

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.03.085>

УДК 523 : 681

С.Н. Ширінбекова¹, О.В. Андреев²

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: cosmin@i.ua, svetlana_shirinbekova@ukr.net

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Навчально-науковий інститут "Інститут геології"
03022, м. Київ, Україна, вул. Васильківська, 90
E-mail: andreev@univ.kiev.ua

СТРУКТУРНО-МІНЕРАЛОГІЧНІ ЗМІНИ РЕЧОВИНИ ЗАЛІЗНОГО МЕТЕОРИТА КААЛІ В ЗЕМНИХ УМОВАХ

Наведено результати детального вивчення структурних, мінералогічних і хімічних змін речовини залізного метеорита Каалі, що відбулися за час тривалого вивітрювання у природно-кліматичних умовах Естонії. У метеоритному зразку поширилася лімонітизація переважно камаситу, меншою мірою плеситу і теніту. Часткової корозії зазнали тріщинуваті, брекчіювані зерна фосфідів — шрейберзиту і рабдиту. Знайдено псевдоморфозу лімоніту по включенню рабдиту в неокисненій матриці камаситу. Процес вивітрювання метеоритної речовини супроводжувався міграцією елементів, із метеоритних мінералів виносилися Fe, P, Ni, натомість із довкілля надходили вода, Si, Mg, Al, Ca, Na, S, K, Cl. Постійно низький вміст іонів Cl⁻ у продуктах вивітрювання свідчить про низьку імовірність знаходження агресивної корозійної фази хлорвмісного акаганейту, що сприятиме довготривалому зберіганню фрагмента залізного метеорита Каалі в лабораторних умовах і метеоритній колекції.

Ключові слова: залізний метеорит Каалі, нікелісте залізо, фосфіди, продукти земного вивітрювання, лімоніт.

Вступ. Багато знахідок залізних метеоритів виявилися частково або повністю вивітряними на земній поверхні [20, 29]. У зв'язку із цим фахівці з метеоритики наголошують на необхідності розуміння процесу корозії та вивчення продуктів вивітрювання метеоритного (Fe,Ni)-металу для розробки стратегії та заходів, які дають змогу зупинити, або, принаймні, мінімізувати пошкодження і руйнацію науково важливої метеоритної речовини, особливо під час проведення досліджень та експозиції метеоритних колекцій [19, 32].

Одним із вивітрянних метеоритів є кратеротвірний залізний метеорит Каалі (*Kaalijarv*), що був знайдений у 1937 році на о-ві Сааремаа в Естонії. Загальна маса метеорита становить 2,25 кг. Метеорит Каалі належить до грубо-структурних октаедритів (*Og*, або *Om-Ogg*) [18, 21], хімічної групи *IA*, або *IAB-MG* [31]. Вік ме-

теоритних кратерів Каалі, за різними оцінками, становить від 2400—2800 р. тому [25, 30], 3000—4000 р. т. [1, 6], до 7500—7600 ± 50 р. т. [5, 26].

Унаслідок суттєвого вивітрювання у більшості зразків метеорита Каалі відбулася низка структурних, мінералогічних і хімічних змін [1, 4, 5, 15, 16, 18, 27, 28]. Звітрілі метеоритні уламки були тріщинуватими і крихкими, легко розломлювалися, їх вкривала кірка залізо-глинистих сланців [1]. Залежно від місцезнаходження метеоритні зразки характеризувалися різним ступенем окиснення площі: більшим (25—30 %) та меншим (10—20 %) для зразків, знайдених відповідно всередині кратера та поза кратерними межами [4]. Виявлено зв'язок між структурами ударного метаморфізму і звітрілими ділянками в речовині метеорита [16, 18]. Корозійні зміни відбувалися переважно вздовж: а) тріщин, спричинених вибухом; б) деформацій зсуву, поширених у речовині метеорита, що з часом призвело до дроблення і розпаду зраз-

© С.Н. ШИРІНБЕКОВА, О.В. АНДРЕЄВ, 2018

ків; в) включень фосфідів (шрейберзиту і його морфологічного різновиду — рабдиту).

Унаслідок повсюдної лімонізації нікелістого заліза у вивітрених зразках метеорита Каалі найбільше поширилися фази оксигідроксидів заліза — гетит, гідрогетит, лепідокрокит. У результаті карбонатизації (доломітизації) Фервмісних силікатів у силікатній частині метеоритного уламка утворилися карбонати — кальцит, доломіт, анкерит, брейнерит [15–17].

В.П. Семененко з колегами, вивчаючи ударно-метаморфічні зміни в речовині метеорита, спостерігали ксеноморфні ділянки гідроксидів заліза на поверхні та всередині двох типів метеоритних уламків — ударно-метаморфізованих та незмінених [8, 10, 11].

Проте дотепер не проводилося системного вивчення звітної речовини метеорита Каалі з метеоритної колекції Національного науково-природничого музею (ННПМ) НАН України.

