфатом. Согласно принятой классификации, Сеймчан отнесен к палласитам основной группы¹ (PMG) (Van Niekerk et al., 2007). Скорости остывания палласитов основной группы варьируют от 2.5×10^{-6} до $20 \times 10^{-6\circ}$ С/год (Goldstein et al., 2014). Сеймчан является первым палласитом, в котором было обнаружено три разных морфологических типов оливина, а именно одновременное присутствие ограненных, округлых и обломочных зерен.

Полированные шлифы, изготовленные из фрагмента Сеймчана (образец № 17172), были исследованы методами оптической микроскопии, электронно-зондового микроанализа (ЕМРА) и сканирующей электронной микроскопии (SEM). Определение составов отдельных фаз проводили в ГЕОХИ РАН на рентгеноспектральном микроанализаторе CAMECA SX 100 с четырьмя кристалл-дифракционными спектрометрами при различных рабочих режимах. Состав оливинов на основные элементы определяли при ускоряющем напряжении электронов 15 кВ, токе зонда 20 нА; образцом сравнения служил метеорит San Carlos. При определении примесей в оливинах ускоряющее напряжение было 20 кВ, ток зонда – 100 нА, продолжительность набора импульсов – 120 с. Металлическую фазу анализировали при напряжении 20 кB, токе зонда — 20 нA; в качестве образцов сравнения использовали шрейберзит, халькопирит и металлический кобальт. Исследование методом SEM выполнено на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Mira LMU оснащенном энергодисперсионным детектором Х-МАХ 50. Текстура и химическая гетерогенность образцов изучалась с помощью изображений, полученных в обратнорассеянных электронах, элементного EDS картирования и элементного EDS анализа в точках.



Рис. 1. Оливиновые зерна (черное), образующие кластер в металлической матрице (белое) палласита Сеймчан. Зерна 1, 2, 3, и 4 имеют сферическую гладкую поверхность на контакте с металлом. Внутренние межзеренные границы в кластере маркированы фосфат-металл-сульфидными прожилками (указаны стрелками). Границы зерен 3 и 3а, 4 и 4а имеют дугообразную форму с вогнутым мениском. Зерна 1, 5 и 6 имеют тройное сопряжение в точке А и прямолинейные субпараллельные границы. В – фосфатный прожилок, декорированный металл-сульфидными каплями на границе с оливином. С – массивный троилит в трещине ограненного зерна оливина. Зерна оливина испещрены микротрещинами (черное), заполненными оксидами железа. Оптическое изображение аншлифа в отраженном свете.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Зерна в палласите Сеймчан представлены тремя морфологическими типами: (1) угловатые индивиды размером $\approx 1-1.2$ см, (2) округлые зерна, близкие к сферической форме, размером $\approx 0.8-1.0$ см, (3) обломки зерен, представленные более мелкими угловатыми частицами. В отдельных шлифах присутствуют оливиновые кластеры, представляющие собой ансамбли (агрегаты) плотно упакованных оливиновых зерен, находящихся в металлической матрице (рис. 1). Морфология изолированных зерен и характер межзеренных границ в кластерах наблюдаются в шлифах даже при небольших увеличениях.

Зерна оливина имеют желтую окраску с коричневыми и оранжевыми оттенками. Иногда встречаются угловатые зерна с зеленой окраской. Между оливинами разных морфологических типов значимых различий по содержанию примесных элементов и макроэлементов не выявлено. Оливин имеет состав $Mg_{1.8}Fe_{0.2}SiO_4$; основными примесными элементами являются фосфор (0.08 ат. % Р) и марга-

¹ Основная группа палласитов в английской аббревиатуре PMG (Pallasite Main Group)

Элемент	FeNi металл							
	ЕМРА			SEM			SEM	
Fe	90.75*	90.81*	91.12*	93.01**	84.21***	77.45***	42.20****	
Ni	8.14	7.90	7.97	6.56	15.78	22.29	33.65	
Co	0.77	0.79	0.75	н/о	н/о			
Р	н/о	н/о		0.43	н/о	0.26	24.15	

Таблица 1. Химические составы FeNi металла и шрейберзита (ат. %)

* Камасит в отдаленной от оливинового кластера области FeNi металла; ** сопряженная с оливиновым кластером область металла (рис. 1), содержащая червеобразные выделения шрейберзита и тэнита; *** червеобразные выделения тэнита в металле; **** червеобразные выделения шрейберзита в металле.

нец (0.08 ат. % Mn). Зональность в оливинах не выявлена. Наблюдается трещиноватость зерен оливина с развитием тонких трещин, вероятно заполненных оксидами железа (рис. 1).

