

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ТРОИЛИТА, ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛИСТОГО ЖЕЛЕЗА МЕТЕОРИТА ЧЕЛЯБИНСК

© 2015 г. С. Ю. Степанов*, С. В. Берзин**

*Национальный минерально-сырьевой университет “Горный”
199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2
E-mail: stepanov-1@yandex.ru

** Институт геологии и геохимии УрО РАН
620075, г. Екатеринбург, Почтовый пер., 7
E-mail: sbersin@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.04.2014 г.

Проведено исследование содержаний элементов-примесей в троилите, железе и никелистом железе метеорита Челябинск методом LA-ICP-MS. Выявлены особенности распределения сидерофильных и халькофильных элементов в сульфидной и металлической фазах в серых и черных (ударно-измененных) фрагментах метеорита и проанализированы корреляционные зависимости в содержании этих элементов. В серых фрагментах метеорита установлена прямая корреляционная зависимость содержаний ЭПГ и Au от содержания Ni, что, возможно, связано с их совместным фракционированием между сульфидной и металлической фазами в ходе высокотемпературной перекристаллизации. В черных фрагментах метеорита, наоборот, наблюдается выравнивание содержания этих элементов между самородными минералами и троилитом. Распределение сидерофильных элементов в железе и никелистом железе черных фрагментов метеорита Челябинск заметно отличается от распределений этих элементов в самородных Fe-Ni минералах аналогичных хондритов ALHA78109 (LL5) и Soko-Banja (LL4). Для серых фрагментов такие различия отсутствуют, что указывает на перераспределение ряда сидерофильных элементов между металлической и сульфидной фазами метеорита в результате плавления при импактных событиях.

Ключевые слова: метеорит Челябинск, LA-ICP-MS, хондрит, троилит, железо, никелистое железо, ЭПГ, сидерофильные элементы.

ВВЕДЕНИЕ

Падение метеорита Челябинск произошло 15 февраля 2013 г. в Челябинской области около 9 ч. по местному времени. Метеорит относится к группе обыкновенных хондритов LL5 типа. Фрагменты метеорита состоят из округлых хондр и матрицы, несущей следы перекристаллизации. Хондры различаются по своему строению и минеральному составу. В структуре метеорита наиболее явным идиоморфизмом обладает оливин, несколько ксеноморфны по отношению к нему ортопироксен и клинопироксен, в интерстициях между ними встречен кислый плагиоклаз и стекло плагиоклазового состава. Кроме того, в метеорите встречаются хромовая шпинель и апатит. В виде ксеноморфных обособлений присутствуют железо и никелистое железо, а также троилит. В строении фрагментов метеорита Челябинск прослеживаются следы многократного импактного воздействия. Подробному изучению строения, минерального состава, возраста, геохимических и изотопных характеристик вещества метеорита Челябинск посвящено много работ (Богомолов и др., 2013; Берзин и др., 2013; Коротеев и др., 2013; Галимов и др., 2013; Анфилогов

и др., 2013; Пиллинджер и др., 2013; Ханчук и др., 2013; и др.). Целью данного исследования является сравнительное изучение микроэлементного состава зерен сульфидов и металла в серых и черных (ударно-измененных) фрагментах метеорита Челябинск методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с локальным отбором проб лазерным зондом (LA-ICP-MS).

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходным материалом для исследования послужили полированные шлифы, изготовленные из фрагментов метеорита Челябинск, собранных авторами в Еманжелинском районе Челябинской области вскоре после падения метеорита. Изучение микроэлементного состава троилита, железа и никелистого железа производилось в двух образцах. Образец 1 представлен светло-серым хондритом. Образец 2 представлен черным, ударно-измененным, хондритом, окраска которого обусловлена сеткой тонких сульфидных микропрожилков, прорывающих силикаты хондр и матрицы. Исследование элементов-примесей в минералах метеорита Челябинск производилось в Центральной лаборатории

ВСЕГЕИ на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ELAN-DRC-6100 (аналитик В.А. Шишлов) с применением локального анализа методом лазерной абляции при помощи системы лазерного пробоотбора в комплексе с эксимерным лазером DUV 193 (Lambda Physik Compex 102), при котором анализируемая навеска отбирается лазерным зондом из заданной точки образца диаметром от 10 до 200 мкм. Пределы обнаружения элементов приведены в табл. 1.

ОПИСАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА
МЕТЕОРИТА

Макроскопически все образцы метеоритного вещества – это тела изометричного эллипсоидального облика, покрытые черной стеклянной коркой, местами нарушенной сколами. Большая часть фрагментов метеорита представлена светло-серым хондритом. Около 20% исследуемых обломков имеют черную окраску, обусловленную тем, что отдельные индивиды минералов и весь зернистый агрегат метеорита в целом пронизаны густой сетью тонких сульфидных прожилков толщиной не более 2–3 мкм (рис. 1в). Многие фрагменты серого хондрита пересекаются черными линейными прожилками мощностью 0.3–1 мм вплоть до образования брекчии.

Главными минералами силикатной составляющей метеорита являются оливин (50–55% породы) и ортопироксен ряда гиперстен–ферросилит, соответствующий бронзиту (35–40%). Из аксессуарных минералов был обнаружен только апатит. На рудные минералы в среднем приходится около 10% породы (см. рис. 1а–в), среди них обнаружены троилит, железо и никелистое железо (по данным, приводимым В.А. Цельмовичем и соавторами, металлическая фаза сложена камаситом, (тэнит не обнаружен (Цельмович и др., 2014)) и хромитом). Микрозондовые исследования позволили выявить клинопироксен, а также установить наличие стекол плагиоклазового состава в зернистом агрегате метеорита и ультраосновного состава в стеклянных корках обломков.

Непосредственно для первичной, слабо измененной, основной массы метеорита характерны три типа агрегатов минеральных индивидов: зернистый агрегат (матрица) слагает большую часть метеоритного вещества (50–70% от общей массы), хондры различной степени сохранности – субсферические выделения минералов (30–45%), отдельные крупные зерна оливина и пироксена, выделяющиеся на фоне основной массы, подобно порфиловым вкрапленникам в земных изверженных породах (5–15%). Размер хондр варьирует от 0.5 до 2.4 мм, как правило, они имеют порфиловое, колосниковое или эксцентрически-лучистое строение. Ромбический пироксен нередко фиксируется в виде крупных идиоморфных зерен, выделяющихся на фоне основной массы метеорита (Богомолов и др., 2013).