Мета роботи. Провести детальне електронно-мікроскопічне вивчення структурних, мінералогічних і хімічних змін та продуктів вивітрювання у звітній речовині зразку октаедрита Каалі з метеоритної колекції ННПМ НАН України з метою оцінки ступеня окиснення метеоритної речовини і визначення факторів земного вивітрювання цього залізного метеорита.

Моніторинг продуктів вивітрювання має важливе значення для виявлення агресивної корозійної фази хлорвмісного акаганейту, що дасть змогу вчасно запобігти можливій корозії та руйнуванню зразків метеорита Каалі за час зберігання у музейних і лабораторних умовах.

Об'єкти і методи. У фрагментарному метеоритному зразку неправильної сплющеної форми масою 1,74 г, розміром $\sim 7,25 \times 6,0 \times 5,0$ мм збереглася первинна згладжена поверхня із залишками кори плавлення, вкритої оксидною кіркою із домішкою глинистої речовини. Історія знахідки вивченого зразка нам не відома. Середній розмір полірованої поверхні становить $\sim 5,85 \times 7,15$ мм, площа $\sim 41,8$ мм².

Нами проведено макро- і мікроскопічне дослідження речовини метеорита: а) візуальне і за допомогою бінокюляра марки МБС-10 вивчення поширеності вторинних мінеральних фаз і морфології корозійної поверхні; б) оптично-мікроскопічну діагностику первинних і вторинних фаз за допомогою оптичного мікроскопа марки ПОЛАМ Р-312 (відділ космокології та космічної мінералогії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) іме-

ні М.П. Семененка НАН України); в) сканувальне електронно-мікроскопічне (СЕМ) вивчення тонких особливостей звітної речовини з використанням сканувального електронного мікроскопа марки *GEOL JSM-6060LA* (Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України). Визначення вмісту хімічних елементів у нікелістому залізі, мінеральних включеннях фосфідів і в продуктах земного вивітрювання здійснено з використанням растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора марки РЭММА 202М, обладнаного енергодисперсійним рентгенівським спектрометром *Link systems* (НДЛ мінералого-геохімічних досліджень ННІ "Інститут геології" Київського національного університету ім. Тараса Шевченка). Як еталони використано метали високої чистоти (99,9 %) або їх прості сполуки. Параметри дослідження: струм 10 нА, прискорювальна напруга 20 кВ. Використано стандартну процедуру ZAF поправок. Точність вимірювання становила $\pm 1,5$ відн. %.

Результати. На етапі макроскопічного огляду в метеоритному зразку спостерігалися ознаки нерівномірного поверхневого і проникного вивітрювання у вигляді: а) оксидної кірки, що вкривала фрагмент кори плавлення на поверхні зразка; б) периферійних локальних іржавих плям та великої суцільно заміщеної центральної ділянки на полірованій поверхні зразка. Загалом звітні ділянки займають ~ 30 % площі полірованої поверхні зразка. У мікрорельєфі вивітрених ділянок переважають тріщини і корозійні ямки. Спостерігалася горбкувата поверхня стінок корозійних ямок. Корозійні межі між нікелістим залізом і продуктами вивітрювання були позначені заглибинами і тонкими зазублинами з країв зерен (Fe,Ni)-металу.

Широкого розвитку набула типова концентрично-зональна будова звітних ділянок, обумовлена утворенням натічних ниркоподібних агрегатів гідроксидів заліза. Лімонітована речовина характеризувалася неоднорідним світло-, голубувато-, темно-сірим забарвленням, інтенсивними жовтувато-бурими, коричнювато-червоними внутрішніми рефlekсами, спостереженими під час оптично-мікроскопічного дослідження.

Морфологічні і хімічні особливості нікелістого заліза, включень фосфідів і продуктів вивітрювання метеорита Каалі. Речовина метеоритного зразка складалася в основному із камаситу α -(Fe,Ni), меншої кількості теніту γ -

