

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕНТЛАНДИТА $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_9\text{S}_8$ И ХИЗЛЕВУДИТА Ni_3S_2 В ПАЛЛАСИТЕ СЕЙМЧАН И В ЖЕЛЕЗНОМ МЕТЕОРИТЕ ДРОНИНО

© 2022 г. Н. Р. Хисина^а, *, Д. Д. Бадюков^а, **

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 119, Москва, Россия

*e-mail: khisina@gmail.com

**e-mail: badyukov@geokhi.ru

Поступила в редакцию 17.02.2022 г.

После доработки 02.04.2022 г.

Принята к публикации 12.04.2022 г.

Сульфидные и металл-сульфидные образования в межзерновых прожилках палласита Сеймчан и в нодуле в железном метеорите Дронино исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Выявлено два типа ассоциаций, содержащих Fe, Ni-сульфиды, но различающихся по микроструктуре и фазовому составу. (1) Сульфидные образования, содержащие пентландит $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_9\text{S}_8$ и хизлевудит (Ni_3S_2), которые развиваются по первичным зернам троилита, образуя каймы. (2) Металл-сульфидные образования, состоящие из троилита, пентландита и металлического никеля. Металл-сульфидные образования имеют необычную сетчатую структуру, которая состоит из изолированных зерен троилита, окруженных волокнистыми сростаниями троилита, пентландита и металлического никеля. Сульфидные и металл-сульфидные ассоциации характеризуют твердофазные равновесия в низкотемпературной области Fe–Ni–S фазовой диаграммы ($T < 875^\circ\text{C}$). Между тем, в прожилках Сеймчана наблюдается жидкостная несмешиваемость фосфатного и металл-сульфидного расплава, которая характеризует локальное ударное плавление вещества прожилков при температурах $> 1500^\circ\text{C}$. В соответствии с FeNi–FeS фазовой диаграммой, затвердевание металл – сульфидной жидкости должно происходить при температуре 988°C с образованием FeNi + FeS эвтектических сростаний. Несоответствие фазового состава и микроструктуры металл-сульфидных сростаний в Сеймчане и Дронино составу и микроструктуре эвтектических сростаний свидетельствуют о модифицировании металл-сульфидной эвтектики с появлением низкотемпературной ассоциации FeS + пентландит $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_9\text{S}_8$ + Ni. Предположено, что ассоциации троилит + пентландит + хизлевудит и троилит + пентландит + Ni возникли в метеоритах Сеймчан и Дронино в результате длительного низкотемпературного взаимодействия между троилитом и контактирующим FeNi металлом, которое протекало в земной обстановке при участии грунтовых вод. Предложены электрохимические реакции взаимодействия метеоритного вещества с циркулирующими по трещинам частично диссоциированными водными растворами, объясняющие появление в палласитах и железных метеоритах вторичных сульфидных фаз – пентландита $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_9\text{S}_8$ и хизлевудита Ni_3S_2 . Земное выветривание как механизм происхождения фазовых ассоциаций троилит + пентландит + хизлевудит и троилит + пентландит + Ni(металл) согласуется с высокой степенью коррозии вещества метеоритов Сеймчан и Дронино, которая выражена интенсивным развитием Fe-оксид/гидроксидных кайм и появлением в Дронино вторичных гидратированных минералов.

Ключевые слова: палласит Сеймчан, железный метеорит Дронино, металл-сульфидные сростания, FeS–NiS эвтектика, пентландит, хизлевудит, троилит, гипергенные преобразования, водные изменения, микроструктура

DOI: 10.31857/S0016752522120020

ВВЕДЕНИЕ

Fe, Ni сульфиды – пентландит $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ и хизлевудит Ni_3S_2 – являются аксессуарными минералами в метеоритах. Пентландит присутствует в углистых хондритах и в обыкновенных LL хондритах (Brearley, 2006; Schrader et al., 2016), условия

образования которых характеризовались достаточно высоким давлением кислорода. В железных метеоритах FeNi сульфиды иногда встречаются в составе хондритовых силикатных включений (Mittlefehldt et al., 1998; Теплякова и др., 2018). Хизлевудит, пентландит и высоко-никели-

стый металл в ассоциации с гидроксидами железа присутствуют в коре плавления железного метеорита Uakit (Рипп и др., 2017) благодаря взаимодействию поверхности метеорита с кислородом земной атмосферы. Недавно обнаружено, что пентландит и хизлевудит в ассоциации с троилитом являются типичными фазами в сульфидных нодулях железного метеорита Дронино (LeClerc, 2015; Litasov, 2021).

Предполагается, что пентландит в метеоритах образуется в результате водного изменения первичных минералов. Это могло происходить на разных этапах истории метеоритов: (1) водное изменение хондритового вещества в условиях пост-аккреционного остывания и термального метаморфизма (Brearley, 2006; Zolensky, Le, 2003; Bullcock et al., 2007; Schrader, Zega, 2019; Schrader et al., 2016; Harries, Langenhorst, 2013; Harries, Zolensky, 2016); (2) водное изменение первичных минералов метеоритов в условиях земного выветривания с участием грунтовых вод (Buchwald, 1977; Rubin, 1997; Bevan, 2001; LeClerc, 2015). Следует упомянуть, что в земных породах и в углестом метеорите Murchison пентландит встречается в ассоциации с серпентином, что также говорит о роли водных изменений в образовании Fe,Ni сульфидов. Пентландит и хизлевудит в сульфидных нодулях железного метеорита Дронино интерпретированы как продукты земного водного изменения троилита (LeClerc, 2015).

Ранее в фосфат-металл-сульфидных прожилках в палласите Сеймчан были обнаружены структуры жидкостной несмесимости фосфатного и металл-сульфидного расплавов (Хисина и др., 2020). Неожиданным результатом оказалось несоответствие фазового состава и микроструктуры металл-сульфидных образований составу и микроструктуре FeS–FeNi эвтектики, которая должна была бы образоваться при остывании металл-сульфидного расплава. С целью объяснения причин этого противоречия проведены дополнительные исследования микроструктуры и минералогического состава сульфидных и металл-сульфидных образований в прожилках Сеймчана и в нодуле железного метеорита Дронино методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и электронно-зондового микроанализа (EMPA). Результаты исследований изложены в данной работе.

Полученные результаты позволяют разделить вклад ударного плавления, происшедшего в результате коллизионных событий в космосе, и вклад последующих процессов гипергенного изменения на Земле, в формирование наблюдаемых структурных и химических характеристик металл-сульфидных образований в Сеймчане и Дронино.

ИСТОРИЯ НАХОДОК И ИЗУЧЕНИЯ МЕТЕОРИТОВ СЕЙМЧАН И ДРОНИНО

Палласит Сеймчан

Метеорит Сеймчан был найден в Магаданской области в высохшем русле ручья вблизи поселка Сеймчан в 1967 г.; большое количество фрагментов Сеймчана было обнаружено и собрано позднее. Сеймчан представляет собой редкий тип палласитов с крайне неравномерным распределением зерен оливина в металлической матрице. Первые находки в 1967 г. были представлены фрагментами, размер которых доходил до 1 м, и в которых полностью отсутствовали включения оливина. Фрагменты безоливинового металла были вначале классифицированы как железный метеорит группы ПЕ, но позднее (Van Niekerk et al., 2007) Сеймчан был переклассифицирован и отнесен к палласитам. Сеймчан изучался методами металлографии (Brusnitsyna et al., 2019), нейтронной томографии (Kichanov et al., 2018), мессбаэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции (Oshtrakh et al., 2013; Petrova et al., 2019). Как и все палласиты, Сеймчан имеет простой минералогический состав. Оливин имеет состав Fe_{10} . Акцессорные минералы представлены троилитом, фосфатом и хромитом. Отдельные участки металла содержат включения шрейберзита. В участках с палласитовой структурой определены объемные соотношения FeNi металла (34.6%), оливина (60.4%) и акцессорных минералов (5%) (Kichanov et al., 2018). Видманштеттовая структура FeNi металла характеризует Сеймчан как среднеструктурный октаэдрит и соответствует скоростям остывания $(1.2–7.1) \times 10^{-6}$ град./год (Yang et al., 2010). Гомогенизированный FeNi металл, контактирующий с округлыми зернами оливина в области локального ударного плавления (Хисина и др., 2020), содержит 9.5 мас. % Ni.

Сеймчан относится к палласитам, в которых присутствуют три морфологических типа оливина: крупные угловатые зерна, округленные зерна и мелкие зерна обломочной формы (Boesenberg et al., 2012; Kichanov et al., 2018; Хисина и др., 2020). Показано, что округленная морфология зерен оливина обусловлена жидкостной несмесимостью металлического и силикатного расплавов и характеризует участки в Сеймчане, испытавшие ударное плавление (Хисина и др., 2020). В таких участках наблюдается коалесценция и агрегирование ударно переплавленных зерен оливина с образованием скоплений (кластеров) оливиновых зерен и заполнением межзернового пространства фосфат-металл-сульфидным расплавом. Границы интерстициальных прожилков воспроизводят форму границы коалесцирующих соседних капель оливинового расплава и имеют дугообразную, или прямолинейную конфигурацию (рис. 1). Форма прожилков определяется относительными разме-

рами коалесцирующих капель оливинового расплава: мениск образуется при большой разнице размеров капель (большой разнице гидростатического давления в каплях), а прямолинейные интерстициальные границы формируются при коалесценции близких по размеру капель оливинового расплава. Образующий интерстициальные прожилки фосфат-металл-сульфидный расплав являлся соединительной средой в процессе коалесценции капель оливинового расплава. Интерстициальные прожилки, содержащие фосфат и троилит FeS, характерны не только для Сеймчана. В частности, фосфат-троилитовые прожилки детально задокументированы в палласите Springwater, который содержит только округлые зерна оливина (Fowler-Gerace, 2014; Fowler-Gerace et al., 2016).

В одном из прямолинейных прожилков в Сеймчане были обнаружены структуры жидкостной несмесимости фосфатного и металл-сульфидного расплавов (Хисина и др., 2020), которые характеризуют локальное ударное плавление вещества прожилков.