Металл в Сеймчане имеет типичную видманштеттовую структуру, образованную чередованием параллельных балок высоко-никелистого железа (тэнит, 10-25% Ni гранецентрированная кубическая структура γ-железа) и низко-никелистого железа (камасит, 5-10% Ni, объемноцентрированная структура структура α-железа). Камасит в Сеймчане содержит ≈0.8 ат. % кобальта; в пересчете на Fe и Ni состав камасита Fe_{0 92}Ni_{0.08} (табл. 1). Камасит и тэнит образуют балочную структуру в FeNi металле по механизму распада твердого раствора в процессе длительного субсолидусного отжига (низких скоростей остывания). Участки FeNi металла вблизи кластеров теряют видманштеттовую микроструктуру и представлены камаситом более железистого состава Fe_{0.93}Ni_{0.07} (табл. 1). Подобные области металла, лишенные видмандштеттовой структуры и как бы обволакивающие силикатные включения в силикат-содержащих железных метеоритах, носят название ленточного (swathing) камасита. В камасите наблюдаются кристаллографически не связанные с ним выделения шрейберзита и тэнита, имеющие червеобразную морфологию (рис. 2, табл. 1).

Структура оливинового кластера

Размеры оливина в агрегатах (кластерах) варьируют мало, в среднем составляя 0.8–1.0 см. Внешние границы зерен оливина на контакте с металлом являются в основном округлыми, даже свидетельствуют о сфероидальной форме оливина и имеют гладкую поверхность (зерна 1, 2, 3, 4 на рис. 1). Наряду с этим на рис. 1 наблюдаются и зерна с прямолинейной конфигурацией внешних границ. На контакте оливина с металлом углы между попарно сопряженными округлыми зернами близки к 120° (рис. 1).

Внутренние границы между соседними кристаллами в кластере маркируются интерстициальными промежутками, заполненными фосфатом и металл-сульфидными образованиями. Следует подчеркнуть, что внешние поверхности оливиновых зерен не имеют фосфат-металл-сульфидных оболочек на контакте с металлом Fe_{0.93}Ni_{0.07}.

Благодаря межзеренным фосфат-металл-сульфидным пленкам, которые в оптических изображениях отличаются от оливина по контрасту, можно различить внутренние границы кристаллических индивидов в сплошной массе оливина внутри кластера на рис. 1. Дугообразные контуры, отмеченные стрелками на рис. 1, маркируют реликтовые границы зерен 3 и 3а, 4 и 4а. Наряду с дугообразными контурами межзеренных границ, в кластере наблюдаются и плоские внутренние границы между соседними кристаллами. Плоские внутренние границы между тремя соседними зернами 1, 5 и 6 в кластере (рис. 1) характеризуют тройное сопряжение (triple junction point). Измеренные на изображении межгранные углы в точках тройного сопряжения кристаллов составляют 113°, 121°и 126° (±4°) что близко соответствует углам 120° в шестиугольном сечении (100) призматического габитуса оливина, образованного гранями (001) и {011}. Отклонения измеренных углов от 120° отчасти вызваны погрешностью измерения, но главным образом объясняются некоторым отклонением плоскости изображения от плоскости (100) оливина. Субпараллельность граней (001) (011) и (01-1) кристаллов 1, 5, и 6 (рис. 1), имеющих тройную точку сопряжения, указывает на одинаковую морфологию и одинаковую кристаллографическую ориентировку этих кристаллов в кластере. Кристаллографические оси а кристаллов 1, 5, и 6 параллельны друг другу и перпендикулярны плоскости изображения на рис. 1.

Фосфат-металл-сульфидная ассоциация

Интерстициальное пространство между субпараллельными гранями соседних кристаллов в кластере заполнено фосфатом и металл-сульфидными образованиями и имеет весьма необычную структуру (рис. 3). Вдоль границ с оливином межкристаллические промежутки разбиты на череду-



Рис. 2. Текстура FeNi металла в области внутри кластера с червеобразными выделениями тенита (*Tae*) и шрейберзита (*Scb*) в камасите (*Kam*). (а) – BSE/SEM изображение; (б) и (в) – элементное картирование фосфора и никеля.

ющиеся сегменты, поочередно заполненные фосфатом и металл-сульфидной ассоциацией. Благодаря этому контраст на оптических изображениях в отраженном свете и на BSE/SEM изображениях создает эффект "пунктирных" линий, маркирую-

ГЕОХИМИЯ том 65 № 9 2020



Рис. 3. Текстура фосфат-металл-сульфидного прожилка в межзеренном пространстве оливинового кластера (участок тройного сопряжения зерен оливина на рис. 1). Прожилок образован чередованием сегментов, заполненных фосфатом (*Ph*), и сегментов, заполненных металл-сульфидной ассоциацией (*Slf*). *Ol* – оливин. BSE/SEM изображение. Область, маркированная квадратной рамкой, показана на рис. 4.

