

УДК 523.6;523.411.43-87

## ФОСФОРИСТЫЕ СУЛЬФИДЫ И ИХ АССОЦИИ В СМ ХОНДРИТАХ

© 2009 г. М. А. Назаров\*, Г. Курат\*\*, \*\*\*, Ф. Брандштеттер\*\*\*, Т. Нтафлос\*\*,  
М. Шауссидон\*\*\*\*, П. Хоппе\*\*\*\*\*

\*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН  
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991, Россия; e-mail: nazarov@geokhi.ru

\*\*Department für Lithosphärenforschung, Universität Wien, Althanstrasse 14, 1090 Wien, Österreich;  
e-mail: gero.kurat@univie.ac.at, theodoros.ntaflos@univie.ac.at

\*\*\*Naturhistorisches Museum, Burgring 7, A-1014 Wien, Österreich; e-mail: franz.brandstaetter@nhm-wien.ac.at

\*\*\*\*CRPG-CNRS, BP20, F-54501 Vandoeuvre-les-Nancy, France; e-mail: chocho@crpg.cnrs-nancy.fr

\*\*\*\*\*Max-Planck-Institut für Chemie, Postfach 3060, D-55022 Mainz, Germany;  
e-mail: hoppe@mpch-mainz.mpg.de

Поступила в редакцию 11.06.2008 г.

Фосфористые сульфиды Fe и Ni представляют собой новый тип соединений фосфора и являются характерической акцессорной фазой СМ хондритов. Атомные соотношения главных элементов в этих сульфидах определяются уравнением:  $(\text{Fe} + \text{Ni})/\text{P} = 0.965 \pm 0.003 (1\sigma) \cdot \text{S}/\text{P} + 1.255 \pm 0.036 (1\sigma)$ . Сульфиды с высоким отношением S/P систематически богаче Fe и беднее Ni по сравнению с сульфидами с низким отношением S/P. Характерные второстепенные элементы: Cr, Ca, Co, K и Na. Содержания Cr и Ca могут достигать нескольких мас. %, но их присутствие не изменяет соотношений между  $(\text{Fe} + \text{Ni})/\text{P}$  и S/P. Это относится и к легким элементам (O, H), вероятно находящимся в фосфористых сульфидах в некотором количестве. Обычно в ассоциации с этими сульфидами встречаются шрейберзит, барринджерит, эсколаит и добреелит. Установлена обратная корреляция между значениями отношения Fe/Ni в сосуществующих фосфористых сульфидах и фосфидах. Металлическое железо в ассоциации с этими сульфидами не наблюдалось. Можно предполагать, что фосфористый сульфид – первичная фаза, которая не является продуктом вторичного изменения в условиях родительского тела СМ хондритов. Эта фаза должна быть стабильна в солнечной небуле после образования Ca-Al включений и до конденсации Fe,Ni металла. При высоких температурах фосфористый сульфид с низкими отношениями Fe/Ni и S/P и шрейберзит сосуществуют в солнечном газе. В ходе конденсации шрейберзит сменяется барринджеритом, при этом в фосфидах уменьшается отношение Fe/Ni, а в фосфористых сульфидах увеличиваются отношения S/P и Fe/Ni. Данные по содержанию редких элементов показывают, что фосфористые сульфиды могли образоваться путем сульфидизации в солнечной небуле некоторой предшествующей фазы внесолнечного происхождения.

Необычный Fe,Ni,Cr сульфид, содержащий фосфор, впервые был описан в СМ хондритах Murchison и Murray и в кластах углистых хондритов говардита Jodzie (Bunch et al., 1979; Bunch, Chang, 1980). Эти авторы предполагали, что данный сульфид мог быть гипотетической Q-фазой, которая рассматривалась как главный носитель ксенона деления, образовавшегося при распаде вымершего сверхтяжелого элемента (Lewis et al., 1975). Позднее подобный, но бедный Cr сульфид был обнаружен нами в класте углистого хондрита из говардита Ереван (Nazarov et al., 1993). Существование такой фазы вызывало удивление, поскольку фосфор никогда не наблюдался в сульфидах земного и внесолнечного происхождения. В восстановительных условиях фосфор проявляет сидерофильные свойства, и теоретические расчеты конденсации солнечного газа (Grossman, Olsen, 1974; Wai, Wasson, 1977; Fegley, Lewis, 1980) показывают, что фосфор должен растворяться в Fe,Ni

металле или конденсироваться в форме шрейберзита  $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ . В окислительных условиях фосфор – типичный литофильный элемент, который является несовместимым в ходе магматического фракционирования. Таким образом, этот странный случай проявления фосфором халькофильного поведения послужил причиной для нашего детального изучения условий нахождения и химии фосфористых сульфидов в СМ и некоторых других хондритах. В начале этого проекта мы думали, что такая фаза является минералогической редкостью и нам никогда не удастся получить достаточно данных для понимания ее химического строения и происхождения. Однако, к нашему удивлению, редкие зерна фосфористых сульфидов были обнаружены почти во всех изученных нами СМ хондритах, и мы узнали о природе этой фазы значительно больше, чем можно было бы ожидать. Цель этой работы – суммировать результа-

**Таблица 1.** Распространенность богатых фосфором рудных фаз в СМ хондритах

Метеорит	Коллекция	Площадь изученных шлифов (см <sup>2</sup> )	Число зерен богатых Р рудных фаз					Содержание, мкг/г	Pn/(Pn+Po), %
			Р-сульфид	Ст,Р-сульфид	Барринджерит	Шрейберзит	Сумма		
Acfer 094	NHM	1.62	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.и.
ALH 83100	NASA	0.854	45	4	3	1	53	50	86.3
ALH 83102	NASA	0.844	36	1	3	н.о.	40	38	83.0
ALH 84029	NASA	0.995	76	н.о.	4	н.о.	80	64	86.0
ALH 84044	NASA	0.359	21	3	4	1	29	65	92.9
ALH 85013	NASA	0.431	24	5	3	1	33	61	61.5
Banten	AMNH	1.054	40	15	н.о.	8	63	48	33.8
Bells	AMNH	~1	1	н.о.	н.о.	н.о.	1	<1	н.и.
Борискино	RAS	2.698	84	14	10	2	110	33	39.6
Cochabamba	NHM	1.142	66	46	42	1	155	109	1.4
Cold Bokkeveld	NHM, RAS	4.770	63	35	5	2	105	18	67.2
Dhofar 225	RAS	1.341	н.о.	н.о.	1	11	12	7	18.9
EET 96016	NASA	1.220	148	75	н.о.	36	259	170	89.4
EET 96029	NASA	1.000	23	14	9	н.о.	46	37	35.5
Ереван	RAS	н.и.	12	1	4	н.о.	17	н.и.	н.и.
GRA 98074	NASA	0.203	49	16	н.о.	5	70	277	35.5
Kaidun	RAS	3.611	8	н.о.	н.о.	9	17	4	20.6
LEW 85311	NASA	1.483	н.о.	5	н.о.	9	14	8	29.8
MAC 88100	NASA	0.125	18	9	1	2	30	192	96.3
Мигей	RAS, NHM	2.945	118	43	23	2	186	51	47.7
Murchison	RAS, NHM	0.395	37	18	н.о.	7	62	126	27.1
Murray	NHM	1.259	38	19	1	12	70	45	46.4
Nogoya	NHM	0.681	58	16	17	н.о.	91	107	66.7
QUE 97077	NASA	0.865	36	24	2	6	68	63	63.1
Tagish Lake	NHM	0.293	1	1	1	н.о.	3	8	17.6
Y-82042	NHM	1.056	47	11	1	н.о.	59	45	94.0

Примечание. NHM – Музей естественной истории Вены; NASA – коллекция антарктических метеоритов НАСА, США; AMNH – Американский Музей естественной истории, Нью-Йорк; RAS – метеоритная коллекция РАН. н.о. – не обнаружен; н.и. – не измерялось. Pn – пентландит; Po – пирротин.

ты нашего изучения и обсудить их возможные генетические следствия.

#### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

24 углистых хондрита СМ (или сходного) типа были исследованы на присутствие в них фосфористых сульфидов (табл. 1). Кроме того, мы провели поиски этих сульфидов в метеоритах Bali (CV3), Mokoia (CV3), Dhofar 015 (СК3), Крымка (LL3) и Маныч (LL3). Полированные шлифы и аншлифы этих метеоритов изучали на аналитическом сканирующем электронном микроскопе (JSM 6400) в Музее естественной истории г. Вены в целях поиска, диагностики и анализа богатых фосфором зерен. Все зерна сульфидов размером более

>5 мкм проверяли на присутствие фосфора в большей части изученных препаратов. Содержащие фосфор сульфидные зерна были затем подразделены на бедные и богатые (>1 мас. %) хромом. Число таких зерен и их агрегатов подсчитывали в каждом шлифе. Таким же образом определяли число зерен шрейберзита ((Fe,Ni)<sub>3</sub>P) и барринджерита ((Fe,Ni)<sub>2</sub>P). Последний может быть представлен частично аллабогданитом или оксифосфидами (см. ниже). Попутно в каждом шлифе устанавливали отношение числа зерен пирротина и пентландита (табл. 1). Полученные данные дают возможность оценить абсолютную распространенность фосфорсодержащих рудных фаз (табл. 1), полагая, что средний размер их зерен 7 мкм, плотность 4.5 г/см<sup>3</sup> и плотность СМ

хондритов 2.75 г/см<sup>3</sup>. Распределение частиц этих фаз по размерам не изучали. По-видимому, частицы принятого нами среднего размера доминируют по числу, но не по массе. Поэтому полученные оценки абсолютного содержания, скорее, занижены, и их точность не лучше порядка величины. Однако эти данные относительно надежны для выявления различий в распространенности богатых фосфором рудных фаз в изученных СМ хондритах.

Содержания главных элементов в фосфористых сульфидах и ассоциирующих фазах определяли на микроанализаторах ARL (Музей естественной истории, Вена) и Cameca SX-100 (Венский университет) при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе на образце 20 нА, размере зонда 1–2 мкм и времени счета 20 с. В качестве стандартов в основном использовали природные минеральные фазы. Концентрацию редких элементов в некоторых зернах фосфористых сульфидов определяли на ионном зонде (модифицированная модель Cameca IMS-3f) в Нанси (CRPG), Франция, и в Майнце (Институт химии им. М. Планка), Германия. Техника анализа описана в работе (Zinner, Crozaz, 1986). Рамановские спектры нескольких зерен фосфористых сульфидов из СМ хондрита Cold Bokkeveld измеряли на приборе Dilor LABRAM, имеющем Nd-YAG лазер (100 мВт, 532.2 нм), дифракционную решетку (1800 штрихов/мм) и CCD матричный детектор медленного сканирования.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Распространенность*

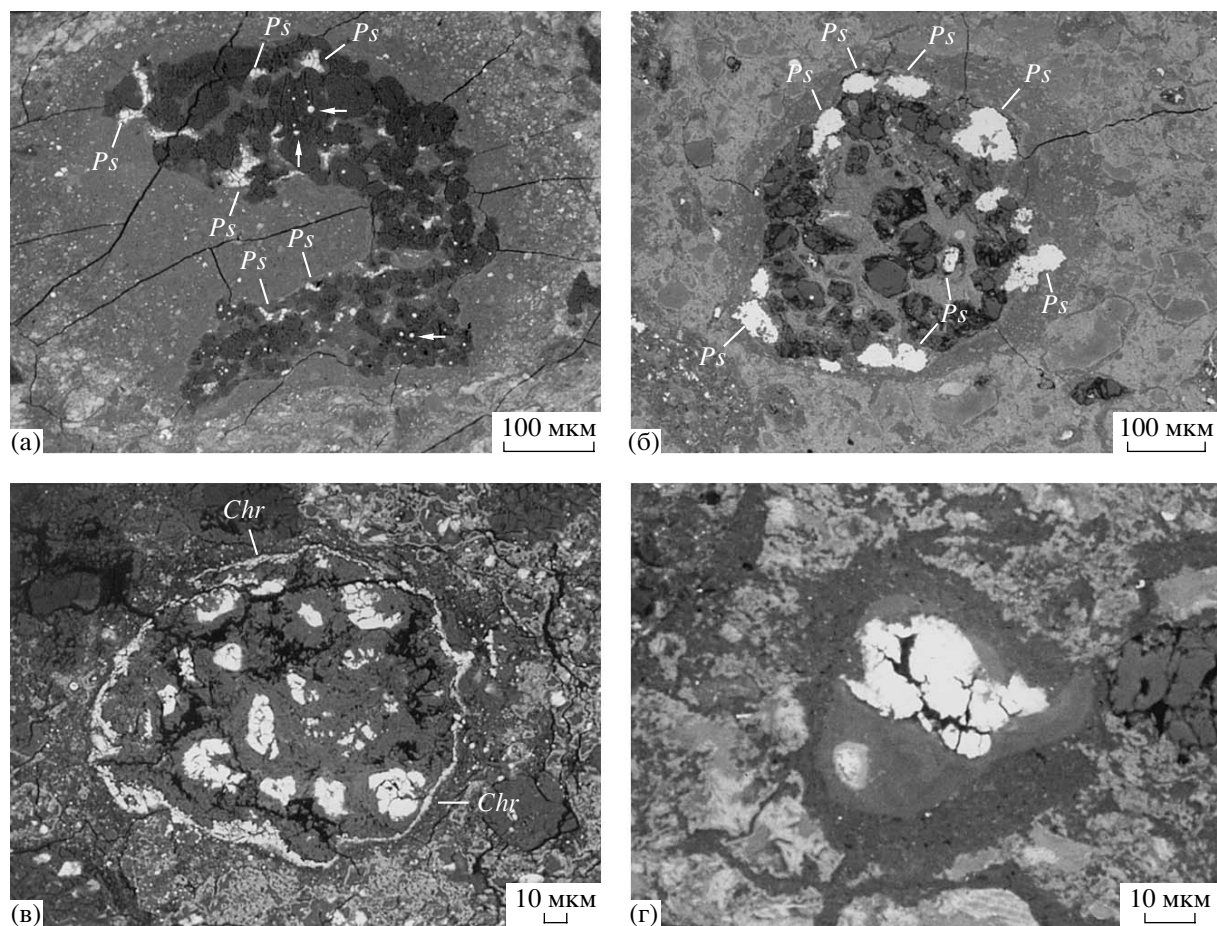
Фосфористые сульфиды не были обнаружены в изученных нами LL, CV и СК хондритах. Они также отсутствуют в метеоритах Acfer 094 и Dhofar 225, которые определенно являются аномальными углистыми хондритами. Первый – С2 или С3 хондрит (Bischoff, Geiger, 1994), тогда как второй – термально-метаморфизованный углистый хондрит (Ivanova et al., 2002). Только единичные зерна фосфористых сульфидов были найдены в хондритах Bells, Kaidun, Tagish Lake и MAC 88100 (табл. 1). Bells и MAC 88100 являются СМ хондритами, но Kaidun и Tagish Lake рассматриваются как аномальные С и С2 хондриты соответственно (Zolensky, Ivanov, 2003; Zolensky et al., 2002). Во всех других изученных СМ хондритах фосфористые сульфиды обычно присутствуют в акцессорных количествах, и по распространенности эти хондриты отчетливо подразделяются на две группы. К первой группе относятся хондриты ALH 83100, ALH 84044, ALH 85013, Banten, Борискино, Cold Bokkeveld, EET 96029, Мигеи, Murray, Y-82042 и QUE 97077, которые содержат примерно 20–70 мкг/г фосфористых сульфидов (табл. 1). Вторая группа включает хондриты Cochabamba,

GRA 98074, MAC 88100, Murchison и Nogoya, в которых содержание фосфористых сульфидов превышает 100 мкг/г. В GRA 98074 наблюдаются самые высокие содержания фосфористых сульфидов (табл. 1). Практически каждое четвертое сульфидное зерно в этом хондрите содержит фосфор. При этом Banten, Dhofar 225, EET 96016, GRA 98074, Kaidun, LEW 85311, Murchison, Murray содержат только шрейберзит, тогда как в хондритах Cochabamba, EET 96029, Мигеи, Nogoya и в СМ кластах говардита Ереван присутствует только барринджерит. В других СМ хондритах наблюдаются оба фосфида: шрейберзит и барринджерит (табл. 1). Фосфида не обнаружены только в хондритах Bells и Y-82042. Присутствие фосфористых сульфидов в хондритах Murchison, Мигеи, Cold Bokkeveld и Борискино было подтверждено в работах (Devouard, Buseck, 1997; Voctor et al., 2002). Эта фаза была обнаружена также в кластах СМ хондритов из говардитов Jodzie и Капоета (Gounelle et al., 2003).