Железный метеорит Дронино

Железный метеорит Дронино найден в 2000 году в Рязанской области вблизи г. Касымов (д. Дронино). Выпавший метеоритный дождь из обломков метеорита рассыпался на площади нескольких квадратных километров (Grokhovsky et al., 2005). Фрагменты метеорита обнаружены в земле на глубине до 20 м. Поскольку в сохранившихся местных монастырских летописях записей о столь крупном и знаменательном явлении не упоминается, то предполагается, что выпадение дождя произошло не менее 1000 лет тому назад. Метеорит Дронино классифицирован как железный метеорит группы атакситов с высоким содержанием сульфидов (троилит, виаларит). Метеорит сильно окислен в земных условиях и содержит многообразные продукты гипергенного изменения (Grokhovsky et al., 2006; Oshtrakh et al., 2016), представленные оксидами и гидроксидами железа (гетит, лепидокрокит, никельбишофит) а также вторичными минералами из классов сульфатов (хонессит Ni₆(Fe³⁺)₂(SO₄)(OH)₁₆·4H₂O и никельгексагидрит NiSO₄·6H₂O), карбонатов (ривесит Ni₆Fe₂(OH)₁₆[CO₃]·4H₂O), хлоридов (хиббингит (Fe²⁺)₂(OH)₃Cl) (LeClerc, 2015). В метеорите открыты новые минералы, которые являются продуктами земного выветривания — чукановит Fe₂(CO₃)(OH)₃Cl (Pekov et al., 2007) и дрониноит Mg₃Fe³⁺Cl(OH)₈·2H₂O (Чуканов и др., 2008). Вмещающий FeNi металл содержит многочисленные сульфидные нодулы, размер которых составляет от нескольких сотен микрон до нескольких миллиметров. Результаты, представленные в работах Леклерк (LeClerc, 2015) и Литасова (Litasov,

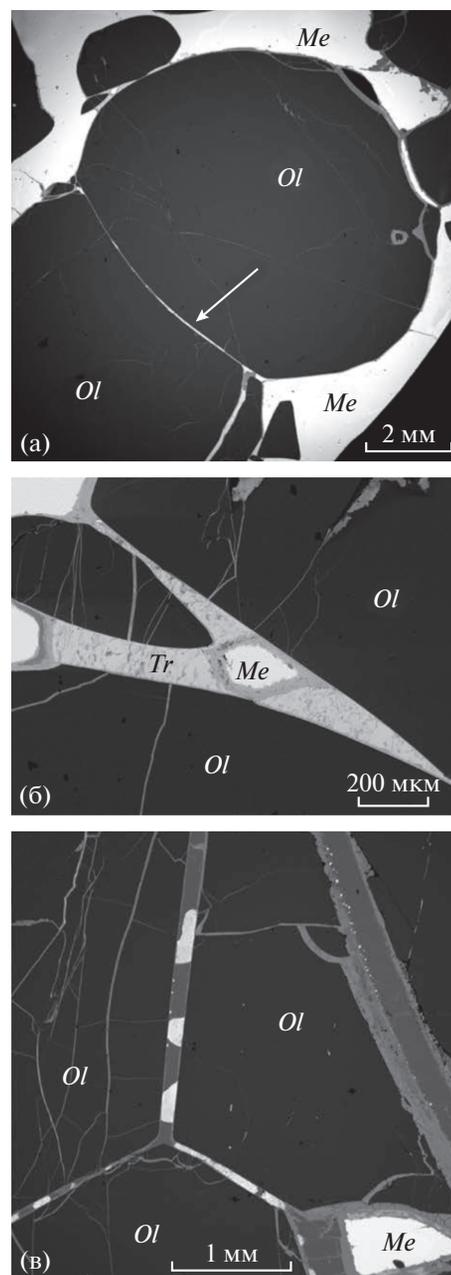


Рис. 1. Дугообразные (а), (б) и прямолинейные (в) межзерновые прожилки в оливинном кластере метеорита Сеймчан. (а) — дугообразный сульфидный прожилок в оливинном кластере (обозначен стрелкой). (б) — корродированные включения FeNi металла (Me) в троилитовой (Tr) матрице дугообразного прожилка. На границах металл/троилит и троилит/оливин наблюдаются Fe-оксид/Fe-гидроксидные каймы (серое). (в) — прямолинейные прожилки в участках тройного сочленения зерен оливина. Белое — участки металл-сульфидной сегрегации в прожилках. Ol — оливин. Здесь и далее изображения в обратно-рассеянных электронах (BSE).

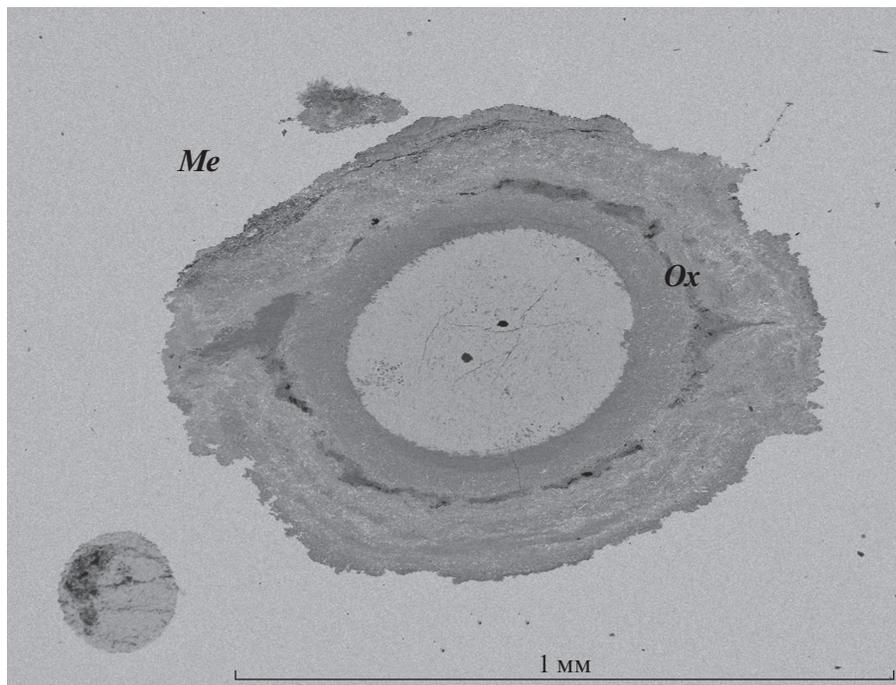


Рис. 2. Общий вид металл-сульфидного нодуля в метеорите Дронино. Нодуль имеет овоидную форму и окружен широкой каймой оксидов и гидроксидов железа (Ox). Me – металл.

2021), демонстрируют целый спектр структур и фазовых ассоциаций в сульфидных нодулях Дронино: наблюдаются сетчатые структуры с волокнистыми срастаниями троилита и пентландита; троилитовые нодули с развитием пентландита вдоль межзеренных границ; области пентландита с вкраплениями хизвулелита. Результаты изучения одного из нодулей в Дронино (рис. 2) представлены в данной работе.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полированные шлифы фрагментов палласита Сеймчан и железного метеорита Дронино из Метеоритной коллекции РАН исследовались методами оптической микроскопии, аналитической сканирующей электронной микроскопии (SEM) и электронно-зондового микроанализа (EMPA). Исследования методом SEM проводились на приборе FEG SEM TESCAN MIRA3 (ГЕОХИ РАН, Москва) при ускоряющем напряжении 10 или 20 kV. SEM анализы химического состава проводились с использованием ЭДС детектора ULTIM MAX 100 (Oxford Instruments) при 20 kV. Точность определения основных элементов (Fe, Ni, S) составляла не более 2 отн. %. Также использовались микронзонды Cameca 100 ((ГЕОХИ РАН, Москва) и ARL-SEMQ (NHM, Vienna); анализы проводились при ускоряющем напряжении 15 kV и токе зонда 15 nA.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Общая характеристика объектов исследования

Палласит Сеймчан. Оливиновые кластеры в Сеймчане, представляющие собой области скопления зерен оливина, характеризуются наличием межзерновых прожилков, имеющих как дугообразную (рис. 1а, 1б) так и прямолинейную (рис. 1в) конфигурацию. Прожилки содержат сульфиды, фосфат и FeNi металл. Доминирующей фазой в прожилках является троилит. В дугообразных прожилках FeNi металл находится в форме имплантированных в троилитовую матрицу единичных обломков и не образует эвтектических срастаний с троилитом (рис. 1б). В отличие от этого, в прямолинейных прожилках (рис. 1в) обломочная форма FeNi металла отсутствует.

Фосфат в прожилках имеет состав $\text{Na}_2\text{O} 0.62 \text{ wt } \%$, $\text{MgO} 3.83 \text{ wt } \%$, $\text{P}_2\text{O}_5 46.18 \text{ wt } \%$, $\text{CaO} 48.1 \text{ wt } \%$, $\text{FeO} 0.97 \text{ wt } \%$, соответствующий твердому раствору $\text{Ca}_9(\text{Na}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\square_{0.4})(\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})(\text{PO}_4)_7$ кеплерит-ферромеррилитового ряда. Кеплерит $\text{Ca}_9(\text{Ca}_{0.5}\square_{0.5})\text{Mg}(\text{PO}_4)_7$ (\square – катионная вакансия) и ферромеррилит $\text{Ca}_9\text{NaFe}^{2+}(\text{PO}_4)_7$ выделены наряду с меррилитом $\text{Ca}_9\text{NaMg}(\text{PO}_4)_7$ как отдельные минеральные виды в безводной серии минералов группы витлокита (Britvin et al., 2016).

Как в дугообразных, так и в прямолинейных прожилках повсеместно проявлено земное окисление с образованием Fe-оксидных и Fe-гидрок-

сидных кайм (рис. 1, рис. 3, рис. 4). Каймы окисления наблюдаются как вдоль границ прожилков с вмещающим оливином, так и вокруг металлических включений в троилите внутри дугообразных прожилков. По сравнению с каймами на границах прожилков и вмещающего оливина, коррозия металла на контактах с фосфатом (рис. 3) и троилитом (рис. 1б) проявлена более широкими Fe-оксидными каймами. Каймы не являются сплошными, имеют лепешкообразную структуру, которая на BSE изображениях¹ проявляется как червеобразный темный контраст. EDS спектры регистрируют присутствие в каймах микропримесей Ni, S, P, Mg, Si, что свидетельствует о незначительной контаминации элементами, находящимися в составе окружающих минеральных фаз – сульфида, металла, оливина и фосфата. Количественный EMPA анализ оксидных кайм выполнить не удалось: при пересчете на оксиды трехвалентного железа сумма в анализах оказывается меньше 100 мас. %. Неоднородный контраст на BSE изображениях кайм и EDS анализы дают основание считать, что каймы образованы оксидами и гидроксидными соединениями железа.

