

ЖИДКОСТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ В ОБЛАСТЯХ ЛОКАЛЬНОГО УДАРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ МЕТЕОРИТА ЭЛЬГА

© 2019 г. Н. Р. Хисина^{а,*}, Р. Вирт^{б,**}, А. М. Абдрахимов^{а,***}

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

^бГеоисследовательский центр Потсдама
Германия, 14473 Потсдам

e-mail: *khisina@geokhi.ru, **wirth@gfz-potsdam.de, ***AlbertAbd@gmail.com

Поступила в редакцию 19.12.2018 г.

После доработки 21.01.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Области локального ударного плавления (расплавные карманы) в одном из силикатных включений в железном метеорите Эльга исследованы методами EMPA, SEM, TEM и рамановской спектроскопии. Установлено, что механизм образования расплавных карманов в Эльге носит смешанный характер, связанный не только с плавлением *in situ* силикатной матрицы, но и с интрузией порций расплавленной шрейберзит-оксидной каймы внутрь силикатного включения. Расплавные карманы имеют эмульсионную текстуру, которая является признаком фазового разделения по типу жидкостной несмеси в высокотемпературных ударных расплавах. Эмульсионная текстура, образованная каплеобразными выделениями сидерита в шрейберзитовой матрице одного из расплавных карманов, имеет все черты фазового разделения по типу жидкостной несмеси в расплавах и тем самым убедительно свидетельствует о внеземном происхождении сидерита в метеорите Эльга.

Ключевые слова: ПЕ железные метеориты, расплавные карманы, ударное плавление, жидкостная несмесь, метеорит Эльга, сидерит

DOI: 10.31857/S0016-7525648837-847

ВВЕДЕНИЕ

Столкновения космических тел генерируют ударные волны, которые вызывают различные ударные эффекты в метеоритах, а именно деформации, брекчирование, аморфизацию, а также перекристаллизацию с образованием новых минералов, в том числе минералов высокого давления (Stöffler et al., 1991, 2018; Sharp, DeCarli, 2006). В результате прохождения ударных волн в веществе развиваются высокие давления и температуры, которые могут достигать десятков ГПа и нескольких тысяч градусов. Наиболее значительный эффект ударная волна производит на границе разнородных сред, имеющих разное ударное сопротивление¹. В этом случае происходит диссипация энергии ударной волны с переходом части кинетической энергии в тепловую энергию, которая аккумулируется преимущественно в менее плотной среде (Kenkmann et al., 2000; Heider, Kenkmann, 2003). Наличие поро-

го пространства (т.е. трещин или пустот) на границе двух разнородных сред усиливает ударный эффект, в результате которого образуются участки локального плавления – ударные прожилки и «расплавные карманы» (Kiefer, 1975; Kuchka et al., 2017; Walton, Spray, 2003; Walton, Show, 2009; Tomkins et al., 2013a, 2013b; Van Roosbroek et al., 2017).

Ударные эффекты, обусловленные наличием порового пространства на границах разнородных сред, отчетливо проявлены в метеорите Эльга, который относится к дифференцированному типу железных метеоритов группы ПЕ с силикатными включениями нескольких литологических типов. Основные модели образования Эльги предполагают смешение металлического и силикатного расплавов на поверхности родительского тела метеорита в результате крупного импактного события (Ruzicka, 2014). Минералогия силикатных включений в Эльге описана в ряде работ (Кваша и др., 1974; Пляшкевич, 1962; Osadchii et al., 1981; Теплякова и др., 2018).

¹ Ударное сопротивление (impedance) определяется произведением плотности вещества на скорость ударной волны.

В краевых частях метеорита Эльга выявлены специфические эффекты, обусловленные неоднократным ударным воздействием (Хисина и др., 2017а). Результатом ударных воздействий являются (I) реакционные шрейберзит-оксидные каймы вдоль границ силиката и металла, образованные в результате *раннего* ударного события, (II) расплавные карманы в силикатных включениях и (III) фрагментация и брекчирование отдельных участков кайм. Образование ударно-преобразованных зон (II) и (III) происходило с участием вещества кайм, и, соответственно, относится к более *позднему* ударному событию. В составе продуктов позднего ударного события был идентифицирован сидерит (Теплякова и др., 2012; Хисина и др., 2017а; Сенин и др., 2018). Сидерит приурочен к зонам ударного преобразования с локализацией в оксидном слое каймы, в зоне брекчирования каймы, а также в расплавном фосфид-карбонат-оксидном кармане внутри силикатного включения.

В данной работе представлены результаты исследования карманов плавления в шлифе 2315.3.3А метеорита Эльга, проведенные методами электронно-зондового анализа, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и рамановской спектроскопии. Результаты изучения расплавных карманов позволяют предложить сценарий образования сидерита в результате ударного преобразования вещества реакционных кайм.

ЖИДКОСТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ В УДАРНЫХ РАСПЛАВАХ

Расплавные карманы (melt pockets) представляют собой участки локального ударного плавления, наблюдающиеся в разных типах метеоритов (Kuchka et al., 2017; Walton, Spray, 2003; Walton, Show, 2009; Tomkins et al., 2013a; Van Roosbroek et al., 2017). Образование расплавных карманов в результате ударного события может происходить различным путем: (1) экструзия ударного расплава извне с заполнением трещин в породе; (2) плавление породы, окружающей полость или трещину, происходящее *in situ* в результате коллапса порового пространства.

Расплавные карманы часто имеют эмульсионную текстуру, которая образуется в результате фазового разделения в расплавах по типу жидкостной несмеси-мости (Van Roosbroek et al., 2017; Tomkins et al., 2013). Жидкостная несмеси-мость с образованием эмульсионных микро-структур в оксидных системах хорошо извест-

на в производстве стекла и керамики (Mazurin, Porai-Koshits, 1984; Shelby, 2005; Shepilov et al., 2007), исследована в микросферулах индустриального происхождения (Хисина, Вирт, 2011). Силикат-сульфидная жидкостная несмеси-мость обнаружена в земных вулканических породах (Zolenski et al., 2018) и метеоритах (Tomkins et al., 2013). Недавние исследования показали, что жидкостная несмеси-мость силикатных расплавов широко проявлена в ударно преобразованном веществе: в земных импактных породах (Hamann et al., 2013; Hamann et al., 2018; Fazio et al., 2016), в метеоритах (Van Roosbroek et al., 2017) и в космических микросферулах (Хисина и др., 2016). Эмульсионные текстуры жидкостной несмеси-мости были экспериментально воспроизведены при нормальном давлении (Veksler et al., 2007), а также получены в ударных экспериментах (Ebert et al., 2014; Hamann et al., 2018).