щих границы соседних кристаллов оливина. Фосфат имеет состав меррилита $Ca_{2,7}Mg_{0,3}(PO_4)_{2,7}$ (табл. 2). Структура металл-сульфидных образований характеризуется присутствием крупных "островков" троилита, которые окружены спутанно-волокнистыми срастаниями металлического Ni и троилита FeS (рис. 4). Смешанные составы, полученные в разных точках металл-сульфилных агрегатов методами EDS/SEM И микрозондового ЕМРА анализа (табл. 3, рис. 5), свидетельствуют о том, что а) эти зоны являются механической смесью металла и FeS и б) металл в металл-сульфидных образованиях представлен чистым никелем, а не FeNi сплавом. Это демонстрирует тройная диаграмма Fe-Ni-S, на которой точки смешанных составов ложатся на линию, соединяющую FeS и Ni (рис. 5).

Металл-сульфидная ассоциация не только заполняет сегменты в фосфат-металл-сульфидных прожилках между соседними кристаллами оливина в кластере, но и присутствует в "капельной" форме. Капли металл-сульфидной жидкости наблюдаются в фосфатных сегментах прожилков и находятся на границах прожилков с вмещающим оливином (рис. 3, 6). Кроме прожилков, образованных фосфат-металл-сульфидной ассоциацией, в кластере наблюдаются прожилки. заполненные только фосфатом. Эти прожилки также декорированы металл-сульфидными "бусинками". В отличие от межзеренных промежутков в кластере, которые заполнены фосфат-металл-сульфидной ассоциацией (рис. 1), крупная трещина в изолированном зерне оливина ограненной формы заполнена троилитом (рис. 7).



Рис. 4. Металл-сульфидный сегмент прожилка, представленного на рис. 3. (а) – BSE изображение, (б) и (в) – элементное картирование серы (б) и никеля (в).



Рис. 5. Смешанные составы металл-сульфидных сегментов в фосфат-металл-сульфидных прожилках.

На границах прожилков и вмещающего оливина наблюдаются каймы окисления (рис. 3, 7). Развитие оксидных кайм наблюдается также в трещине, заполненной троилитом; в этом случае окисление происходит на границе троилита с металлом (рис. 8) и вдоль трещин в самом троилите.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты демонстрируют минералогические и химические особенности, проявленные в областях метеорита Сеймчан, содержащих оливиновые кластеры. К таким особенностям относятся (1) округлая морфология зерен оливина; (2) коалесценция оливиновых зерен с образованием кластеров; (3) характер внутренних межзеренных границ в кластере; (4) структура вмещающего металла; (5) структура фосфат-металлсульфидных прожилков, декорирующих межзеренные границы оливиновых зерен в кластере; (6) химический состав металл-сульфидной ассоциации в фосфат-металл-сульфидных прожилках. Данные особенности характерны в Сеймчане только для областей с округлыми зернами оливина и не наблюдаются в областях присутствия ограненных форм оливина. Поскольку округлые и угловатые формы не отличаются по химическому составу, мы полагаем, что округление первоначально ограненных зерен происходило в результате позднего наложенного процесса, следствием которого было появление в метеорите областей локального плавления. Локальное ударное плавление происходит в метеоритах в результате импактных событий, и это явление наблюдается в той или иной степени во всех типах метеоритов. (Chen et al., 1995; Chen et al., 2002; Xie et al., 2014; Tomkins et al., 2013; Hamann et al.,



Рис. 6. Капли (а, б) металл-сульфидной жидкости в фосфат-металл-сульфидном прожилке (рис. 3). Серое – троилит, белое – металл. Капли находятся в фосфатных сегментах прожилка и конденсируются на гранях вмещающего оливина. Ph – фосфат, Ol – оливин. Оксид железа (Ox) образует пленку на границе фосфата и оливина.

2018; Van Roosbroek et al., 2017; Khisina et al., 2019; Walton, Show, 2009; Walton, Spray, 2003). В импактных процессах высвобождается огромное количество кинетической энергии, часть которой конвертируется в тепловую энергию. Следует иметь в виду, что в гетерогенных средах ударная волна распространяется хаотично (Stöffler et al., 1991; Sharp, DeCarli, 2006). Кроме того, при прохождении ударной волны через гетерогенную среду ударный нагрев вещества происходит крайне неравномерно с возникновением резких температурных градиентов на границах между фазами, которые имеют разную плотность (Stöffler et al., 1991; Tomkins et al., 2013). Пространственно-хаотический характер распространения ударной волны и неоднородный нагрев гетерогенного вещества при прохождении ударной волны способствуют локальному плавлению в участках вещества с меньшей плотностью и на границах между фаза-

ГЕОХИМИЯ том 65 № 9 2020



Рис. 7. Трещина в ограненном зерне оливина (обозначена С на рис. 1), заполненная троилитом. Реликты FeNi металла в троилите оторочены оксидом железа.