Таблица 1. Нижние пределы определения прибора ELAN-DRC-6100 (мг/т)

Table 1. The lower limit of detection attained on the device ELAN-DRC-6100 (ppb)

Элемент	Нижний предел	Элемент	Нижний предел	Элемент	Нижний предел
Ag	0.0005	Hg	0.004	Rh	0.0005
Al	0.006	Ho	0.0005	Ru	0.002
As	0.006	In	0.0003	Sc	0.03
Au	0.001	Ir	0.0006	Se	0.06
B	0.08	K	0.01	Si	<0.7
Ba	0.0005	La	0.0005	Sm	0.001
Be	0.003	Li	0.0004	Sn	0.002
Bi	0.0005	Lu	0.0005	Sr	0.0008
Ca	0.05	Mg	0.007	Ta	0.0006
Cd	0.003	Mn	0.002	Tb	0.0005
Ce	0.0004	Mo	0.003	Te	0.01
Co	0.0002	Na	0.003	Th	0.0003
Cr	0.02	Nb	0.0009	Ti	0.005
Cs	0.0005	Nd	0.002	Tl	0.0003
Cu	0.003	Ni	0.005	Tm	0.0003
Dy	0.001	Os	0.0005	U	0.0001
Er	0.0008	P	0.3	V	0.002
Eu	0.0007	Pb	0.001	W	0.003
Fe	0.005	Pd	0.003	Y	0.0009
Ga	0.001	Pr	0.0004	Yb	0.001
Gd	0.002	Pt	0.002	Zn	0.003
Ge	0.003	Rb	0.003	Zr	0.004
Hf	0.0006	Re	0.0006	Sb	0.0001

Отдельного внимания заслуживает морфология включений рудного вещества. Наибольшим распространением среди рудных минералов метеорита, как уже было отмечено, пользуются троилит, железо и никелистое железо. Для Fe-Ni соединений характерно выделение в виде зернистых агрегатов или масс в интерстициях зерен силикатной матрицы размером до 0.3 мм. В некоторых хондрах также содержатся троилит, хромовая шпинель и реже никелистое железо в виде тонкой (до 1–3 мкм) вкрапленности, равномерно распределенной по объему хондры. Реже встречаются сферические агрегаты минералов, формировавшиеся в ходе импактных событий в расплавных прожилках. Такие прожилки на микроуровне выполнены стеклом или представляют собой брекчированные обломки минералов матрицы, сцементированные стеклянной массой. Формы выделения, описанные для Fe-Ni соединений, характерны и для троилита, но отмечается одна особенность, выраженная в заполнении последним трещинок во всех минералах, кроме железа и никелистого железа, и развитии крайне тонких прожилков этого сульфида по границам минеральных зерен в черных разновидностях метеорита. Это, вероятно, является следствием преобразования вещества метеорита при различных импактных событиях, в том числе вызывающих частичное плавление. При проведении исследований были получены дан-

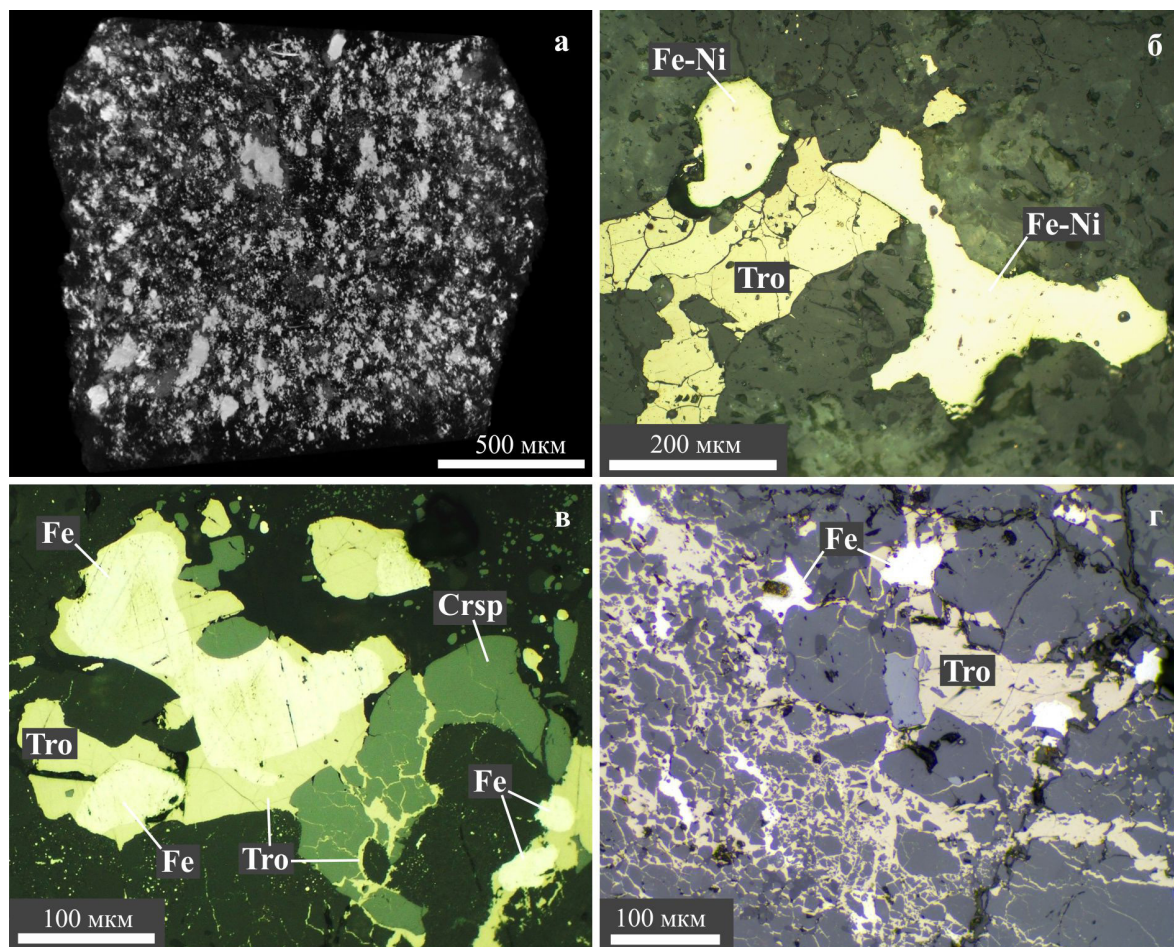


Рис. 1. Железо (Fe), никелистое железо (Fe-Ni), троилит (Tro) и хромовая шпинель (Crsp) в метеорите Челябинск.

а – распределение рудных минералов в массе метеорита (серый хондрит) по данным нанотомографии, б – обособленное положение зерен никелистого железа и троилита в матрице метеорита (серый фрагмент), в – обрастание железа троилитом в черных фрагментах метеорита, г – цементация рудными минералами силикатной массы в черном хондрите; б-г – фото в отраженном свете.

Fig. 1. Iron (Fe), nickel iron (Fe-Ni), troilite (Tro) and chromian spinel (Crsp) in the Chelyabinsk meteorite.

а – distribution of ore minerals in the mass of the meteorite (gray chondrite) according to the nano-tomography, б – isolated position of grains of nickel iron and troilite in the matrix of the meteorite (gray fragment), в – troilite iron overgrowth in black meteorite fragments, г – cementation silicate mass by ore minerals in black chondrite; б-г – reflected light.

ные о микроэлементном составе троилита и металла из силикатной матрицы светло-серых фрагментов метеорита.