Область жидкостной несмеси-мости на Т-х фазовой диаграмме (х — состав) ограничена кривыми бинодали и спинодали, которые характеризуют соответственно стабильное и метастабильное равновесие в системе при температурах *выше ликвидуса* (Mazurin, Porai-Koshits, 1984; Shelby, 2005). Критические температуры бинодали и спинодали совпадают; спинодальная кривая находится внутри области, ограниченной бинодалью. Термодинамика и механизмы фазового разделения по типу жидкостной несмеси-мости подробно изложены во многих работах (Mazurin, Porai-Koshits, 1984; Shepilov et al., 2007; Shelby, 2005; Veksler et al., 2007). Сформулируем необходимые условия образования эмульсионных микро-структур в системах с жидкостной несмеси-мостью. (1) Температура расплава смешанного состава $x_{см}$, который образуется при смешении двух или более расплавов, должна быть выше температуры бинодали для состава $x_{см}$ в системе. (2) Образующийся расплав должен быть гомогенизирован и не содержать зародышей (нуклеусов) твердой фазы. (3) Скорость остывания расплава должна быть достаточно высокой для сохранения эмульсионной текстуры. Очевидно, что эти условия могут быть выполнены только в ограниченных по объему расплавах. Перечисленные условия выполняются при ударном плавлении с образованием локализованных участков плавления, т.е. в расплавных карманах.

Фазовое разделение, происходящее вследствие жидкостной несмеси-мости в расплаве, легко распознается по характеру морфологии выделяющихся фаз. Основным морфологическим признаком фазового разделения по *бинодальному*

механизму являются эмульсионных текстуры, образованные глобулами, которые равномерно или беспорядочно распределены в матрице. Химический состав матрицы отличается от состава глобул: глобулы имеют состав компонента, который в валовом расплаве находится в относительно низкой пропорции. Фазовое разделение по *спинодальному* механизму проявляется в расплавах, если несмешиваемые компоненты находятся в близкой пропорции по отношению друг к другу. Спинодальный распад приводит к образованию червеобразных микроструктур (Shepilov et al., 2007; Van Roosbroek et al., 2017; Mazurin, Porai-Koshits, 1984).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Шрейберзит-оксидные каймы

В метеорите Эльга расплавные карманы наблюдаются в механически ослабленной зоне силикатного включения, располагаясь вдоль трещин, имеющих выход на границу с шрейберзит-оксидной каймой. Шрейберзит-оксидные каймы вокруг силикатных включений (рис. 1а) являются характерной особенностью Эльги. Методом EDS/SEM картирования элементов установлено, что шрейберзит-оксидные каймы стратифицированы: шрейберзит ($\text{Fe,Ni}_3\text{P}$) образует слой на контакте с силикатом, а оксидный слой расположен между шрейберзитом и вмещающим металлом. Оксидный слой каймы образован Ni-магнетитом (Сенин и др., 2017) и характеризуется наличием SiO_2 прослойки (Хисина и др., 2017б; Khisina et al., 2018). Шрейберзит имеет поперечные трещины, которые заполнены расплавом состава $\text{FeO}^{*2}\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1б). Очевидно, что этот расплав был экстрадирован из силикатного включения через трещины в шрейберзите на границу с металлом, образуя оксидный слой. В составе ударно метаморфизованных участков шрейберзит-оксидной каймы идентифицированы троилит и сидерит (Хисина и др., 2017а).

Стратифицированные шрейберзит-оксидные каймы представляют собой реакционные зоны, сформировавшиеся на границах металла и силиката в раннем ударном событии. Источником фосфора при образовании шрейберзитового слоя служили как силикатное вещество, так и FeNi-металл (Osadchii et al., 1981; Khisina et al., 2018). После прохождения ударной волны поступление фосфора на начальных стадиях остывания обе-

² FeO^* означает, что валентное состояние железа в оксиде не определялось.

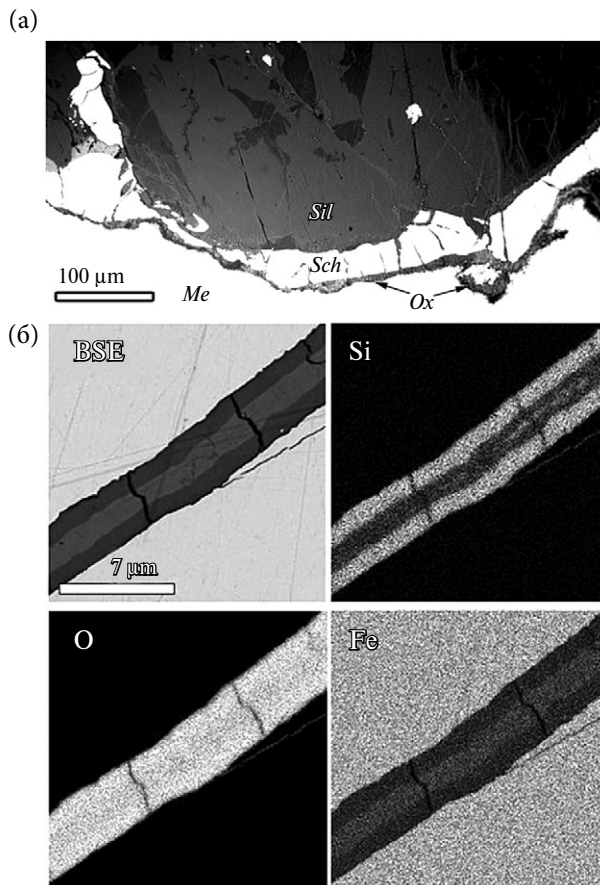


Рис. 1. (а) Шрейберзит-оксидная кайма на границе силикатного включения и вмещающего металла в метеорите Эльга. Поперечные трещины в шрейберзите (серое) и слой между шрейберзитом и FeNi-металлом (серое) заполнены оксидом железа и SiO_2 . Оптическое изображение в отраженном свете. Sch – шрейберзит, Me – вмещающий металл, Ox – оксидный слой, Sil – силикатное включение. (б) Элементное картирование Si, Fe и O вещества, заполняющего поперечную трещину в шрейберзите.

спечивалось дефосфоризацией силикатного вещества (Osadchii et al., 1981). При дальнейшем понижении температуры происходило очищение FeNi-металла от несовместимых элементов P, S и C, которые поступали в расплавленную зону реакции на границе с силикатным включением (Khisina et al., 2018). Присутствие троилита и сидерита в кайме свидетельствует о совместной диффузии несовместимых элементов S, C и P в шрейберзитовый слой каймы.