### *Формы нахождения*

Фосфористые сульфиды в СМ хондритах обычно находятся в форстерит-пироксеновых агрегатах (рис. 1а), окруженных аккреционными мантиями. В этих агрегатах пироксен может быть представлен как энстатитом, так и клиноэнстатитом. Последний более распространен в СМ хондритах (Brearley, Jones, 1999). Зерна фосфористых сульфидов часто декорируют поверхность таких агрегатов (рис. 1б). В СМ хондритах, которые почти не содержат форстерит-пироксеновых агрегатов (например, ALH 83100), фосфористые сульфиды обычно встречаются в объектах, состоящих из филлосиликатов (рис. 1в). В матрице СМ хондритов фосфористые сульфиды находятся в виде самостоятельных объектов, окруженных аккреционной мантией (рис. 1г), или мелких обломков, вокруг которых такая мантия отсутствует.

По минеральному составу объекты, содержащие фосфористые сульфиды, можно подразделить на мономинеральные и сложные. Первые имеют неправильную, обломочную или округлую форму и более или менее компактную структуру (рис. 2). В основном размер таких объектов не превышает 10 мкм, но встречаются образования размером до 50 мкм. Мономинеральные агрегаты состоят главным образом из зерен фосфористого сульфида размером в несколько микрометров. Как правило, эти зерна ксеноморфны, но иногда имеют таблитчатую форму (рис. 2б). В некоторых объектах встречаются включения барринджерита или шрейберзита, по морфологии похожие на выделения из твердого раствора (рис. 2д, 2е).



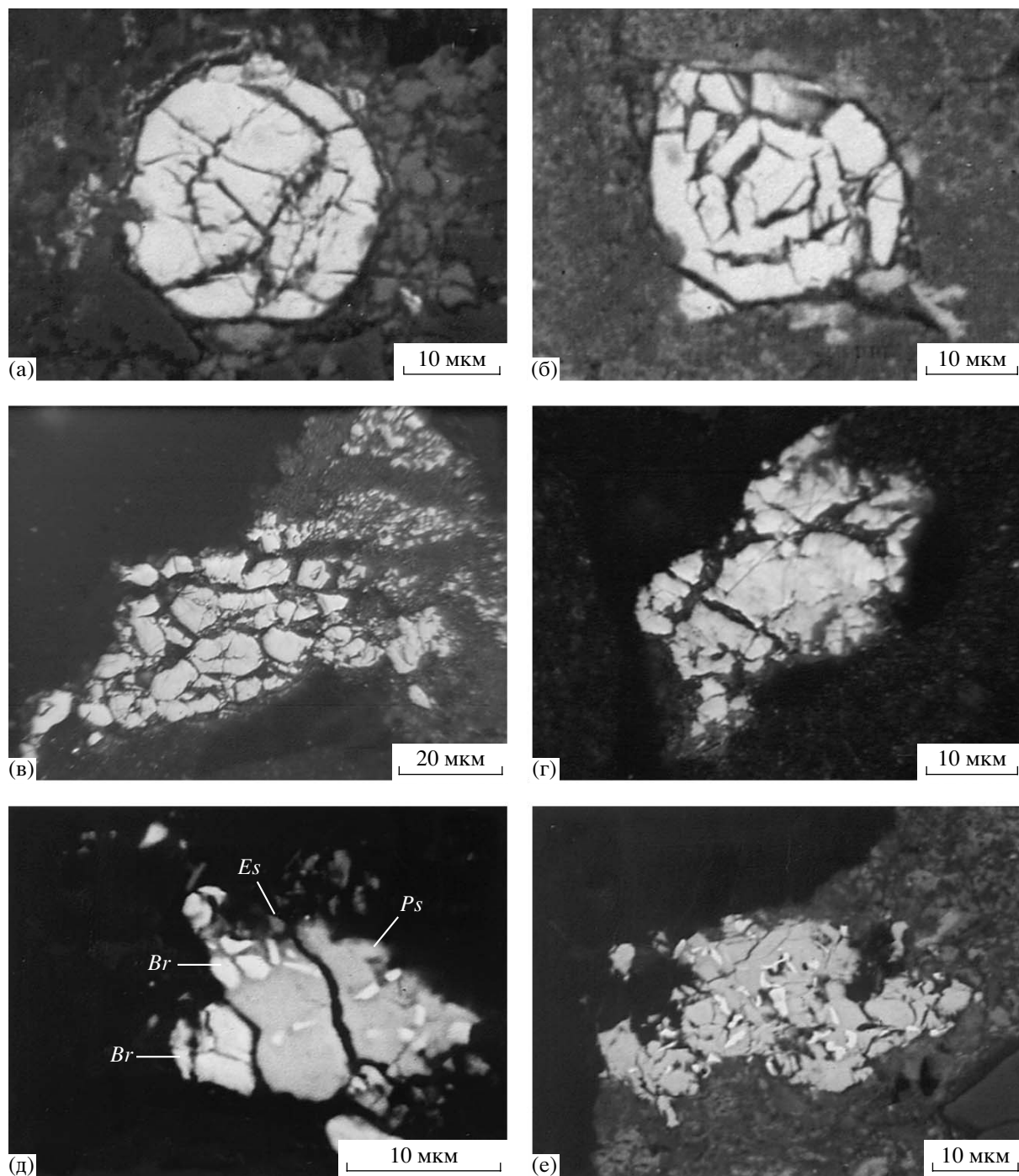
**Рис. 1.** Нахождение фосфористых сульфидов в СМ хондритах.

Фотографии в обратно-рассеянных электронах. (а) Фосфористый сульфид (*Ps*) в форстеритовом объекте, окруженном аккреционной мантией. Филлосиликаты находятся в промежутках между зернами форстерита. Стрелки показывают округлые включения камасита в форстерите. Метеорит GRA 98074. (б) Фосфористый сульфид (*Ps*) декорирует форстеритовый агрегат, в котором филлосиликаты заполняют пространство между зернами форстерита. Метеорит Борискино. (в) Зерна фосфористого сульфида (яркие) в объекте, который состоит из филлосиликатов и окаймлен тонким слоем зерен хромита (*Chr*). Метеорит ALH 83100. (г) Объект, состоящий из зерен фосфористого сульфида (яркий) и окруженный аккреционной мантией. Метеорит Борискино.

Сложные агрегаты имеют размеры до 100 мкм и обладают неправильной формой. Барринджерит и шрейберзит – наиболее обычные фазы, ассоциирующие с фосфористыми сульфидами в таких объектах. Барринджерит представлен лейстовидными кристаллами или округлыми зернами (рис. 3а–3в). Шрейберзит наблюдался в виде ксеноморфных зерен или игловидных кристаллов, образующих сростания с фосфористыми сульфидами (рис. 3а). Необходимо отметить, что мономинеральные зерна (размером менее 10 мкм) этих фосфидов также присутствуют в матрице СМ хондритов.

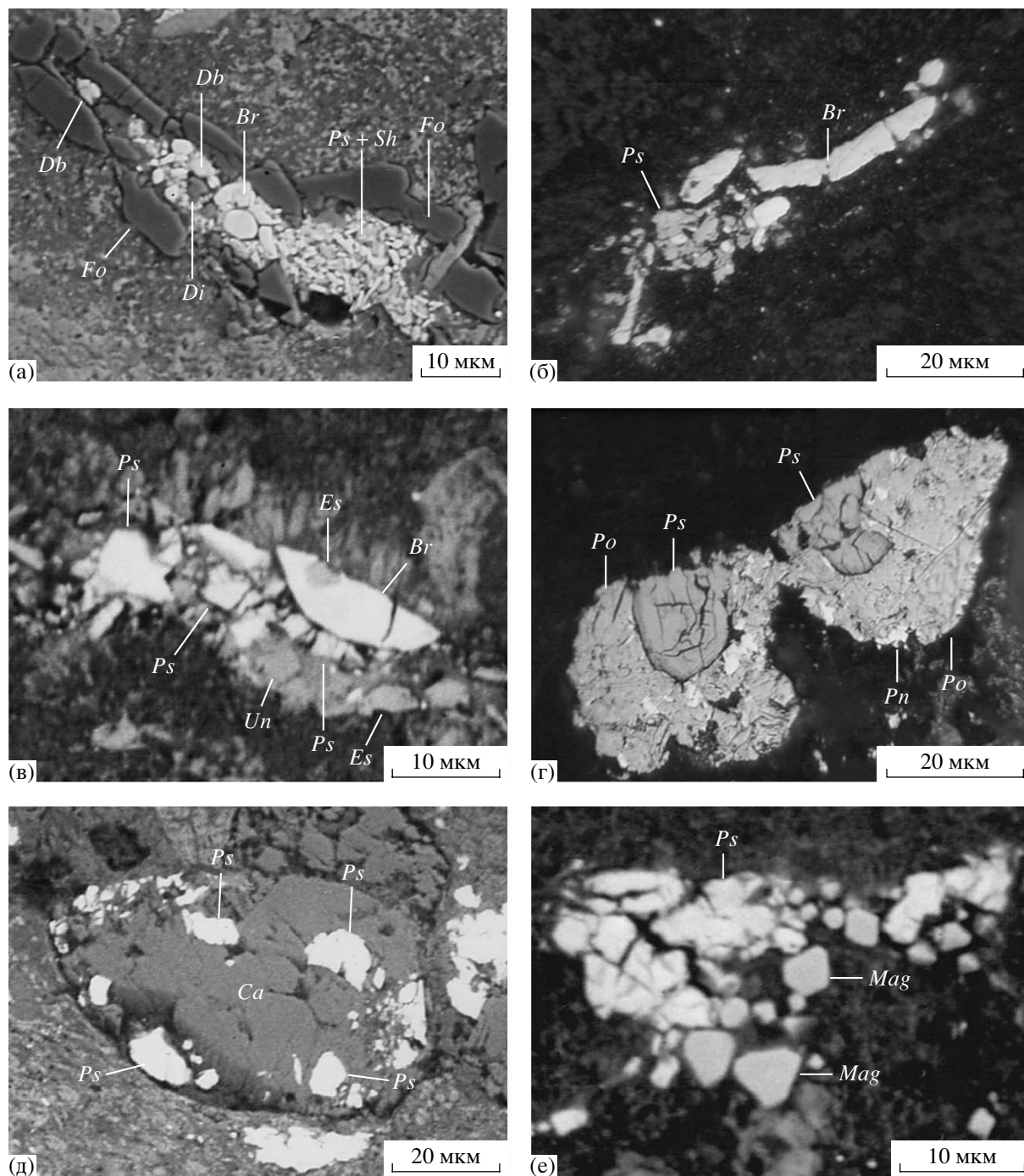
Эсколаит ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), который был описан только в необычном углистом хондрите Belgica 79004 (Kimura, Ikeda, 1992) и в уреилите LEW 88774 (Prinz et al., 1994), обычно ассоциирует с фосфористыми сульфидами и фосфидами. Впервые эта

фаза была обнаружена нами в СМ кластах говардита Ереван (Nazarov et al., 1994), и позже ее присутствие было установлено во многих СМ хондритах. Зерна эсколаита, иногда идиоморфные, имеют обычно размер 1–5 мкм (рис. 3в). Они находятся в сростании с фосфористыми сульфидами и фосфидами, но, как правило, расположены близко к поверхности сложных агрегатов. Иногда эсколаит присутствует совместно с маленькими кристаллами богатого Mg хромита, но такой хромит встречается также в агрегатах фосфористого сульфида без эсколаита. В единичных случаях в агрегатах фосфористого сульфида наблюдались мелкие кристаллы магнетита. Эта ассоциация зафиксирована в хондритах Vanten, Nogoуа и Cochabamba. В метеорите Nogoуа кристаллы магнетита находятся в прямом контакте с фосфористым сульфидом (рис. 3е). Очень большое зерно



**Рис. 2.** Мономинеральные включения фосфористых сульфидов в СМ хондритах.

(а) Округлый объект, сложенный неправильными зернами фосфористого сульфида в метеорите Cold Bokkeveld. (б) Агрегат таблитчатых зерен фосфористого сульфида в метеорите Bante. (в) Агрегат ксеноморфных зерен фосфористого сульфида в метеорите Cold Bokkeveld. (г) Окисленный по периферии объект фосфористого сульфида в метеорите Борисово. Центральная более светлая часть слабо изменена. (д) Объект фосфористого сульфида (*Ps*), содержащий включения (светлые) баринджерита (*Br*) в метеорите Борисово. Присутствуют также мелкие зерна эсколаита (*Es*). (е) Обломок фосфористого сульфида с включениями шрейберзита (светлый) в метеорите Murchison. Все фотографии в обратно-рассеянных электронах, за исключением (в) и (г) – эти изображения в отраженном свете оптического микроскопа, масляная иммерсия.



**Рис. 3.** Полиминеральные агрегаты и ассоциации зерен с фосфористым сульфидом (*Ps*) в СМ хондритах.

(а) В этом объекте фосфористый сульфид находится в срастании с игловидными кристаллами шрейберзита (*Sh*). Барринджерит (*Br*) присутствует в виде округлых зерен. Наблюдаются также единичные зерна добреелита (*Db*) и диопсида (*Di*). Весь объект окружен таблитчатыми зернами форстерита (*Fo*). Метеорит Мигеи. (б) Лейстовидные кристаллы барринджерита ассоциируют с неправильными зернами фосфористого сульфида. Метеорит Мигеи. (в) Агрегат, содержащий округлые зерна барринджерита и ксеноморфные выделения фосфористого сульфида. Эсколаит (*Es*) представлен как индивидуальными зернами, так и мелкими включениями в барринджерите. В объекте присутствует также неизвестная фаза (*Un*), состоящая из Ca, Fe, Si, S. Метеорит Cochabamba. (г) Округлые зерна фосфористого сульфида находятся в срастании с Fe,Ni сульфидом (*Po*) и пентландитом (*Pn*) на краю форстеритового агрегата. Метеорит Борискино. (д) Выделение карбоната Ca (*Ca*) с включениями фосфористого сульфида. Метеорит Борискино. (е) Ассоциация зерен фосфористого сульфида и магнетита (*Mag*) в матрице метеорита Nogoya. Все фотографии в обратно-рассеянных электронах, за исключением (б) и (г) – эти изображения в отраженном свете оптического микроскопа, масляная иммерсия.

рутила размером около 100 мкм было найдено в хондрите Cold Bokkeveld. Такие большие зерна рутила никогда не наблюдались в хондритах. Однако зерен фосфидов или фосфористых сульфидов вблизи этого рутила не обнаружено.