Как отмечалось ранее, зерна сульфидов и железо-никелевых соединений, имеющие первичную природу и не измененные вследствие частичного подплавления вещества метеорита, образуют криволинейные зоны, обрамляющие по периферии участки, практически полностью состоящие из силикатов (Берзин и др., 2013). Зерна железа, никелистого железа и троилита в таких зонах обособлены друг от друга, троилитовые выделения представлены полигонально-зернистым агрегатом отдельных индивидов (см. рис. 1г). В черных фрагментах метеорита Челябинск, под-

вергшихся ударному воздействию в большей степени, также сохраняются реликты такой сегрегации сульфидов.

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ Fe-Ni СПЛАВОВ И ТРОИЛИТА

Микропримеси в рудных минералах метеорита Челябинск при исследовании были разделены на три группы. В первую входили выделения различной морфологии, сложенные никелистым железом (среднее содержание Ni = 37.78%), вторая представлена железом (содержание никеля 6–8%). В третью были объединены выделения сульфидов, представленные троилитом. Результаты анализов

Таблица 2. Содержание микроэлементов (г/т) в металлической фазе и троилите метеорита Челябинск по результатам LA-ICP-MS
Table 2. The trace element compositions (ppm) in the metal and troilite of Chelyabinsk meteorite on the results of LA-ICP-MS

	Образец 1										Образец 2									
	Троилит										Железо (Fe)									
	1-2	1-3	1-4	1-5	1-8	1-9	1-1	1-6	1-7	1-10	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-7	2-8	2-6		
Fe	610 270	628 360	631 410	637 840	621 640	626 730	881 070	716 040	751 320	828 980	875 850	888 460	888 330	785 800	852 870	878 780	857 180	Троилит		
Ni	14 380	14 070	13 700	14 040	10 660	9 610	107 260	198 580	81 960	34 460	22 780	19 400	16 800	46 110	16 130	18 500	21 540	589 620		
S	369 360	353 840	351 150	343 670	364 560	391 190	<10 000	76 310	158 800	109 030	68 530	72 580	70 530	125 570	60 850	77 620	83 500	369 870		
Cr	2330	839	836	1360	1220	539	31	719	903	14 800	17 000	3810	10 830	31 170	53 760	12 460	20 860	21 570		
Mn	618	642	709	852	773	767	5400	3520	4030	10 800	14 280	14 650	12 500	8310	15 020	11 140	15 110	1420		
Co	1330	1380	1350	1420	93	74	4600	2920	1780	811	479	324	404	1610	304	580	683	712		
V	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	5.05	3.79	<0.5	0.64	8.32	359	159	205	87.70	136.00	178.00	118.00	219.00	16.60		
Cu	1240	679	699	728	945	966	1310	1520	988	506	632	472	423	815	494	507	635	1230		
Zn	<10	<10	<10	<10	<10	<10	31.7	15.8	27.3	56.3	153	31.8	47.2	334	306	198	194	238		
Ga	0.42	0.48	0.38	0.25	0.32	0.07	11.00	27.60	10.90	26.60	11.60	9.85	8.74	9.03	5.55	12.10	10.10	0.76		
Ge	8.82	10.90	8.89	9.94	1.06	0.93	104.00	148	58.60	20.80	4.32	2.5	0.54	29.5	4.40	3.71	5.65	2.75		
As	<2.0	14.1	<2.0	<2.0	3.00	6.78	6.16	2.44	5.46	47.1	38.5	<2.0	3.93	<2.0	18.3	26.7	<2.0	15.1		
Se	102	96.4	127	82.3	86.8	101	33.1	82.5	81.8	76.8	57.2	44.9	23.3	76.0	31.7	22.5	35.3	74.3		
Pd	0.21	0.40	0.09	0.58	0.08	0.05	4.56	13.90	3.82	2.94	0.18	1.81	0.65	1.30	<0.05	0.94	1.36	0.09		
Ag	0.64	0.76	0.10	0.38	<0.05	<0.05	3.20	<0.05	<0.05	0.22	<0.05	<0.05	<0.05	2.03	5.12	0.78	10.6	6.81		
Cd	0.28		0.08	0.34	0.07	0.06	0.73	1.04	0.85	0.47	0.16	0.05	0.57	0.58	0.39	1.87	0.60	1.03		
Sn	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.84	<0.10	1.89	4.16	2.11	1.05	2.32	<0.10	3.75	4.90	<0.10	6.06	4.87	2.10		
Sb	0.093	0.31	0.19	0.32	0.52	0.23	0.44	2.66	1.17	1.70	0.46	0.52	0.33	2.57	1.02	0.73	1.23	0.60		
Te	6.23	4.84	5.42	1.90	3.91	3.04	48.7	6.90	5.83	6.54	1.75	7.87	1.59	14.8	8.65	<1.00	1.66	1.75		
W	293	53.4	20.9	13.8	5.47	0.11	77.9	57.2	3.89	0.24	<0.10	<0.10	<0.10	0.85	0.19	<0.10	<0.10	<0.10		
Os	0.18	<0.05	0.23	0.12	0.05	0.05	0.52	7.43	2.41	1.80	0.076	0.25	0.20	0.37	<0.05	0.099	0.65	<0.05		
Ir	0.082	0.076	0.071	0.26	0.031	0.024	0.32	6.24	2.57	2.42	0.34	0.15	0.12	0.33	0.085	0.18	0.52	0.069		
Pt	55.2	1.46	0.091	0.76	0.39	0.061	1.63	11.1	6.91	2.63	0.05	0.59	0.16	3.62	0.43	0.46	1.50	0.18		
Au	0.38	<0.05	0.27	<0.05	<0.05	<0.05	3.9	4.59	0.78	0.77	2.72	<0.05	0.12	<0.05	0.96	2.04	1.11	<0.05		
Pb	2.14	0.21	0.68	0.67	1.15	0.22	0.25	0.47	1.33	1.69	7.61	0.85	5.08	10.7	16.1	7.14	7.69	3.77		

троилита, железа и никелистого железа из метеорита Челябинск приведены в табл. 2.

Распределение сидерофильных и халькофильных элементов

Среди элементов-примесей наиболее ярко выраженными сидерофильными свойствами в троилите и металлической составляющей метеорита Челябинск обладают Mn, V, Cr, Zn. В Fe-Ni сплавах наблюдается сильная положительная корреляционная зависимость между Fe, Mn, Co, Ni, Zn, сильная отрицательная между Fe и Pt, Os, Ir, Cr и в меньшей степени Pd. Сильная положительная связь подчеркивает сходство химико-физических свойств элементов при процессах минералообразования. А наличие отрицательной связи, с учетом значительного накопления платиноидов и хрома в металлической фазе метеорита, можно объяснить изоморфным замещением этими элементами железа в структуре сплавов.