Расплавные карманы

Расплавные карманы А, В, и С в Эльге (рис. 2–4) приурочены к трещинам в силикатном включении и являются продуктом ударного преобразования вещества каймы в результате позднего ударного события. Механизм образования расплавных карманов в Эльге носит смешанный

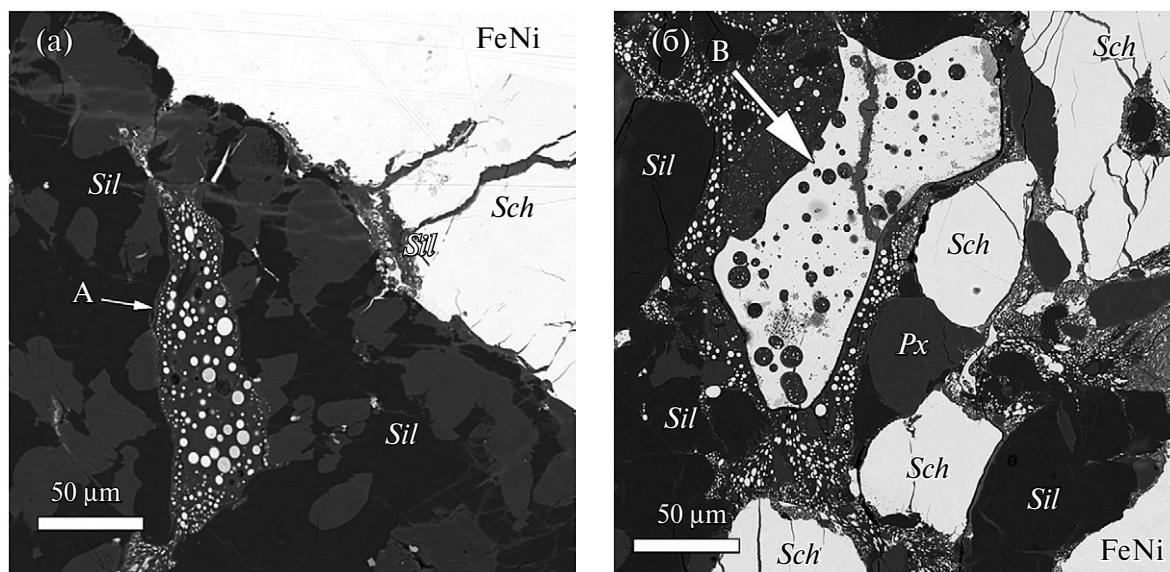


Рис. 2. Расплавные карманы А и В в силикатном включении. (а) Расплавный карман А. Эмульсионная текстура образована при фазовом разделении по бинадальному механизму в фосфид-силикатном расплаве. (б) Расплавный карман В. Стрелкой обозначен нодуль состава $\text{FeNi}-(\text{Fe,Ni})_3\text{P-FeS}$ с силикатными глобулами. Эмульсионная текстура в силикатном стекле и в нодуле образована в результате фазового разделения по бинадальному механизму в расплаве $\text{FeNi}-(\text{Fe,Ni})_3\text{P-FeS}$ -силикат. Нодули чистого шрейберзита не содержат силикатных глобул. BSE изображение. Sch – шрейберзит, Sil – силикатное стекло, Px – пироксен, FeNi – вмещающий металл.

характер, связанный не только с плавлением *in situ* прилегающей к трещинам силикатной матрицы, но и с интрузией порций расплавленной шрейберзит-оксидной каймы внутрь силикатного включения.

Расплавные карманы демонстрируют эмульсионную микротекстуру, типичную для фазового разделения по типу жидкостной несмешиваемости в расплавах.

Эмульсионная текстура отчетливо проявлена в расплавном кармане А, который приурочен к трещине в силикатном включении, имевшей сообщение с вмещающим FeNi-металлом (рис. 2а). Многочисленные глобулы шрейберзита находятся в силикатном стекле расплавного кармана, при этом границы расплавного кармана декорируются наиболее мелкими глобулами. Эмульсионная текстура свидетельствует об об-

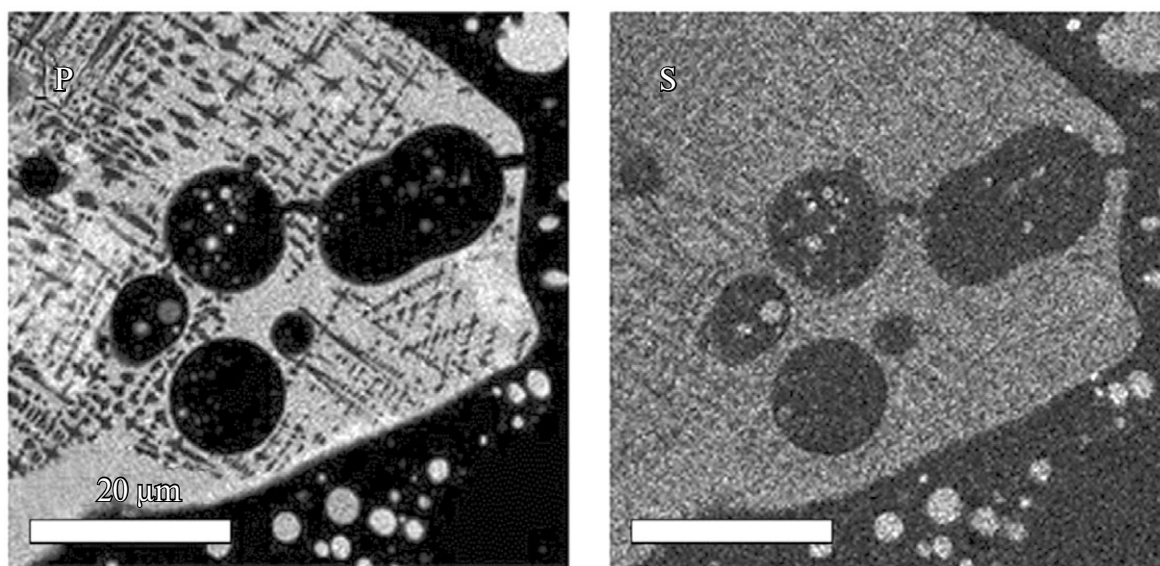


Рис. 3. Элементное картирование распределения фосфора и серы в нодуле состава $\text{FeNi}-(\text{Fe,Ni})_3\text{P-FeS}$ и в прилегающем стекле. Расплавный карман В.

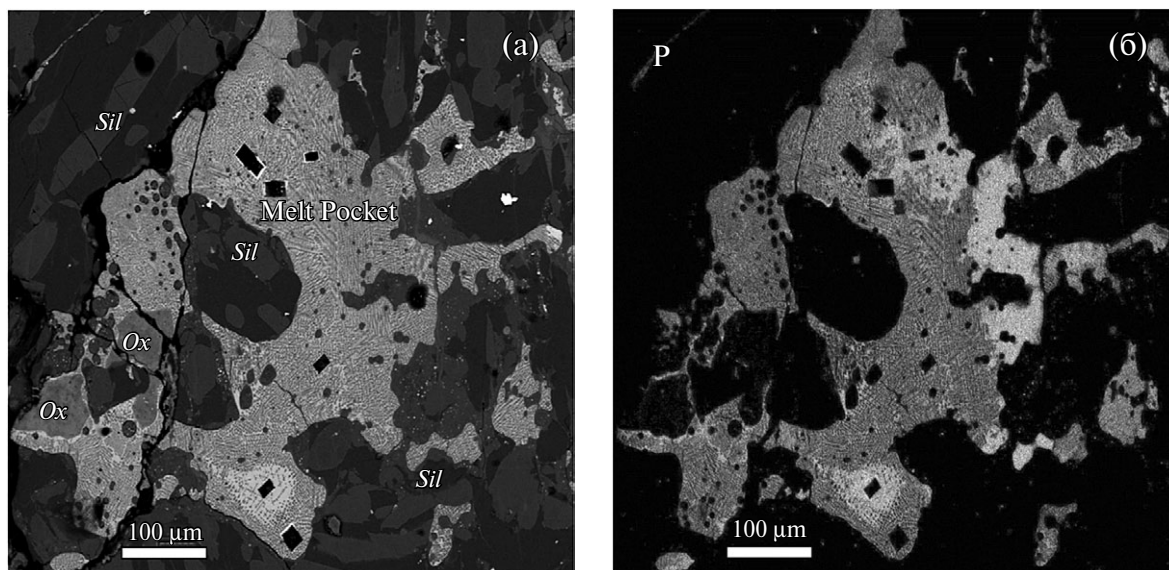


Рис. 4. Расплавный карман С: (а) – BSE/SEM изображение, (б) – элементное картирование распределения фосфора.