ми, имеющими разную плотность. Плотность оливина ($\approx 3.4 \, r/cm^3$), троилита FeS ($\approx 3.5 \, r/cm^3$), и меррилита Ca₃(PO₄)₂ ($\approx 3.2 \, r/cm^3$) существенно меньше плотности вмещающего FeNi металла ($\approx 8 \, r/cm^3$), поэтому ударное нагревание фокусируется преимущественно на границах металла с оливином, фосфатом и троилитом. Этого нагревания достаточно для того, чтобы вызвать плавление оливина и металл-сульфидной ассоциации (Tomkins, 2009). Минералогические и текстурные особенности изученного фрагмента Сеймчан демонстрируют эффекты локального ударного плавления.

Округление зерен оливина и коалесценция в импактном процессе

Результаты, полученные при изучении оливинового кластера в палласите Сеймчан (рис. 1), в сопоставлении с данными, полученными при исследовании палласита Springwater (Fowler-Gerace, 2014), обнаруживают явную аналогию структур в палласитах Сеймчан и Springwater. Изолированные округлые зерна оливина и оливиновые кластеры присутствуют в обоих палласитах. Однако, в отличие от Springwater, палласит Сеймчан содержит также и крупные угловатые кристаллы оливина. Морфологически различные формы оливина в

Таблица 2. Смешанные химические составы металлтроилитовых срастаний в фосфат-металл-троилитовых прожилках (ат. %)

EMPA			SEM					
Fe	46.70	40.38	30.79	52.95	52.62	19.35	7.97	
Ni	2.75	15.67	32.36			62.42	79.89	
S	50.55	43.95	36.85	47.05	47.38	18.23	12.14	

палласите Сеймчан имеют одинаковый состав Mg_{1.8}Fe_{0.2}SiO₄, что позволяет рассматривать их происхождение из одного и того же источника. Модели округления зерен и формирования оливиновых кластеров в палласитах (Boesenberg et al., 2012; McKibbin et al., 2019) базируются на представлениях о процессах, которые протекают при взаимодействии кристаллических зерен оливина с окружающим расплавом. Эти модели построены на аналогии со структурами земных метаморфических пород, в которых округление минералов осуществляется путем диффузии и миграции границ зерен при перекристаллизации минералов в твердом состоянии. Однако попытка провести аналогию между структурами палласитов и структурами земных метаморфических пород наталкивается на ряд противоречий. Деформация и динамическая перекристаллизация с округлением зерен в земных метаморфических породах происходит в окружении силикатного, а не металлического расплава. как это имеет место в Сеймчане. Металлический FeNi расплав не может эффективно способствовать округлению крупных зерен оливина путем механизма диффузии и миграции границ зерен. Согласно экспериментам (Saiki et al., 2003), в металлическом расплаве реализуется только микромаштабное округление зерен оливина размером не более 10-20 мкм, при этом округление зерен не сопровождается приобретением ими сферической морфологии. Следует также иметь в виду, что, согласно экспериментам (Miura et al., 2007; Bollinger et al., 2019; Sakai et al., 2014), миграция границ зерен в процессе рекристаллизации сопровождается образованием зазубренных, а не гладких поверхностей и границ. Маккиббин и др. (McKibbin et al., 2019) предположили, что связующей средой для округления зерен оливина в палласитах мог быть не металлический, а сульфидный расплав. Данное предположение основано на экспериментальных данных Солферино и др. (Solferino et al., 2015), которые демонстрируют высокую скорость укрупнения кристаллов оливина при отжиге в сульфидном расплаве. Однако в палласитах Сеймчан и Stillwater сульфидные пленки наблюдаются только на межзеренных границах внутри кластеров, тогда как сферическая морфология и гладкая поверхность характеризуют прямые контакты оливина с вмещающим металлом (рис. 1). Таким образом, сферическая морфология и гладкая поверхность зерен оливина в палласите Сеймчан не согласуется с моделью твердофазового округления зерен, а модель твердофазового округления, в свою очередь, не объясняет локальный характер округления зерен оливина в палласите Сеймчан. Эти противоречия снимаются, если признать, что сферическая морфология и эмульсионная текстура Сеймчана приобретались в результате жидкостной несмесимости в ударном металл-оливиновом расплаве. Зерна оливина, имеющие любую исходную конфигурацию, при плавлении в окружении металлического расплава должны приобретать сферическую морфологию. Анализ изображений оливиновых кластеров в Сеймчане (рис. 1) и Springwater (Fowler-Gerace, 2014) выявил ряд геометрических особенностей, позволяющих рассматривать сферическую форму зерен в оливиновых кластерах как следствие их вторичного плавления при нахождении в металлическом расплаве.

Результаты, представленные на рис. 1, свидетельствуют о явлении коалесценции² капель оливинового расплава в металлическом расплаве. Явление коалесценции представляет собой слияние капель жидкости одного состава в жидкой дисперсионой среде другого состава (Эмульсии, 1972). Движущей силой процесса коалесценции является стремление системы понизить свободную поверхностную энергию. Это достигается путем уменьшения удельной площади поверхности в процессе слияния и увеличения размера частиц. Геометрические признаки, характерные для коалесценции (слияния) капель в жидкостях (эмульсиях), наблюдаются в оливиновых кластерах на контактах между соседними зернами, границы которых выделяются по контрасту благодаря фосфатметалл-сульфидным оболочкам (рис. 1). К этим признакам относятся: (1) наличие связующих фосфат-металл-сульфидных оболочек между зернами оливина в кластере. (2) конфигурация межзеренных границ; (3) одинаковая кристаллографическая ориентировка зерен оливина в кластере.