Между типичными халькофильными элементами Cu, Ga, Ge, Pb, Cd, Sb, As наблюдаются значимые положительные коэффициенты корреляции, часто превышающие 0.85. Для почти всех халькофильных элементов-примесей характерны сильные отрицательные корреляционные зависимости по отношению к сидерофильным.

Отметим, что в различных рудных минералах метеорита Co и Ni по-разному коррелируют с сидерофильными и халькофильными элементами. Сильные положительные корреляционные зависимости между Ni, Co и группой сидерофильных элементов в Fe-Ni сплавах доказывают, что эти металлы в период становления самородной фазы метеорита проявляли сидерофильные свойства. По мере возникновения термодинамических условий, в которых возможно формирование сульфидов, снижается сродство Ni и Co к сидерофильным и, соответственно, повышается по отношению к халькофильным элементам.

В железе и никелистом железе из серого фрагмента хондрита (образец 1) наблюдается сходное распределение сидерофильных элементов (рис. 2а). По сравнению с валовым составом CI хондрита, металлическая фаза обогащена сидерофильными элементами примерно в 8–10 раз, содержание подвижных элементов (Ga, Ge, Sn) приближается к субхондритовому. Никелистое железо, по сравнению с железом, обогащено W, Co, Pd, Au и обеднено V. Наибольшие вариации содержания наблюдаются для W, ЭПГ, Au, As, Sb.

В металле из черной разности хондрита отмечается омегаобразный спектр распределения элементов-примесей с обогащением почти на порядок в области среднеплавких элементов и обеднением ниже субхондритового уровня для тугоплавких и предельно легкоплавких элементов (см. рис. 2б). Для большинства проб в спектре от-

мечаются минимумы по Ge, Co, Os, Ir. Содержание ряда примесных элементов, таких как Cu, Ga, Mn, Ni, Sn, практически одинаково во всех пробах, в то время как содержание Au, Pt, Pd, Os, Ir, Ge, As, Sb значительно варьирует.

В троилите из черной и серой разностей хондрита наблюдаются сходные спектры распределения элементов-примесей, характеризующиеся максимумами по W, As, Cu и резким минимумом по Ga, Ge, Sn, V, Os, Ir, Co, Pd (см. рис. 2в). В содержании Ir, Pt, V, Pd, W, Ga, Ge и Sn установлены заметные вариации состава (примерно на 1–1.5 порядка).

В целом сульфидная и металлическая фазы черного хондрита обеднены, по сравнению с аналогичными минеральными фазами серого хондрита, тугоплавкими элементами (W, Os, Ir), легкоплавкими платиноидами (Pt, Pd), Au и Ge и при этом незначительно обогащены V, Mn, Sn (см. рис. 2г).

Стоит также отметить повышенное содержание W в металлической фазе метеорита и, как следствие, более высокое среднее W/Ir отношение, по сравнению с металлом обычных хондритов, по данным (Humayun, Campbell, 2002), что может быть связано с относительно высокой степенью перекристаллизации или с ударными воздействиями.

Зависимости в распределении элементов платиновой группы

Заметна тенденция обогащения платиноидами никелистого железа, снижение содержания ЭПГ в железе и наименьшее в троилите (табл. 3).

При анализе полученных результатов выявлена положительная зависимость содержания элементов платиновой группы Pt, Pd, Os, Ir, их суммы и содержания Au от содержания Ni в изучаемой точке образца. Причем данная зависимость прослеживается между несколькими минеральными фазами от троилита с наименьшим содержанием Ni к железу и никелистому железу с наибольшим его содержанием (рис. 3). Как правило, такая зависимость носит, скорее, степенной, чем линейный характер.

В общем виде это свидетельствует о совместном фракционировании ЭПГ, Au и Ni в процессе кристаллизации сульфидов и Fe-Ni соединений в матрице хондрита. Однако если рассмотреть отдельно серый и черный хондрит, то получается, что в сером хондрите наблюдается бимодальное распределение ЭПГ, Au и Ni между троилитом, обедненным всеми этими элементами, с одной стороны, и металлической фазой (Fe и Fe-Ni), обогащенной этими компонентами, с другой (см. рис. 3д, рис. 4а). При этом за счет большого разброса на графике Ni-ЭПГ (см. рис. 4а) между ними наблюдается высокий коэффициент корреляции ($r = 0.93$). Троилит и Fe-Ni соединения из черного хондрита по содержанию ряда элементов (ЭПГ, Au, Ni, As, Sb, Ga) занимают промежуточное положение между анало-