разовании гомогенного ударного расплава в результате внедрения расплавленного фосфидного фрагмента каймы в трещину и его смешения с образующимся *in situ* силикатным расплавом.

Границы расплавного кармана В, который также находится вблизи границы силикатного включения и FeNi-металла, обильно декорированы мелкими глобулами, вкрапленными в силикатное стекло (рис. 2б). Согласно данным EDS/SEM элементного картирования, силикатное стекло в расплавном кармане имеет пироксен-полевошпатовый состав. Глобулы образованы сплавами шрейберзита с FeNi-металлом и троилитом (рис. 3). Под действием сдвиговых напряжений в вязком течении форма глобул варьирует от сферической до эллипсоидальной; этот аспект рассмотрен в работе (Tomkins et al., 2013a). Помимо многочисленных глобул, в расплавном кармане В находится крупный нодуль, состав которого соответствует тройному сплаву $(\text{Fe,Ni})_3\text{P} - \text{FeS} - \text{FeNi}$ (рис. 2б, 3). В нодуле присутствуют крупные силикатные глобулы, внутри которых можно видеть очень мелкие глобулы, образованные $(\text{Fe,Ni})_3\text{P} - \text{FeS} - \text{FeNi}$ сплавом. Эта картина соответствует вторичному фазовому разделению в металл-фосфид-сульфид-силикатном расплаве. Эмульсионные текстуры в силикатном стекле и в нодуле указывают на ударное плавление с образованием смешанного фосфид-сульфид-металл-силикатного расплава. Очевидно, что этот процесс сопровождался экструзией шрейберзит-троилитового расплава из прилегающей каймы. В то же время ударное плавление не затронуло целиком область, изображенную

на рис. 2б. Ближе к границе силикатного включения с металлом в силикате видны «островки», в которых отсутствуют металл-шрейберзит-троилитовые глобулы. В таких островках находятся крупные нодулы чистого шрейберзита. Отсутствие силикатных глобул внутри шрейберзитовых нодул указывает на то, что шрейберзит, в отличие от его сплавов с троилитом и металлом, не подвергался плавлению в ударном процессе. Нодулы шрейберзита были перемещены из прилегающей шрейберзит-оксидной каймы в твердом состоянии и имплантированы в участки не переплавленного силикатного вещества. Такой вывод подтверждается сохранившимися трещинами в шрейберзите, отсутствием в прилегающем к нодулам силикатном стекле шрейберзитовых глобул и присутствием в силикатном стекле нерасплавленных кристаллов пироксена.

Расплавный карман С (рис. 4) находится в глубине ударно преобразованной зоны. Этот карман размером около 120 мкм образован расплавленным фрагментом шрейберзит-оксидной каймы, перемещенным вглубь трещины в силикатном включении. Расплавный карман имеет звездообразную конфигурацию, поскольку образующий его расплав заполнял расходящиеся от границ кармана трещины в силикатной матрице. Помимо основной локализации в расплавном кармане С, ударный расплав образовал и мелкие фрагменты, рассеянные в окружающей силикатной матрице. Граница расплавного кармана С декорирована мелкими глобулами шрейберзита в тонкой прослойке силикатного стекла.

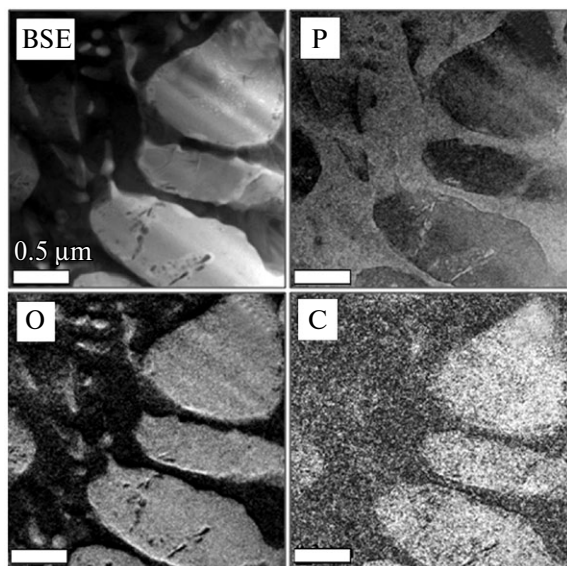


Рис. 5. Эллипсоидальные выделения сидерита в шрейберзитовой матрице расплавного кармана С. Изображение в просвечивающем электронном микроскопе и соответствующее EDS/TEM элементное картирование фосфора, кислорода и углерода (Хисина и др., 2017а).

В свою очередь, в шрейберзитовой матрице расплавного кармана С наблюдаются силикатные глобулы. Наиболее крупные силикатные глобулы содержат внутри наноразмерные глобулы шрейберзита, свидетельствуя о происходившем в силикатных глобулах вторичном фазовом разделении силикат-фосфидного расплава по типу жидкостной несмесимости.

На уровне оптических увеличений микроструктура расплавного кармана напоминает дендритную. Однако электронные изображения, полученные в просвечивающем электронном микроскопе, не демонстрируют дендритной морфологии выделений. В отличие от дендритных образований, выделения в шрейберзитовой матрице имеют округлую форму, изолированы друг от друга и равномерно распределены в матрице. Выделения имеют размер 1–2 мкм. Морфология выделений варьирует от сферической до эллипсоидальной (рис. 5). В расплавленном кармане С часто наблюдаются выделения неправильной формы, укрупненные путем слияния глобул и образующие в шрейберзитовой матрице «островки» с извилистыми очертаниями (рис. 6). Слияние глобул (коалесценция), так же как и вторичное фазовое разделение в глобулах, происходит вследствие эволюции эмульсионной текстуры в ходе остывания расплава (Namann et al., 2013).