Наличие связующих фосфат-металл-сульфидных оболочек между зернами оливина в кластере. Обязательным условием для реализации коалесценции является наличие связующей среды, образующей перемычки между каплями на начальной стадии процесса. На более поздних стадиях процесса связующая перемычка постепенно уплощается и преобразуется в прожилок. Роль "смазки" при коалесценции капель оливинового расплава в палласитах играет фосфат-металл-сульфидная ассоциация благодаря высокому смачиванию оливина фосфатной и сульфидной жидкостями.

Конфигурация межзеренных границ в оливиновом кластере. Характер общих границ между зернами в кластере согласуется с теорией коалесценции в дисперсных системах (Эмульсии, 1972). При отсутствии прямого контакта между коалесцирующими каплями фосфат-металл-сульфидные про-

² Явление коалесценции представляет собой слияние капель жидкости одного состава А в жидкой дисперсионой среде другого состава В. При коалесценции не происходит прямого контакта между каплями. Роль необходимой связующей среды на контакте капель в процессе коалесценции может играть жидкость состава С, имеющая определенные электрохимические свойства. В частности, жидкость С должна смачивать поверхность капель в зоне контакта.

жилки играют роль связующей среды на контактах капель, маркируя формы границ. В зависимости от относительных размеров капель процесс коалесценции сопровождается или появлением поверхности с отрицательной кривизной в зоне контакта разных по размеру капель с образованием вогнутого мениска (рис. 1), или образованием плоской равновесной границы раздела между каплями одинакового размера (рис. 1). Дугообразные контуры, отмеченные на рис. 1, маркируют реликтовые границы зерен 3 и 4, сохранившиеся при парном слиянии (коалесценции) соседних капель оливинового расплава.

Одинаковая кристаллографическая ориентировка зерен оливина в кластере. Тройное сопряжение зерен оливина в кластере демонстрирует приобретение оливином вынужденной огранки с образованием субпараллельных граней (100), (001) и {011}. Субпараллельность кристаллических граней в точках тройного сочленения зерен (рис. 1) свидетельствуют о том. что кристаллические индивиды, образующие кластер, имеют одинаковую кристаллографическую ориентировку параллельно оси а. Одинаковая ориентировка зерен оливина, параллельная оси а, определена также методом дифракции обратно отраженных электронов (EBSD) в оливиновых кластерах палласита Springwater (Fowler-Gerace, 2014). Рядом автором (Fowler-Gerace, 2014;) предполагается, что одинаковая ориентация зерен в кластерах является реликтовой (первичной) и наследуется от ориентировки зерен в кумулятивном "палласитовом слое" родительского тела, который образуется в процессе кристаллизационной дифференциации. Однако близкая кристаллографическая ориентировка ансамбля зерен в кластере может иметь иное объяснение в свете механизма коалесценции. Ансамбль коалесцирующих капель в ходе их последующей кристаллизации стремится достигнуть наиболее плотной упаковки кристаллов (минимизировать поверхность). Это реализуется путем наследования первичной плотной упаковки коалесцирующих капель оливинового расплава и может быть достигнуто только при субпараллельности осей и граней соседних кристаллов в ансамбле.

Структура вмещающего FeNi металла и межзеренных фосфат-металл-сульфидных прожилков

FeNi металл. В области, прилегающей к оливиновому кластеру, текстура FeNi металла претерпела изменения, которые могли быть вызваны поздним локальным плавлением: в FeNi металле отсутствует видманштедтовая структура и наблюдаются червеобразные выделения шрейберзита и тенита (рис. 2).

Межзеренные фосфат-металл-сульфидные прожилки. Фосфаты и троилит являются типичными