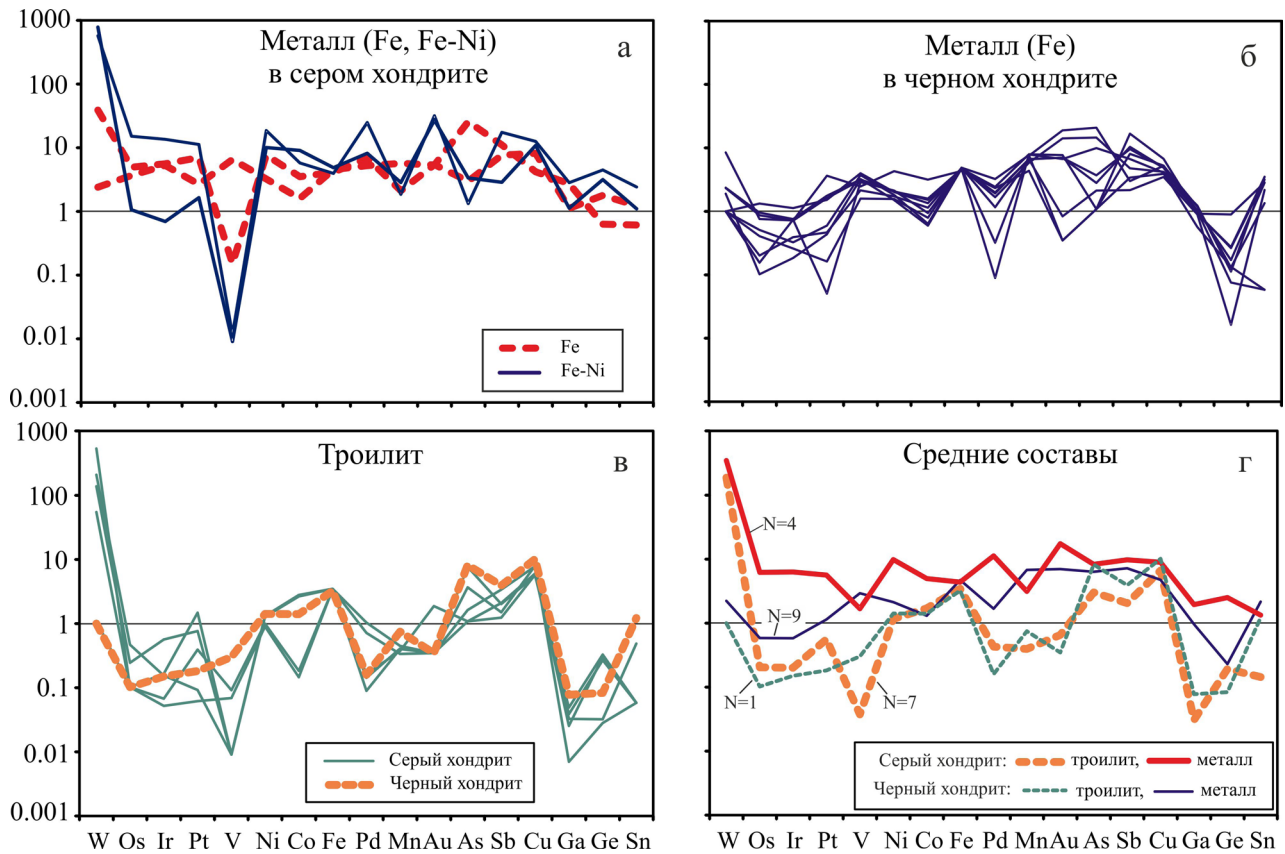


Рис 2. Спайдер-диаграммы распределения элементов-примесей (LA-ICP-MS), нормированных по CI-хондриту (здесь и далее по (Wasson, Kallemeyn, 1988)).

а, б – в металле (железо и никелистое железо); в – в троилите из метеорита Челябинск; а, в – в серой разновидности хондрита (обр. 1); б, в – в черной (обр. 2); г – средние содержания элементов в сульфидной и металлической фазах из серой и черной разновидностей хондрита, N – количество анализов в выборке.

Fig 2. Spider diagrams of trace elements (LA-ICP-MS), normalized by CI-chondrite (hereinafter by (Wasson, Kallemeyn, 1988)).

а, б – in the metal (iron and nickel iron), в – in troilite of the Chelyabinsk meteorite; а, в – in the grey chondrite (sample 1); б, в – in the black chondrite (sample 2); г – the average contents of elements in the sulfide and the metallic phase of the gray and black chondrite, N – number of analyzes in the selection.

гичными минералами серого хондрита (см. рис. 2г). На диаграмме Ni–ЭПГ (см. рис. 4а), а также на графиках на рис. 3 точки троилита железа и никелистого железа из черного хондрита группируются в поле составов, занимающее промежуточное положение между троилитом и металлической фазой серого хондрита, частично перекрываясь с полями их составов. Аналогичная картина наблюдается и при распределении W и Ni (см. рис 4б). В сером хондрите содержания этих элементов на графике ложатся вдоль обособленных трендов фракционирования троилита и Fe-Ni соединений, в то время как в черном хондрите они образуют единое поле составов для железа, никелистого железа и троилита, расположенное в месте сближения трендов фракционирования серой разновидности хондрита.

Выше отмечено, что конечное формирование зерен троилита, железа и никелистого железа в чер-

Таблица 3. Средние содержания ЭПГ в металлической и сульфидной фазах метеорита (г/т)

Table 3. Average values of PGE in the metal and sulfide of meteorite (ppm)

Компонент	Fe-Ni (2)	Fe (9)	Троилит (7)
Pt	6.54	1.17	0.89
Os	3.45	0.43	0.29
Ir	3.04	0.51	0.34
Pd	7.43	1.15	0.76
Сумма	20.5	3.26	2.28

Примечание. В скобках указано количество анализов в выборке.

Note. In brackets – the number of analysis.

ной и серой разновидностях хондрита происходило разными путями. В сером хондрите наиболее вероятно, что оно происходило при высокотемпературной

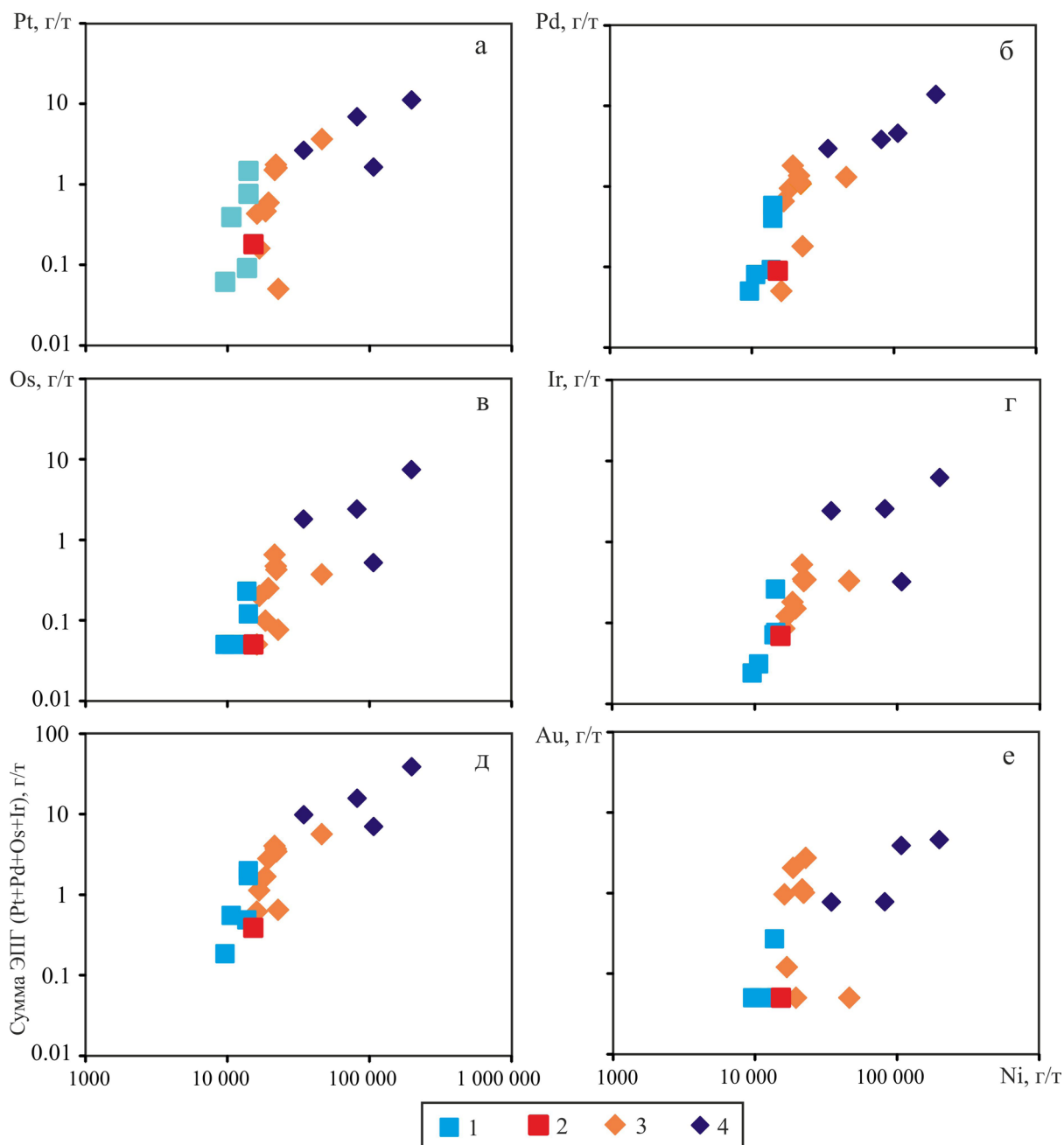


Рис. 3. Зависимость содержаний ЭПГ и Au от содержания Ni в сульфидах и металле метеорита Челябинск.