Предыдущие исследования обнаружили присутствие сидерита в расплавленном кармане С (Теплякова и др., 2012; Хисина и др., 2017а, 2017б; Сенин и др., 2018). Это вызвало дискуссии по

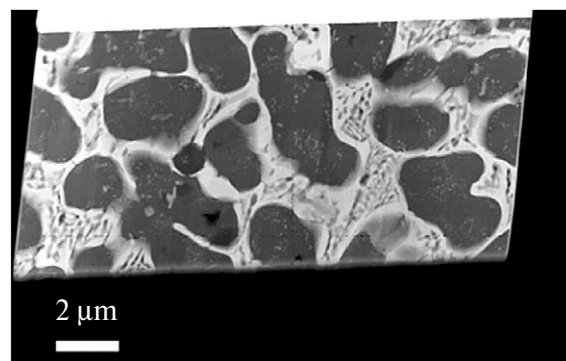
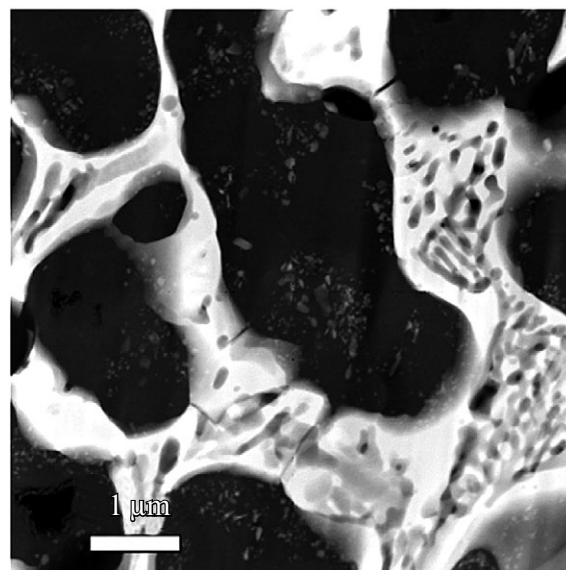
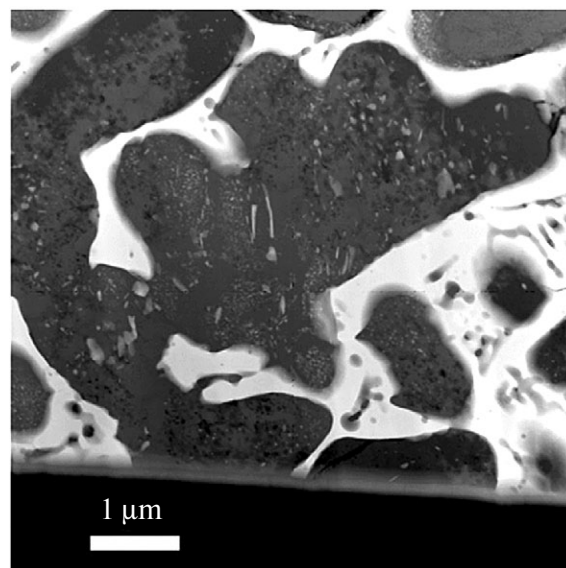


Рис. 6. Участки расплавленного включения С с крупными выделениями сидерита (черное) в шрейберзитовой матрице (светлое).

поводу идентификации и происхождения сидерита в Эльге. В настоящей работе идентификация сидерита подтверждена методами электронной дифракции и рамановской спектроскопии. Рамановские спектры от индивидуальных округлых зерен, находящихся в матрице шрейберзита, демонстрируют полосу сидерита при 1082.6 см^{-1} (рис. 7а). Кольцевые картины элек-

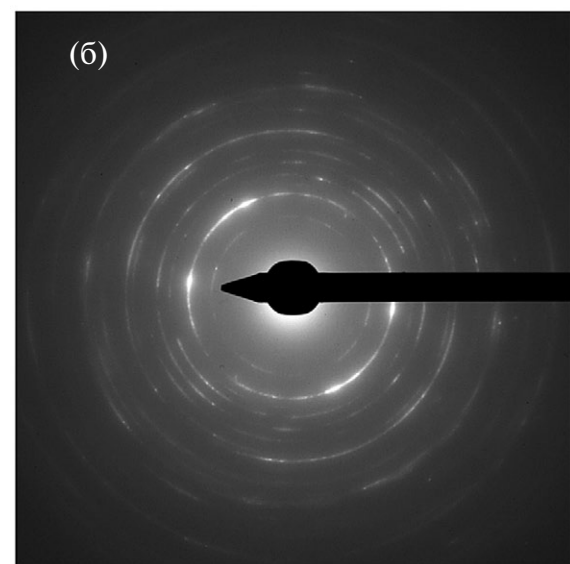
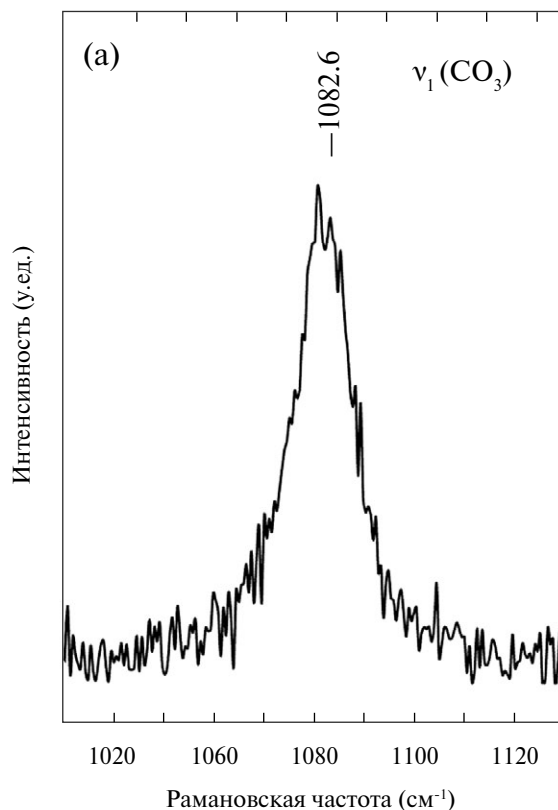


Рис. 7. Рамановский спектр (а) и электронограмма (б) индивидуального зерна сидерита в шрейберзитовой матрице расплавленного кармана С.