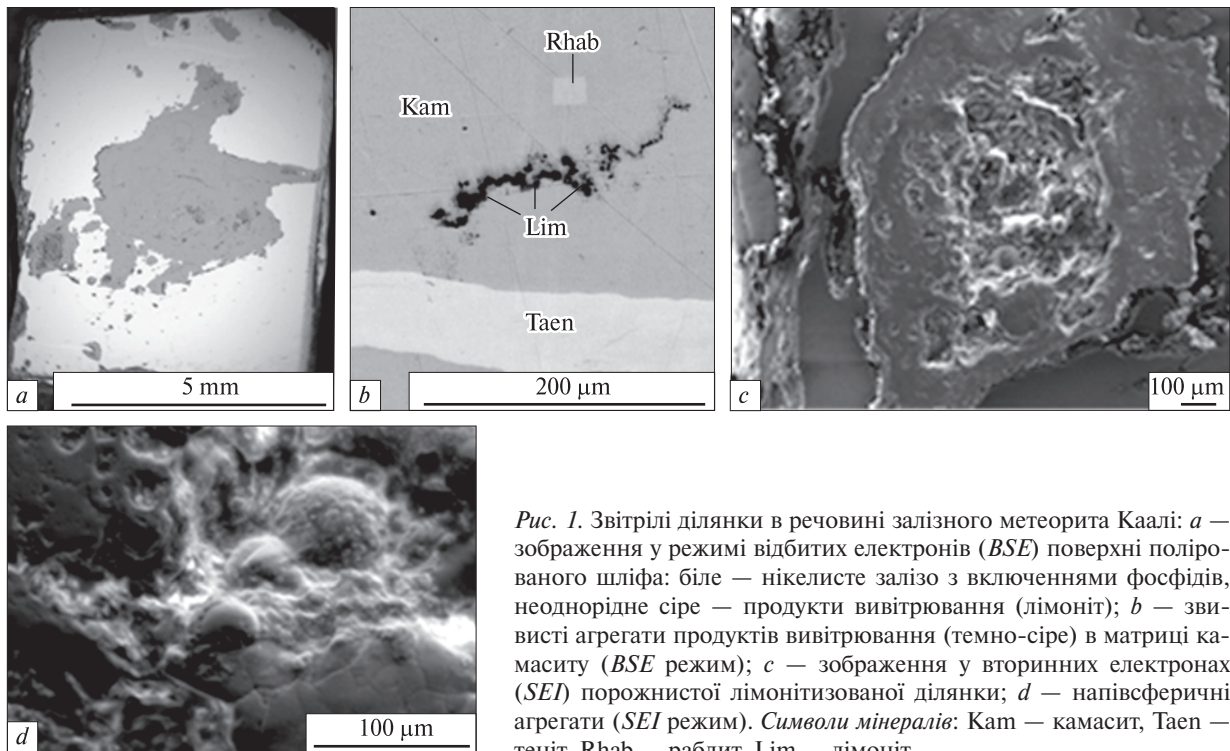


Рис. 1. Звітрілі ділянки в речовині залізного метеорита Каалі: *a* — зображення у режимі відбитих електронів (BSE) поверхні полірованого шліфа: біле — нікелисте залізо з включеннями фосфідів, неоднорідне сіре — продукти вивітрювання (лімоніт); *b* — звивисті агрегати продуктів вивітрювання (темно-сіре) в матриці камаситу (BSE режим); *c* — зображення у вторинних електронах (SEI) порожнистої лімонітзованої ділянки; *d* — напівсферичні агрегати (SEI режим). Символи мінералів: Kam — камасит, Taen — таеніт, Rhab — рабдит, Lim — лімоніт

Fig. 1. Weathered areas in the Kaalijarv iron meteorite sample: *a* — backscattered electron image (BSE) of polished section surface: white area — kamacite matrix with phosphide inclusions, gray areas — terrestrial weathering products (limonite); *b* — BSE image of tortuous-shaped weathered areas (dark gray) in kamacite matrix; *c* — secondary electron image (SEI) of the hollow limonite area in the kamacite matrix; *d* — SEI image of hemispherical aggregates. Symbols of minerals: Kam — kamacite, Taen — taenite, Rhab — rhabdite, Lim — limonite

(Fe,Ni) і плеситу ($\alpha + \gamma$)-(Fe,Ni), численних включень рабдиту, малопоширеного шрейберзиту (Fe, Ni, Co)₃P і одиничних зерен погранично-зернистого шрейберзиту; екзогенних — розповсюдженого тонкого агрегату оксигідроксидів заліза (лімоніту), незначної кількості кварцу. За даними попередніх дослідників [15–17], лімоніт складається переважно з гетиту (α -FeOOH), гідрогетиту (FeOOH·*n*H₂O) і лепідокрокіту (γ -FeOOH).

Середній (із 13-ти ан.) елементний склад α -(Fe,Ni) фази з межами вмісту (поданими у дужках) становлять, мас. %: Fe 90,9 (88,3–93,3); Ni 7,06 (6,27–7,71), Co 1,12 (0,0–1,36); Cu 0,05 (0,0–0,39), Cr 0,01 (0,0–0,04), P 0,02 (0,0–0,10), Si 0,18 (0,0–0,36), S 0,01 (0,0–0,06), аналітична сума 99,1 (95,5–101,4). У камаситі нами виявлено підвищений вміст Ni, порівняно із раніше наведеними даними про вміст 6,6 мас. % Ni у α -(Fe,Ni) фазі метеорита Каалі [18]. Підвищеним вмістом Ni (>7 мас. %) у камаситі характеризуються здебільшого середньо ударно-зміннені фрагментарні зразки цього метеорита [10, 11]. Цю хімічну особливість камаситу пов'язують зі зростанням ступеня удар-

но-метаморфічного впливу [8]. Проте, наявність плеситу мікрооктаедризованої будови та ідіоморфних зерен рабдиту, які є чутливим індикатором ступеня ударного метаморфізму, свідчить про слабкі ударно-метаморфічні зміни речовини вивченого зразка, відповідно до ознак таких змін, запропонованих В. Семененко із колегами [8].