Здесь и на рис. 4: 1 – троилит из серого хондрита (обр. 1), 2 – троилит из черного хондрита (обр. 2), 3 – железо из черного хондрита (обр. 2), 4 – железо и никелистое железо из серого хондрита (обр. 1).

Fig. 3. The dependence of the contents of PGE and Au on Ni content in sulfides and metal Chelyabinsk meteorite.

Here and on fig. 4: 1 – troilite from gray chondrite (sample 1), 2 – troilite from black chondrite (sample 2), 3 – iron from black chondrite (sample 2), 4 – iron and nickel iron from gray chondrite (sample 1).

перекристаллизации матрицы хондрита, а в черном хондрите – в ходе плавления сульфидной и металлической фаз за счет ударного воздействия и последующей быстрой кристаллизации. Таким образом, обособленное положение полей составов троилита и Fe-Ni соединений на графике (см. рис. 4а) свя-

зано с очищением троилита от примеси тугоплавких и легкоплавких платиноидов, а также золота и их концентрацией в металлической фазе. Промежуточное положение поля составов железа и троилита из черного хондрита (см. рис. 4а), по всей видимости, указывает на процесс смешения сульфидного

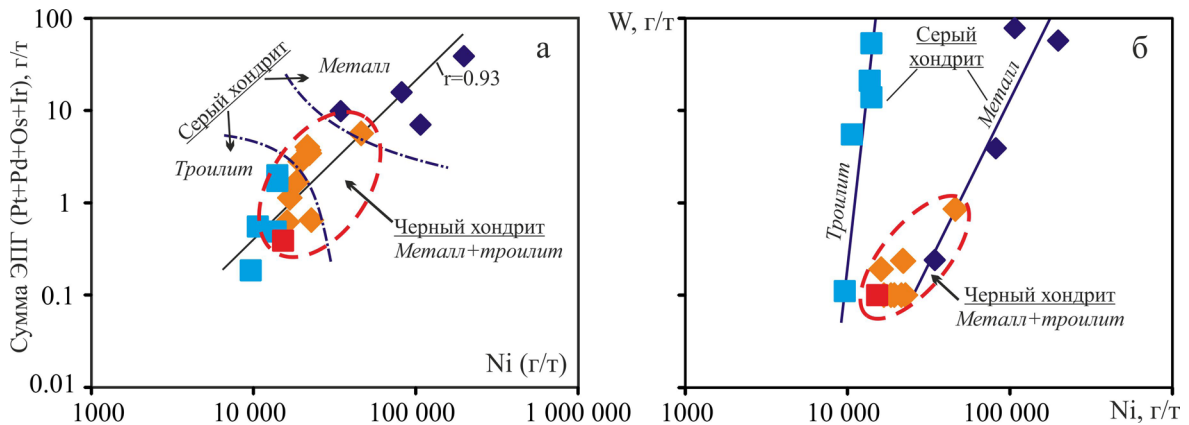


Рис. 4. Диаграммы Ni– Σ ЭПГ (Pt + Pd + Ir + Os) (а) и Ni–W (б).

а: синяя штрих-пунктирная линия отмечает области составов троилита, железа и никелистого железа в сером хондрите, красная штриховая линия – в черном хондрите; r – коэффициент корреляции между Ni и суммой ЭПГ для троилита и интерметаллидов в сером хондрите.
 б: сплошные линии – тренды фракционирования W и Ni для троилита и металлической фазы в сером хондрите; красная пунктирная линия – общая область составов металла и троилита в черном хондрите в месте сближения линий трендов.

Fig. 4. Diagrams Ni–Sum of PGE (Pt + Pd + Ir + Os) (a) and Ni–W (б).

а: blue dot-dashed line marks the range of compositions troilite, iron and nickel iron in gray chondrite, and the red dashed line – in black chondrite; r – the correlation coefficient between Ni and the sum of PGE for troilite and metal in gray chondrite.
 б: solid lines – trends fractionation W and Ni for troilite and metal in gray chondrite; red dotted line – the total area of compositions of metal and troilite in black chondrite in place convergence trend lines.

и металлического расплава в ходе ударного плавления и последовавшую относительно быструю кристаллизацию металлической фазы и троилита со слабой дифференциацией тугоплавких элементов-примесей между ними.

СОПОСТАВЛЕНИЕ С МИКРОЭЛЕМЕНТНЫМ СОСТАВОМ МЕТАЛЛОВ ИЗ ДРУГИХ ТИПОВ МЕТЕОРИТОВ

Наиболее ранние данные о микроэлементном составе металлической фазы из разных типов обыкновенных хондритов, полученные с использованием нейтронно-активационного анализа, опубликованы в работах зарубежных ученых (Kong, Ebihara, 1997). Однако таким методом были получены данные по валовому содержанию элементов-примесей в металлической фазе в целом, состоящей преимущественно из двух минеральных фаз: железа и никелистого железа, в пределах которых также наблюдаются существенные вариации содержания никеля и ряда примесей.

При сопоставлении результатов исследования с данными валовых содержаний элементов-примесей в металле из метеоритов ALHA78109 (LL5) и Y791323 (H5), по данным (Kong, Ebihara, 1997), наибольшее сходство наблюдается для металлической фазы из серого фрагмента метеорита Челябинск (рис. 5а). Среди незначительных отличий стоит отметить отсутствие ярко выраженного минимума по Mn и незначительное обеднение в об-

ласти тугоплавких платиноидов (Os, Ir). В никелистом железе также отмечено повышенное содержание W. При этом, как видно на рис. 5а, вариации содержания большинства элементов между отдельными точками опробования в сером хондрите заметно превышают разницу между валовым содержанием этих элементов в металлической фазе хондритов H и LL типов. В отличие от серого фрагмента в черном (ударно-измененном) обломке метеорита Челябинск по сравнению с теми же данными (Kong, Ebihara, 1997) наблюдаются существенные различия в распределении сидерофильных элементов, в частности пониженное содержание ЭПГ, W, Co, Ni и Ge, а также отсутствие минимумов по V и Mn (см. рис. 5б). Вариации в содержании ряда тугоплавких элементов (W, Os, Ir, Pt), а также Pd, Au, As и Ge в металлической фазе черного фрагмента значительно превышают разницу между их содержанием в валовых анализах металла H и LL хондритов.