Несмотря на высокую распространенность в СМ хондритах Fe,Ni сульфидов, они никогда не ассоциируют с фосфористыми сульфидами. Только в метеорите Борискино корродированные зерна фосфористого сульфида наблюдались в сростании с пентландитом и Fe,Ni сульфидом на краю форстеритового агрегата (рис. 3г). Напротив, добреелит ( $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ ), впервые обнаруженный нами в СМ хондритах (Nazarov et al., 1996), очень часто ассоциирует с фосфористыми сульфидами (рис. 3а). Эта ассоциация установлена в хондритах Мигеи, Vanten и Cochabamba. В хондрите Vanten зерна добреелита размером до 10 мкм присутствуют в сростках с фосфористым сульфидом. Интересно, что эсколаит сосуществует с добреелитом. Другие сульфиды, которые не находятся в контакте с фосфористыми сульфидами, но могут быть генетически с ними связаны, – это бржезинит ( $\text{Cr}_3\text{S}_4$ ) и фаза близкая по составу к джерфишериту ( $\text{K}_6\text{Cu}_2\text{Fe}_{24}\text{S}_{28}\text{Cl}$ ). Эти редкие сульфиды были идентифицированы в углистых хондритах впервые. Ранее бржезинит был описан только в железном метеорите Tucson (Bunch, Fuchs, 1969), уреилите LEW 88774 (Prinz et al., 1994) и обрите Mt. Egerton (Casanova et al., 1993), тогда как джерфишерит является обычной аксессуарной фазой в энстатитовых хондритах (Fuchs, 1966; El Goresy et al., 1988; Ikeda, 1989). Два зерна бржезинита размером 3–7 мкм были найдены в хондрите Cochabamba. Одно из них находится в форстеритовом объекте, который также содержит зерна фосфористого сульфида и барринджерита, но эти фазы не имеют контактов с бржезинитом. Другое зерно бржезинита обнаружено в матрице и окружено каймой богатого Mg хромита. Округлое зерно (10 мкм в диаметре) джерфишеритового состава найдено в матрице хондрита Борискино. Это зерно содержит по краям мелкие включения пентландита.

Хотя можно было бы ожидать, что в результате процессов окисления фосфористые сульфиды будут замещаться ассоциацией фосфат + Fe,Ni сульфид, такая ассоциация, скорее, необычна и наблюдалась только в метеоритах Мигеи и Cochabamba. В хондрите Мигеи мелкие зерна фосфата Са находятся в контакте с фосфористым сульфидом, однако реакционного взаимодействия в данном случае не наблюдается. С другой стороны, в этом же метеорите на некоторых зернах фосфористого сульфида наблюдалась кайма фосфата Fe, образование которой может быть связано с процессами вторичного изменения. В хондрите Cochabamba обнаружен фосфат Na и Fe, находящийся в агрегате зерен фосфористого сульфида.

Карбонат также иногда сосуществует с фосфористым сульфидом. В метеорите Борискино выделения карбоната Са содержат включения фосфористого сульфида (рис. 3д). В хондритах Cold Bokkeveld и ALH 83100 с фосфористым сульфидом ассоциирует доломит. Никаких реакционных взаимоотношений между фосфористым сульфидом и карбонатами не наблюдалось.

Среди силикатов в ассоциации с фосфористыми сульфидами обнаружены форстерит, магнезиальные пироксены, диопсид и филлосиликаты. Последние не замещают фосфористый сульфид. Он замещается, однако, точилинитом и гидрооксидами Fe. Металлическое железо никогда не наблюдалось в ассоциации с фосфористыми сульфидами.

#### *Оптические свойства и рамановские спектры*

По отражательной способности фосфористые сульфиды не сильно отличаются от троилита и пирротина. Эти фазы нельзя распознать при рутинной оптической микроскопии. Однако фосфористый сульфид несколько темнее (рис. 3г), чем пирротин и троилит, поскольку присутствие P, вероятно, понижает отражательную способность. В отраженном свете цвет фосфористого сульфида зависит от его состава. Сульфиды с очень высоким содержанием фосфора отчетливо коричневатые, тогда как при низких концентрациях фосфора эти сульфиды желтые. Присутствие хрома приводит к потемнению и появлению сероватых оттенков. Эффектов анизотропии в отраженном свете не устанавливается.

Рамановские спектры, полученные для трех зерен фосфористого сульфида из хондрита Cold Bokkeveld (рис. 4), обладают сходными особенностями: (1) все спектры подобны друг другу, и это показывает, что они действительно являются характеристичными для данной фазы; (2) все спектры достаточно плоские, но имеют 4 отчетливых, хотя и слабых пика при частотах 369, 643, 1003 и 1255  $\text{см}^{-1}$ . Полученные спектры сильно отличаются от рамановских спектров пирротина из метеорита Zagami (Wang et al., 1998), которые имеют широкий пик при 430  $\text{см}^{-1}$ .

#### *Химия минералов*

**Фосфористые сульфиды.** Фосфористые сульфиды содержат (мас. %): Fe 12–47, Ni 10–42, S 8–35 и P 0.6–15 (табл. 2). Распределение этих элементов (рис. 5) указывает на существование двух типов фосфористых сульфидов – с низким и высоким отношением S/P. Средние содержания главных элементов (мас. %) в первом типе: S/P 4.8 (ат.), P 5.5, S 23.8, Fe 27.8, Ni 28.6; во втором типе: S/P 24 (ат.), P 1.4, S 31.3, Fe 36.3, Ni 21.4. Несмотря

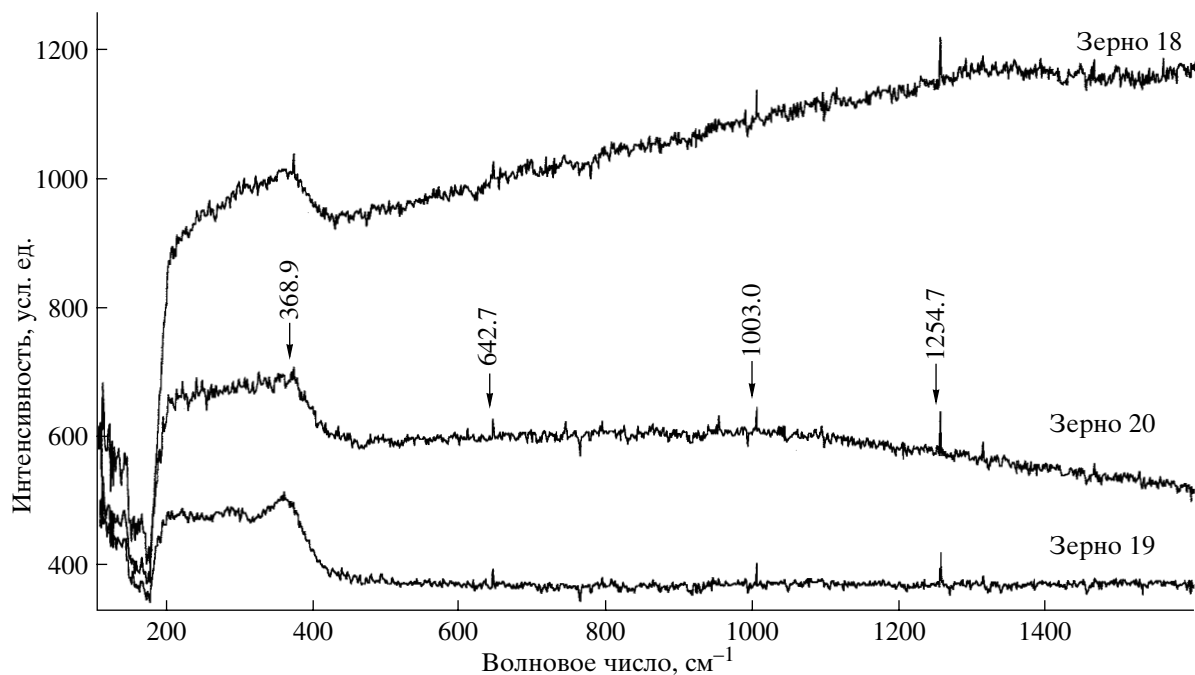


Рис. 4. Рамановские спектры трех зерен фосфористого сульфида из метеорита Cold Bokkeveld.

на эти различия, во всех фосфористых сульфидах наблюдается определенная зависимость между атомными отношениями S/P и (Fe + Ni)/P (рис. 6а). Корреляция этих параметров удивительно сильна (коэффициент корреляции 0.995 (1289 анализов) и определяет линию регрессии:

$$(Fe + Ni)/P = 0.965 \pm 0.003 (1\sigma) \cdot S/P + 1.255 \pm 0.036 (1\sigma).$$

Не столь отчетливо коррелируют отношения Fe/Ni и S/P (рис. 6б), но сульфиды с высоким S/P систематически богаче Fe и беднее Ni по сравнению с сульфидами, имеющими низкое отношение S/P.

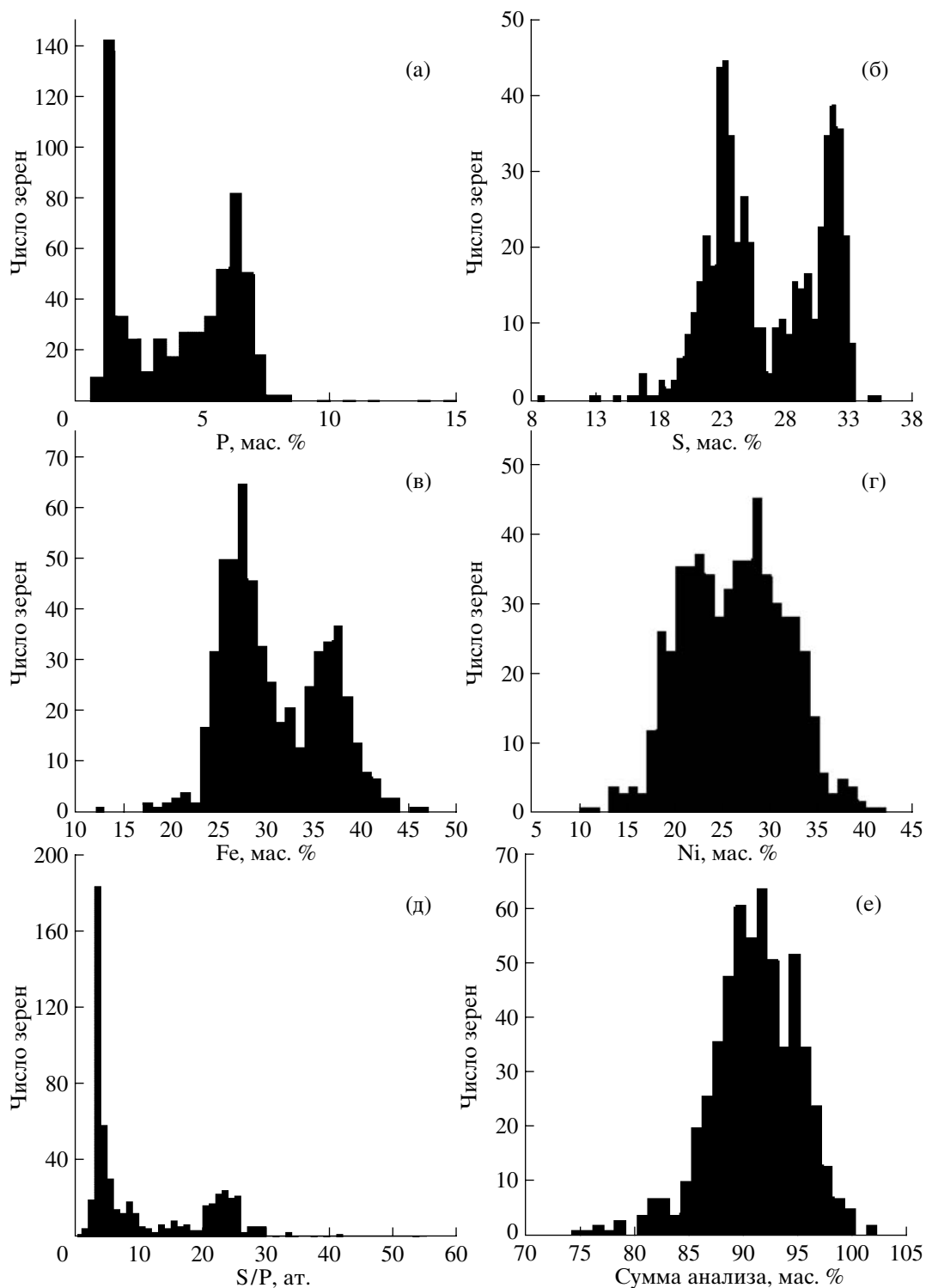
Характеристические второстепенные элементы в фосфористых сульфидах: Co, Cr, Ca, K и Na (табл. 2). Содержание Co достигает 3 мас. %. Кобальт позитивно коррелирует с Ni, но отношение Ni/Co довольно изменчиво (рис. 7а). Сульфиды, богатые Ni, имеют низкое отношение Ni/Co по сравнению с сульфидами с низким содержанием Ni. Значительная часть фосфористых сульфидов содержит более 1 мас. % Cr. Максимальное содержание Cr составляет 22 мас.%. Хром не коррелирует с другими элементами. Однако хромсодержащие фосфористые сульфиды обычно обладают низким отношением S/P (рис. 7б) и пониженными содержаниями Fe, Ni, S и P по сравнению с простыми фосфористыми сульфидами. Некоторые фосфористые сульфиды содержат Ca (до 12 мас. %). Обогащение Ca особенно типично для хромсодержащих сульфидов хондрита Coahuabamba, но отмечалось также в обычных фосфористых сульфидах. Присутствие Cr и Ca не изменяет указанных выше соотношений (Fe + Ni)/P–S/P, т.е.

составы фосфористых сульфидов, богатых Ca и Cr, принадлежат той же самой линии регрессии (рис. 6а). Щелочные элементы (K и Na) наблюдаются в концентрациях до 2 мас. %. Калий более типичен и слабо коррелирует с Fe. Натрий характерен в основном для фосфористых сульфидов хондрита Banten. Содержание других элементов (Si, Ti, Al, Mn, Mg и Cl) обычно ниже предела обнаружения.

Как правило, фосфористые сульфиды имеют пониженную сумму анализа (рис. 5е), хотя встречаются составы и с нормальной (около 100%) суммой. Этот дефицит суммы превышает точность электронно-зондового анализа и не коррелирует с параметрами состава фосфористых сульфидов. Только в сульфидах, обогащенных Cr и Ca, наблюдается негативная корреляция между содержаниями этих элементов и аналитической суммой (рис. 7в, 7г).