У α -(Fe,Ni)-металі виявлено дещо підвищений вміст Co, Cu, P, Si. Наявність кремнію у нікелистому залізі метеоритів, зокрема, у частині зразків метеорита Каалі, дослідники пояснюють сильним ударно-метаморфічним впливом на метеоритну речовину [8, 9]. У даному випадку Si в камаситі не можна однозначно пов'язати із ударним метаморфізмом, оскільки вивчений зразок не зазнав помітного ударного впливу. Вважаємо, що кремній надійшов до α -(Fe,Ni) фази переважно унаслідок вивітрювання зразка. І. Юдін та В. Коломенський також зазначали, що Si надходив у процесі лімонітизації метеорита Каалі [17].

Звітрілі ділянки у метеоритній речовині (рис. 1, *a*) поділено за розмірами та формою на: 1) дрібні (одиниці — десятки мікрон) плями,

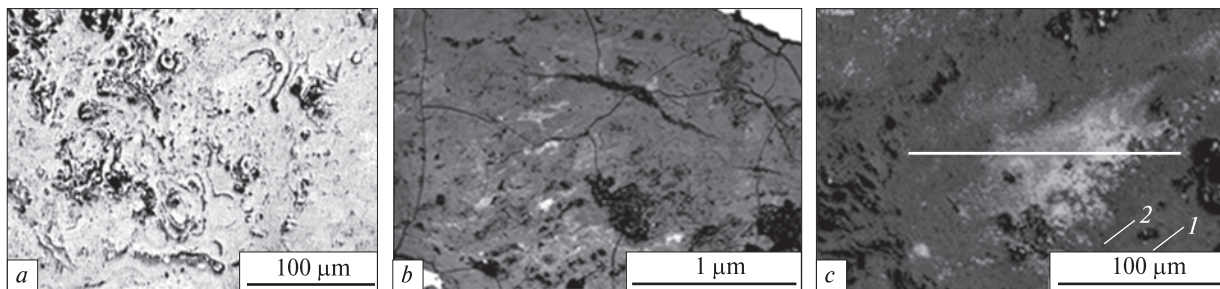
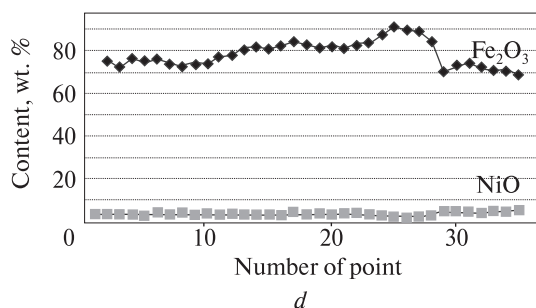


Рис. 2. Центральна звітріла ділянка у зразку залізного метеорита Каалі: *a* — концентрично-зональна будова лімоніту; *b*, *c* — дисперсні залишки частково окисненого α -(Fe,Ni)-металу, 1 і 2 — світло- і темно-сіра зони лімоніту; *d* — профіль розподілу компонентів між залишковим камаситом і лімонітом

Fig. 2. The largest central weathered area in the Kaalijarv meteorite sample: *a* — concentric-zonal texture of limonite; *b*, *c* — disperse residues of partially oxidized α -(Fe,Ni), 1, 2 — light gray and dark gray limonite zones respectively; *d* — distribution of the chemical composition of residual kamacite and limonite



смужки, концентричні, звивисті скупчення плям у матриці камаситу (рис. 1, *a*, *b*); 2) середні (десятки — сотні мікрометрів) ділянки неправильної та видовженої форми на периферії зразка (рис. 1, *a*, *c*, *d*); 3) велику центральну ділянку площею ~ 2 мм² (рис. 1, *a*; 2, *a-c*).

Дрібні лімонітові плями, розмір яких становить $\sim 5,5$ — 25 мкм, характеризуються неправильною, закругленою, наближеною до овальної формою. У локальній корозійній плямі у матриці камаситу виявлено знижений вміст Fe і Ni та наявність елементів, що надійшли із доквілля, мас. %: 51,1 Fe; 2,91 Ni; 0,71 Co; 0,24 Cu; 0,05 Mn; **14,5** Si; 0,14 S; 0,56 Al; 0,13 Mg; 0,30 Ca; 0,16 K; 0,82 Na; 0,33 Cl; 0,19 Ag (є техногенним забрудненням), сума становить 72,11. Високий вміст Si вказує на присутність дрібного включення кварцу. Про знахідку уламків кварцу як продукту земної контамінації у зразках метеорита Каалі повідомлялося раніше [15—17]. Наявність незначної кількості кварцу у зразках залізних метеоритів деякі дослідники вважають аномальною, оскільки невивітрені залізні метеорити не містять кварцу [18]. Кварц надходить із доквілля у процесі корозії та вивітрянню метеоритної речовини [29].

Корозійні структури звивистої форми у матриці камаситу асоціюють із пластинкою теніту (рис. 1, *b*), зернами рабдиту. Вони становлять собою кутасті та закруглені лімонітизовані ділянки, що з'єдналися у звивисті ланцюжки. Розміри окремих дрібних звітрилих ланок у складі ланцюжків становлять $\leq 1,0$ — $3,8$ мкм, найширших частин ланцюжків $\sim 9,6$ — $17,3$ мкм.