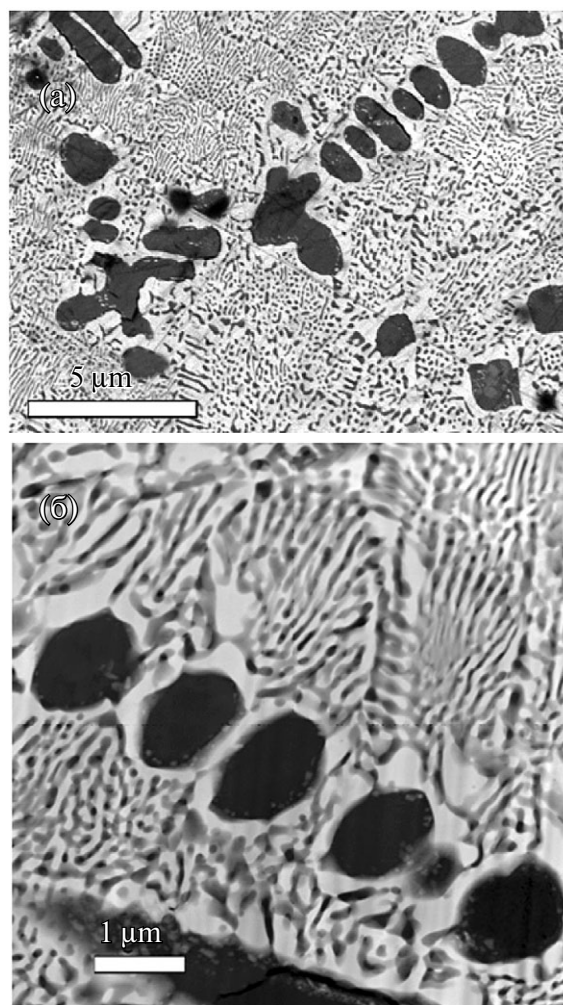


Рис. 8. Эмульсионная текстура, образованная эллипсоидальными выделениями саркопсиды в обогащенной фосфором области расплавленного кармана С. Червеобразный темный контраст в шрейберзитовой матрице обусловлен фазовым разделением по спинодальному механизму в расплаве $(\text{Fe,Ni})_3\text{P-FeO}^*\text{-NiO-SiO}_2\text{-CO}_2$. (а) — BSE/SEM-изображение; (б) — TEM-изображение.

тронной дифракции от индивидуальных зерен обнаруживают диффузные рефлексы (рис. 7б), свидетельствуя о нахождении сидерита в форме нано-кристаллических агрегатов. Измеренные межплоскостные расстояния d_{hkl} (3.56 \AA , 2.75 \AA , 2.52 \AA , 2.314 \AA , 2.13 \AA , 1.768 \AA , 1.704 \AA , 1.497 \AA , 1.370 \AA) соответствуют сидериту. Включения сидерита в шрейберзите часто окружены каймой кремнезема SiO_2 , которая содержит примеси Al, C, Fe; в каймах идентифицированы субмикронные выделения неупорядоченного углерода. Внутри сидерита часто обнаруживаются области, содержащие субмикронные выделения Ni-фосфида (трансиорданит?) и SiO_2 .

Помимо сидерита, в расплавленном кармане С обнаружены выделения фосфата железа (рис. 8). Химический состав фосфата определен как³ 57.3 Fe, 0.9 Ca, 1.6 Mn, 0.2 K, 40.0 P (Senin et al., 2018), что близко соответствует стехиометрии саркопсиды $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. Области матрицы, содержащие выделения саркопсиды, пространственно отделены от областей выделения сидерита. Участки с выделениями саркопсиды соответствуют обогащенным фосфором зонам на карте распределения Р в расплавленном кармане С (Рис. 4б). Выделения саркопсиды имеют эллипсоидальную форму; для них характерно наличие поперечных трещин и каверн на границе с шрейберзитом. В зернах саркопсиды наблюдаются обогащенные кремнеземом области, которые содержат примеси К, Са и Мп. На периферии зерен саркопсиды присутствуют наноразмерные выделения Ni-фосфида (трансиорданит?).

Дополнительно к эмульсионной текстуре в шрейберзитовой матрице расплавленного кармана С наблюдается трехмерная система непрерывных червеобразных выделений диаметром около 150 нм (рис. 6, 8). Эти выделения переплетаются друг с другом и простираются через всю матрицу, за исключением границ с зернами саркопсиды и сидерита. EDS спектры, полученные в просвечивающем электронном микроскопе, показали наличие О, Si, С, Ni и Fe с примесями Са, Al, Мп в составе вещества червеобразных выделений. Рамановские спектры показали присутствие в расплавленном кармане С Ni-магнетита, который на основе данных просвечивающей электронной микроскопии соотнесен с червеобразными выделениями в шрейберзите (Хисина и др., 2017а). Червеобразная морфология характеризует фазовое разделение в расплавах по спинодальному механизму (Mazurin, Porai-Koshits, 1984; Shelby, 2005).

Расплавные карманы В и С образовались в результате одного и того же ударного события. Этот поздний эпизод в ударной истории Эльги привел к плавлению фрагмента шрейберзит-оксидной каймы и к инъекции расплавленного вещества внутрь трещины в силикатном включении. Миграция расплава вдоль трещины сопровождалась дифференциацией вещества по вязкости: скорость перемещения фракций расплава, имеющих низкую вязкость, выше скорости движения фракций с высокой вязкостью (Tomkins et al., 2013). Соответственно, порции менее вязкого фосфид-оксид-карбонатного расплава продвигались в трещине на большее расстояние от границы с каймой с образованием

расплавного кармана С. Порции более вязкой фосфид-сульфидной фракции расплава аккумуляровались вблизи границы с каймой и смешивались с образующимся *in situ* силикатным расплавом, образуя расплавный карман В.

Окислительно-восстановительные реакции и фазовое разделение в расплавных карманах Эльги

Расплавный карман С представляет собой фосфид-оксид-карбонатную фракцию расплава, образованного в результате ударного плавления вещества шрейберзит-оксидной каймы. Кайма содержит шрейберзит, $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$, Ni-магнетит и SiO_2 . В ударно-метаморфизованных участках каймы идентифицированы троилит и сидерит (Khisina et al., 2018). Это может означать, что сера и углерод изначально входили в состав шрейберзитового слоя каймы. Сера и углерод являются наряду с фосфором несовместимыми элементами в FeNi-металле. Мы полагаем, что S и С вместе с фосфором диффундировали из металла в реакционную зону на границе с силикатом и входили в состав шрейберзитового слоя каймы при ее образовании в раннем импактном событии (Khisina et al., 2018).

В ударном процессе образование и гомогенизация расплавов могут происходить при высоких температурах, которые возникают в результате взаимодействия ударной волны с поровым пространством в породе (Sharp, DeCarli, 2006). Последующее фазовое разделение по типу жидкостной несмесимости реализуется при остывании гомогенизированного ударного расплава. Температура гомогенизации многокомпонентного расплава выше температуры бинодали и, соответственно, выше температуры ликвидуса в системе и температур плавления отдельных фаз, образующих данный расплав. Гомогенизация расплава, образующегося в Эльге при плавлении смеси шрейберзита, Ni-магнетита, SiO_2 и углерода, должна происходить при более высокой температуре, чем температура плавления наиболее тугоплавкой фазы — SiO_2 ⁴. Мы полагаем, что гомогенизация сопровождалась самовосстановлением Ni-магнетита и образованием СО в соответствии с реакциями $2\text{NiO} = 2\text{Ni} + \text{O}_2$, $2\text{Fe}_3\text{O}_4 = 6\text{FeO} + \text{O}_2$, и $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$. В ходе последующего остывания в расплаве происходило фазовое разделение с образованием фосфатного и карбонатного расплавов в соответствии

³ Элементный состав представлен в ат. %.