Железный метеорит Дронино. Металл-сульфидный нодуль находится в FeNi металлической матрице метеорита, имеет овоидную форму и окружен широкой оксидной каймой (рис. 2). Кайма образована оксидами и гидроксидами железа с вкраплениями реликтов высоконикелистого железа (тэнит аваруит).

Металл-сульфидные выделения и сульфидные агрегаты

В прямолинейных прожилках Сеймчана и в нодуле железного метеорита Дронино обнаружено присутствие Fe, Ni сульфидов – пентландита $(Fe, Ni)_9S_8$ и хизлевудита Ni_3S_2 . Выявлено два типа ассоциаций, содержащих Fe, Ni-сульфиды, но различающихся по микроструктуре и фазовому составу: (1) металл-сульфидная ассоциация троилит + пентландит + металлический никель с сетчатой микроструктурой (рис. 4, рис. 5, рис. 6, рис. 7) и (2) троилит, частично замещенный Fe, Ni-содержащими сульфидами – пентландитом и хизлевудитом (рис. 9).

Металл-сульфидная ассоциация. Металл-сульфидная ассоциация троилит + пентландит + металлический никель присутствует в форме обособленных выделений в прямолинейных прожилках (Сеймчан) и слагает некоторые из многочисленных сульфид-содержащих нодулей в железном метеорите Дронино. В Сеймчане металл-сульфидная ассоциация представлена каплеобразными выделениями в фосфат-металл-сульфидном

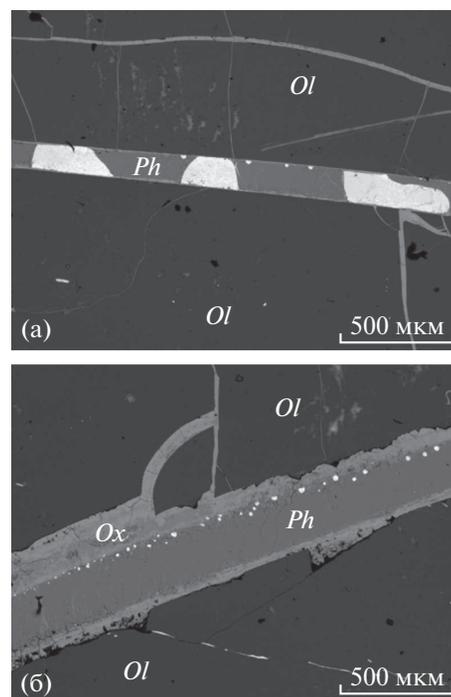


Рис. 3. Морфология металл-сульфидных выделений в прямолинейных прожилках Сеймчана. (а) – фосфат-металл-сульфидный прожилок; (б) – фосфатный прожилок. В прожилке (а) наблюдается периодическое чередование крупных металл-сульфидных и фосфатных участков. Мелкие металл-сульфидные капли в прожилках (а) и (б) наблюдаются на границах фосфата с оксидными каймами. Ph – фосфат, Ol – оливин.

(рис. 3а) и фосфатном (рис. 3б) прожилках на границах с Fe-оксидными/Fe-гидроксидными каймами, а также образует дискретные металл-сульфидные агрегаты, ритмично чередующиеся с фосфатными участками внутри фосфат-металл-сульфидного прожилка (рис. 3а). Металл-сульфидные выделения имеют характерную сетчатую микроструктуру, представляющую собой “островки” троилита в окружении волокнистых сростаний (рис. 4–6, 7а). Такую же сетчатую микроструктуру имеет металл-сульфидный нодуль в Дронино (рис. 7б).

Анализы смешанных составов фаз, образующих волокнистые сростания в металл-сульфидных выделениях в прожилках (Сеймчан) и в металл-сульфидном нодуле (Дронино), представлены на тройной фазовой диаграмме Fe–Ni–S (рис. 8а). Точки смешанных составов фаз на диаграмме Fe–Ni–S находятся в треугольном поле составов, ограниченных троилитом FeS, пентландитом $Fe_5Ni_4S_8$ и металлическим никелем, и линиями составов двухфазных механических смесей троилит FeS + Ni, Ni + пентландит $Fe_5Ni_4S_8$ и троилит FeS + пентландит $Fe_5Ni_4S_8$. Точки смешанных составов трехфазных механических смесей лежат

¹ Английская аббревиатура изображений, полученных в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE).

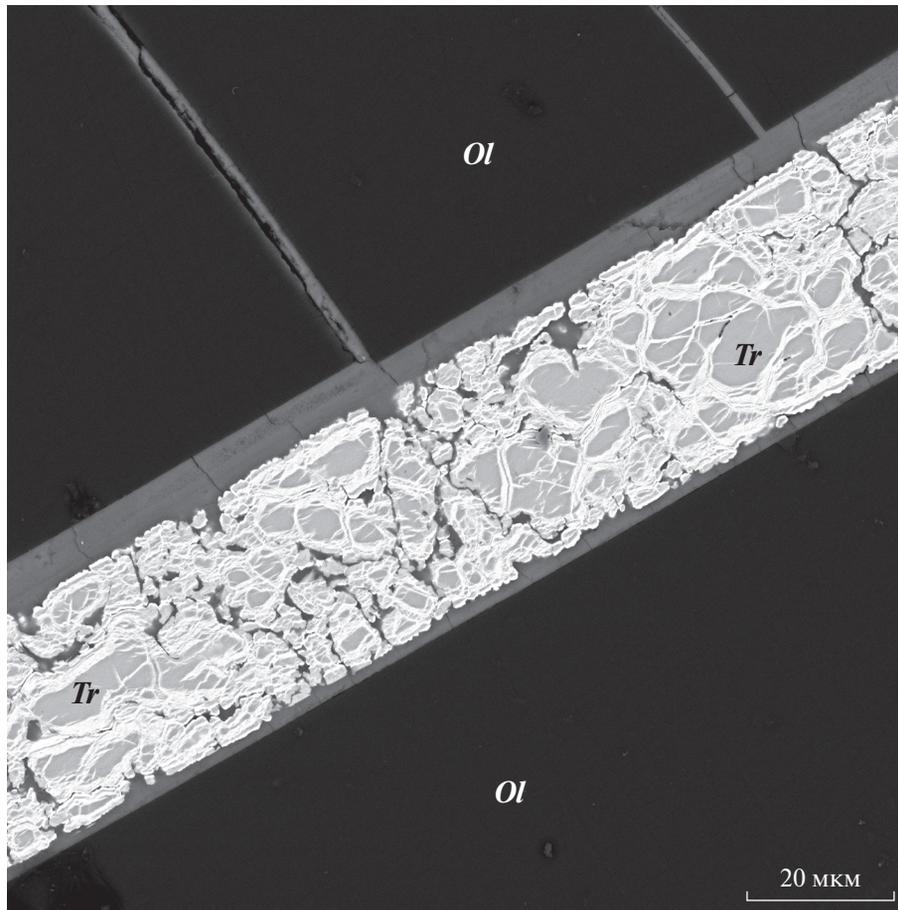
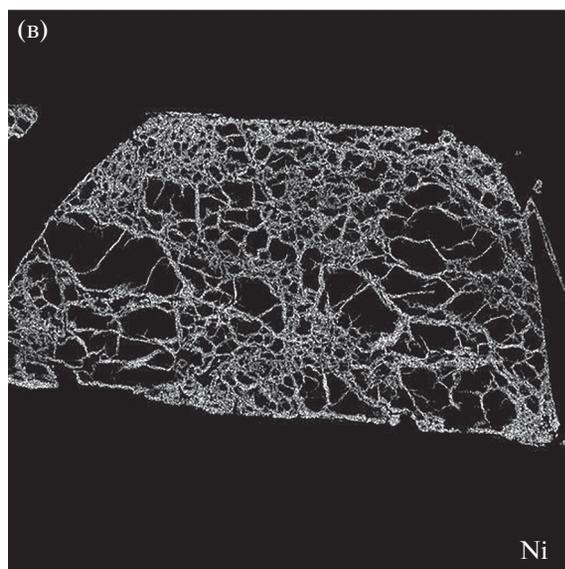
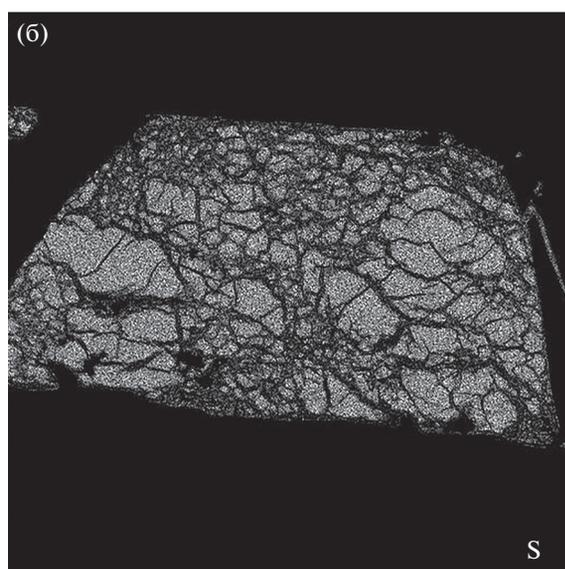
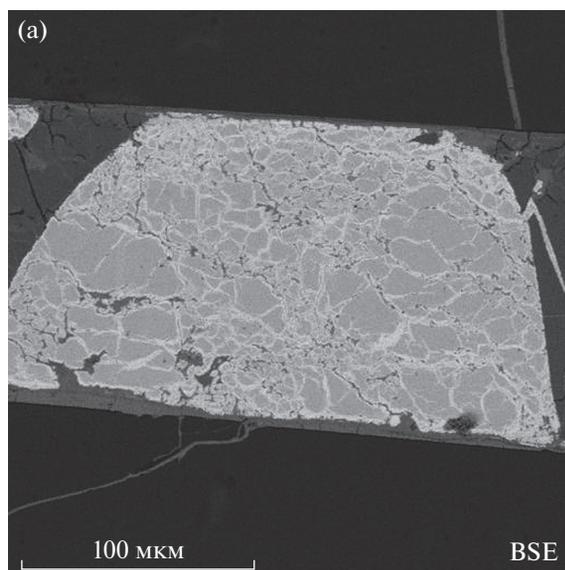


Рис. 4. Сетчатая микроструктура металл-сульфидного участка в прямолинейном межзерновом прожилке метеорита Сеймчан. Сетчатая микроструктура образована зернами троилита (*Tr*, серое) в окружении волокнистых сростаний (светлое), состоящих из троилита, пентландита и металлического Ni. Границы прожилка сложены оксидами и гидроксидами железа (темно-серое).