Никакой зональности зерен фосфористых сульфидов, так же как и закономерных изменений химического состава внутри агрегатов фосфористых сульфидов, не установлено. Только в хондрите Coahuabamba наблюдается увеличение содержания Ca от центра зерен к их периферии. Не обнаружено также систематических различий химического состава фосфористых сульфидов в зависимости от их структурного положения в СМ хондритах. Однако фосфористые сульфиды отчетливо различаются по составу в различных СМ хондритах (рис. 8, табл. 3). Так, Murchison, Murray, EET 96016, GRA 98074, Banten, LEW 85311, EET

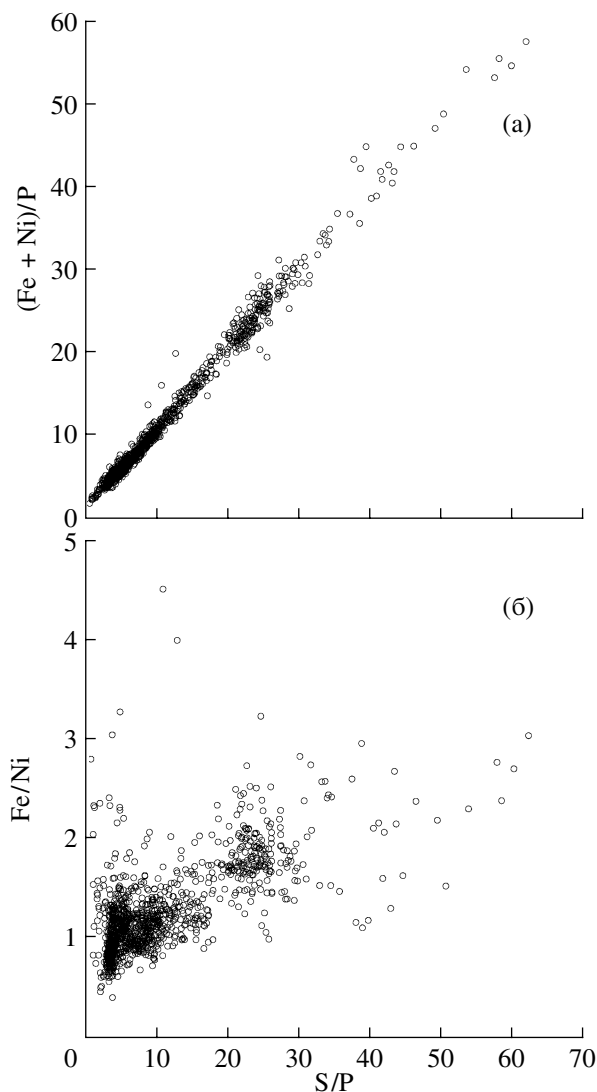




**Рис. 5.** Гистограммы содержаний P (а), S (б), Fe (в), Ni (г), отношения S/P (д) и суммы анализа (е) фосфористых сульфидов. Используются только данные анализов микрозонда.

96029, QUE 97077 и MAC 88100 содержат сульфиды с низким отношением S/P и обладают очень ограниченными вариациями состава. Все эти сульфиды принадлежат первому кластеру с низ-

ким отношением S/P (рис. 5б). В других СМ хондритах наблюдаются фосфористые сульфиды с высокими отношениями S/P и Fe/Ni и значительными вариациями химического состава. Эти суль-



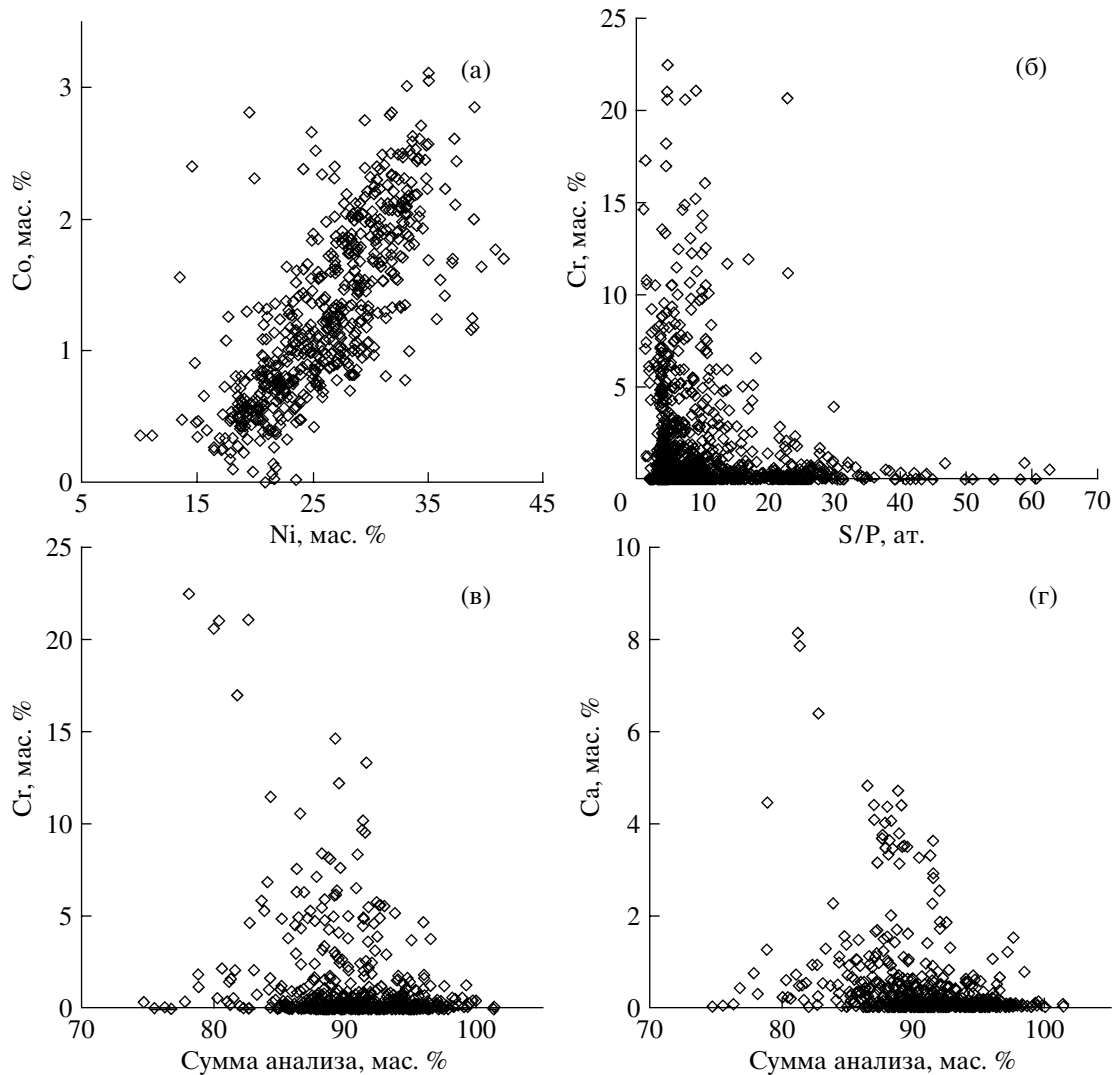
**Рис. 6.** Зависимость атомных отношений  $(Fe + Ni)/P$  (а) и  $Fe/Ni$  (б) от  $S/P$  в фосфористых сульфидах по данным 1289 электронно-зондовых и энергодисперсионных анализов.

фиды принадлежат кластеру 2 и доминируют в метеоритах ALH 83100, ALH 83102, ALH 84029 и Y-82042. Хондриты Cold Bokkeveld, Мигеи, Cochabamba и СМ класты говардита Ереван содержат фосфористые сульфиды промежуточного состава, тогда как в хондритах ALH 84044, Nogoуа, ALH 85013 и Борискино присутствуют фосфористые сульфиды всех типов.

**Фосфиды и оксифосфиды.** Барринджерит и оксифосфиды в СМ хондритах характеризуются очень большими вариациями отношения  $Fe/Ni$  (рис. 9а, табл. 4) по сравнению с барринджеритом железных метеоритов (Brandstätter et al., 2003). Среднее атомное отношение  $(Fe + Ni)/P$ , рассчитанное по 184 анализам барринджерита, составляет  $1.83 \pm 0.19$  ( $1\sigma$ ). Типичным примесным эле-

ментом является  $Co$  (рис. 9а, 9б). Иногда присутствуют  $S$  (до 4 мас. %) и  $Cr$  (до 5 мас. %) и  $Ca$  (рис. 9в). Кобальт не коррелирует с  $Ni$ . Однако барринджериты с отношением  $Fe/Ni > 1$  или содержанием  $Ni < 40$  мас. % отчетливо беднее  $Co$  (рис. 9а, 9б). Напротив, барринджериты, богатые  $Ni$  ( $Fe/Ni < 1$ ), могут быть обогащены  $Co$  (до 3.5 мас. %) и на самом деле могут представлять собой аллабогданит – недавно открытую (Britvin et al., 2002) модификацию  $(Fe,Ni)_2P$ , изоструктурную с  $Co_2P$ . Возможность нахождения такой модификации предсказывалась нами ранее (Назаров и др., 1998). Барринджерит с высоким содержанием  $Cr$  был найден в метеорите Dhofar 225 (табл. 4). Высокие содержания  $Ca$  наиболее обычны для барринджерита в хондрите Cochabamba (Nazarov et al., 2000), но отмечались также в этом минерале из других СМ хондритов. Наблюдается отчетливая обратная корреляция между содержанием  $Ca$  и суммой анализа в богатых  $Ca$  барринджеритах (рис. 9в), хотя встречаются также бедные  $Ca$  разновидности с низкой суммой анализа. Эта корреляция предполагает, что  $Ca$  входит в состав таких фосфидов совместно с легким элементом, которым, с наибольшей вероятностью, может быть кислород. Количество кислорода, оцененного по дефициту суммы, достаточно, чтобы окислить весь  $Ca$ , но не другие элементы, которые должны оставаться в восстановленном состоянии. Поэтому такие соединения следует рассматривать как оксифосфиды. Зерна оксифосфидов обычно зональны и содержание  $Ca$  в них увеличивается от центра к периферии. Интересно, что некоторые фрагменты оксифосфидов не имеют непрерывной обогащенной  $Ca$  зоны на контакте с матрицей хондритов. Максимальное содержание  $Ca$  (10.9 мас. %) установлено в зерне оксифосфида из хондрита Мигеи (табл. 4). Состав этой фазы может быть выражен формулами с различными количествами  $H$  и  $O$ , например:  $Ca(Fe,Ni)_3[PO_2]_2$ ,  $Ca(Fe,Ni)_3P_2 \cdot 4H_2O$  или  $Ca(Fe,Ni)_3P_2[OH]_4$ . Барринджерит и оксифосфиды сосуществуют с фосфористыми сульфидами, если эти сульфиды имеют отношение  $Fe/Ni > 1$  (рис. 9г). При этом значения отношения  $Fe/Ni$  в сосуществующих сульфидах и фосфидах связаны обратной зависимостью, т.е. богатые  $Ni$  сульфиды имеют тенденцию ассоциировать с барринджеритами и оксифосфидами, обогащенными  $Fe$ .

Шрейберзит имеет атомное отношение  $(Fe + Ni)/P = 2.85 \pm 0.11$  ( $1\sigma$ ) (среднее из 97 анализов). Отношения  $Fe/Ni$  и  $Ni/Co$  (рис. 9а, 9б) в этом минерале сильно варьируют, так же как в барринджерите и оксифосфидах. Однако, как правило, отношение  $Fe/Ni$  в шрейберзите выше, чем в ассоциирующих с ним фосфористых сульфидах и барринджерите (рис. 9г). Шрейберзит обычно не наблюдается с фосфористыми сульфидами, если отношение  $Fe/Ni$  в последних больше 1.2. Содерж-



**Рис. 7.** Содержания второстепенных элементов в фосфористых сульфидах.

(а) Кобальт прямо коррелирует с Ni. (б) Высокие содержания Cr наблюдаются в сульфидах с низким отношением S/P. (в) В некоторых обогащенных Cr сульфидах отмечается обратная корреляция между содержанием Cr и суммой анализа. (г) Такая же тенденция характерна и для сульфидов с повышенным содержанием Ca.

жание Cr в шрейберзите находится в пределах 0.1–0.5 мас. %, а содержание Ca ниже предела обнаружения.

**Другие минеральные фазы.** Пентландит и Fe,Ni сульфид, которые, как указывалось выше, обнаружены в ассоциации с фосфористым сульфидом только в единственном случае в метеорите Борискино (рис. 3г), содержат соответственно 29.2 и 6.8 мас. % Ni, атомные отношения (Fe + Ni)/S = 1.11 и 1.01, Fe/Ni = 1.29 и 8.55. Повышенное отношение (Fe + Ni)/S в этом Fe,Ni сульфиде предполагает, что данная фаза может быть маккинавитом, но она оптически изотропна, что не подтверждает такую диагностику. Сосуществующий с этими сульфидами фосфористый сульфид

беден хромом и имеет атомные отношения S/P и Fe/Ni равные соответственно 28.4 и 1.88.

Сульфиды хрома добреелит ( $FeCr_2S_4$ ) и бржезинаит ( $Cr_3S_4$ ) содержат немного примесных элементов (табл. 4). Так, в добреелите наблюдается 1–1.5 мас. % Ni, а в бржезинаите около 3 мас. % Fe и 1 мас. % Ni.

Джерфишерит Борискино (табл. 4) имеет формулу  $(K_{5.2}Fe_{18.2}Ni_{8.4})_{31.8}S_{28}Cl$ . По сравнению с джерфишеритом ( $K_6Cu_2Fe_{24}S_{28}Cl$ ) энстатитовых хондритов, обритов и уреилитов (Fuchs, 1966; El Goresy et al., 1988; Ikeda, 1989) эта фаза беднее K, богаче Fe и Ni, обладает очень высоким отношением Ni/Fe и почти не содержит Cu.

Эсколаит – практически чистый  $Cr_2O_3$  (табл. 4), в нем присутствуют только небольшие