ГЕОХИМИЯ том 65 № 9 2020

акцессорными минералами в палласитах. Фосфаты в палласитах представлены меррилитом Ca₃(PO₄)₂, стенфилдитом Ca₄(Mg,Fe)₅(PO₄)₆ и фаррингтонитом (Mg, Fe)₃(PO₄)₂ (Olsen and Fredriksson, 1966; Devis and Olsen, 1991; Buseck, 1977; Buseck and Holdsworth, 1977). Предполагается, что фосфаты в палласитах кристаллизовались из эвтектического силико-фосфатного расплава при температуре ≈1200°С (McKibbin et al., 2016). Обычно троилит и фосфаты образуют наросты неправильной формы на оливиновых зернах, а в плотных массах оливина заполняют интерстиции между зернами. Образование и необычная структура фосфат-металл-сульфидных прожилков, декорирующих межзеренные границы в кластере, может интерпретироваться как результат ударного преобразования интерстициального вещества с заполнением межзеренного пространства смешанным ударно-продуцированным фосфат-металлсульфидным расплавом. Прохождение ударной волны через гетерогенное вещество палласита сопровождается высокотемпературным нагревом на границах оливина и вмещающего металла, в результате которого происходит плавление оливина, а в межзеренных прожилках образуется гомогенизированный фосфат-металл-сульфидный ударный расплав. Высокие температуры и скорости течения в процессе ударного сжатия способствуют гомогенизации ударных расплавов смешанного состава. В отличие от смеси разных по составу расплавов, образующихся в отсутствии ударной нагрузки, ударно образованный расплав является гомогенизированным. Это означает, что ударный расплав не содержит центров нуклеации и при быстром остывании разделяется без кристаллизации на несмешивающиеся жидкости с образованием эмульсионных структур (Hamann et al., 2018; Stöffler et al., 2018; Khisina et al., 2019; Van Roosbroek et al., 2017; Tomkins et al., 2013). Чередование в прожилках участков фосфата и сегментов металл-сульфидной ассоциации, а также присутствие в фосфате на его границах с оливином капель металлсульфидной ассоциации, соответствует структуре жидкостной несмесимости в остывающем фосфат-металл-сульфидном расплаве.

Структура и состав металл-сульфидной ассоциации в межзеренных прожилках

Металл-сульфидные агрегаты известны в хондритах (Tomkins, 2009; Chen et al., 1995; Chen et al., 2002; D'Orazio et al., 2009) и рассматриваются как продукты локального ударного плавления (Tomkins, 2009; Moreau et al., 2018; Xie et al., 2014). Система Fe(Ni)–FeS при нормальном давлении характеризуется эвтектикой состава 44.6 ат. % S при 988°C (Ryzhenko, Kennedy, 1973). Затвердевание расплава эвтектического состава сопровождается образованием или взаимопроникающей структу-



Рис. 8. Структура металл-троилитового нодуля в железном метеорите Дронино. Серое – троилит.

ры сульфидной и металлической фаз, или мозаичной двухфазной текстурой. При содержании S < 44.6 ат. % образуются островки FeNi металла (более тугоплавкой фазы) в окружении металлсульфидной эвтектики. Такие текстуры характерны для металл-сульфидных образований в хондритах (Tomkins, 2009; Chen et al., 1995; Chen et al., 2002; D'Orazio et al., 2009). Текстура металл-сульфидных образований в фосфат-металл-сульфидных прожилках, которые декорируют межзеренные границы в оливиновом кластере Сеймчана, не соответствует текстуре эвтектических металлсульфидных срастаний в хондритах. Текстура металл-сульфидных образований в оливиновом кластере палласита Сеймчан (рис. 4) демонстрирует образование островков менее тугоплавкой фазы (троилит) в окружении спутанно-волокнистых срастаний троилита и металлического никеля. Спутанно-волокнистая структура срастаний может быть интерпретирована как форма течения, характерная для ударных расплавов. Структуры с "островками" троилита в окружении спутанноволокнистых срастаний наблюдаются также в металл-троилитовом нодуле железного метеорита Дронино (рис. 8). Такие структуры свидетельствуют о том, что металл-сульфидный расплав содержал большое количество серы. Согласно фазовой диаграмме FeNi-FeS, при остывании богатого серой металл-сульфидного расплава, содержащего избыточное количество серы по отношению к эвтектическому составу, первым кристаллизуется троилит. Этим объясняется, почему при остывании металл-сульфидного расплава в Сеймчане первым кристаллизовался FeS ($T_{плавл.}$ FeS 1194°C), а не металл ($T_{плавл.}$ Ni 1455°C). В ходе дальнейшего остывания при достижении ≈990°C кристаллизовались спутанно-волокнистые агрегаты FeS + металл, обволакивающих "островки" троилита.

Необычным является состав металла в металлсульфидных образованиях, который представлен чистым никелем, а не FeNi сплавом. Смешанные составы металл-сульфидной ассоциации (рис. 5) отчетливо ложатся на тренд FeS + Ni (с небольшими отклонениями за счет присутствия малых количеств сульфида никеля). Таким образом, не только по структуре и по содержанию серы, но и по составу металлической фазы металл-сульфидная ассоциация в Сеймчане отличается от металл-сульфидных образований в хондритах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные указывают на локальное ударное плавление в участках метеорита, содержащих оливиновые кластеры. Локальное ударное плавление объясняет причину сосуществования в палласитах трех морфологических типов оливина. Плавление и приобретение сферической формы изначально ограненными зернами оливина происходило локально на контактах оливина с металлом из-за разницы в плотности (ударном сопротивлении) этих фаз. Благодаря хаотическому распространению ударной волны в гетерогенном веществе ударный эффект фокусировался только в отдельных участках метеорита, не вызывая плавления в других участках. В наибольшей степени подвергаться ударному плавлению должны участки, содержащие скопления зерен (кластеры) оливина – фазы с низкой относительно металла плотностью. Возможные следы ударного метаморфизма в массе метеорита могли быть уничтожены последующим отжигом.