Загалом на ділянках зі звивистими корозійними структурами матриця камаситу в середньому (з шести ан., межі у дужках) складається з, мас. %: Fe 90,0 (88,3—91,0); Ni 6,89 (6,27—7,71), сума 98,1 (95,5—99,8). У звивистих продуктах вивітрянню дещо збільшилася кількість елементів, що надійшли із природного середовища (табл. 1). У лімоніті знайдено високу концентрацію Cr 1,59 мас. %, тоді як у суміжних неокиснених ділянках камаситу хром не виявлений, загалом його вміст у α -(Fe,Ni) фазі дуже низький. Дві морфологічно схожі звивисті звітрілі ділянки істотно різнилися за вмістом Fe, меншою мірою — Ni, аналітичною сумою, що зумовлено переважним окисненням α -фази металу на межі з включеннями рабдиту.

У цілому вивітрена речовина на різних дрібних ділянках характеризується зниженим середнім (з шести ан.) вмістом Fe і Ni зі значними варіаціями (подані у дужках), мас. %: Fe 67,0 (48,8—83,2); Ni 4,68 (2,91—7,02), сума 75,3 (54,6—92,1), що відображає нерівномірне окиснення та заміщення (Fe,Ni)-металу на різною мірою гідратовані фази оксигідроксидів Fe.

На периферії зразка вирізняється лімонітизована ділянка неправильної форми розміром $\sim 1,07 \times 1,85$ мм, усередині якої утворилася порожнина із ниркоподібними, напівсферичними агрегатами на її стінках (рис. 1, *c*, *d*). У звітрилій речовині концентрично-зональної будови виявлено: мікросекреції та мікроконкреції, концентричне чергування мікроталів і западин, з якими пов'язана тонка кільцева мікро-

структура діаметром ~40 мкм; ниркоподібні агрегати та їхня складова — напівсферичні утворення (рис. 1, *d*). Окрім того, на периферії звітрілої ділянки, у корозійній ямці знаходився залишковий камасит (унизу праворуч на рис. 1, *c*) в асоціації з пластичною гелевою кулькою, що утворилася із пори на дні ямки. Гелеві кульки раніше спостерігали в окиснених металевих пластинках атакситу Чінге [13] і хондрита Галків [3]. Їх появу пояснюють утворенням акаганейту на початковому етапі корозії та вивітрювання нікелістого заліза метеоритів [7]. Межа між матрицею камаситу і звітрілою ділянкою у зразку метеорита Каалі була позначена корозійною заглибиною.

Оксидгидроксида заліза ниркоподібної, напівсферичної форми характеризуються концентрично-шаруватою будовою, зернистою і гладкою мікроскульптурою поверхні відповідно верхнього і внутрішнього шару. Морфологічно подібні кулясті об'єкти поширені у звітрілих металевих пластинках метеоритів різних типів — атакситу Чінге [13], меншою мірою хондрита Галків [3, 12], паласита Красноярськ [12]; вони склалися здебільшого з гетиту, а також акаганейту. У цілому зернисті і гладкі напівсферичні продукти вивітрювання характеризуються близьким елементним складом. Зернисті агрегати у середньому (з восьми ан., межі вмісту у дужках) складаються із, мас. %: Fe 46,1 (43,4—50,3); Ni 2,58 (2,24—2,82); Co 0,65 (0,31—0,90); P 0,16 (0,01—0,37); Si 0,77 (0,53—1,04); S 0,10 (0,0—0,31); Al 0,51 (0,16—

0,90); Mg 0,28 (0,0—0,88); Ca 0,07 (0,01—0,20); K 0,03 (0,0—0,07); Na 0,11 (0,0—0,41); Cl 0,07 (0,0—0,15); *сума* становить 51,34 (48,5—55,5). У гладкому шарі виявлені більші коливання вмісту Fe і Ni, P, Si, S та низки екзогенних домішок; максимальні концентрації Ni, Co, P, Si, S, Al, Ca, K, Na, Cl. Середній (з чотирьох ан.) елементний склад гладкого шару та межі вмісту (у дужках) становлять, мас. %: Fe 43,75 (39,6—50,1); Ni 3,10 (2,32—3,83); Co 0,64 (0,50—0,98); P 0,60 (0,25—1,07); Si 0,65 (0,27—1,56); S 0,55 (0,16—1,11); Al 0,36 (0,0—1,30); Mg 0,16 (0,0—0,65); Ca 0,13 (0,09—0,16); K 0,14 (0,0—0,36); Na 0,25 (0,0—0,99); Cl 0,15 (0,05—0,31); *сума* 50,48 (48,7—54,8). Виявлено негативну кореляцію між вмістом Fe і Ni та низки елементів — Si, S, Al, Mg, K, Na, Cl. Збільшений вміст сірки до 1,11 мас. % може бути пов'язаний із окисненням сульфідного включення. Підвищена концентрація фосфору — 1,07 мас. % P у напівсферичних об'єктах у поєднанні із середнім вмістом 1,70 мас. % P у суміжній звітрілій ділянці блокової будови (рис. 1, *d*, унизу праворуч), на нашу думку, зумовлена окисненням фосфіду та винесенням P до звітрілої речовини.