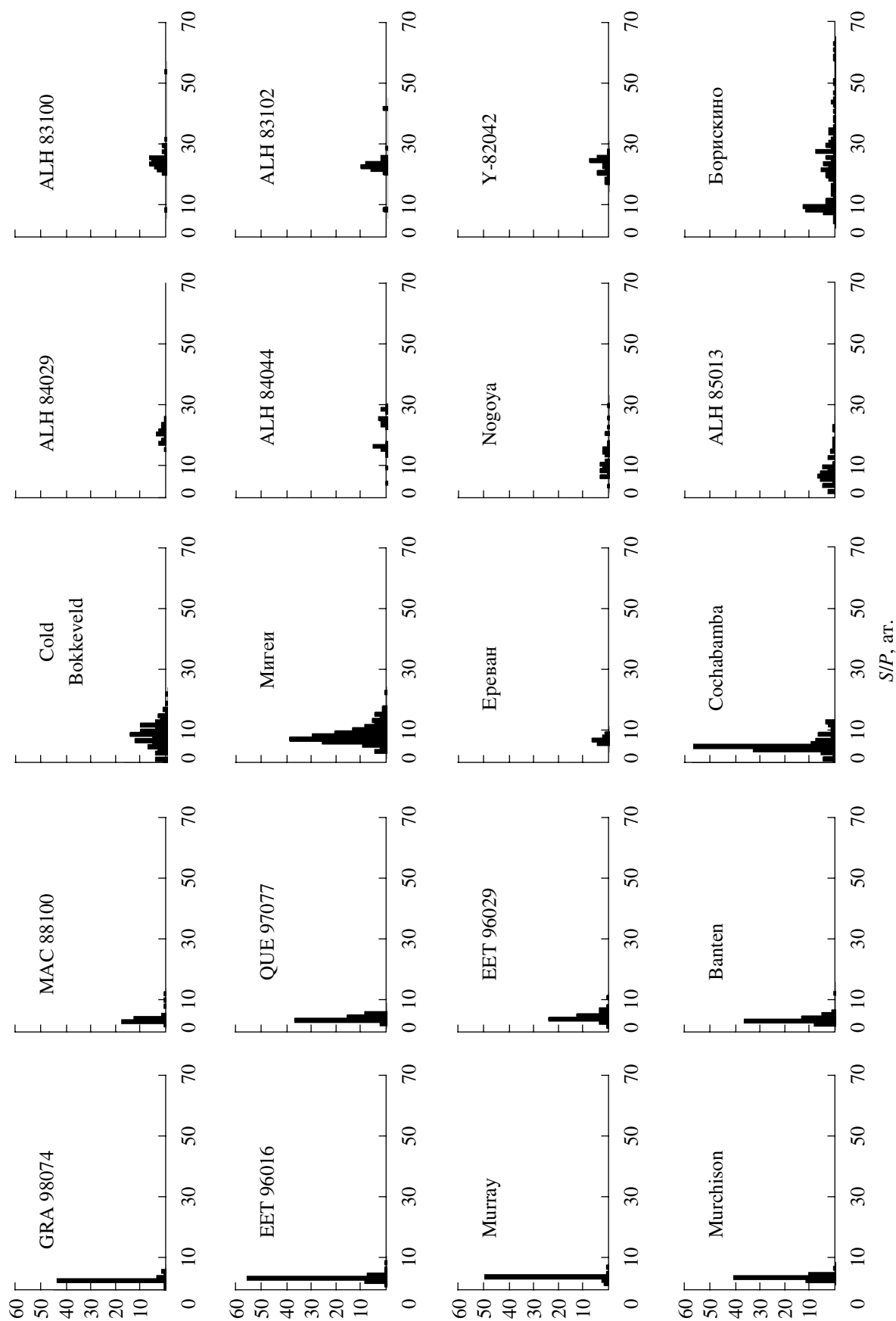
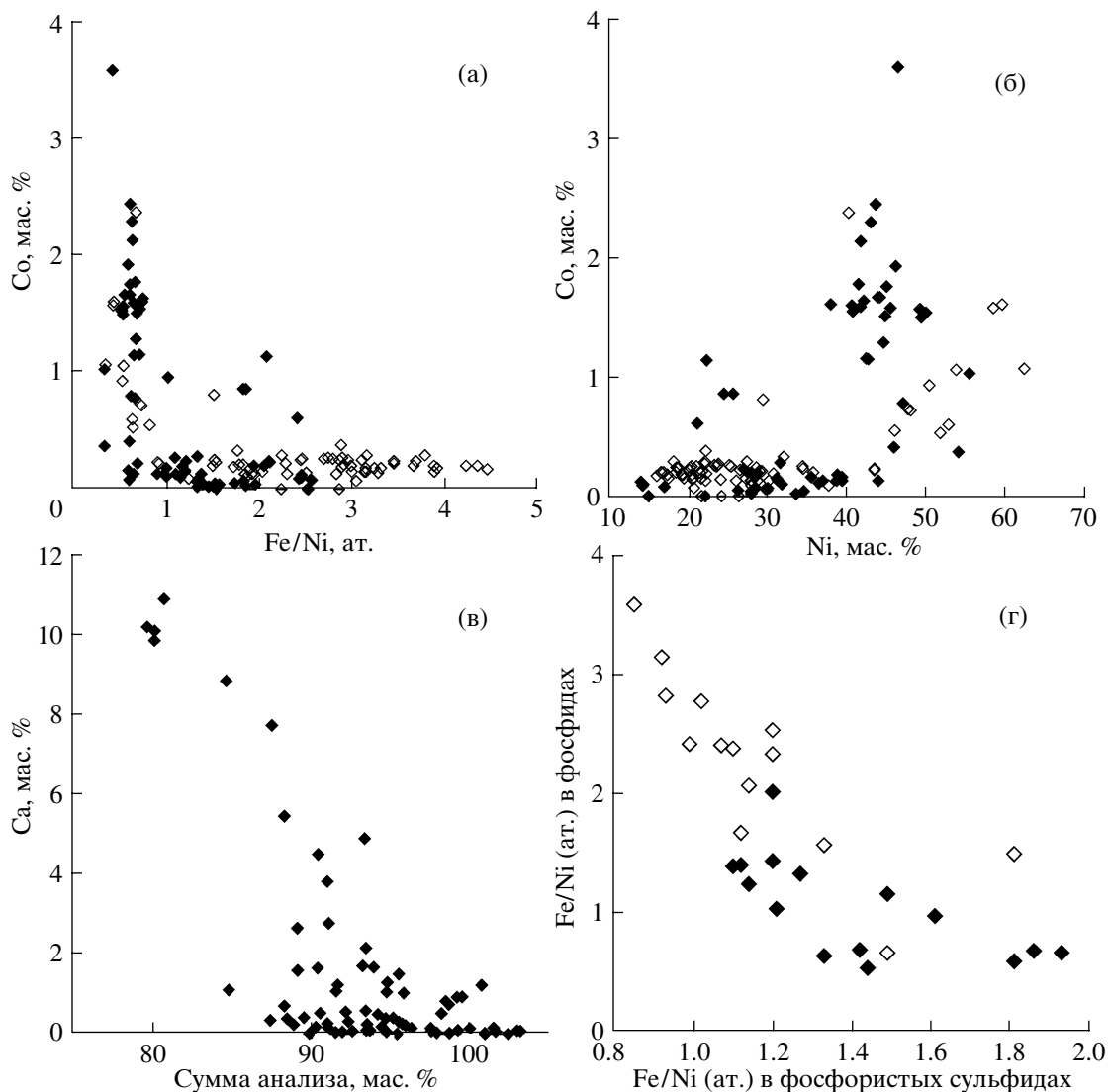


Рис. 8. Гистограммы отношения S/P в фосфористых сульфидах из различных СМ хондритов.



**Рис. 9.** Химический состав фосфидов и оксифосфидов.

Залитые ромбы – барринджерит и оксифосфиды, незалитые – шрейберзит. (а) Повышенными концентрациями Со обладают фосфиды и оксифосфиды с низким отношением Fe/Ni. (б) Обогащение Со характерно для фосфидов и оксифосфидов с высоким содержанием Ni. (в) Некоторые барринджериты и оксифосфиды обогащены Са, содержание которого увеличивается при уменьшении суммы анализа. (г) Средние отношения Fe/Ni в фосфористых сульфидов и фосфидах в различных СМ хондритах.

количества Fe, V и Mn. Зерно рутила в хондрите Cold Bokkeveld содержит немного Fe и Mn (табл. 4)

Na-Fe фосфат, найденный в ассоциации с фосфористым сульфидом и барринджеритом в хондрите Cocharabamba, трудно проанализировать из-за высокой летучести под зондом Na и Cl и малого размера зерна. Содержания этих элементов (табл. 4) рассчитывались по отношениям Na/Fe и Cl/Fe, измеренным на сканирующем электронном микроскопе, а содержание Fe было определено на электронном зонде. Оба эти метода дают одно и то же отношение Fe/P. Согласно полученным данным, приблизительная формула этой фазы –

$\text{Na}_7\text{Fe}_5[\text{P}_3\text{O}_{10}]_3\text{Cl}_2$ , показывающая, что это может быть полифосфат. По сравнению с ортофосфатами, полифосфаты, неизвестные ранее в природе, беднее кислородом и имеют пониженное отношение катионов к фосфору.

Оливин и пироксены, ассоциирующие с фосфористыми сульфидами, имеют составы типичные для СМ хондритов (например, Brearley, Jones, 1999). Диопсид (рис. 3а) беден Fe и обогащен  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3 мас. %) и  $\text{TiO}_2$  (1.3 мас. %). Точилинит, замещающий фосфористые сульфиды, обычно богаче Na, Cr, Ni, P и Co по сравнению с обычными точилинитами СМ хондритов.

Таблица 2. Представительные составы фосфористых сульфидов в СМ хондригах (мас. %)

Компоненты	Обычные фосфористые сульфиды											
	ALH 83100	Y-82042	ALH 83102	Socahabamba	Борискино	ALH 85013	MAC 88100	Murchison	Митей	Banten	ЕЕТ 96016	
Fe	39.1	38.8	34.9	29.2	32.0	27.1	39.2	23.5	27.2	24.3	30.4	
Ni	17.8	23.6	25.1	31.1	28.4	38.9	27.0	33.2	32.6	41.5	24.2	
Co	0.18	0.02	0.42	1.54	0.82	1.18	1.87	2.04	1.72	1.70	1.62	
Cr	н.п.о.	0.23	0.01	0.45	0.48	0.13	0.05	0.15	0.07	0.04	0.60	
Ca	0.06	0.06	0.03	0.49	0.54	0.03	0.46	н.п.о.	0.01	0.29	0.58	
Na	н.п.о.	0.14	0.06	0.10	0.19	н.п.о.	н.п.о.	0.15	0.10	н.п.о.	н.п.о.	
K	2.09	0.57	0.65	0.69	0.79	н.п.о.	н.п.о.	0.37	0.22	0.19	н.п.о.	
Si	0.07	н.о.	н.о.	0.02	н.о.	0.05	0.13	н.о.	н.о.	н.о.	0.08	
P	0.57	1.15	1.40	2.13	3.20	4.52	5.41	5.67	6.65	7.58	8.32	
S	31.7	29.0	30.3	30.3	27.6	27.3	25.8	21.9	25.5	18.5	14.5	
O	н.о.	1.98	3.65	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
Сумма	91.7	95.6	96.5	96.2	94.0	99.3	99.9	87.3	94.0	94.1	80.3	
S/P*	53.7	24.3	21.0	13.8	8.34	5.84	4.60	3.73	3.70	2.36	1.68	
(Fe + Ni)/P*	54.5	29.5	23.3	15.3	10.2	7.88	6.65	5.40	4.86	4.67	3.56	
Fe/Ni*	2.30	1.73	1.46	0.99	1.18	0.73	1.53	0.75	0.88	0.61	1.32	
Компоненты	Богатые Cr разности						Богатые Са и Cr разности					
	GRA 98074	Banten	ЕЕТ 96016	ALH 85013	GRA 98074	ЕЕТ 96029	LEW 85311	QUE 97077	ALH 85013	Socahabamba	Nогоуа	
Fe	25.6	26.0	24.5	36.0	36.5	26.0	18.8	29.8	26.0	26.0	21.3	
Ni	29.0	29.8	26.5	21.5	13.7	14.8	19.3	24.5	33.0	21.3	22.9	
Co	1.55	1.07	1.60	0.19	0.48	0.91	1.3	0.90	0.78	0.91	1.28	
Cr	1.09	5.63	8.21	11.4	14.6	17.0	21.0	0.78	0.05	4.97	4.67	
Ca	0.02	0.44	0.64	0.38	н.п.о.	0.52	0.21	1.98	3.23	4.79	6.35	
Na	н.п.о.	1.60	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.21	0.17	
K	0.07	0.32	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.38	0.09	0.69	0.29	
Si	н.о.	н.о.	0.06	0.23	0.20	0.18	0.10	0.06	0.05	0.09	н.о.	
P	5.70	6.19	5.67	17.6	14.8	4.34	3.72	4.61	9.97	4.45	3.08	
S	23.8	21.6	21.5	12.2	8.97	18.1	16.1	25.1	3.52	22.7	22.7	
O	4.85	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
Сумма	91.7	92.7	88.7	99.5	89.3	81.8	80.5	88.2	90.4	86.5	82.8	
S/P*	4.03	3.37	3.66	0.67	0.59	4.02	4.17	5.27	1.66	4.93	7.12	
Fe + Ni/P*	5.17	4.88	4.86	1.78	1.85	5.13	5.53	6.39	3.20	5.77	7.77	
Fe/Ni*	0.93	0.92	0.97	1.76	2.80	1.85	1.02	1.28	0.83	1.29	0.98	

Примечание. \* Атомные отношения, н.о. – не определялось, н.п.о. – ниже предела обнаружения.

**Таблица 3.** Средние химические характеристики фосфористых сульфидов в СМ хондритах (атомные отношения)

Метеорит	S/P	(Fe + Ni)/P	Fe/Ni	Число анализов
Murchison	3.36 (0.84)	4.54 (0.80)	0.93 (0.22)	68
Murray	3.40 (0.52)	4.55 (0.59)	0.85 (0.11)	54
EET 96016	3.54 (0.84)	4.90 (0.73)	1.02 (0.18)	77
GRA 98074	3.58 (0.87)	5.02 (0.90)	0.92 (0.36)	50
Banten	3.78 (1.28)	5.22 (1.22)	0.99 (0.25)	70
LEW 85311	3.82 (0.80)	5.10 (0.68)	1.07 (0.08)	4
EET 96029	4.14 (1.57)	5.62 (1.58)	1.44 (0.81)	52
QUE 97077	4.17 (1.24)	5.47 (1.64)	1.20 (0.55)	66
MAC 88100	4.61 (1.98)	6.67 (3.15)	1.33 (0.87)	37
Cochabamba	5.92 (2.43)	6.58 (2.48)	1.12 (0.19)	139
Ереван (СМ класты)	6.67 (0.90)	8.15 (0.96)	1.27 (0.19)	17
Мигеи	8.75 (3.00)	9.37 (2.92)	1.10 (0.20)	182
Cold Bokkeveld	9.10 (4.14)	9.94 (4.06)	1.20 (0.26)	108
ALH 85013	9.20 (6.76)	10.1 (6.65)	1.14 (0.30)	50
Nogoya	12.4 (6.14)	13.2 (6.01)	1.21 (0.27)	26
ALH 84044	20.47 (6.21)	21.12 (5.78)	1.49 (0.36)	30
ALH 84029	20.8 (2.66)	21.5 (2.67)	1.93 (0.24)	20
Борискино	22.0 (13.1)	22.1 (12.3)	1.61 (0.51)	120
Y-82042	22.8 (2.55)	25.1 (3.00)	2.07 (0.38)	30
ALH 83102	23.35 (5.51)	23.05 (5.17)	1.86 (0.23)	39
ALH 83100	24.83 (5.88)	25.17 (5.83)	1.81 (0.32)	40

Примечание. В скобках указано значение стандартного отклонения.

*Редкие элементы и изотопы серы*

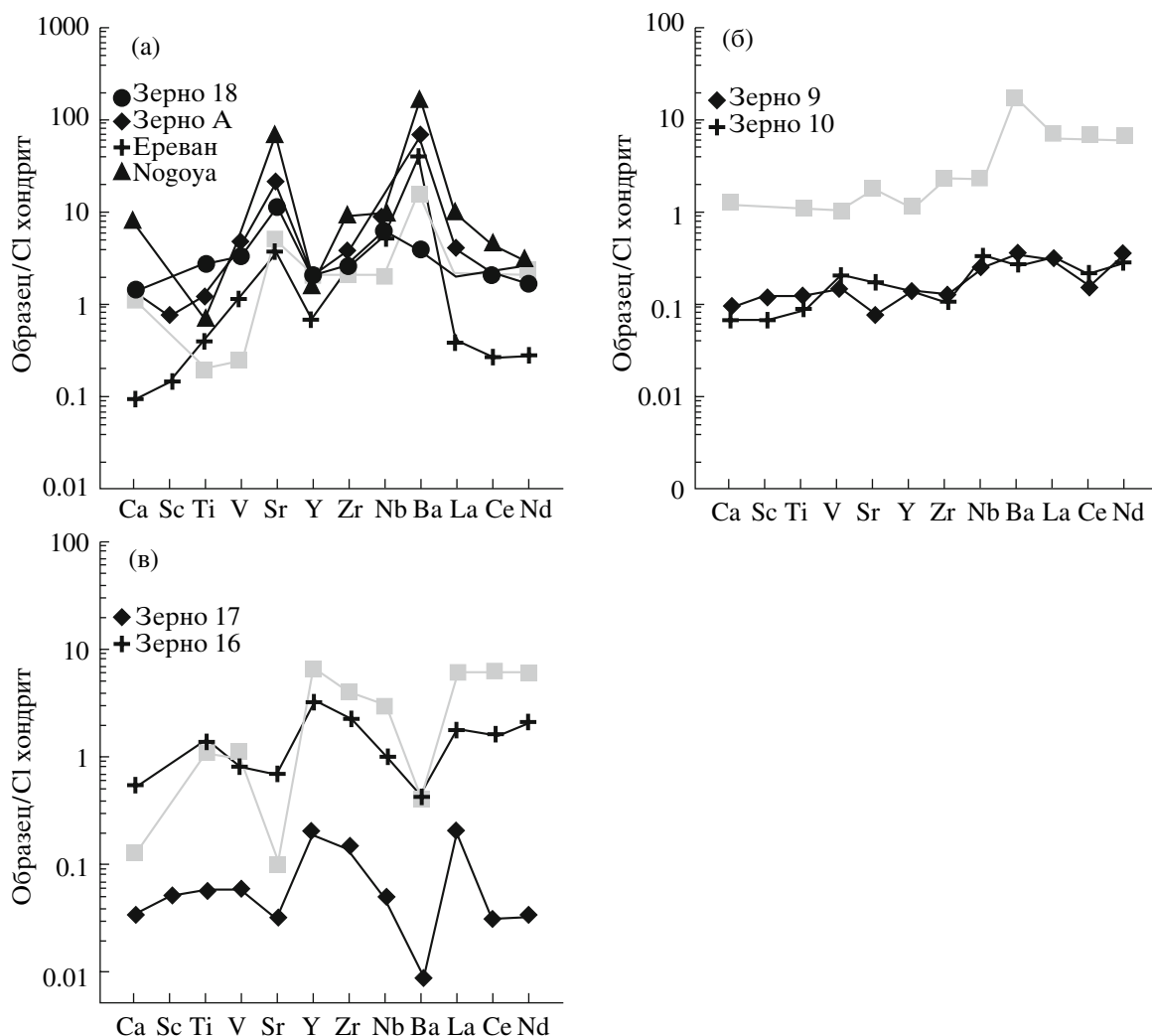
Содержание редких элементов было определено в нескольких зернах фосфористого сульфида из метеоритов Cold Bokkeveld, Nogoya и СМ класта говардита Ереван (табл. 5). В Cold Bokkeveld проанализированы зерна из форстерит-пироксеновых агрегатов, при этом зерна 9 и 10 принадлежат одному агрегату, зерна 16 и 17 – другому, а зерна 18 и А находятся в разных объектах. Зерна из Еревана и Nogoya – отдельные фрагменты фосфористого сульфида, обнаруженные в матрице. Проанализированные зерна (табл. 5) представляют все химические типы фосфористого сульфида, описанные выше. Все они содержат литофильные редкие элементы, содержание которых прямо коррелирует с содержанием кальция. Отношения Sc/Ca, Ti/Ca и V/Ca близки к хондритовым, тогда как отношения Nb/Ca, Y/Ca, Zr/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca и La/Ca отличаются от соответствующих хондритовых отношений. Содержания литофильных элементов невысоки, но по их соотношениям фосфористые сульфиды могут быть подразделены на три типа (рис. 10):