При сравнении полученных данных по железу и никелистому железу с результатами лазерной абляции в металлической фазе метеорита Sokobanja (LL4), приводимых в (Cambell, Humayun, 2003), наблюдается их значительное сходство в распределении сидерофильных элементов для серого фрагмента метеорита Челябинск (рис. 6а). В железе из черного (ударно измененного) обломка, по сравнению с металлом метеорита Sokobanja, наблюдается резкое различие в форме спектров, выраженное в пониженных содержаниях W,

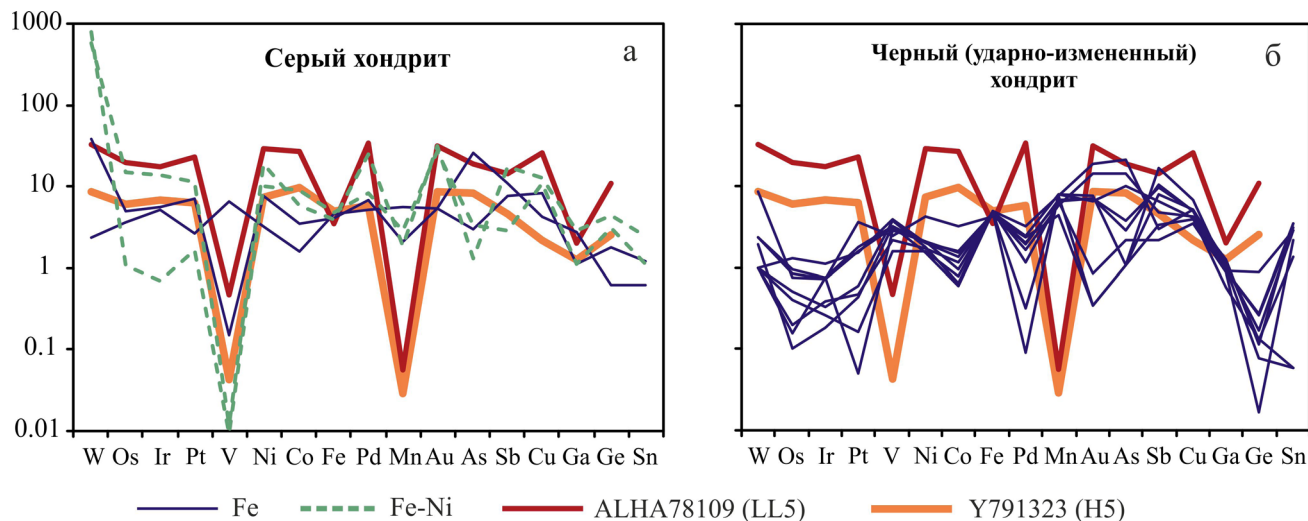


Рис. 5. Спайдер-диаграмма распределения сидерофильных элементов, нормированных по CI-хондриту, в металлической фазе из серого (а) и черного (ударно-измененного) (б) фрагментов метеорита Челябинск, по данным LA-ICP-MS, в сравнении с валовым микроэлементным составом металла из обыкновенных хондритов ALHA78109 (LL5) и Y791323 (H5) по (Kong, Ebihara, 1997).

Fig. 5. Spider diagram of siderophile elements, normalized by CI-chondrite, in metal from gray (a) and black (impact-modified) (б) fragments of the Chelyabinsk meteorite according to LA-ICP-MS in comparison with bulk trace element composition of the metal from ordinary chondrites ALHA78109 (LL5) and Y791323 (H5) by (Kong, Ebihara, 1997).

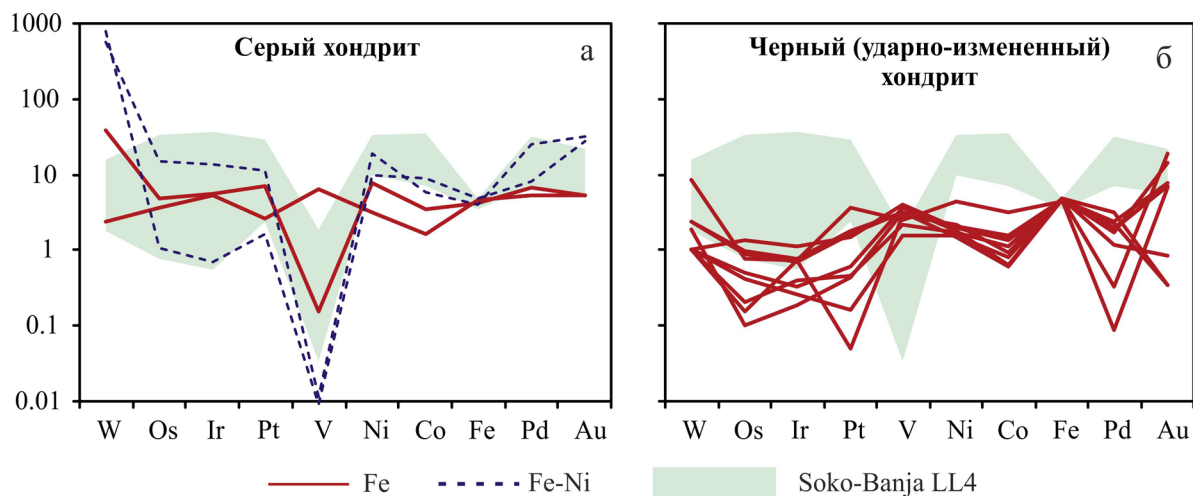


Рис. 6. Спайдер-диаграмма распределения сидерофильных элементов, нормированных по CI-хондриту, в металлической фазе из серого (а) и черного (ударно-измененного) (б) фрагментов метеорита Челябинск, по данным LA-ICP-MS.

Серое поле – состав железа из обыкновенного хондрита Soko-Banja (LL4), по данным LA-ICP-MS (Cambell, Humayun, 2003).

Fig. 6. Spider diagram of siderophile elements normalized by CI-chondrite, in the metal from gray (a) and black (impact-modified) (б) fragments of the Chelyabinsk meteorite by LA-ICP-MS.

Gray box – the composition of iron from ordinary chondrites Soko-Banja (LL4) according to LA-ICP-MS data by (Cambell, Humayun, 2003).

Os, Ir, Pt, Ni, Co и Pd, а также отсутствию на спектрах отрицательной аномалии по V (см. рис. 6б). Важно отметить, что вариации содержаний сидерофильных элементов между отдельными точками

лазерной абляции (LA-ICP-MS), отмеченные в работе (Cambell, Humayun, 2003), сопоставимы с вариациями, наблюдавшимися нами, что отчасти видно на рис. 6.

ВЫВОДЫ

Таким образом, исследованы особенности распределения ряда халькофильных и сидерофильных элементов-примесей в троилите, железе и никелистом железе метеорита Челябинск, а также поведение этих элементов в ходе формирования матрицы метеорита и последующих импактных событий, вызвавших плавление металла и троилита и формирование сетки тончайших сульфидных прожилков, пронизывающих силикаты.