внутри треугольника $\text{FeS}-\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8-\text{Ni}$. Представительные анализы фаз и фазовых ассоциаций в металл-сульфидных образованиях приведены в табл. 1. Химический анализ субмикронных металл-сульфидных капель в фосфатном прожилке (рис. 2б) не проводился из-за малого размера капель. Анализы смешанных составов демонстрируют отсутствие металлического Fe в субмикронных сростаниях фаз и свидетельствуют о том, что волокнистая структура образована переслаиванием пентландита, металлического никеля и троилита. Кристаллохимические пересчеты анализов смешанных составов фаз, образующих волокнистые сростания, приведены в табл. 1. Следует отметить, что BSE изображения и карты распределения Ni и S (рис. 4, рис. 5) показывают, что в металл-сульфидных образованиях металлический никель находится не только в составе волокнистых сростаний, но и образует тонкие прожилки в зернах троилита.

Пентландит и хизлевудит в “зональном” троилите. В прожилках Сеймчана присутствуют сульфидные ассоциации, которые состоят из троилита FeS и Fe, Ni-сульфидов – пентландита и хизлевудита, но не содержат металлического никеля (рис. 9). Такие фазовые ассоциации наблюдаются в каплеобразном выделении в интерстициальной области оливинного кластера (рис. 9а, рис. 9б) и в троилитовом прожилке (рис. 9в). По структуре и фазовому составу эти сульфидные выделения отличаются от металл-сульфидных выделений с сетчатой структурой. Каплеобразные сульфидные выделения в фосфатной области на границе с Fe-оксидной каймой (рис. 9а, 9б) образованы агрегатами сульфидных зерен, которые сцементированы продуктами гипергенного окисления. Основными продуктами окисления являются Fe-оксиды/Fe-гидроксиды. Пики P, Ni, S и Mg в спектрах ЭДС указывают на вероятное присутствие в составе цементирующего вещества таких гипергенных минералов, как хонессит $\text{Ni}_6(\text{Fe}^{3+})_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; никельгексагидрит $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; ривесит $\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}[\text{CO}_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; хиббингит $(\text{Fe}^{2+})_2(\text{OH})_3\text{Cl}$; чукановит $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_3\text{Cl}$



← **Рис. 5.** Сетчатая микроструктура металл-сульфидного выделения в прожилке, представленном на рис. 3а. (а) – BSE изображение, (б) и (в) – распределение S (б) и Ni (в) в металл-сульфидном выделении. По данным (Хисина и др., 2020).

и дрониноит $\text{Mg}_3\text{Fe}^{3+}\text{Cl}(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Сульфидные зерна зональны по составу. Ядра зерен имеют состав троилита FeS ; от центра к краям зерен возрастает содержание Ni. На изображениях в режиме BSE зональность проявляется как изменение контраста: от темно-серого контраста в ядрах к более светлому контрасту ближе к краям зерен, с появлением на поверхностях зерен ярко-белых кайм. Белые каймы имеют ширину меньше 1 мкм, поэтому их состав измерить не удалось. На тройной Fe–Ni–S диаграмме смешанные составы свет-

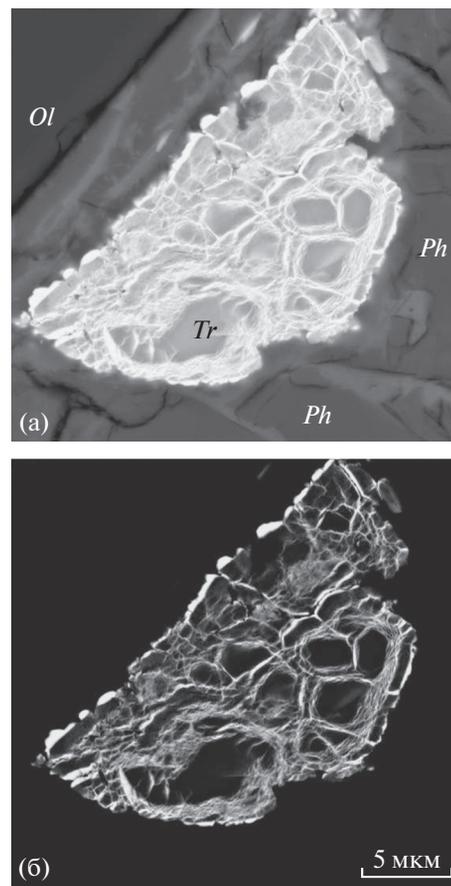


Рис. 6. Сетчатая микроструктура металл-сульфидной капли в фосфат-металл-сульфидном прожилке Сеймчана. Изображение капли даны при обычном (а) и усиленном (б) контрасте. Зерна троилита в режиме усиленного контраста (б) выглядят черными, волокнистые сростания троилита и пентландита имеют серый цвет; белое – металлический никель. Металлический никель образует фестончатую кайму на границе с оксидной каймой и лепестковые включения в волокнистых сростаниях. Ph – фосфат, Ol – оливин, Tr – троилит.

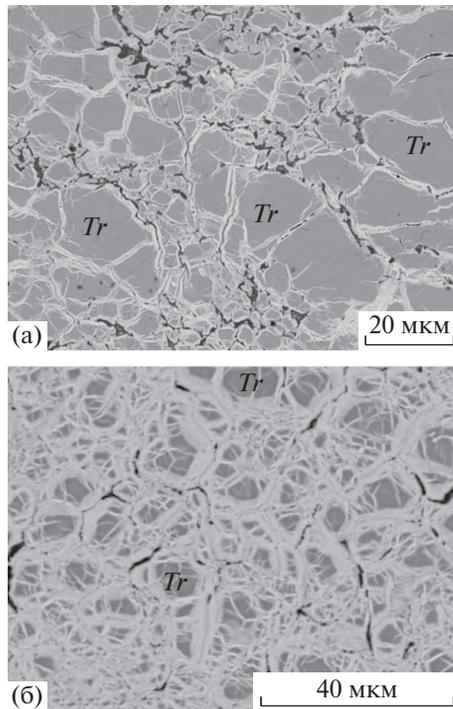


Рис. 7. Изображения сетчатой микроструктуры металл-сульфидных образований в фосфат-металл-сульфидном прожилке метеорита Сеймчан (а) и в металл-сульфидном нодуле в метеорите Дронино (б).

ло-серых участков ложатся на линию, соединяющую составы троилита FeS , пентландита $\text{Fe}_6\text{Ni}_3\text{S}_8$ и хизлевудита Ni_3S_2 (рис. 8б). Анализы смешанных составов с содержанием $\text{Ni} > 17$ ат. % в светло-серых участках зерен рассчитываются как на смесь $\text{FeS} + \text{Ni}_3\text{S}_2$, так и на смесь $\text{Fe}_6\text{Ni}_3\text{S}_8 + \text{Ni}_3\text{S}_2$ (табл. 1). На основании этого можно предположить последовательное замещение троилита на пентландит и пентландита на хизлевудит, прогрессирующее от границ к центру зерен троилита. В оксидном цементе наблюдаются изолированные зерна хизлевудита (рис. 9б). “Зональный” троилит с развитием пентландита вдоль трещин и межзеренных границ наблюдается также в сульфидном прожилке (рис. 9в); в заполненном лимонитом ответвлении прожилка находится зерно хизлевудита.