(1) Зерно А из Cold Bokkeveld и зерна из Nogoya и Еревана сильно обогащены Sr и Ba относительно других элементов и их концентраций

в СI хондритах (рис. 10а). В этих зернах концентрации литофильных элементов возрастают с увеличением их порядкового номера. Элементы легче V присутствуют в хондритовых или почти хондритовых содержаниях, более тяжелые элементы имеют большие концентрации, чем в СI хондритах. Содержания литофильных элементов в зерне из Еревана имеют некоторую специфику. Они в целом меньше, чем в других зернах, и возрастают в ряду Ca, Sc, Ti, V, Sr и затем в ряду Y, Zr, Nb, Ba, тогда как содержания РЗЭ очень низки. Зерно 18 из Cold Bokkeveld подобно по соотношениям элементов зерну А, но сильнее обогащено Sr, а не Ba.

(2) Распределение литофильных элементов в зернах 9 и 10 из Cold Bokkeveld подобно; их концентрации меньше, чем в хондритах СI (рис. 10б), и слегка увеличиваются с увеличением порядкового номера элемента. Отмечаются слабые негативные аномалии для Sr (зерно 9) и Ce (зерна 9 и 10).

(3) Зерна 16 и 17 в Cold Bokkeveld (рис. 10в) имеют распределение литофильных элементов комплементарное зернам первой группы (рис. 10а). Содержания этих элементов невысоки, меньше или сопоставимы с концентрациями в СI хондритах и увеличиваются с увеличением поряд-



**Рис. 10.** Нормированное к CI хондриту (Anders, Grevesse, 1989) распределение содержаний редких элементов в фосфористых сульфидах из метеоритов Cold Bokkeveld (зерна A, 9, 10, 16, 17 и 18), Nogooya и Ереван.

Для сравнения показано (серые квадраты) нормированное к CI хондриту и содержанию Si в этих хондритах и SiC (Amari et al., 1995) модельное распределение содержаний элементов в зернах SiC внесолнечного происхождения (Lodders, Fegley, 1995). (а) Зерна SiC, сконденсированные при 1250 К. Распространенность элементов s-процесса в исходном газе в 10 раз больше солнечной, 90% Ti, V, Zr, Nb, Y и PЗЭ удалено в более ранние конденсаты. (б) Составы SiC зерен при 1250 К. Содержания элементов s-процесса в исходном газе больше солнечных в 3 раза, Y – в 1.5 раза, Ba – в 10 раз, а PЗЭ – в 8 раз; 65% Ti, V, Zr, Nb, Y и PЗЭ удалены в ранние конденсаты. (в) Состав зерен SiC при 1300 К. При трехкратном обогащении элементов s-процесса, 46% Ti, V, Zr, Nb удалено в ранние конденсаты.

кового номера элемента от Ca до Y и затем уменьшаются. Наблюдается сильное обеднение Ba и Sr.

Изотопный состав серы был определен в зерне фосфористого сульфида из CM класта говардита Ереван (Sahijpal et al., 1995). Это же зерно анализировалось и на редкие элементы (табл. 5). Изотопной аномалии для  $^{33}\text{S}$  не обнаружено. Однако полученное значение  $\delta^{36}\text{S}$  указывает на возможную негативную аномалию, хотя это значение требует проверки.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Является ли фосфористый сульфид минеральной фазой?*

Имеющиеся данные позволяют предполагать, что фосфористый сульфид действительно представляет собой минеральную фазу. Этот сульфид образует отдельные зерна и их агрегаты, которые встречаются в определенной структурной позиции, исключительно в одном типе хондритов и в ассоциации с определенными фазами (рис. 1–3). Состав этого сульфида строго контролируется указанной выше линией регрессии (рис. 6а). Бо-



Таблица 4. Представительные составы фосфидов и других фаз в СМ хондритах (мас. %)

Компоненты	Шрейберзит				Барриджерит					
	Dhofar 225	MAC 88100	GRA 98074	БЕТ 96016	ALH 83100	Мигей	Sochabamba	Ереван	QUE 97077	Dhofar 225
Fe	23.1	47.8	60.9	67.5	24.3	40.1	44.4	48.9	51.2	57.5
Ni	58.5	37.7	22.3	16.0	49.3	35.5	34.5	29.9	27.9	3.71
Co	1.58	0.09	0.19	0.17	1.57	0.16	0.04	0.05	0.20	0.45
Cr	0.07	0.30	0.22	0.12	0.31	0.22	0.32	0.14	0.08	15.8
Ca	0.11	0.02	0.10	0.01	0.82	0.09	0.13	0.02	0.06	0.03
Na	0.15	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.27	н.п.о.	0.36	0.10	0.07	н.п.о.
K	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.04	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Si	0.04	0.02	0.12	0.07	0.09	0.12	0.04	0.21	0.05	0.48
P	14.7	15.6	15.6	15.8	20.8	19.5	20.0	21.4	21.9	21.7
S	0.09	0.01	0.04	0.03	0.88	3.40	0.04	0.12	0.06	0.03
O	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Сумма	98.7	101.5	99.6	99.7	98.4	99.2	99.9	100.9	101.6	99.8
(Fe + Ni)/P*	2.98	2.98	2.92	2.90	1.90	2.10	2.14	2.00	1.97	1.56
Fe/Ni*	0.41	1.33	2.87	4.44	0.52	1.19	1.35	1.72	1.93	16.3
Компоненты	Оксифосфиды				Na-фосфат	Добрелит	Бржезнаит	Джерфшерит	Эсколаит	Рутил
	MAC 88100	Nogoza	Sochabamba	ALH 85013	Sochabamba	Мигей	Sochabamba	Сочабамба	Dho 225	Cold Bokkeveld
Fe	26.6	37.8	41.0	32.0	18.5	19.0	3.11	36.3	1.72	0.54
Ni	44.0	28.9	16.9	22.1	0.79	1.42	1.01	17.6	н.о.	н.о.
Co	0.13	0.04	0.08	н.п.о.	0.02	н.о.	н.о.	0.18	н.о.	н.о.
Cr	0.05	0.13	0.33	0.24	0.30	35.0	50.1	н.п.о.	63.7	н.о.
Ca	1.67	3.82	7.73	8.85	0.47	0.26	н.п.о.	0.04	0.06	н.о.
Na	н.п.о.	0.19	0.45	н.п.о.	12.5	н.п.о.	н.п.о.	0.11	н.о.	н.о.
K	н.п.о.	0.02	0.02	н.п.о.	0.11	н.п.о.	н.п.о.	7.25	н.о.	н.о.
Si	0.17	0.04	0.18	0.02	0.05	0.10	0.30	0.13	0.56	н.о.
P	19.7	18.8	19.2	19.6	17.3	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.о.	н.о.
S	1.39	1.18	1.36	1.77	0.82	44.1	44.5	32.1	н.о.	н.о.
Ti	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.п.о.	н.о.	н.о.	н.п.о.	0.01	59.6
Mn	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.69	н.о.	н.о.	0.04	н.п.о.	0.19
Mg	0.23	н.о.	0.13	н.о.	0.25	н.о.	н.о.	0.12	0.54	0.07
Cu	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.04	н.о.	н.о.	0.14	н.о.	н.о.
Cl	н.о.	н.о.	0.01	н.о.	4.96	н.о.	н.о.	1.33	н.о.	н.о.
O	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	38.6**	н.о.	н.о.	н.о.	31.3**	40.1**
Сумма	93.9	91.0	87.5	84.6	98.8	99.9	99.0	95.3	98.6***	100.5
Fe + Ni/P*	1.93	1.92	1.65	1.50		1.50				
Fe/Ni*	0.64	1.38	2.55	1.52		2.44				

Примечание. \* Атомные отношения, \*\* рассчитано по стехиометрии, \*\*\* включая 0.59 мас. % V, н.о. – не определялось, н.п.о. – ниже предела обнаружения.

Таблица 5. Содержание основных и редких элементов в фосфористых сульфидях

Компоненты	Cold Bokkeveld										Nogoya	
	Зерно 4	Зерно 9	Зерно 10	Зерно 16	Зерно 17	Зерно 18	Зерно А	Зерно 98				
мас. %												
Fe	32.4	31.1	30.6	25.4	27.0	31.1	35.7	21.0				
Ni	28.1	25.6	24.9	35.0	33.2	32.9	26.1	23.1				
Co	1.77	0.95	0.99	3.08	3.01	н.о.	н.о.	1.24				
Cr	0.32	5.20	4.89	0.65	1.86	1.46	0.23	2.60				
Ca	0.09	0.08	0.06	0.03	0.03	0.12	0.77	7.42				
Na	0.71	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.о.	н.п.о.	0.21				
K	0.46	0.28	0.29	0.16	0.17	0.19	0.82	0.28				
Si	0.05	0.07	0.05	0.06	0.06	0.38	0.41	н.о.				
P	4.00	2.55	2.32	6.58	5.38	5.51	2.39	3.30				
S	28.5	28.0	27.3	23.6	25.3	27.8	33.4	22.6				
Сумма	96.4	93.8	91.4	94.6	96.0	99.5	99.8	81.7				
мкг/г*												
Li	0.20	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.				
K	5430	н.о.	н.о.	738	н.о.	1822	н.о.	5890				
Ca	н.о.	н.о.	н.о.	4869	н.о.	12920	12337	н.о.				
Sc	0.83	0.69	0.40	н.о.	0.30	н.о.	4.32	н.о.				
Ti	178	52.0	36	579	23.1	1145	531	299				
V	66	8.1	11.1	43.2	3.2	184	253	283				
Cr	3630	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	8670				
Sr	28.7	0.60	1.29	5.45	0.25	88	153	533				
Y	1.07	0.19	0.19	4.66	0.28	3.0	3.32	2.34				
Zr	9.89	0.46	0.40	8.93	0.52	10	13.8	33.9				
Nb	1.21	0.064	0.08	0.26	0.013	1.59	н.о.	2.32				
Ba	91.0	0.74	0.59	0.97	0.019	8.8	148	369				
La	99	69	69	406	46	487	860	2150				
Ce	165	91	120	957	18	1292	1350	2760				
Pr	33	35	32	195	2.0	159	н.о.	289				
Nd	122	152	128	909	15	749	1110	1320				
Sm	74	81	81	227	13	237	610	399				
Eu	н.о.	22	20	65	25	56	н.о.	н.п.о.				
Gd	50	55	176	422	18	177	н.о.	н.п.о.				
Tb	н.о.	н.о.	н.о.	84	н.о.	н.п.о.	н.о.	н.п.о.				
Dy	26	87	133	747	6.7	314	н.о.	273				
Ho	н.о.	н.о.	н.о.	162	н.о.	108	н.о.	93				
Er	н.о.	66	89	552	20	250	110	196				
Tm	21	н.о.	н.о.	71	н.о.	69	н.о.	77				
Yb	16	58	110	211	7.3	370	320	175				
Lu	н.о.	16	21	102	5.4	90	н.о.	31				

Примечание. \* За исключением РЗЭ (нг/г). В скобках – ошибка определения (1σ). н.о. – не определялось, н.п.о. – ниже предела обнаружения.

лее того, наблюдаются определенные соотношения в химическом составе сосуществующих фосфористых сульфидов и фосфидов. Все это означает, что фосфористый сульфид имеет определенное поле стабильности и его состав контролируется стехиометрией. Однако исследования некоторых зерен фосфористого сульфида методами трансмиссионной электронной микроскопии (Devouard, Buseck, 1997) предполагают, что эти зерна, возможно, состоят из двух неизвестных фаз. Таким образом, можно заключить, что если фосфористый сульфид и не является фазой, то мог при определенных физико-химических параметрах быть фазой, которая далее испытала распад.

### *Химическое строение фосфористых сульфидов*

Сульфиды Fe,Ni, содержащие фосфор, неизвестны среди синтетических соединений. Однако хорошо известно (например, Wells, 1962), что S может замещать O в группах  $(PO_4)^{3-}$  и это приводит к образованию фосфористых тиосолей (например,  $Na_3PS_4$ ,  $Cu_3PS_4$ ), которые можно рассматривать как фосфористые сульфиды. Для As, Sb и Bi, принадлежащих, как и P, к той же VI группе Периодической системы, такие тиосоли известны среди природных соединений (например, теннантит, тетраэдрит и др.). Учитывая большое количество фосфорных кислот ( $H_3PO_3$ ,  $H_3PO_2$ ,  $HPO_2$ ,  $H_4P_2O_5$ ,  $H_2PO_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HPO_3$ ,  $H_2P_2O_7$ ), можно ожидать и многообразных фосфористых тиокислот и тиосолей. Таким образом, в структуре фосфористых сульфидов можно предполагать присутствие некоторых  $[P_x(S,O)_y]$  групп. Однако стехиометрия фосфорных кислот требует, чтобы атомные отношения S/P и  $(Fe + Ni)/P$  в фосфористых сульфидах были  $<4$  и  $0.5-1.5$  соответственно, но этого не наблюдается (табл. 3), и, следовательно, данная модель химического строения в целом не может быть принята.