В рудных минералах метеорита среди элементов-примесей на основе корреляционного анализа установлены две группы элементов. Элементы первой группы обладают сильно выраженными халькофильными свойствами, сюда относятся Cu, Ga, Ge, Pb, Cd, As, Sb. Элементы второй группы – Mn, V, Cr, Ni, Zn – обладают ярко выраженными сидерофильными свойствами. Co и Ni проявляют как сидерофильные, так и халькофильные свойства.

В железе и никелистом железе из серой разности хондрита наблюдаются сходные спектры распределения сидерофильных и халькофильных элементов. Для самородных сплавов из черного фрагмента метеорита отмечается омегаобразный характер распределения элементов примесей. Спектры распределения элементов-примесей в троилите из черной и серой разностей метеорита не имеют значительных отличий.

С учетом максимальных коэффициентов накопления благородных металлов в Fe-Ni минералах самородной фазы метеорита Челябинск их сидерофильные свойства не вызывают сомнений. Однако платиноиды и золото чаще всего имеют отрицательные коэффициенты корреляции с большинством сидерофильных элементов-примесей в Fe-Ni соединениях метеорита. Наиболее вероятной причиной появления таких зависимостей является нахождение благородных металлов в виде изоморфной примеси в Fe-Ni сплавах.

Фракционирование благородных металлов при образовании рудных минералов метеорита явно отмечается в слабо измененной серой части метеорита. Оно выражено в обогащении ЭПГ и золотом Fe-Ni сплавов по сравнению с троилитом. Для черных фрагментов метеорита, претерпевших последующие импактные воздействия и частичное плавление, не отмечается значительной разницы в содержании благородных металлов в самородной и сульфидной фазах. А промежуточное положение полей содержания ЭПГ и Au в рудных минералах черного хондрита относительно сульфидной и самородной фаз серого хондрита указывает на их плавление при ударном воздействии с последующей относительно быстрой кристаллизацией без возможности дифференциации элементов примесей.

При сравнении данных, полученных в ходе проведения исследования с данными, опубликованны-

ми в работах предшественников, установлено, что для серого фрагмента метеорита Челябинск распределение элементов-примесей в минералах самородной и сульфидной фаз в общих чертах близко к распределению этих же элементов в рудных минералах других хондритов. В противоположность этому характер распределения примесей в Fe-Ni сплавах и троилите из черной (ударно-измененной) разности метеорита не был описан ранее и не имеет аналогов, что указывает на уникальную историю формирования и изменения минералов этой части метеорита в ходе импактных событий.

Авторы выражают глубокую признательность аналитику центральной лаборатории ВСЕГЕИ В.А. Шишлову, ведущему научному сотруднику ВСЕГЕИ доктору геолого-минералогических наук Р.Л. Бродской, сотрудникам Национального минерально-сырьевого университета: профессору кафедры минералогии, кристаллографии и петрографии С.Г. Скублову, заведующему кафедрой геологии и разведки месторождений полезных ископаемых профессору А.В. Козлову, ассистенту кафедры исторической и динамической геологии А.Л. Жерлыгину.

Исследования проводятся при поддержке гранта РФФИ № 14-05-00464-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анфилогов В.Н., Белогуб Е.В., Блинов И.А., Еремяшев В.Е., Кабанова Л.Я., Лебедева С.М., Лонцакова Г.Ф., Хворов П.В. (2013) Петрография, минералогия и строение метеорита Челябинск. *Литосфера*. (3), 118-129.
- Берзин С.В., Ерохин Ю.В., Иванов К.С., Хиллер В.В. (2013) Особенности минерального и геохимического состава метеорита Челябинск. *Литосфера*. (3), 89-105.
- Богомолов Е.С., Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Степанов С.Ю., Антонов А.В., Галанкина О.Л. (2013) Sm-Nd возраст и геохимия минералов метеорита Челябинск. *Докл. АН*. **452**(5), 548-553.
- Галимов Э.М., Колотов В.П., Назаров М.А., Костицын Ю.А., Кубракова И.В., Кононкова Н.Н., Рощина И.А., Алексеев В.А., Кашкаров Л.Л., Бадюков Д.Д., Севастьянов В.С. (2013) Результаты вещественного анализа метеорита Челябинск. *Геохимия* (7), 580-598.
- Коротеев В.А., Берзин С.В., Ерохин Ю.В., Иванов К.С., Хиллер В.В. (2013) Состав и строение метеорита Челябинск. *Докл. АН*. **451**(4), 446-450.
- Пиллинджер К.Т., Гринвуд Р.С., Джонсон Д., Гибсон Дж.М., Тиндл А.Г., Верховский А.Б., Буйкин А.И., Франки И.А., Грэди М.М. (2013) Геохимия легких элементов метеорита Челябинск. *Геохимия* (7), 599-608.
- Ханчук А.И., Гроховский В.И., Игнатъев А.В., Веливецкая Т.А., Кияшко С.И. (2013) Первые данные изотопного состава кислорода, углерода и серы метеорита Челябинск. *Докл. АН*. **452**(3), 317-320.

- Цельмович В.А., Печерский Д.М., Марков Г.П. (2014) Отличительные характеристики магнитных минералов челябинского метеорита. *Метеорит Челябинск – год на Земле: мат-лы Всерос. науч. конф.* Челябинск: Каменный пояс, 612-637.
- Cambell A.J., Humayun M. (2003) Formation of metal in Grosvenor Mountains 95551 and comparison to ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **67**(13), 2481-2495.
- Humayun M., Campbell A.J. (2002) The duration of ordinary chondrite metamorphism inferred from tungsten microdistribution in metal. *Earth Planet. Sci. Let.* **198**(1-2), 225-243.
- Kong P., Ebihara M. (1997) The origin and nebular history of the metal phase of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **61**(11), 2317-2329.
- Wasson J.T., Kallemey G.W. (1988) Composition of chondrites *Phil. Trans. Royal Soc. London.* **A.325**, 535-544.

Рецензент И.С. Чащухин

Trace element composition of troilite, iron and iron-nickel metal from meteorite Chelyabinsk

S. Yu. Stepanov*, S. V. Berzin**

*National Mineral Resources University (University of Mines)

**Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS

We studied the contents of trace elements in troilite, iron and in iron-nickel metal from meteorite Chelyabinsk by means of LA-ICP-MS. The features of the distribution of siderophile and chalcophile elements in sulfide and metallic phase in gray and black (impact modified) meteorite fragments were identified and the correlations in the content of these elements was analyzed. The correlation of PGE and Au versus Ni was determined, which is probably related to their joint fractionation between sulfide and metallic phase during high-temperature recrystallization in gray meteorite fragments. In contrast, in black meteorite fragments the contents of these elements are flattened in metal and troilite. Distribution of siderophile elements in metal of meteorite Chelyabinsk black fragments essentially differs from the same in chondrites ALHA78109 (LL5) and Soko-Banja (LL4). For the gray fragments there are no such differences, this apparently indicates to the redistribution of some siderophile elements between metal and sulfide phase of meteorite as a result of melting under impact events.

Key words: *Chelyabinsk meteorite, LA-ICP-MS, chondrite, troilite, metal, PGE, siderophile elements.*