Центральна лімонітизована ділянка характеризується неправильною формою з хвилястими контурами і протяжними відгалуженнями (рис. 1, *a*, 2, *a—c*). Лімонітизація камаситу відбувалася широким фронтом, очевидно по ультратонких порах у α -фазі металу, подібно до заміщення метеоритного металу в кам'яних метеоритах, у зразках залізного метеорита

Таблиця 1. Елементний склад двох лімонітизованих ділянок звивистої форми в матриці камаситу, залізний метеорит Каалі, мас. %

Table 1. Elemental composition of two tortuous-shaped limonite areas in the kamacite matrix, the Kaalijarv iron meteorite, wt. %

Елемент	Л-1		Л-2		Елемент	Л-1		Л-2	
	Межі Range	Середнє (4) Mean (4)	Межі Range	Середнє (2) Mean (2)		Межі Range	Середнє (4) Mean (4)	Межі Range	Середнє (2) Mean (2)
Fe	75,6—83,2	78,8	48,8—53,7	51,3	Al	—	—	0,08—0,08	0,08
Ni	4,77—7,02	5,81	3,25—3,36	3,31	Mg	—	—	0,0—0,14	0,07
Co	—	—	0,46—0,71	0,59	Ca	—	—	0,05—0,07	0,06
Cu	—	—	0,0—0,18	0,09	K	0,01—0,17	0,10	0,27—0,44	0,36
Cr	0,0—1,59	0,40	0,0—0,06	0,03	Na	—	—	0,06—0,24	0,15
P	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Cl	0,0—0,15	0,07	0,31—0,49	0,40
Si	0,11—0,29	0,18	0,23—0,31	0,27	<i>Сума</i>	81,0—92,1	85,4	54,6—59,1	56,8
S	0,0—0,08	0,02	0,04—0,30	0,17					

Примітка. Лімонітизовану ділянку Л-1 зображено на рис. 1, *b*. Тут і у табл. 2: у дужках подано кількість аналізів. Прочерк — елемент не визначали. Н. в. — елемент не виявлено.

Note. Limonite area Л-1 is shown in the Fig. 1, *b*. Here and in Table 2: the number of analyses is in the brackets. Dash — element has not been analyzed. Н. в. — element was not detected.

Каалі, про що раніше повідомляли І. Юдін і В. Коломенський [17]. У зональній будові центральної звітрілої ділянки зсередини поширені коломорфні агрегати ПВ, з периферії наявна оболонка, неоднорідна за будовою і забарвленням. Дисперсний агрегат гетиту і гідрогетиту характеризується типовою концентрично-зональною будовою (рис. 2, *a*), тріщинами дегідратації, корозійними порами і ямками. Концентричні зони у коломорфних агрегатах відрізняються світлим, голубуватим, темним відтінками сірого кольору, їхня ширина варіює у суб- і мікрометровому діапазоні. Утворення таких ритмічних структур лімоніту у грубодисперсному середовищі відбувається в результаті дифузії [2, 14].

Оксигідроксиди заліза концентрично-зональної будови (рис. 2, *a*) містять у середньому (з 19-ти ан., межі — у дужках), мас. %: Fe₂O₃ 71,5 (66,7—80,4); NiO 5,41 (3,09—7,21); CoO 0,87 (0,42—1,24); Cr₂O₃ 0,01 (0,0—0,10); P₂O₅ 0,14 (0,0—0,43); SiO₂ 0,81 (0,51—1,66); Al₂O₃ 0,19 (0,0—1,04); SO₃ 0,11 (0,0—0,48); MgO 0,09 (0,0—0,54); CaO 0,18 (0,02—0,29); K₂O 0,04 (0,0—0,21); Na₂O 0,18 (0,0—1,01); TiO₂ 0,05 (0,0—0,20); Cl 0,03 (0,0—0,16); *сума* 79,7 (77,9—87,6), що відповідає значною мірою гідратованому лімоніту. Лімоніт збагатився домішками, із яких постійними є Si і Ca. Виявлено негативну кореляцію між вмістом Fe та елементами — Si, Al, Na, S, Cl.

Особливістю вивітрювання є неповне окиснення і заміщення нікелістого заліза у зразку, яке найбільше проявилось у центральній звітрілій ділянці. Серед лімонітизованої речовини збереглися два типи залишків камаситу: 1) ділянки із чіткими межами, що знаходилися у периферійних (рис. 1, *c* — унизу праворуч) і центральній (рис. 2, *b* — унизу ліворуч) звітрілих ділянках; 2) дисперсні скупчення частково заміщеного камаситу із дифузними межами у центральній ділянці (рис. 2, *b, c*).