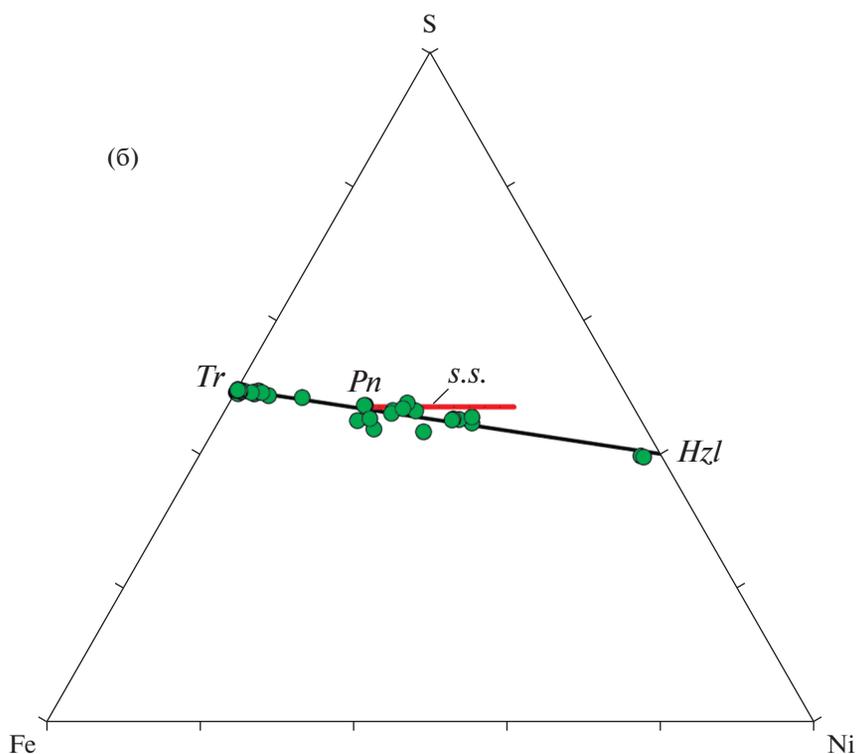
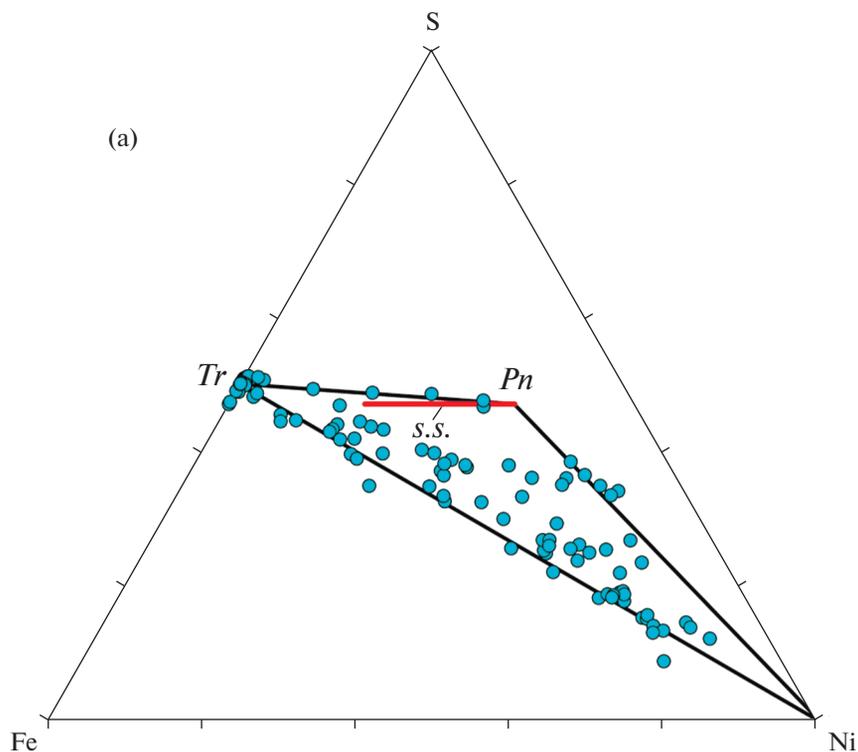
Рис. 8. Смешанные составы фаз и фазовых ассоциаций в металл-сульфидных (а) и сульфидных (б) образованиях, нанесенные на тройную Fe-Ni-S диаграмму (ат. %). а) Анализы областей с волокнистой структурой, наблюдаемой внутри металл-сульфидных выделений в Сеймчане и Дронино. Область смешанных составов ограничена треугольником составов FeS (троилит) – $\text{Fe}_6\text{Ni}_3\text{S}_8$ (пентландит) – Ni и характеризует трехфазную механическую смесь $\text{Tr} + \text{Pn} + \text{Ni}$, из которой состоят волокнистые сростания. б) Смешанные составы сульфидных фаз в зональных зернах троилита и состав зерна хизлевудита, указанного стрелкой на рис. 8в (Сеймчан). Точки анализов ложатся близко к линии составов FeS (троилит) – $\text{Fe}_6\text{Ni}_3\text{S}_8$ (пентландит) – Ni_3S_2 (хизлевудит) и указывают на сульфидную ассоциацию троилит + пентландит + хизлевудит в сульфидных агрегатах. S.S. – линия составов твердых растворов пентландитового ряда в системе Fe-Ni-S , Tr – троилит, Ni – металлический никель, Pn – пентландит, Hlz – хизлевудит.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Жидкостная несмешимость фосфатного и Fe-Ni-S расплавов в прямолинейных прожилках Сеймчана

Прямолинейные и дугообразные прожилки в Сеймчане демонстрируют отчетливые структурные различия. В дугообразных прожилках FeNi металл имплантирован в троилит в форме обломочных включений, не образуя с троилитом $\text{FeNi} + \text{FeS}$ эвтектических сростаний (рис. 1б). Напротив, в прямолинейных прожилках обломочные включения FeNi металла отсутствуют, а металл (Ni) находится в сложных сростаниях с троилитом и Fe, Ni сульфидами, образуя металл-сульфидные выделения. Каплеобразная форма металл-сульфидных выделений в фосфатных участках прямолинейных прожилков (рис. 3) является признаком жидкостной несмешимости фосфатного и Fe-Ni-S расплавов. Крупные металл-сульфидные выделения, чередующиеся с фосфатными участками в фосфат-металл-сульфидном прожилке (рис. 3а), напоминают по морфологии капли, “зажатые” между двумя параллельными гранями соседних оливинных зерен, и демонстрируют жидкостную несмешимость фосфатного и Fe-Ni-S расплавов. Мелкие металл-сульфидные капли в фосфатных участках прожилка на контактах с оксидной каймой (рис. 3а) свидетельствуют о том, что на ранней стадии жидкостного разделения фосфатного и Fe-Ni-S расплавов фосфатный расплав сохранял некоторую долю Fe-Ni-S жидкости, которая при дальнейшем остывании выделилась из фосфата с образованием 2-й генерации металл-сульфидных капель. Мелкие металл-сульфидные капли наблюдаются также на границе фосфатного прожилка с оксидной каймой (рис. 3б).

Структуры жидкостной несмешимости образуются при быстром остывании высокотемпературных гомогенизированных расплавов и являются характерным признаком локального ударного плавления в метеоритах (Hamann et al., 2018). Известны примеры жидкостной несмешимости в деполимеризованных силикатных расплавах (Van Roosbroek et al., 2017; Hamann, 2013) и в криптокристаллических силикатных космических микросферах (Хисина и др., 2016). Жидкостная несмешимость металлического и силикатного расплавов характеризуется присутствием глобулярных выделений FeNi металла в силикатном стекле и повсе-



местно проявлена в метеоритах в участках локального ударного плавления (Tomkins et al., 2013; Хисина и др., 2019). Округленная форма зерен оливина в оливиновом кластере (Сеймчан) рассматривается

как признак несмесимости металлического и оливинового расплавов (Хисина и др., 2020). Фосфат-силикатная (Sharygin, 2020) и фосфид (Fe_3P) – карбонатная ($FeCO_3$) (Хисина и др., 2019) жидкостная

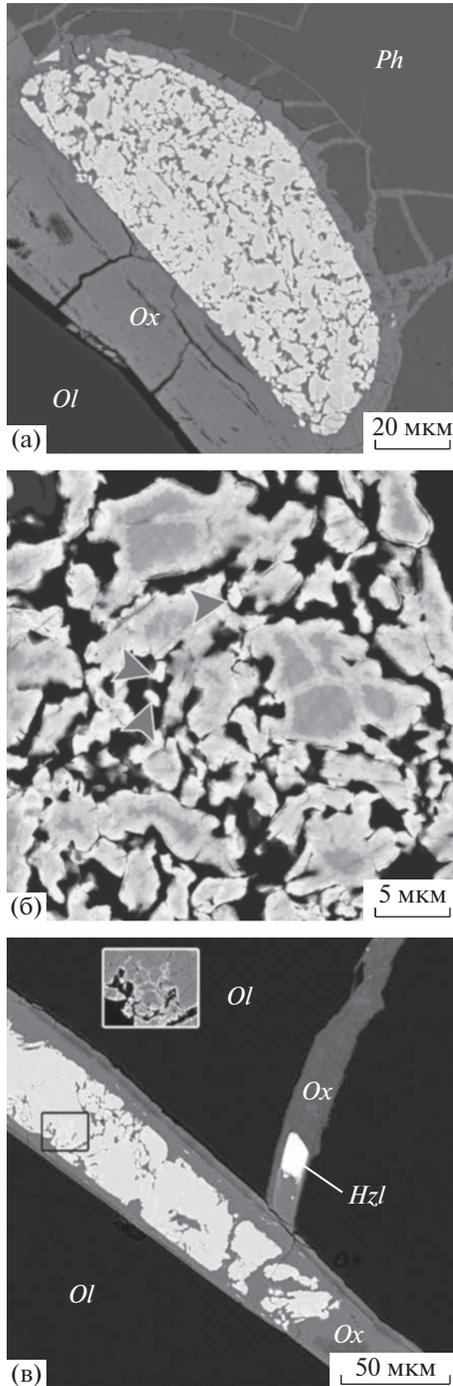


Рис. 9. “Зональный” троилит в прожилке метеорита Сеймчан. (а), (б) – каплеобразный троилитовый агрегат в фосфате (*Ph*) с каймой оксидов/гидроксидов железа (*Ox*), подвергшийся низкотемпературному изменению. (а) Общий вид. Белое – “зональный” троилит. (б) Увеличенный фрагмент троилитового агрегата. В режиме усиленного контраста проявляется зональность зерен троилита (темно-серое) с замещением троилита на пентландит (светло-серое) и хизлевудит (белое) в краевых зонах при сохранении реликтов троилита в центре зерен. Черное – мезостазис в троилитовом агрегате, состоящий из оксидов и гидроксидов железа с примесями других продуктов гипергенного изменения. Единичные зерна хизлевудита в оксидной матрице указаны стрелками. *Ph* – фосфат, *Ox* – оксидная кайма. (в) – Участок протяженного сульфидного прожилка. На врезке – увеличенное изображение выделенного рамкой фрагмента прожилка. В режиме усиленного контраста на врезке различаются зоны троилита (темно-серое) и пентландита (светло-серое). Пентландит развивается вдоль трещин в троилите. В ответвлении прожилка, заполненном лимонитом, наблюдается зерно хизлевудита (указано стрелкой). *Hzi* – хизлевудит.

таний и находились внутри расплавных силикатных карманов.

Явление жидкостной несмесимости фосфатного и Fe–Ni–S расплавов в прямолинейных прожилках в Сеймчане свидетельствует о высоких температурах ударного нагрева, превышавших температуру плавления FeNi металла ($T_{пл} \approx 1500^\circ\text{C}$ при нормальном давлении) и Ca,Na-фосфата (меррилита). Отсутствие FeNi–FeS эвтектических сростаний в дугообразных прожилках означает, что температура постударного нагрева, если таковой имел место в дугообразных прожилках, не превышала температуры эвтектического плавления ($T_{эвт}$) в системе FeNi–FeS. $T_{эвт}$ в системе FeNi–FeS незначительно отличается от $T_{эвт}$ в хорошо изученной системе Fe–S, в которой $T_{эвт}$ составляет 988°C при нормальном давлении (Ryzhenko, Kennedy, 1973; Sharma, Chang, 1979; Chudinovskikh, Boehler, 2007). Вхождение никеля в систему Fe–S (при содержании Ni в металле $\ll 50$ мас. %) сопровождается незначительным понижением температуры эвтектики, не изменяя принципиально характера фазовой диаграммы Fe–S при нормальном давлении (Stewart et al., 2007).