Округлые (сферические) зерна оливина находятся в кластерах в ассоциации с фосфат-металлтроилитовыми прожилками. Фосфат и троилит являются необходимой "смазкой", обеспечивающей коалесценцию капель оливинового расплава при их нахождении в металлическом расплаве. Результаты впервые демонстрируют структурные и минералогические различия между металл-сульфидными агрегатами в обыкновенных хондритах и в палласитах, свидетельствуя о разных условиях образования металл-сульфидных ассоциаций в этих классах метеоритов.

Авторы благодарны К.А. Лоренцу за первичную подготовку к исследованию образца палласита Сеймчан и К. Рязанцеву за изготовление шлифов для исследования, а также рецензентам О.И. Яковлеву и В.А. Алексееву за обсуждение результатов и полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Лаврентьева З.А., Люль А.Ю., Колесов Г.М. (2010) К вопросу о происхождении палласитов, *Вестник ОНЗ РАН.* **2**, NZ6022.

https://doi.org/10.2205/2010NZ000040

Эмульсии. (1972) (ред. А.А. Абрамзон, пер. с англ.) Л., Изд-во Химия. 448 с.

Boesenberg J.S., Delaney J.S., Hewins R.H. (2012) A petrological and chemical re-examination of main group pallasite formation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **89**, 134-158.

Bollinger C., Nzogang B.C., Mussi A., Bouquerel J., Molodov D.A., and Cordier P. (2019) Microstructural evidence for grain boundary migration and dynamic recrystallization in experimentally deformed forsterite aggregates. *Minerals.* **9**, 17.

Buseck P. R. (1977). Pallasite meteorites—Mineralogy, petrology and geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **41**, 711-740.

Buseck P. R. and Holdsworth E. (1977) Phosphate minerals in pallasite meteorites. *Mineral. Mag.* **41**, 91–102.

Chen M., Xie X., El Goressy A. (1995) Nonequilibrium solidification and microstructures of metal phases in the shock-induced melt of Yanzhuang (H6) chondrite. *Meteoritics.* **30**, 28-32.

Chen M., Xie X., Wang D., Wang S. (2002) Metal-troilitemagnetite assemblage in shock veins of Sixiangkou meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **66**, 3143-3149.

Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1978) Genetic relations between iron and stony meteorites. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **40**, 168-174.

Davis A.M. and Olsen E.J. (1991) Phosphates in pallasite meteoritesas probes of mantle processes in small planetary bodies. *Nature*. **353**, 637-640.

D'Orazio M., Folco L., Chaussidon M., and Rochette P. (2009) Sahara 03505 sulfide-rich iron meteorite: Evidence for efficient segregation of sulfide-rich metallic melt during high-degree impact melting of an ordinary chondrite. *Meteorit. Planet. Sci.* **44**, 221-231.

Fowler-Gerace N. (2014) Textural and geochemical investigation of Springwater pallasite olivine. Thesis submitted for the degree of Master of Applied Science. Univ. of Toronto, 64 p.

Fowler-Gerace N.A., Tait K.T., Moser D.E., Barker I., and Tian B.Y. (2016) Aligned olivine in the Springwater pallasite. *Meteorit. Planet. Sci.* **51**, 1125-1135.

Hamann, C. Fazio A., Ebert M., Hecht L., Wirth R., Folco L., Deutsch A., and Reinold W.U. (2018) "Silicate liquid immiscibility in impact melts. *Meteorit. Planet.Sci.* **53**, 1594-1632.

Goldstein J.J., Yang J., Scott E. (2014) Determining cooling rates of iron and stony-iron meteorites from measurements of Ni and Co at kamasite-taenite interface. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **140**, 297-320.

Khisina N.R., Wirth R., and Abdrakhimov A.M. (2019) Liquid Immiscibility in Regions of Localized Shock-Induced Melting in the Elga Meteorite. *Geochem. Int.* **57**, 903-911.

Malvin D.J., Wasson J.T., Clayton R.N., Mayeda T.K. and Curvello W.S. (1985) Bocaiuva – a silicate-inclusion bearing iron meteorites related to the Eagle station pallasites. *Meteoritics*. **20**, 257-272. McKibbin S.J., Ireland T.R., Holden P., O'Neill H.St.C., and Mallmann G. (2016). Rapid cooling of planetesimal core-mantle reaction zones from Mn-Cr isotopes in pallasites. *Geochem. Perspect. Let.* **2**, 68-77.

McKibbin S., Pittarello L., Makarona C., Hamman C., Hecht L., Chernonozhkin S., Claeys P. (2019) Petrogenesis of main group pallasite meteorites based on relationships among texture, mineralogy, and geochemistry. *Meteorit. Planet. Sci.* 1-31.