На різних ділянках залишкового камаситу міститься у середньому (з трьох ан., межі у дужках), мас. %: Fe 88,5 (86,7—90,0); Ni 6,44 (6,39—6,47); Co 0,91 (0,52—1,25); Cu < 0,01 (0,0—0,04); Cr < 0,01 (0,0—0,03); P 0,02 (0,0—0,05); Si 0,29 (0,27—0,31); S < 0,01 (0,0—0,03); Al < 0,01 (0,0—0,04); Mg 0,05 (0,0—0,29); Cl < 0,01 (0,0—0,04), *сума* становить 96,3 (94,4—98,4). Незначне зниження вмісту Fe, Ni та аналітичної суми зумовлено пониженим розташуванням таких ділянок, а також початковим окисненням метеоритного металу. Постійними домішками у залишковому камаситі є тільки Co і Si.

Через орієнтоване розташування дисперсних ділянок залишкового камаситу утворився хвилястий рисунок α -(Fe,Ni) металу на тлі гідроксидів заліза (рис. 2, *b, c*). Детальне вивчення морфології металевих залишків показало, що вони складаються із дисперсних закруглених часточок розміром від ≤ 1 до перших мікроме-

Таблиця 2. Хімічний склад світло- і темно-сірої зони лімоніту, суміжних із залишковим камаситом, залізний метеорит Каалі, мас. %

Table 2. Composition of light and dark gray limonite zones adjacent to the residual kamacite, the Kaalijaryv iron meteorite, wt.%

Зони лімоніту	ССЛ	ТСЛ	Середнє (2)	Зони лімоніту	ССЛ	ТСЛ	Середнє (2)
Компонент	1	2		Компонент	1	2	
Fe	48,7	48,9	48,8	Fe ₂ O ₃	69,7	69,9	69,8
Ni	5,14	4,27	4,71	NiO	6,54	5,43	5,99
Co	0,62	0,43	0,53	Co ₂ O ₃	0,87	0,61	0,74
P	0,02	0,14	0,08	P ₂ O ₅	0,05	0,32	0,19
Si	0,30	0,39	0,35	SiO ₂	0,64	0,84	0,74
S	0,02	0,07	0,05	SO ₃	0,05	0,17	0,11
Al	0,12	0,11	0,12	Al ₂ O ₃	0,23	0,21	0,22
Mg	0,12	0,28	0,20	MgO	0,20	0,47	0,34
Ca	0,09	0,05	0,07	CaO	0,13	0,07	0,1
Na	Н. в.	0,79	0,40	Na ₂ O	Н. в.	1,07	0,54
K	Н. в.	0,03	0,02	K ₂ O	Н. в.	0,04	0,02
Cl	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Cl	0,01	0,04	0,03
<i>Сума</i>	55,2	55,4	55,3	<i>Сума</i>	78,4	79,2	78,8

Примітка. ССЛ і ТСЛ — світло-сіра і темно-сіра зони лімоніту. Вміст Cu і Cr не визначали.

Note. ССЛ and ТСЛ — light gray and dark gray limonite zones. Cu and Cr content has not been analyzed.

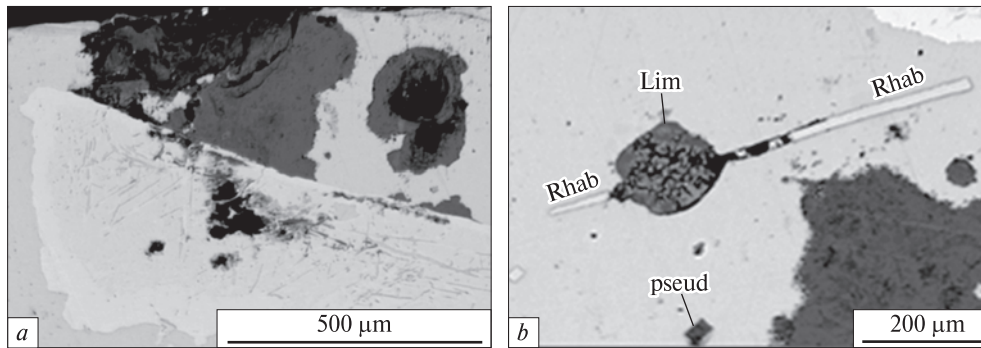


Рис. 3. Звітрілі пластинки теніту і рабдиту, залізний метеорит Каалі: *a* — окиснена частина пластинки зонального теніту, що межує зі звітрілими ділянками (темно-сіре) в матриці камаситу; *b* — частково звітріла видовжена пластинка рабдиту на перетині із локальною звітрілою ділянкою в камаситі, знизу — псевдоморфоза (*pseud*) лімоніту по рабдиту (темно-сіре) серед незміненого α -(Fe,Ni)-металу. BSE режим. Символи мінералів: див. рис. 1

Fig. 3. Corroded taenite and rhabdite plates, the Kaalijarvi iron meteorite: *a* — BSE-image of partially corroded zonal taenite plate; *b* — BSE-image of partially corroded rhabdite elongated plate at the boundary with the local corroded zone in the kamacite matrix; below — pseudomorphous (*pseud*) substitution of the rhabdite grain for limonite (dark gray) in unaltered α -(Fe,Ni). Symbols of minerals: see Fig. 1