несмесимость проявлена в расплавных карманах в метеорите Эльга. Несмесимость фосфатного и Fe–Ni–S расплавов характерна для ударно-образованных металл-троилитовых нодулей в хондритах (Semenenko, Perron, 2005; Xie et al., 2014; Xie, Chen, 2020). Каплеобразные выделения фосфатов в хондритах Крымка (Semenenko, Perron, 2005) и Yanzhuang (Xie et al., 2014; Xie, Chen, 2020) наблюдались в металл-троилитовых нодулях, которые имели структуру эвтектических FeNi + FeS срост-

Структурные различия между дугообразными и прямолинейными прожилками свидетельствуют о разной степени ударного воздействия на первичное вещество. Вещество дугообразных прожилков слабо метаморфизовано, не испытало плавления и подверглось только механическому воздействию (имплантации) в троилит брекчированных обломков вмещающего FeNi металла). Напротив, вещество прямолинейных прожилков испытало сильный постударный нагрев и подверглось плавлению. Разная ударная история дугообраз-

Таблица 1. Представительные анализы смешанных составов сосуществующих фаз, образующих металл-сульфидную и сульфидную ассоциации в метеоритах Сеймчан и Дронино (ат. %)

S	Fe	Ni	Минералы и минеральные ассоциации	Метеорит
Металл-сульфидная ассоциация. Сетчатая структура				
Изолированные зерна				
49.99	50.01		Троилит FeS (<i>Tr</i>)	Сеймчан**
Волокнистые срастания				
47.67	29.33	23.00	Пентландит (<i>PnI</i>) Fe ₅ Ni ₄ S ₈	Дронино*
13.30	13.40	73.30	<i>Tr</i> + Ni	Дронино*
22.07	23.33	54.60	<i>Tr</i> + Ni	Сеймчан**
34.78	33.00	32.22	<i>Tr</i> + Ni	Дронино*
12.14	7.97	79.89	<i>PnI</i> + Ni	Дронино*
45.03	37.13	17.84	<i>PnI</i> + <i>Tr</i> + Ni	Сеймчан*
43.98	22.08	33.94	<i>PnI</i> + <i>Tr</i> + Ni	Сеймчан**
40.27	24.03	35.70	<i>PnI</i> + <i>Tr</i> + Ni	Сеймчан*
39.78	29.90	30.32	<i>PnI</i> + <i>Tr</i> + Ni	Сеймчан*
29.28	19.25	51.47	<i>PnI</i> + <i>Tr</i> + Ni	Сеймчан*
Сульфидная ассоциация. “Зональный” троилит				
45.13	24.87	30.00	10 Ni ₃ S ₂ + 25 FeS или 4Fe ₆ Ni ₃ S ₈ (<i>PnII</i>) + 6Ni ₃ S ₂	Сеймчан*
45.74	31.88	21.51	7 Ni ₃ S ₂ + 32 FeS или 5Fe ₆ Ni ₃ S ₈ (<i>PnII</i>) + 2FeS + 2Ni ₃ S ₂	Сеймчан*
47.3	35	17.7	6 Ni ₃ S ₂ + 35 FeS или 5Fe ₆ Ni ₃ S ₈ (<i>PnII</i>) + 4FeS + Ni ₃ S ₂	Сеймчан*
40.7		59.3	Хизлевудит Ni ₃ S ₂	Сеймчан*

Примечания. *Tr* – троилит, *Pn* – пентландит, Ni₃S₂ – хизлевудит, Ni – металлический никель. *PnI* и *PnII* – составы пентландитового твердого раствора (Fe_xNi_{1-x})₉S₈ в составе металл-сульфидной и сульфидной ассоциации, соответственно. * Данные SEM, ** данные EMPA.

ных и прямолинейных прожилков может объясняться эффектами локального (избирательного) плавления при прохождении ударной волны в полиминеральной среде. Локальный характер ударного воздействия может быть обусловлен не только различиями плотности и температуры плавления минеральных фаз в полиминеральной породе, но и различной геометрией включений, находящихся на пути проходящей ударной волны (Stoffler et al., 1988; Sharp, De Carli, 2006; Fritz et al., 2017). В случае прямолинейных фосфат-металл-сульфидных прожилков в Сеймчане, ударное плавление носило локальный характер, без плавления соседнего с прожилками оливина, и наиболее вероятно соотносится с более поздним и более слабым по мощности ударным событием, чем предшествовавший катастрофический эпизод, вызвавший плавление металла и оливина с образованием оливиновых кластеров в Сеймчане.

*Ассоциации троилит + пентландит +
+ металлический никель и троилит +
+ пентландит + хизлевудит*

Структуры жидкостной несмесимости фосфатного и Fe–Ni–S расплавов в прямолинейных прожилках Сеймчана указывают на образование металл-сульфидных выделений в условиях остывания высокотемпературного ударного расплава. Идентичность структур и фазового состава исследованного нодуля в Дронино и металл-сульфидных выделений в прожилках в Сеймчане указывает на их схожую термическую историю. При остывании высокотемпературного ударного Fe–Ni–S расплава металл-сульфидная жидкость, в соответствии с равновесной фазовой диаграммой, должна затвердевать с образованием металл-троилитовых эвтектических срастаний. Температура FeNi–FeS эвтектики (Stewart et al., 2007) незначительно ниже температуры эвтектики в системе Fe–S, которая равна при нормальном дав-

лении 988°C (Ryzhenko, Kennedy, 1973; Sharma, Chang, 1979; Chudinovskikh, Boehler, 2007). Островковая форма выделений троилита в металл-сульфидных образованиях указывает на затвердевание Fe-Ni-S расплава с *избыточным* содержанием серы относительно эвтектического состава 92 mol. % FeS + 8 mol. % FeNi. В этом случае, в интервале температур $\approx 988^\circ\text{C} \leq T < 1194^\circ\text{C}$ первой кристаллизующейся фазой будет троилит, образующий “островки” в окружении остаточного Fe-Ni-S расплава эвтектического состава. Остаточный (эвтектический) расплав затвердевает при $\approx 988^\circ\text{C}$ с образованием эвтектических сростаний FeS и FeNi в соотношении 92 mol. % FeS + 8 mol. % FeNi. Однако металл-сульфидная ассоциация с сетчатой структурой в прямолинейных прожилках (Сеймчан) и в нодуле (Дронино) содержит Fe, Ni сульфид (пентландит) и не соответствует эвтектическим соотношениям в системе FeNi-FeS. Как пентландит, так и хизлевудит являются стабильными фазами в системе Fe-Ni-S при $T < 875^\circ\text{C}$ (Sugaki et al., 1998; Федорова, Синякова, 1993; Косяков и др., 2003; Kitakaze et al., 2016), т.е. характеризуют равновесия при температурах ниже температуры FeNi-FeS эвтектики. Присутствие пентландита в составе фазовой ассоциации троилит + пентландит + металлический никель указывает на преобразование FeNi-FeS эвтектики, которое происходило в фосфат-металл-сульфидных прожилках Сеймчана при низких температурах. Аналогичным образом, развитие пентландита и хизлевудита вдоль межзеренных границ и трещин в троилите является индикатором низкотемпературного изменения троилита в сульфидных агрегатах.

Возникает вопрос, могли ли низкотемпературные изменения произойти в космических условиях до падения метеоритов на земную поверхность. Пирротин и пентландит, присутствующие в обыкновенных и углистых хондритах, рассматриваются как продукты водного изменения в условиях термального метаморфизма на родительских телах метеоритов (Brearley, 2006; Zolensky, Le, 2003; Bullock et al., 2007; Schrader, Zega, 2019; Schrader et al., 2016; Harries, Langenhorst, 2013; Harries, Zolensky, 2016). Однако водные изменения на родительских телах железных метеоритов и палласитов очень маловероятны.

Экспериментально пентландит (H-pentlandite) и хизлевудит Ni_3S_2 в ассоциации с твердыми растворами пирротинового ряда $\text{Fe}_{1-x}\text{S}-\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ получены кристаллизацией из высоко-никелистых сульфидных расплавов (Sugaki et al., 1998; Федорова, Синякова, 1993; Косяков и др., 2003; Kitakaze et al., 2016). Пентландит рассматривается в экспериментах как продукт низкотемпературного разложения исходных моноклинных $\text{Fe}_{1-x}\text{S}-\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ твердых растворов (mss). Между тем, в Сеймчане

и в Дронино, как и в целом в метеоритах, моносульфид железа представлен троилитом FeS — стехиометричной гексагональной фазой, не образующей твердых растворов с тригональным миллеритом NiS. Отсутствие пирротина — нестехиометричного Fe, Ni-сульфида — не позволяет провести полную аналогию между сульфидными и металл-сульфидными образованиями, наблюдаемыми в Сеймчане и Дронино, с одной стороны, и низкотемпературными фазовыми равновесиями в системе Fe-Ni-S, с другой стороны. Образование Fe, Ni сульфидов в Сеймчане и Дронино не может быть вызвано разложением $\text{Fe}_{1-x}\text{S}-\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ пирротинных твердых растворов. Источником никеля при образовании пентландита и хизлевудита в сульфидных и металл-сульфидных выделениях в Сеймчане и Дронино мог быть только сосуществующий с троилитом FeNi металл.

Полное отсутствие Fe в металлической фазе металл-сульфидных выделений и возрастание в сульфидных фазах отношений S/Fe и Ni/Fe относительно эвтектических отношений отражает радикальные преобразования FeNi-FeS эвтектики в низкотемпературной (твердофазной) области фазовой диаграммы Fe-Ni-S. Эти преобразования должны были сопровождаться выносом из системы порции железа, диффузией и изменением валентности никеля. Такие преобразования эвтектики в субсолидусной области требуют участия передаточной среды, которой могут служить водные растворы и флюиды. Фазовая ассоциация FeS + Pn + Ni, образующая сетчатую структуру в металл-сульфидных выделениях Сеймчана и Дронино, рассматривается нами как продукт гипергенного низкотемпературного изменения первичной эвтектической смеси FeS + FeNi.