Линия регрессии (рис. 6а) позволяет предполагать, что фосфористый сульфид мог бы быть твердым раствором сульфидного и фосфидного конечных членов. Пересечение этой линии с осью ординат определяет отношение  $(Fe + Ni)/P$  в фосфиде, тогда как наклон линии дает отношение  $(Fe + Ni)/S$  в сульфидном компоненте. Таким образом, состав конечных членов можно выразить формулами  $(Fe,Ni)_{1.255 \pm 0.036(1\sigma)}P$  и  $(Fe,Ni)_{0.965 \pm 0.003(1\sigma)}S$ . При этом сульфидный компонент должен иметь более высокое отношение Fe/Ni (рис. 6б), чем фосфидный компонент. Второстепенные элементы (Co, K, Na) могут добавить  $0.02-0.03$  формульных единиц к числу катионов. Фосфидный компонент отличается от всех известных природных и синтетических фосфидов. Ни барринджерит, ни шрейберзит, сосуществующие с фосфористыми сульфидами, не могут быть конечными членами такого твердого раствора. Этот фосфидный член можно

определить как фосфорный аналог маухерита ( $Ni_{11}As_8$ ) или синтетической фазы  $Ni_4As_3$ , которые имеют тетрагональную симметрию. Сульфидный конечный член подобен по составу смититу ( $Fe_9S_{11}$ ), пирротину или маккинавиту. Последний является тетрагональной фазой, но имеет более высокое отношение Fe/S, чем предполагаемый сульфидный компонент.

Таким образом, в первом приближении формулу фосфористого сульфида можно представить в виде  $(Fe,Ni)(S,P)$ , что предполагает изоморфизм S и P в структуре этой фазы. Конечно, модель твердого раствора является некоторым упрощением. Фосфид и сульфид необязательно должны быть конечными членами. Можно предположить, что такими конечными членами могут быть некоторые промежуточные соединения, например, возможен компонент арсенопиритового типа:  $(Fe,Ni)PS$ . Кроме того, низкая аналитическая сумма указывает на присутствие в фосфористых сульфидах легких элементов, скорее всего кислорода и/или водорода. Добавление этих элементов не изменяет соотношений S/P– $(Fe + Ni)/P$ . Они могут заполнять некоторые позиции в структуре фосфористых сульфидов. Например, конечные члены могут быть представлены гидросульфидами или гидрофосфидами. Однако присутствие зерен фосфористых сульфидов с нормальной суммой (рис. 5е) предполагает, что их окисление и гидратация могут быть результатом вторичного изменения первичного фосфористого сульфида, лишённого кислорода и водорода.

Присутствие Cr и Ca вносит дополнительные осложнения. Как указывалось выше, составы обогащенных Cr и Ca фосфористых сульфидов принадлежат генеральной линии регрессии (рис. 6а). Поэтому такие сульфиды могли бы иметь составы  $(Fe,Ni)_{1-x}Cr_x(S,P)_{1-x}$  и  $(Fe,Ni)_{1-x}Ca_x(S,P)_{1-x}$ . В этих случаях вхождение Cr и Ca не изменяет соотношений S/P– $(Fe + Ni)/P$ . Однако богатые Cr и Ca сульфиды обычно имеют низкие суммы анализа, которые обратно коррелируют с содержаниями этих элементов (рис. 7). Очевидно, вхождение Cr и Ca должно сопровождаться добавлением легких элементов, замещающих S и P. Если этот компонент кислород или группы (OH), тогда общую формулу богатых Cr и Ca сульфидов можно представить в виде  $(Fe,Ni,Cr,Ca)(S,P,O,OH)$ . Поскольку такие сульфиды имеют, как правило, низкое отношение S/P, легкий элемент должен в основном замещать S, а не P.

Таким образом, можно заключить, что химическое строение фосфористых сульфидов еще недостаточно понятно. Очевидно, эти сульфиды представляют собой новый тип природных соединений фосфора и, скорее всего, являются твердыми растворами, в которых имеет место изоморфизм между S и P. Легкие элементы (O, H) определенно присутствуют в этих сульфидах, но,

вероятно, связаны с процессами вторичного изменения.

#### *Условия образования*

Не наблюдается никаких признаков кристаллизации фосфористых сульфидов из расплава. Они отсутствуют в объектах, которые, безусловно, являются хондрами. В агрегатах, содержащих фосфористые сульфиды, не обнаруживается следов расплава. Следовательно, фосфористые сульфиды не могли образоваться путем кристаллизации расплава.

Маловероятно также, что формирование фосфористых сульфидов связано с процессами вторичного изменения в родительском теле СМ хондритов. Филлосиликаты и точилинит, которые, как предполагается, образовались в результате таких процессов, замещают эти сульфиды и заполняют трещины, пересекающие зерна фосфористых сульфидов. С другой стороны, фосфористые сульфиды отсутствуют в жилах, секущих СМ хондриты и выполненных продуктами гидротермальных процессов. Это показывает, что фосфористые сульфиды уже существовали до проявления процессов вторичного изменения. Кроме того, форстерит, пироксены, диопсид, добреелит, эсколаит и фосфиды, которые систематически ассоциируют с фосфористыми сульфидами, являются высокотемпературными фазами, а не продуктами гидротермального изменения. Важно заметить, что добреелит, фосфиды и эсколаит очень редкие фазы, и, следовательно, их ассоциация с фосфористыми сульфидами не может быть случайной. Кроме того, составы фосфидов и фосфористых сульфидов взаимосвязаны (рис. 9г), что указывает на совместное образование этих фаз. Таким образом, можно предполагать, что фосфористые сульфиды образовались в ходе небулярных процессов, так же как и другие высокотемпературные компоненты СМ хондритов. Процессы вторичного изменения на родительском теле СМ хондритов могли быть причиной окисления и гидратации фосфористых сульфидов, но это возможно также и в небулярных условиях.

Фосфористые сульфиды не наблюдались в Са-Al включениях, в ассоциации с Fe,Ni металлом и обычными сульфидами, за исключением единичного случая в метеорите Борискино (рис. 3г). С другой стороны, фосфористые сульфиды ассоциируют с диопсидом, который является последней конденсатной фазой в ассоциации Са-Al включений, и форстерит-пироксеновыми агрегатами, образование которых предшествует конденсации Fe,Ni металла при общем давлении в солнечной небуле  $< 10^{-4}$  атм (Grossman, 1972). Это означает, что фосфористые сульфиды были стабильны в солнечной небуле после образования Са-Al вклю-

чений, но должны были прореагировать с газом при конденсации Fe,Ni металла. Важно отметить, что не наблюдается реакционных взаимоотношений между сосуществующими фосфористыми сульфидами и фосфидами, поэтому эти сульфиды не могли образоваться путем сульфидизации фосфидов. С другой стороны, отсутствие ассоциации фосфористых сульфидов с металлом не подтверждает предположения (Lauretta et al., 1997) об их образовании в результате сульфидизации металла. Данное предположение не согласуется также и с присутствием литофильных элементов в фосфористых сульфидах. Хотя экспериментальные продукты сульфидизации металла действительно обогащены P и S (Lauretta et al., 1997, 1998), их химический состав отличен от состава фосфористых сульфидов. Таким образом, следует заключить, что фосфористые сульфиды не могли образоваться при реакциях металл-газ или фосфид-газ и, скорее всего, являются первичными продуктами конденсации в солнечной небуле или продуктами реакции неизвестной фазы с солнечным газом.

Наиболее обычная ассоциация фосфористый сульфид + фосфиды + эсколаит + добреелит позволяет получить некоторые ограничения на условия ее формирования. Модельные расчеты (например, Петаев, Лаврухина, 1986) предполагают, что CrS конденсируется из газа солнечного состава (но при C/O = 1) и при 1180 К реагирует с газом с образованием эсколаита, а не добреелита. Однако эсколаит и добреелит могут быть в равновесии ниже 1280 К при летучести серы, определяемой буфером Fe-FeS. Соответствующие значения летучести кислорода очень низки и характерны для энстатитовых хондритов (Петаев, Лаврухина, 1986). Присутствие фосфидов, а не фосфатов в ассоциации с фосфористыми сульфидами, так же как и высокие содержания калия в этих сульфидах, согласуются с такими значениями. Следовательно, фосфористые сульфиды, скорее всего, образовались в восстановительных условиях, подобных условиям формирования энстатитовых хондритов.

Фосфористые сульфиды не должны быть стабильны при термальном метаморфизме в условиях родительского тела. Они отсутствуют в хондритах 3-го петрологического типа и, следовательно, должны исчезать при температурах метаморфизма 400–600°C, предполагаемых для таких хондритов (например, Dodd, 1981). В то же время отсутствие фосфористых сульфидов в хондрите Dhofar 225, который может быть метаморфизованным СМ хондритом (Ivanova et al., 2002), позволяет считать, что эти сульфиды не устойчивы уже, вероятно, выше 245°C (температура разложения точилинита). В результате термального метаморфизма фосфористые сульфиды могут превратиться в ассоциацию фосфат Са + троилит +

+ пентландит + металл, которая характерна для многих хондритов (например, Rambaldi, Wasson, 1981; Murrell, Burnett, 1983; Rubin, Grossman, 1985).

*Фосфористые сульфиды  
и литология СМ хондритов*

Дополнительные ограничения на происхождение богатых фосфором рудных минералов можно получить основываясь на литологическом составе СМ хондритов. В метеоритах Murchison, Murray, EET 96016, GRA 98074, Banten, LEW 85311, EET 96029, QUE 97077 и MAC 88100, которые содержат многочисленные высокотемпературные форстерит-пироксеновые агрегаты, фосфористые сульфиды имеют наиболее низкие отношения S/P и Fe/Ni и сопровождаются шрейберзитом с высоким отношением Fe/Ni (табл 1, 2; рис. 8, 9г). Эти сульфиды обычно обогащены Cr и отличаются ограниченными вариациями состава. Напротив, сульфиды с высокими отношениями S/P и Fe/Ni ассоциируют главным образом с барринджеритом с низким отношением Fe/Ni и наиболее обычны в хондритах ALH 83100, ALH 83102, ALH 84029 и Y-82042, в которых доминирует материал матрицы. В других СМ хондритах, имеющих промежуточное содержание матрицы, наблюдаются фосфористые сульфиды промежуточного или крайне разнообразного состава и обычно оба фосфида, хотя барринджерит, как правило, является преобладающей фазой и характеризуется более низким отношением Fe/Ni, чем шрейберзит (рис. 9г). Различия в содержании материала матрицы в СМ хондритах коррелируют со степенью изменения хондр, валовым содержанием Na и <sup>36</sup>Ar (McSween, 1979; Schultz, Kruse, 1989; Browning et al., 1996). Некоторые из этих параметров, как предполагается, являются индикаторами гидротермального изменения в условиях родительского тела СМ хондритов (Browning et al., 1996). Однако корреляция между химическим составом фосфористых сульфидов и фосфидов, с одной стороны, и количеством матрицы – с другой, предполагает, что индексы вторичного изменения, вероятнее всего, отражают условия аккреции, а не гидротермальные изменения в родительском теле. Последние в СМ метеоритах не должны быть очень существенными, поскольку эти процессы привели бы к полному замещению фосфористых сульфидов и фосфидов, зерна которых очень малы, вторичными фазами. Таким образом, можно предполагать, что СМ хондриты типа Murchison, содержащие больше форстерит-пироксеновых агрегатов, являются продуктами аккреции материала, обогащенного высокотемпературными конденсатами, тогда как СМ хондриты типа ALH 83100, богатые матрицей, формировались в основном из вещества, сконденсированного при низких температурах. Остальные

СМ хондриты либо содержат некоторый средний по температуре конденсации материал, либо представляют собой смесь различных конденсатов. Если это так, то шрейберзит с высоким отношением Fe/Ni и фосфористый сульфид с низкими отношениями Fe/Ni и S/P и высоким содержанием Cr, что типично для хондритов типа Murchison, должны быть стабильными в солнечной небуле при высоких температурах. Напротив, при низких температурах должен быть стабилен барринджерит с низким отношением Fe/Ni и фосфористый сульфид с высокими отношениями Fe/Ni и S/P, характерными для СМ хондритов типа ALH 83100. При этом отношение Fe/Ni в фосфидах должно уменьшаться, тогда как отношения Fe/Ni и S/P в фосфористых сульфидах должны возрастать по мере понижения температуры конденсации в солнечной небуле (рис. 9г).

*Признаки присутствия досолнечного компонента*

Вполне вероятно, что фосфористые сульфиды имеют небулярное происхождение и образовались в восстановительных условиях. Теоретические расчеты последовательности конденсации в таких условиях, т.е. при высоком отношении C/O, были выполнены в (Lodders, Fegley, 1995) для моделирования элементного состава внесолнечных зерен SiC (Amari et al., 1995). Показано, что карбиды Ti, Nb, Zr и V должны конденсироваться первыми, затем образуется SiC и позже сульфиды Y, Sc, PЗЭ, Ca, Ba и Sr. Допускается также, что Y и PЗЭ частично могут захватываться рефракторными карбидами. Карбиды Fe появляются в газе после образования SiC, но до конденсации сульфидов. Термодинамические данные для фосфористых сульфидов отсутствуют, а для фосфидов весьма фрагментарны. Можно допустить, что фосфористые сульфиды могли конденсироваться совместно с карбидами Fe или образоваться при реакции этих карбидов с газом. В любом случае соотношения редких элементов в фосфористых сульфидах должны контролироваться исходной распространенностью элементов в родительском газе, коэффициентами распределения элементов между кристаллами и газом и фракционированием кристаллов. В качестве первого приближения можно предположить, что коэффициенты распределения одинаковы для всех труднолетучих элементов, особенно одинаковой валентности (например, Ti и Zr, Y и Sc, Ca, Sr и Ba). Если это так, то отношения элементов с близкой летучестью, такие как Zr/Ti, Y/Sc, Ba/Ca, Sr/Ca, должны отражать элементные отношения в исходном газе, а отношения элементов с различной летучестью (например, Zr/Ba, Ti/Ca) должны определяться как первичными отношениями, так и фракционированием кристаллов в газовой фазе.

Важно подчеркнуть, что некоторые из этих элементов (например, Ti, Zr и Nb, а также Ca и Sr) не разделяются значительно в геохимических процессах и их исходные соотношения не могут быть существенно модифицированы вторичными процессами.

Зерно А из метеорита Cold Bokkeveld и зерна из метеоритов Nogoia и Ереван имеют резко повышенные отношения Sr/Ca, Ba/Ca, Zr/Ti и Y/Sc по сравнению с таковыми в CI хондритах (рис. 10а). Это предполагает, что они конденсировались из газа несолнечного состава, обогащенного Sr, Ba, Zr, Y – элементами, образующимися в s-процессе (процесс медленного захвата нейтронов). Однако низкие отношения Zr/Ba и Nb/Sr означают, что высокотемпературные конденсаты Ti, Zr и другие были удалены из газа до образования этих зерен. По модельным расчетам (Lodders, Fegley, 1995) подобное распределение элементов имеют зерна SiC, которые конденсировались из газа, сильно обогащенного элементами s-процесса, после удаления рефракторных конденсатов (рис. 10а). Источником таких зерен SiC, как предполагается (Lodders, Fegley, 1995), могут быть углеродные звезды типа N. Зерно 18 (метеорит Cold Bokkeveld) имеет позитивную Sr (но не Ba) аномалию (рис. 10а) и могло также образоваться из газа, обогащенного элементами s-процесса.

Зерна 9 и 10 метеорита Cold Bokkeveld (рис. 10б) не обладают существенным обогащением элементами s-процесса. Содержание таких элементов по сравнению с другими сходной летучести только в 3–4 раза выше. Тяжелые элементы (по сравнению с легкими) s-процесса, видимо, более распространены относительно солнечных пропорций, и не наблюдается признаков фракционирования элементов по летучести. Близким распределением элементов по модельным расчетам (Lodders, Fegley, 1995) обладают зерна SiC, которые конденсируются из газа, в разной степени обогащенного элементами s-процесса. Образование таких зерен SiC может быть связано с углеродными звездами CH-типа (Lodders, Fegley, 1995).