⁴ Температура плавления SiO_2 при нормальном давлении 1710 °С.

с окислительно-восстановительными реакциями: $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$, $\text{FeO} + \text{CO}_2 = \text{FeCO}_3$, $3\text{FeO} + 1/2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$, $3\text{FeO} + 2\text{P} + 5/2\text{O}_2 = \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $2\text{Ni} + \text{P} = \text{Ni}_2\text{P}$.

На основе полученных данных, текстура расплавленного кармана С может быть интерпретирована как результат последовательных стадий фазового разделения по типу жидкостной несмеси-мости в остывающем многокомпонентном расплаве.

1. В процессе постударного остывания, гомогенизированный и насыщенный кислородом и CO_2 многокомпонентный $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P} - \text{FeO} - \text{NiO} - \text{SiO}_2$ расплав разделялся на два несмешивающихся расплава, один из которых был обогащен кислородом, а другой — CO_2 . Эти расплавы пространственно отделялись друг от друга внутри расплавленного кармана. В ходе последующего снижения температуры фазовое разделение в областях, обогащенных кислородом и обогащенных CO_2 , происходило различным путем.
2. Расплав $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$, обогащенный CO_2 , разделялся с образованием капель FeCO_3 , допированных SiO_2 , в расплавленной матрице $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$, допированной SiO_2 . Этот процесс протекал по бинадальному механизму. Капли сидерита при слиянии (коалесценция) укрупнялись и образовывали в шрейберзитовой матрице округлые выделения неправильной формы.
3. В обогащенных кислородом областях расплавленного кармана происходили процессы перераспределения элементов и окислительно-восстановительные реакции между жидкой фосфидной фазой и жидким оксидом железа (Fe_3O_4), которые сопровождались образованием саркопсиды в шрейберзитовой матрице.
4. При дальнейшем понижении температуры происходило вторичное фазовое разделение в каплях сидерита, саркопсиды и в шрейберзитовой матрице, все из которых содержали примеси SiO_2 , FeO^* и NiO . Вторичное фазовое разделение проявилось в образовании кайм SiO_2 в сидерите; в сегрегации субмикронных выделений SiO_2 в сидерите и саркопсиде; в появлении субмикронных выделений Ni_2P (трансиорданит?) в саркопсиде. В шрейберзитовой матрице произошло формирование непрерывной трехмерной системы червеобразных выделений, содержащих SiO_2 , FeO^* и NiO . Червеобразная текстура в шрейберзите соответствует

фазовому разделению в расплаве по спинадальному механизму.

5. Кристаллизация шрейберзита произошла раньше затвердевания сидерита и саркопсиды. Кристаллизующаяся шрейберзитовая матрица могла контролировать наблюдаемое пространственно ориентированное размещение сидерита и саркопсиды в расплавленном кармане.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эмульсионная текстура расплавных карманов в Эльге свидетельствует о фазовом разделении по типу жидкостной несмеси-мости, которое происходило при остывании ударного расплава. Нахождение сидерита в одном из расплавных карманов характеризует жидкостную несмеси-мость в насыщенном кислородом и CO_2 ударном многокомпонентном расплаве состава $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P} - \text{FeO} - \text{NiO} - \text{SiO}_2$ и убедительно доказывает внеземное происхождение сидерита в Эльге.

Результаты исследования расплавных карманов в Эльге согласуются с представлениями о роли порового пространства в образовании областей локального ударного плавления в метеоритах. Полученные данные демонстрируют особенности процесса ударного плавления, происходящего при наличии порового пространства (пустоты, микротрещины) на границе раздела двух веществ с разным ударным сопротивлением: (1) образование смешанного расплава с участием компонентов контактирующих веществ с разной величиной ударного сопротивления; (2) явления жидкостной несмеси-мости в образующихся расплавных карманах; (3) механическое перемещение неизмененных фрагментов более плотного вещества («нодулей») в расплавленные зоны менее плотного вещества с образованием смешанных (solid-melt) расплавных карманов; (4) мобилизация летучих и их концентрация в поровом пространстве зон ударного плавления; (6) реакции самоокисления—самовосстановления в ударных расплавных зонах в результате диссоциации летучих и легкоплавких соединений.

Благодарности

Авторы благодарят А. Бурмистрова и Е. А. Панкрушину за помощь в проведении исследований методами сканирующей электронной микроскопии и рамановской спектроскопии, и К.А. Лоренца за конструктивную рецензию.