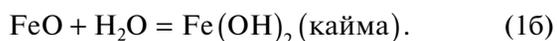
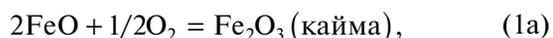
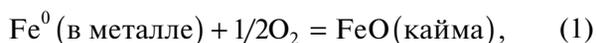
ГИПЕРГЕННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТРОИЛИТА И МЕТАЛЛ-ТРОИЛИТОВЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СРАСТАНИЙ

Мы полагаем, что реакции преобразования троилита и металл-троилитовых эвтектических сростаний протекали в земных условиях в результате взаимодействия метеоритного вещества с циркулирующими по трещинам частично диссоциированными водными растворами. Для этого суждения есть ряд оснований. Известно, что земное выветривание сульфидов при участии водных растворов может протекать без повышения температуры, даже в арктических условиях. Так, в земных условиях даже кратковременный контакт шахтной воды с медно-никелевыми рудами приводит к окислению сульфидных минералов и сопровождается интенсивным образованием сульфатов (Светлов и др., 2017). Следует принять во внимание длительное нахождение Сеймчана и Дронино в земной обстановке, в условиях гумидного климата. Наличие гидроокислов железа в кай-

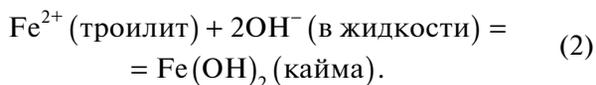
мах на границах металл-сульфидных и сульфидных выделений в Сеймчане и Дронино свидетельствуют об участии воды в процессах земного изменения метеоритного вещества. Присутствие в метеорите Дронино минералов гипергенного происхождения – хонессита Ni₆(Fe³⁺)₂(SO₄)(OH)₁₆·4H₂O, никельгексагидрита NiSO₄·6H₂O, ривесита Ni₆Fe₂(OH)₁₆[CO₃]·4H₂O, хиббингита (Fe²⁺)₂(OH)₃Cl (LeClerc, 2015), а также чукановита Fe₂(CO₃)(OH)₃Cl (Pekov et al., 2007) и дрониноита Mg₃Fe³⁺Cl(OH)₈·2H₂O (Чуканов и др., 2008)), свидетельствует об интенсивных процессах водного изменения метеоритного вещества в земных условиях. Земное выветривание с участием воды рассматривается ЛеКлерк (LeClerck, 2015) как наиболее возможный механизм преобразования троилита в пентландит и хизлвудит в “зональных” сульфидных нодулях в Дронино.

Для интерпретации полученных результатов мы рассмотрели возможность гипергенного преобразования эвтектических FeNi + FeS сростаний в палласитах и железных метеоритах. Электрохимические окислительно-восстановительные реакции происходят с участием образующихся при диссоциации воды ионов и анионных комплексов H⁺, OH⁻, H₃O⁺, HCO₃⁻ и др. Земное изменение троилита на контакте с FeNi металлом можно представить как следствие кооперативных окислительных и ионно-обменных реакций с участием воды.

(а) Окисление FeNi металла в составе металл-сульфидных образований с образованием Fe-оксидных/гидроксидных кайм:



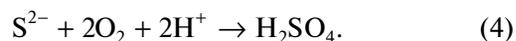
(б) Водное выщелачивание Fe²⁺ из троилита в присутствии FeNi металла:



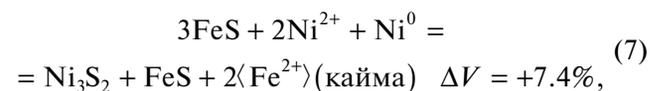
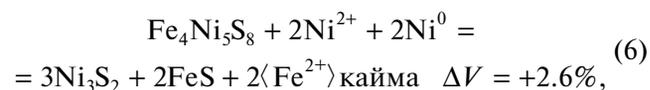
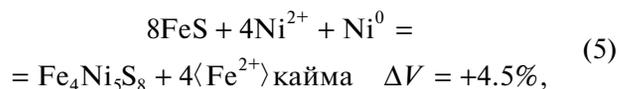
(в) Выравнивание баланса заряда частично диссоциированной H₂O, изменившегося в результате реакции (2), осуществляется присоединением электронов к протону H⁺ за счет находящегося в составе металлической фазы Ni⁰, который в результате переходит в двухвалентное состояние:



(г) Окислительная обстановка и водная среда способствуют переходу сульфидной формы серы (S²⁻) из троилита в водный раствор с образованием сульфат-иона (SO₄²⁻):



(д) Выход одного катиона Fe²⁺ из структуры троилита (реакция (2)) сопровождается образованием в троилите одной катионной вакансии; выход из структуры троилита одного аниона S²⁻ (реакция (4)) сопровождается восстановлением и переходом в металлическое состояние одного двухвалентного катиона. В результате диффузии никеля из металла в сульфид происходит последовательное замещение троилита на пентландит и хизлвудит:



где $\langle \text{Fe}^{2+} \rangle$ обозначает железо, экстрагированное из исходного сульфида и расходуемое на образование гидроксидных кайм.

Молярные объемы (V_{mol}) троилита, пентландита и хизлвудита равны соответственно 18.2, 152 и 40 см³. Реакции (5)–(7) последовательного замещения FeS троилита Ni-содержащими сульфидами – пентландитом Fe₄Ni₅S₈ и хизлвудитом Ni₃S₂ протекают с незначительным увеличением молярного объема, ΔV . Реакции демонстрируют, что пентландит и хизлвудит могут развиваться по троилиту при участии воды в том случае, если троилит сосуществует с FeNi металлом. Источником Ni в реакциях (5)–(7) является FeNi металл на контакте с троилитом. Это может быть как вмещающий FeNi металл матрицы метеорита, так и FeNi металл в составе эвтектических сростаний. В первом случае образуется зональность в троилите с появлением пентландит-хизлвудитовых кайм, во втором – сетчатая структура с волокнистыми сростаниями троилита, пентландита и металлического никеля.

Степень гипергенного изменения зависит не только от длительности пребывания данного метеорита на Земле в условиях гумидного климата, но и от локальных характеристик вещества, подвергающегося воздействию земных условий. Такими характеристиками являются исходная пористость полиминеральных образований, субзеренная структура минералов, и пропорция FeNi металла и FeS троилита в валовом составе металл-сульфидных выделений. Степень гипергенного изменения металл-сульфидного вещества в Сеймчане существенно меньше степени изменений, наблюдаемых в Дронино. Это может объясняться двумя причинами: (1) Дронино гораздо дольше находилось в земных условиях, чем Сеймчан; (2)

исследованные металл-сульфидные и сульфидные (троилитовые) выделения в Сеймчане не имели непосредственного контакта с вмещающим FeNi металлом метеорита.

Предложенный сценарий объясняет полное отсутствие Fe в металлической фазе металл-сульфидных выделений, появление Ni-содержащих сульфидных фаз и металлического никеля, а также развитие на границах прожилков с прилегающим оливином Fe-оксидных (или Fe-гидроксидных) кайм, практически не содержащих Ni (Ni < 0.1 ат. %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ni-содержащие сульфиды – пентландит и хизлевудит – являются продуктами земного гипергенного изменения троилита, находящегося на контакте с FeNi металлом в палласитах и железных метеоритах. Полученные данные позволяют представить образование Fe,Ni сульфидов в палласитах и железных метеоритах как результат металл-сульфидных обменных реакций с участием частично диссоциированных водных растворов в условиях земного выветривания. Предложенные в данной работе электрохимические реакции объясняют как гипергенное преобразование FeNi–FeS эвтектики в фазовую ассоциацию FeS + Ni + пентландит, так и развитие пентландитовых кайм и хизлевудита в троилите.

Авторы благодарят Э.М. Спиридонова за ценные консультации при подготовке статьи и В.Г. Сенина за оказанную помощь в получении электронно-зондовых микроанализов. Авторы признательны рецензентам С.Н. Тепляковой и В.И. Гроховскому за полезные замечания.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства высшего образования и науки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Косяков В.И., Синякова Е.Ф., Шестаков В.А. (2003) Зависимость фугитивности серы от состава фазовых ассоциаций системы Fe–FeS–NiS–Ni при 873 К. *Геохимия*. (5), 730–740.

Kosyakov V.I., Sinyakova E.F., Shestakov V.A. (2003) Dependence of sulfur fugacity on the composition of phase associations in the Fe–FeS–NiS–Ni system at 873 K. *Geochem. Int.* **41**(7), 660–669.

Рипп Г.С., Шарыгин В.В., Избродин И.А., Рагозин А.Л., Хромова Е.А. (2017) Минералогия и геохимия железного метеорита Yakut (ПАВ), Бурятия. 200-й Ежегодный Съезд Российского Минералогического Общества, Санкт-Петербург. **2**, 311–313.

Светлов А.В., Макаров Д.В., Потапов С.С., Некипелов Д.А., Селезнев С.Г., Маслобоев В.А. (2017) Исследование выщелачивания вкрапленных медно-никелевых руд при их взаимодействии с шахтными водами. *Вестник МГТУ*. **1/2**, 165–176.

Теплякова С.Н., Лоренц К.А., Иванова М.А., Кононова Н.Н., Аносова М.О., Рязанцев К.М. (2018) Минералогия силикатных включений в железном метеорите группы ПЕ Эльга. *Геохимия*. (1), 1–25.

Teplyakova S.N., Lorenz C.A., Ivanova M.A., Kononova N.N., Anosova M.O., Ryazantsev K.M., Kostitsin Yu.A. (2018) Mineralogy of silicate inclusions in the Elga ПЕ iron meteorite. *Geochem. Int.* **56**(1), 1–23.

Федорова З.Н., Синякова Е.Ф. (1993) Экспериментальное исследование физико-химических условий образования пентландита. *Геология и геофизика*. **34**, 24–92

Хисина Н.Р., Бадюков Д.Д., Сенин В.Г., Бурмистров А.А. (2020) Признаки локального ударного плавления в метеорите Сеймчан. *Геохимия*. **65**(9), 849–860.