Зерна 16 и 17 хондрита Cold Bokkeveld (рис. 10в) также в слабой степени обогащены труднолетучими элементами s-процесса, их содержание только в 2–3 раза больше, чем других труднолетучих элементов. Это вытекает из повышенных отношений Zr/Ti и Y/Sc. Резкое обеднение Ba и Sr показывает, что эти зерна отделились от исходного газа до конденсации летучих элементов. Подобное распределение элементов (рис. 10в) имеют зерна SiC, которые конденсировались в газе с трехкратным обогащением элементами s-процесса, но при более высокой температуре (Lodders, Fegley, 1995). Возможным источ-

ником таких зерен также являются углеродные звезды типа CH (Lodders, Fegley, 1995).

Таким образом, данные по содержанию редких элементов показывают, что в фосфористых сульфидах наблюдаются признаки фракционирования элементов по летучести, характерные для конденсации фаз в восстановительных условиях. Кроме того, в этих сульфидах отмечается обогащение элементами s-процесса, и, следовательно, они могут быть внесолнечного происхождения или, по крайней мере, сохранили следы внесолнечных процессов нуклеосинтеза, зафиксированных в некоторой предшествующей им фазе. Первое представляется менее вероятным по следующим причинам. Аномалии в содержании элементов s-процесса предполагают, что образование фосфористых сульфидов связано с эволюцией углеродных звезд. В этом случае в изотопном составе S должно было бы наблюдаться заметное обогащение (в 2–3 раза) изотопом  $^{36}\text{S}$  (Gallino et al., 1990), но этого не отмечается в зерне фосфористого сульфида из CM класта метеорита Ереван (Sahijpal et al., 1995). Таким образом, более вероятно, что фосфористые сульфиды образовались путем сульфидизации предшествующей фазы внесолнечного происхождения (возможно, карбида Fe,Ni) в солнечной небуле. Важно отметить, что фосфористые сульфиды, находящиеся в разных агрегатах, обладают различным распределением редких элементов. Это, вероятно, указывает на образование предшествующей им фазы в различных углеродных звездах, в различной обстановке или на разных стадиях эволюции звездных атмосфер.

#### *Распределение фосфора в хондритах*

Было показано, что основным носителем фосфора в обычных хондритах являются фосфаты Ca, которые, как считается, представляют собой вторичные фазы, образовавшиеся путем взаимодействия Ca-силикатов с Fe,Ni металлом, содержащим P, в ходе термального метаморфизма (например, Murrell, Burnett, 1983; Goreva, Burnett, 2001). Предполагается, что Fe,Ni металл, содержащий P, и шрейберзит являются первичными фазами, которые конденсировались из солнечного газа (Grossman, Olsen, 1974; Wai, Wasson, 1977; Fegley, Lewis, 1980). Однако настоящее исследование показывает, что фосфористые сульфиды и барринджерит также могут быть первичными фазами, которые могли быть преобразованы в фосфат-сульфидные ассоциации при термальном метаморфизме. Сильная тенденция фосфатов Ca к ассоциации с троилитом в обычных хондритах была замечена ранее (например, Kurat, Kurzweil, 1965; Murrell, Burnett, 1983) и, действительно, указывает на возможность халь-

кофильного поведения фосфора. Общее содержание фосфора в СМ хондритах (0.09 мас. %) эквивалентно присутствию 2 мас. % фосфористых сульфидов или 0.4 мас. % барринджерита. Наши оценки распространенности этих фаз в СМ хондритах значительно меньше (табл. 1). Как указывалось выше, эти оценки могут быть занижены, поскольку остаются неизвестными распространенность мелких зерен (размером <5 мкм) и степень их деградации в ходе вторичного изменения. Тем не менее пока нельзя утверждать, что фосфористые сульфиды и фосфиды являются главными первичными фазами-носителями фосфора в СМ метеоритах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фосфористый Fe,Ni сульфид – фаза (или бывшая фаза), которая имеет определенные химические характеристики, присутствует в определенных ассоциациях и, следовательно, должна иметь некоторое поле термодинамической стабильности. Этот сульфид представляет новый тип соединений фосфора, скорее всего твердый раствор, в котором наблюдаются изоморфные замещения между S и P. Характеристические второстепенные элементы фосфористых сульфидов: Cr, Ca, Co, K и Na. Присутствие легких элементов (O, H) может быть связано с процессами вторичного изменения.

Фосфористые сульфиды пока обнаружены в качестве акцессорной фазы только в СМ хондритах, которые различаются по распространенности и составу фосфор-содержащих рудных фаз. Эти различия в группе СМ хондритов, скорее всего, отражают условия агломерации материала, сконденсированного из газа солнечной небулы.

Барринджерит, шрейберзит, эсколаит и добрелит – наиболее обычные фазы, ассоциирующие с этими сульфидами. Наблюдается обратная корреляция между значениями Fe/Ni отношения в сосуществующих фосфористых сульфидах и фосфидных фазах. Fe,Ni металл не установлен в ассоциации с фосфористыми сульфидами.

Фосфористый сульфид – первичная фаза, образовавшаяся в небулярных процессах, и не является продуктом вторичного изменения в условиях родительского тела СМ хондритов. Эта фаза стабильна в солнечной небуле после образования Ca-Al включений и до конденсации Fe,Ni металла. При высоких температурах фосфористый сульфид, обогащенный Cr и имеющий низкие отношения Fe/Ni и S/P, сосуществует с шрейберзитом. С понижением температуры шрейберзит сменяется барринджеритом. При этом отношение Fe/Ni в фосфидах уменьшается, тогда как отношения Fe/Ni и S/P в сосуществующих фосфористых сульфидах возрастают.

Данные о содержании элементов-примесей позволяют предполагать, что фосфористые сульфиды сохранили следы внесолнечных процессов нуклеосинтеза, связанных с различными типами углеродных звезд. Скорее всего, фосфористые сульфиды образовались в солнечной небуле за счет сульфидизации предшествующей внесолнечной фазы, вероятно карбида Fe,Ni.

Фосфористые сульфиды нестабильны при термальном метаморфизме в условиях родительского тела и, вероятно, превращаются в фосфат-сульфидные ассоциации, которые обычны в хондритах.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 03-05-20008), Программы № 18 Президиума РАН, Австрийского научного фонда (FWF) и Австрийской Академии Наук.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Назаров М.А., Брандштеттер Ф., Курат Г. Фосфористые сульфиды и фосфиды в СМ хондритах // *Геохимия*. 1998. № 5. С. 475–484.
- Петяев М.И., Лаврухина А.К. О генезисе минералов энстатитовых метеоритов // *Метеоритика*. 1986. Вып. 45. С. 49–61.
- Amari S., Hoppe P., Zinner E., Lewis R.S. Trace-element concentrations in single circumstellar silicon carbide grains from the Murchison meteorite // *Meteorit. Planet. Sci.* 1995. V. 30. P. 679–693.
- Anders E., Grevesse N. Abundances of the elements: meteoritic and solar // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1989. V. 53. P. 197–214.
- Bischoff A., Geiger T. The unique carbonaceous chondrite Acfer 094: the first CM3 chondrite(?) // *Lunar Planet. Sci.* 25th. 1994. P. 115–116.
- Boctor N.Z., Kurat G., Alexander C.M.O.D., Prewitt C.T. Sulfide mineral assemblages in Boriskino CM chondrite // *Lunar Planet. Sci.* 33rd. 2002. #1534. pdf.
- Brandstätter F., Nazarov M.A., Kurat G. Barringerite from the Santa Catharina ungrouped iron meteorite // *Lunar Planet. Sci.* 34th. 2003. #1681. pdf.
- Brearley A.J., Jones R.H. Chondritic meteorites // *Planetary materials*. Ed. J.J. Papike. Boulder: Mineralogical Society of America, 1999. P. 3-1–3-398.
- Britvin S.N., Rudashevsky N.S., Krivovishev S.V. et al. Allabogdanite, (Fe,Ni)<sub>2</sub>P, a new mineral from the Onello meteorite, the occurrence and crystal structure // *Amer. Mineral.* 2002. V. 87. P. 1245–1249.
- Browning L.B., McSween H.Y., Zolensky M.E. Correlated alteration effects in CM carbonaceous chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. P. 2621–2633.
- Bunch T.E., Chang S. Carbonaceous chondrites – II. Carbonaceous chondrite phyllosilicates and light element geochemistry as indicators of parent body processes and surface conditions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1980. V. 44. P. 1543–1577.
- Bunch T.E., Fuchs L.H. A new mineral: brezinaite, Cr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, and the Tucson meteorite // *Amer. Mineral.* 1969. V. 54. P. 1509–1518.

- Bunch T.E., Chang S., Frick U. et al.* Carbonaceous chondrites – I. Characterization and significance of carbonaceous chondrite (CM) xenoliths in the Jodzie howardite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1979. V. 43. P. 1727–1742.
- Casanova I., McCoy T.J., Keil K.* Metal-rich meteorites from the aubrite parent body // *Lunar Planet. Sci.* 24th. 1993. P. 259–260.
- Devouard B., Buseck P.R.* Phosphorus-rich iron, nickel sulfides in CM2 chondrites: condensation or alteration products? // *Meteorit. Planet. Sci.* 1997. V. 32. Suppl. P. A34.
- Dodd R.T.* Meteorites, a petrologic-chemical synthesis. Cambridge: Cambridge University Press, 1981. 368 p.
- El Goresy A., Yabuki H., Ehlers K. et al.* Qingzhen and Yamato-691: a tentative alphabet for the EH chondrites // *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorit.* 1988. № 1. P. 65–101.
- Fegley B., Lewis J.S.* Volatile element chemistry in the solar nebula: Na, K, F, Cl, Br, and P // *Icarus.* 1980. V. 41. P. 430–455.
- Fuchs L.H.* Djerfisherite, alkali copper-iron sulfide: a new mineral from enstatite chondrites // *Science.* 1966. V. 153. P. 166–167.
- Gallino R., Busso M., Picchio G., Raiteri C.M.* On the astrophysical interpretation of isotopic anomalies in meteoritic SiC grains // *Nature.* 1990. V. 348. P. 298–302.
- Goreva J.S., Burnett D.S.* Phosphate control on the thorium/uranium variations in ordinary chondrites: improving solar system abundances // *Meteorit. Planet. Sci.* 2001. V. 36. P. 63–74.
- Gounelle M., Zolensky M.E., Liou J.-C. et al.* Mineralogy of carbonaceous chondritic microclasts in howardites: identification of C2 fossil micrometeorites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2003. V. 67. P. 507–528.
- Grossman L.* Condensation in the primitive solar nebula // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1972. V. 36. P. 597–619.
- Grossman L., Olsen E.* Origin of the high temperature fraction of C-2 chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1974. V. 38. P. 173–187.
- Ikeda Y.* Petrochemical study of the Yamato-691 enstatite chondrite (E3) IV: descriptions and mineral chemistry of opaque nodules // *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorit.* 1989. № 2. P. 109–146.
- Ivanova M.A., Taylor L.A., Clayton R.N. et al.* Dhofar 225 vs. the CM clan: metamorphosed or new type of carbonaceous chondrite? // *Lunar Planet. Sci.* 32nd. 2002. #1437. pdf.
- Kimura M., Ikeda Y.* Mineralogy and petrology of an unusual Belgica 79004 carbonaceous chondrite: genetic relationships among the components // *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorit.* 1992. № 5. P. 74–119.
- Kurat G., Kurzweil H.* Der Meteorit von Lanzenkirchen // *Ann. Naturhist. Mus. Wien.* 1965. V. 68. P. 9–24.
- Lauretta D.S., Lodders K., Fegley B., Jr.* The formation of phosphorus-rich sulfides by sulfurization of meteoritic metal // *Meteorit. Planet. Sci.* 1997. V. 32. Suppl. P. A77.
- Lauretta D.S., Lodders K., Fegley B., Jr.* Kamacite sulfurization in the solar nebula // *Meteorit. Planet. Sci.* 1998. V. 33. P. 821–833.
- Lewis R.A., Srinivasan B., Anders E.* Host phase of a strange xenon component in Allende // *Science.* 1975. V. 190. P. 1251–1262.
- Lodders K., Fegley B., Jr.* The origin of circumstellar silicon carbide grains found in meteorites // *Meteorit. Planet. Sci.* 1995. V. 30. P. 661–678.
- McSween H.Y.* Alteration in CM carbonaceous chondrites inferred from modal and chemical variations in matrix // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1979. V. 43. P. 1761–1770.
- Murrell M.T., Burnett D.S.* The behavior of actinides, phosphorus, and rare earth elements during chondrite metamorphism // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1983. V. 47. P. 1999–2014.
- Nazarov M.A., Brandstaetter F., Kurat G.* Carbonaceous xenoliths from the Erevan howardite // *Lunar Planet. Sci.* 24th. 1993. P. 1053–1054.
- Nazarov M.A., Brandstaetter F., Kurat G.* P-rich sulfide, barringerite, and other phases in carbonaceous clasts of the Erevan howardite // *Lunar Planet. Sci.* 25th. 1994. P. 979–980.
- Nazarov M.A., Brandstaetter F., Kurat G.* Phosphides and P-rich sulphides in the Mighei (CM) chondrite // *Lunar Planet. Sci.* 27th. 1996. P. 939–940.
- Nazarov M.A., Brandstaetter F., Kurat G., Ntaflou T.* A calcium enrichment in phosphorian sulfides and barringerites from the Cochabamba (CM) chondrite // *Meteorit. Planet. Sci.* 2000. V. 35. Suppl. P. A117.
- Prinz M., Weisberg M.K., Nehru C.E.* LEW88774: a new type of Cr-rich ureilite // *Lunar Planet. Sci.* 25th. 1994. P. 1107–1108.
- Rambaldi E.R., Wasson J.T.* Metal and associated phases in Bishunpur, a highly unequilibrated ordinary chondrite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1981. V. 45. P. 1001–1015.
- Rubin A.E., Grossman J.N.* Phosphate-sulfide assemblages and Al/Ca ratios in type 3 chondrites // *Meteoritics.* 1985. V. 20. P. 479–489.
- Sahijpal S., Nazarov M.A., Goswami J.N.* Sulfur isotopic studies of a P-rich sulfide in a carbonaceous xenolith from the Erevan howardite // *Lunar Planet. Sci.* 26th. 1995. P. 1213–1214.
- Schultz L., Kruse H.* Helium, neon, and argon in meteorites – a data compilation // *Meteoritics.* 1989. V. 24. P. 155–172.
- Wai C.M., Wasson J.T.* Nebular condensation of moderately volatile elements and their abundances in ordinary chondrites // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1977. V. 36. P. 1–13.
- Wang A., Jolliff B.L., Haskin L.A.* Raman spectroscopic characterization of Martian meteorite Zagami // *Lunar Planet. Sci.* 29th. 1998. #1523. pdf.
- Wells A.F.* Structural inorganic chemistry. Third edition. Oxford: Oxford University Press, 1962. 1055 p.
- Zinner E., Crozaz G.* A method for the quantitative measurement of rare earth elements in the ion probe // *Int. Journal Mass Spectrometry Ion Processes.* 1986. V. 69. P. 17–38.
- Zolensky M.E., Ivanov A.* The Kaidun microbreccia meteorite: a harvest from the inner and outer asteroid belt // *Chemie der Erde.* 2003. V. 63. P. 185–246.
- Zolensky M.E., Nakamura K., Gounelle M. et al.* Mineralogy of Tagish Lake: an ungrouped type 2 carbonaceous chondrite // *Meteorit. Planet. Sci.* 2002. V. 37. P. 737–762.