Источник финансирования

Работа выполнена при частичном финансировании за счет Программы 28 Президиума РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кваша Л.Г., Лаврентьев Ю., Соболев Н.В. (1974) Силикатные включения и ударный метаморфизм в метеорите Эльга. *Метеоритика* **33**, 143–147.
- Пляшкевич Л.Н. (1962) Некоторые данные о составе и структуре железного метеорита Эльга. *Метеоритика* **22**, 51–60.
- Сенин В.Г., Зиновьева Н.Г., Панкрушина Е.А., Аверин А.А., Хисина Н.Р. (2018) Идентификация минералов в участках ударного плавления в метеорите Эльга. *Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии* (Под ред. Луканина О.А.). М.: ГЕОХИ РАН. 18–19 апреля 2018 г., 356–359.
- Теплякова С.Н., Хисина Н.Р., Артемов В.В., Васильев А.Л. (2012) Наноминералогия дендритных включений в железном метеорите Эльга. *Записки Российской геологического общества* **141**(2), 42–52.
- Теплякова С.Н., Лоренц К.А., Иванова М.А., Кононова Н.Н., Аносова М.О., Рязанцев К. М., Костицын Ю.А. (2018) Минералогия силикатных включений в железном метеорите группы ПЕ Эльга. *Геохимия* (1), 3–27. Teplyakova S.N., Lorentz K.A., Ivanova M.A., Kononkova N.N., Anosova M.O., Ryazantsev K.M., Kostitzin Yu.A. (2018) Mineralogy of silicate inclusions in PE iron meteorite Elga. *Geochem. Int.* **56**(1), 1–23.
- Хисина Н.Р., Вирт Р. (2011) Химическая и фазовая нанонеоднородность Ti-Fe-Mn-силикатных микросферул в измельченных рудных пробах. *Геохимия* (11), 1179–1188. Khisina N.R., Wirth R. (2011) Chemical and phase heterogeneity of Ti-Fe-Mn-silica microspherules in crushed ore samples. *Geochem. Int.* **49**(11), 1111–1119.
- Хисина Н.Р., Бадюков Д.Д., Вирт Р. (2016) Микроструктура, наноминералогия и локальная химия криптокристаллических космических сферул. *Геохимия* (1), 78–88. Khisina N.R., Badyukov D.D., Wirth R. (2016) Microstructure, nanomineralogy and local chemistry of cryptocrystalline cosmic spherules. *Geochem. Int.* **54**(1), 68–77.
- Хисина Н.Р., Теплякова С.Н., Вирт Р., Сенин В.Г., Аверин А.А., Ширяев А.А. (2017а) Углеродсодержащие фазы в зонах ударного плавления метеорита Эльга. *Геохимия* (4), 287–301. Khisina N.R., Teplyakova S.N., Wirth R., Senin V.G., Averin A.A., Shiryayev A.A. (2017а) Carbon-bearing phases in shock-induced melt zones of the Elga meteorite. *Geochem. Int.* **55**(4), 317–329.
- Хисина Н.Р., Бурмистров А.А., Ширяев А.А., Аверин А.А., Сенин В.Г., Зиновьева Н.Г. (2017б) Ударные эффекты в железном метеорите Эльга с силикатными включениями (ПЕ группа). *Материалы XVIII международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле»*. М.: ИГЕМ РАН, 284.
- Ebert M., Hecht L., Deutsch A., Kenkmann T., Wirth R., Berndt J. (2014) Geochemical processes between steel projectiles and silica-rich targets in hypervelocity impact. *Geochim. Cosmochim. Acta* **133**, 257–279.
- Fazio A., D’Orazio M., Cordie C., Folco L. (2016) Target-projectile interaction during impact melting at Kamil crater, Egypt. *Geochim. Cosmochim. Acta* **180**, 33–50.
- 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.
- Heider N., Kenkmann T. (2003) Numerical simulation of temperature effects at fissures due to shock loading. *Meteorit. Planet. Sci.* **38**, 1451–1460.
- Kenkmann T., Hornemann U., Stöffler D. (2000). Experimental generation of shock-induced pseudotachyllites. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 1275–1290.
- Khisina N.R., Wirth R., Burmistrov A., Shiryayev A.A., Averin A.A., Zinovieva N.G., Pankrushina E., Abdrakhimov A.M. (2018) Shock-Produced Siderite in IIE Iron Meteorite Elga: A Secondary Mineral of Extraterrestrial Origin (abstr. #6008). *Meteorit. Planet. Sci.* **53**(S1), 133.
- Kiefer S.W. (1975) From regolith to rock by shock. *The Moon* **13**, 301–320.
- Kuchka C.R., Herd C.D.K., Walton E.L., Guan Y., Liu Y. (2017) Martian low-temperature alteration minerals in shock melt pockets in Tissint: constraints on their preservation in shergottite meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **210**, 228–246.
- Mazurin O.V., Porai-Koshits E.A. (1984) The structure of phase-separated glasses. In *Phase separation in glasses*. (Eds. Mazurin O.V., Porai-Koshits E.A.). Amsterdam: Elsevier Science Publishing Company Inc., 163–200.
- Osadchii Eu.G., Baryshnikova G.V., Novikov G.V. (1981) The Elga meteorite: silicate inclusions and shock metamorphism. *Proc. Lunar Planet. Sci.* **12B**, 1049–1068.
- Ruzicka A. (2014) Silicate-bearing iron meteorites and their implications for the evolution of asteroidal parent bodies. *Chem. Erde* **74**, 3–48.
- Sharp T.G., DeCarli P.S. (2006) Shock effects in meteorites. In *Meteorites and the early solar system II*. (eds. Lauretta D.S., McSween H.Y.). Tucson: Univ. of Arizona Press, 653–677.
- Shelby J.E. (2005) *Introduction to glass science and technology*, 2nd ed. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 291 p.
- Shepilov M.P., Kalmykov A.E., Sycheva G.A. (2007) Liquid-liquid phase separation in sodium borosilicate glass: ordering phenomena in particle arrangement. *J. Non-cryst. Solids* **353**, 2415–2430.
- Stöffler D., Keil K., Scott E.R.D. (1991) Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 12, 3845–3867.
- Stöffler D., Hamann C., Metzler K. (2018) Shock metamorphism of planetary silicate rocks and sediments: proposal for an updated classification. *Meteorit. Planet. Sci.* **53**, 5–49.

- 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**, 41–59.
- Van Roosbroek N., Hamann C., McKibbin S., Greshake A., Wirth R., Pittarello L., Hecht L., Claes P., Debaille V. (2017) Immiscible silicate liquids and phosphorus olivine in Netschaev IIIE silicate: analogue for planetesimal core-mantle boundaries. *Geochim. Cosmochim. Acta* **197**, 378–395.
- Veksler I.V., Dorfman A.M., Borisov A.A., Wirth R., Dingwell D.B. (2007). Liquid immiscibility and the evolution of basaltic magma. *J. Petrol.* **48**, 2187–2210.
- Walton E.L., Spray J.G. (2003) Mineralogy, microtexture, and composition of shock-induced melt pockets in the Los Angeles basaltic shergottite. *Meteorit. Planet. Sci.* **38**, 1865–1875.
- Walton E.L., Shaw C. S.J. (2009) Understanding the textures and origin of shock melt pockets in martian meteorites from petrographic studies, comparisons with terrestrial mantle xenoliths, and experimental studies. *Meteorit. Planet. Sci.* **44**, 55–76.
- Zolenski M., Kamenetsky V.S., Mavrogenes J.A., Gurenko A.A., Danyushevsky L.V. (2018) Silicate-sulfide liquid immiscibility in modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka): Part I. Occurrence and compositions of sulfide melts. *Chem. Geol.*, **478**, 102–111

LIQUID IMMISCIBILITY IN REGIONS OF LOCALIZED SHOCK MELTING IN METEORITE ELGA

© 2019 N. R. Khisina^{a*}, R. Wirth^{b**}, A. M. Abdrakhimov^{a***}

^aVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science
119991 Moscow, Kosygin st. 19, Russia

^bGeoForschungszentrum Potsdam
14473 Potsdam, Germany

e-mail: *khisina@geokhi.ru, **wirth@gfz-potsdam.de, ***AlbertAbd@gmail.com

Received: 19.12.2018

Received version received: 21.01.2019

Accepted: 12.02.2019

The regions of localized shock melting (melt pockets) in one of silicate inclusions in IIE iron meteorite Elga were investigated with EMPA, SEM, TEM and Raman spectroscopy. It has been established that the mechanism of formation of melt pockets in Elga is of a mixed nature, associated not only with the melting *in situ* of the silicate matrix, but also with the intrusion of portions of the melted schreibersite-oxide rim inside the silicate inclusion. Melt pockets have an emulsion texture, which is a sign of phase separation by liquid immiscibility in high-temperature shock melts. The emulsion texture, formed by droplet-shaped exsolutions of siderite in the schreibersite matrix of one of the melt pockets, has all the features of phase separation by liquid immiscibility at superliquidus temperatures and thus convincingly indicates the extraterrestrial origin of siderite in the Elga meteorite.

Keywords: IIE iron meteorites, melt pockets, shock melting, liquid immiscibility, meteorite Elga, siderite
(**For citation:** Khisina N.R., Wirth R., Abdrakhimov A.M. Liquid Immiscibility in Regions of Localized Shock Melting in Meteorite Elga. *Geokhimiya*. 2019;64(8):837–847. DOI: 10.31857/S0016-7525648837-847)