Khisisina N.R., Badyukov D.D., Senin V.G., Burmistrov A.A. (2020) Evidence for local shock melting in Seymchan meteorite. *Geochem. Int.* **58**(9), 994–1003.

Хисина Н.Р., Вирт Р., Абдрахимов А.А. (2019) Жидкостная несмесимость в областях локального ударного плавления метеорита Эльга. *Геохимия*. **64**(8), 837–847.

Khisisina N.R., Wirth R., Abdrakhimov A.A. (2019) Liquid immiscibility in reions of localized shock-induced melting in the Elga meteorite. *Geochem. Int.* **57**, 903–911

Хисина Н.Р., Бадюков Д.Д., Вирт Р. (2016) Микроструктура, наноминералогия и локальная химия крип-токристаллических космических сферул. *Геохимия*. (1), 78–88.

Khisisina N.R., Badyukov D.D., Wirth R. (2016) Microstructure, nanomineralogy and local chemistry of cryptocrystalline cosmic spherules. *Geochem. Int.* **54**(1), 68–77.

Чуканов Н.В., Пеков И.В., Левицкая Л.А., Задов А.Е. (2008) Дрониноит Mg₃Fe³⁺Cl(OH)₈·2H₂O – новый минерал группы гидроталькита из выветрелого метеорита Дронино. *Записки РМО*. **137**(6), 38–46.

Bevan A.W., Downes P.J., Thompson M. (2001) Little Minnie Greek, an L4(S2) ordinary chondritic meteorite from Western Australia. *J. Roy. Soc. Western Australia* **84**, 149–152.

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.

Breary A.J. (2006). The action of water. In: “*Meteorites and the early Solar system II*” (eds. Lauretta D.S. and McSween H.Y.) *Univ. of Arizona Press, Tucson*. 584–624.

Britvin S.N., Krivovichev S.V., Armbruster T. (2016) Ferromerrillite, Ca₉NaFe²⁺(PO₄)₇, a new mineral from the Martian meteorites, and some insights into merrillite–tuite transformation in shergottites. *Eur. J. Mineral.* **28**, 125–136.

Brunitsyna E.V., Muftakheldinova R.F., Yakovlev G.A., Grokhovsky V.I. (2019) The octahedrite and pallasite parts metallographic comparison of the Seymchan meteorite. 82nd Annual Meeting of Meteoritic Society 2019, (LPI Contrib. No 2157), #6481.

Buchwald V.F. (1977) The mineralogy of iron meteorites. In: *Philos. Trans. R. Soc. A*. **286**(1336), 453–491.

Bullock E.S., Grady M., Gounelle M., Russell S.S. (2007). Fe–Ni Sulphides as Indicators of Alteration in CM Chondrites. In: *38th LPSC*. Houston, Texas, USA. 2057.pdf

Chudinovskikh L., Boehler R. (2007) Eutectic melting in the system Fe–S to 44 GPa. *Earth Planet Sci Lett.* **257**, 97–103.

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

- Fowler-Gerace N.A., Tait K.T., Moser D.E., Barker I., Tian B.Y. (2016). Aligned olivine in the Springwater pallasite. *Meteorit. Planet. Sci.* **51**, 1125-1135.
- Fritz J., Greshake A., Fernandes V.F. (2017) Revising the shock classification of meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **52**, 1216-1232.
- Grokhovsky V.I., Ustyugov V.F., Badyukov D.D., Nazarov M.A. (2005) Dronino: An Ancient Iron Meteorite Shower in Russia. In: *36th LPSC*, abstract #1692.
- Grokhovsky V.I., Oshtrakh M.I., Milder O.B., Semionkin V.A. (2006) Mössbauer spectroscopy of iron meteorite Dronino and products of its corrosion. *Hyperfine Interactions.* **166**, 671-677.
- Hamann C., Hecht L., Ebert M., Wirth R. (2013) Chemical projectile-target interaction and liquid immiscibility in impact glass from the Wabar craters, Saudi Arabia. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **121**, 291-310.
- Hamann C., Fazio A., Ebert M., Hecht L., Wirth R., Folco L., Deutsch A., Reinold W.U. (2018) Silicate liquid immiscibility in impact melts. *Meteorit. Planet. Sci.* **53**, 1594-1632.
- Harries D., Langenhorst F. (2013) The nanoscale mineralogy of Fe,Ni sulfides in pristine and metamorphosed CM and CM/CI-like chondrites: Tapping a petrogenetic record. *Meteorit. Planet. Sci.* **48**, 879-903.
- Harries D., Zolensky M.E. (2016) Mineralogy of iron sulfides in CM1 and CI1 lithologies of the Kaidun breccia: Records of extreme to intense hydrothermal alteration. *Meteorit. Planet. Sci.* **51**, 1096-1109.
- Kichanov S.E., Kozlenko D.P., Lukin E.V., Rutkauska A.V., Krasavin E.A., Rozanov A.Y. et al. (2018). A neutron tomography study of the Seymchan pallasite. *Meteorit. Planet. Sci.* **53**(10), 2155-2164.
- Kitakaze A., Machida T., Komatsu R. (2016) Phase relations in the Fe–Ni–S system from 875 to 650°C. *Can. Mineral.* **54**, 1175-1186.
- LeClerc M.D. (2015) Cosmochemistry of iron meteorites; trace element composition of metal and sulfide phases. PhD Thesis, *Earth Science and Engineering, Imperial College London*, 323 p.
- Litasov K. (2021) Detailed mineralogy and trace element chemistry of Dronino iron meteorite: a pentlandite and heazlewoodite issue. *52nd Lunar and Planetary Sci. Conf. (LPI Contrib. No.1445)* 2548.pdf.
- Mittlefehldt D., McCoy T., Goodrich C., Kracher A. (1998) Non-Chondritic Meteorites from Asteroidal Bodies. (Ed J.J. Papike). In: *Planetary Materials*. 4-7.
- Oshtrakh M.L., G.A. Yakovlev, V.I. Grokhovsky, V.A. Semionkin. (2016) Re-examination of Dronino iron meteorite and its weathering products using Mossbauer spectroscopy with a high velocity resolution. *Hyperfine Interactions*, 237-242.
- Oshtrakh M.I., Grokhovsky V.I., Petrova E.V., Larionov M.Yu., Goryunov M.V., Semionkin V.A. (2013) Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution applied for the study of meteoritic iron-bearing minerals. *J. Mol. Struct.* **1044**, 268-278.
- Pekov I.V., Perchiazzi N., Merlino S., Kalachev V.N., Mellini M., Zadov A.E. (2007) Chukanovite, Fe₂(CO₃)(OH)₃Cl a new mineral from the weathering iron meteorite Dronino. *Eur. J. Mineral.* **19**, 891-898
- Petrova E.V., Maksimova A.A., Chukin A.V., Oshtrakh M.I. (2019) Variations in olivine extracted from two different fragments of Seymchan Main Group Pallasite. *81st Annual Meeting of the Meteoritical Society 2018* (LPI Contrib. No. 2067) 6094.pdf.
- Rubin A.E. (1997) Mineralogy of meteorite groups. *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, 231-247.
- Ryzhenko B., Kennedy G.C. (1973) The effect of pressure on the eutectic in the system Fe–FeS. *Am. J. Sci.* **273**, 803-810.
- Schrader D.L., Zega T.J. (2019) Petrographic and compositional indicators of formation and alteration conditions from LL chondrite sulfides. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **264**, 165-179.
- Schrader D.L., Davidson J., McCoy T.J. (2016) Widespread evidence for high temperature formation of pentlandite in chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **189**, 359-376.
- Semenenko V.P., Perron C. (2005). Shock-melted material in the Krymka LL3.1 chondrite: Behavior of the opaque minerals. *Meteorit. Planet. Sci.* **40**, 173.
- Sharma R., Chang Y. 1979. Thermodynamics and phase relationships of transition metal-sulfur systems: Part III. Thermodynamic properties of the Fe–S liquid phase and the calculation of the Fe–S phase diagram. *Metall. Mater. Trans. Section B.* **10**, 103-108.
- Sharp T.G., DeCarli P.S. (2006) Shock effects in meteorites. In *Meteorites and the Early Solar System II* (eds. D.S. Lauretta and H.Y. McSween). Univ. Arizona Press, 653-677.
- Sharygin V.V. (2020) Mineralogy of silicate-natrophosphate immiscible inclusion in Elga IIE iron meteorite. *Minerals.* **10**, 437-466.
- Stewart A.J., Schmidt M.W., van Westrenen W., Liebske C. (2007) Mars: a new core crystallization regime. *Science.* **316**, 1323-1325.
- Stoffler D., Bischoff A., Buchwald V., Rubin A.E. (1988) Shock effects in meteorites. In *Meteorites and the Early Solar System* (eds. J.F. Kerridge and M.S. Matthews) Univ. of Arizona, Tuscon, 165-202.
- Sugaki A., Kitakaze A.K. (1998) High form of pentlandite and its thermal stability. *Am. Mineral.* **83**, 133-140.
- Tomkins A.G., Weinberg R.F., Schaefer B.F., Langendam A. (2013) Disequilibrium melting and melt migration driven by impacts: implications for rapid planetesimal core formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **100**, 4-59.
- Van Niekerk D., Greenwood R.C., Franchi I.A., Scott E.R.D., Keil K. (2007). Seymchan: a main group pallasite—not an iron meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.* **42**, A154.
- Van Roosbroek N., Hamann C., McKibbin S., Greshake A., Wirth R., Pittarello L., Hecht L., Claeyes P., Debaille V. (2017) Immiscible silicate liquids and phosphoran olivine in Netschaevio IIE silicate: analogue for planetesimal core-mantle boundaries. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **197**, 378-395.
- 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 Yanzhuang chondrite. *Meteorit. Planet. Sci.* **49**(12), 2290-2304.
- Xie X., Chen M. Yanzhuang meteorite: mineralogy and shock metamorphism. (2020) *Springer, Southern publishing and media Guangdong science & technology press.* 276 p.
- 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.
- Zolensky M.E., Le L. (2003). *Iron-nickel sulfide compositional ranges in CM chondrites: No simple plan.* *34th LPSC.* (abstract #1235) CD-ROM.