Moreau J.-G, Kohout T., Wünnemann K. (2018) Melting efficiency of troilite-iron assemblages in shock-darkening: Insight from numerical modeling. *Phys. Earth Planet. Inter.* **282**, 25-38.

Miura H., Sakai T., Mogawa R., Jonas J.J. (2007) Nucleation of dynamic recrystallization and variant selection in copper bicrystals. *Philos. Mag.* **87**, 4197-4209.

Ohtani E. (1983) Formation of olivine textures in pallasites and thermal history of pallasites in their parent body. *Phys. Earth Planet. Inter.* **32**, 182-192.

Olsen E. and Fredriksson K. (1966) Phosphates in iron and pallasite meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **30**, 459-470.

Rayleigh L. (1942) The stone—iron meteorites called pallasites: a synthetic study of their structure and probable mode of formation. *Proc. R. Soc. Lond. A.* **179**, 386-393.

Ryzhenko B. and G. C. Kennedy. (1973) The effect of pressure on the eutectic in the system Fe–FeS. *Am. J. Sci.* 273, 803-810.

https://doi.org/10.2475/ajs.273.9.80

Sakai T., Belyakov A., Kaibyshev R., Miura H., Jonas J.J. (2014) Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions. *Prog. Mater. Sci.* **60**, 130-207.

Saiki K., Laporte D., Vielzeuf D., Nakashima S., and Boivin P. (2003) Morphological analysis of olivine grains annealed in an iron-nickel matrix: Experimental constraints on the origin of pallasites and on the thermal history of their parent bodies. *Meteorit. Planet. Sci.* **38**, 427-444.

Scott E.R.D. (1977a) Pallasites – metal composition, classification and relationships with iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 349-360.

Scott E.R.D. (1977b) Formation of olivine-metal textures in pallasite meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 693-710.

Scott E.R.D. and Taylor G.J. (1990) Origins of pallasites at the core–mantle boundaries of asteroids. *21st LPSC*, 1119-1120.

Sharp T.G., DeCarli P.S. Shock effects in meteorites (2006) In *Meteorites and the Early Solar System II* (Eds Lauretta D.S. and McSween H.Y.). Tuscon: Univ. of Arizona Press, 653-677.

Solferino G.F.D., Golabek G.J., Nimmo F., Schmidt M.W. (2015) Fast grain growth of olivine in liquid Fe–S and the formation of pallasites with rounded olivine grains. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **162**, 259-275.

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

Stöffler D., Hamann C., Metzler K. (2018) Shock metamorphism of planetary silicate rocks and sediments: proposal for an updated classification. *Meteorit. Planet. Sci.* **53**, 5-49.

ГЕОХИМИЯ том 65 № 9 2020

Tomkins A.G. (2009) What metal-troilite textures can tell us about post-impact metamorphism in chondrite meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **44**, 1133-1149.

Tomkins A.G., Weinberg R., Schaefer B.F., Langendam A. (2013) Disequilibrium melting and melt migration driven by impacts: Implications for rapid planetesimal core formation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **100**, 41-59.

Ulff-Møller F., Choi B.-G., Rubin A.E., Tran J., and Wasson J.T. (1998) Paucity of sulfide in a large slab of Esquel:new perspectives on pallasite formation. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 221-227.

Van Niekerk D., Greenwood R.C., Franchi I.A. (2007) Seymchan: a main group pallasite – not an iron meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.* **42**, (9), A154.

Van Roosbroek N., Hamann C., McKibbin S., Greshake A., Wirth R., Pittarello L., Hecht L., Claeys P., and Debaille V. (2017) Immiscible silicate liquids and phosphoran olivine in Netschaevo IIE silicate:analogue for planetesimal core-mantle boundaries. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **197**, 378-395. Walton E.L., Spray J.G. (2003) Mineralogy, microtexture, and composition of shock-induced melt pockets in the Los Angeles basaltic shergottite. *Meteorit. Planet. Sci.* **38**, 1865-1875.

Walton E.L. and Shaw C.S.J. (2009) Understanding the textures and origin of shock melt pockets in Martian meteorites from petrographic studies, comparisons with terrestrial mantle xenoliths, and experimental studies. *Meteorit. Planet. Sci.* 44, 55-76.

Wasson J.T., Choi B.-G. (2003) Main-group pallasites: Chemical composition, relationship to IIIAB irons, and origin. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **67**, 3079-3096.

Yang J., Goldstein J.I., Scott E.R.D. (2010) Main-group pallasites: Thermal history, relationship to IIIAB irons, and origin. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **74**, 4471-4492.

Xie X., Chen M., Zhai S., Wang F. (2014) Eutectic metal + + troilite + Fe–Mn–Na phosphate + Al-free chromite assemblage in shock-produced chondritic melt of the Yan-zhuang chondrite. *Meteorit. Planet. Sci.* **49**, 2290-2304.