трів. Склад їх відповідає частково окисненій α -(Fe,Ni) фази. Хвилястий профіль розподілу вмісту Fe_2O_3 (рис. 2, *d*) відображає нерівномірний характер окиснення металевої α -фази. Частково окисненому камаситу відповідає підвищення вмісту Fe_2O_3 у межах ~ 80 — 93 мас. % (т. 11—27). Вміст Fe_2O_3 та NiO зворотно корелює у залишковому металі та лімоніті. Суцільно заміщені світло-, темно-сірі зони лімоніту навколо залишкового камаситу подібні за складом, характеризуються низьким вмістом Fe_2O_3 у межах ≤ 70 — < 80 мас. %, дещо різняться за вмістом мікродомішок P, Mg, Na (т. 1—10, 28—35; табл. 2).

Особливості вивітрювання теніту і плеситу. Про добре збережений теніт у зразках метеорита Каалі раніше повідомляли В. Семененко зі співавт., І. Юдін, В. Бухвальд [8, 15, 18]. В. Бухвальд спостерігав контрастні структури темного лімоніту в незміненому світлому теніті, що утворилися унаслідок селективного вивітрювання камаситу на різних за структурою ділянках у плеситі [18].

Теніт у зразку представлений кількома крупними пластинками, субпаралельно орієнтованими на периферійних ділянках зразка. Розмір пластинок становить: довжина від 1,31 до 2,25 мм, ширина від 0,008 до 0,48 мм. У найбільшій пластинці, середній розмір якої $\sim 2,17 \times 0,29$ мм, чітко проявилася зональна будова, виділяється світла оболонка теніту перемінної ширини $\sim 0,015$ — $0,10$ мм і широка внутрішня зона плеситу мікрооктаедритової будови (рис. 3, *a*). В інших пластинках теніту внутрішню структуру не виявлено.

У пластинці зонального теніту відбулося локальне вибіркоче окиснення і заміщення фаз (Fe,Ni)-металу (рис. 3, *a*): оболонки теніту зовні уздовж корозійної межі з крупними ділянками лімоніту в матриці камаситу, всередині оболонки теніту; фази камаситу у зоні мікрооктаедритового плеситу. Вивітрені ділянки пластинки виділяються зниженим мікрорельєфом, корозійними порожнинами, найбільша із них знаходиться у зоні плеситу. Лімонітова смужка в оболонці теніту значно збіднилася на Fe, а також на Ni, проте у ній збільшився вміст Si (до 1,90 мас. %), Al (до 1,71 мас. %), Na (до 2,17 мас. %) та інших елементів. Лімонітизовані ділянки камаситу у зоні плеситу характеризуються низьким вмістом Fe, але за концентрацією Co, Cu, P, Si подібні до неокисненої α -(Fe,Ni) фази. Отже, в зональній тенітовій пластинці відбулося пріоритетне вивітрювання α -(Fe,Ni) фази у зоні плеситу, тоді як γ -(Fe,Ni) фаза зазнала мінімального окиснення.

Вивітрювання зерен фосфідів. Здебільшого зерна фосфідів добре збереглися у матриці камаситу. За ступенем збереженості зерна фосфідів нами поділено на групи: а) незмінні зерна; б) частково вивітрені; в) суцільно заміщені. До незмінених належить більшість ідіоморфних зерен рабдиту з поширеною чотирикутною формою перерізу та видовжених пластинок (балок), менш розповсюджених ниткоподібних кристалів. Незмінні зерна рабдиту містять у середньому (з чотирьох ан., межі — у дужках), мас. %: Fe 40,2 (38,2—43,7); Ni 48,1 (44,9—50,4); P 12,2 (11,6—12,9); сума 100,5

(99,3—101,5). Подекуди незмінні зерна рабдиту виглядають більш контрастно на тлі дисперсних і плямистих корозійних продуктів, а також, завдяки значній твердості, чітко окреслені серед нікелістого заліза. У деяких зернах рабдиту наявні структури крихкої деформації у вигляді закономірних тріщин по спайності. Кілька тріщинуватих, брекчійованих, частково вивітрених зерен рабдиту (рис. 3, *b*) і шрейберзиту пов'язані із локальними і суцільно вивітряними ділянками нікелістого заліза. В агрегаті пластинки теніту із зернами погранично-зернистого шрейберзиту частково окислилися обидві мінеральні фази на межі зі звітрілою матрицею камаситу. Поодинокі псевдоморфози лімоніту по рабдиту виявлено серед незмінного α -(Fe,Ni) металу (рис. 3, *b*, унизу). Середній (з двох ан.) хімічний склад її такий, мас. %: Fe 44,2; Ni 3,35; P 3,50; Co 0,27; Cu 0,06; Ca 1,30; Si 0,44; Ti 0,12; Al 0,09; Mg 0,09; Na 0,11; K 0,03; Cl 0,03; S 0,02; сума 53,5.

Обговорення. *Особливості міграції елементів за час вивітрювання речовини метеорита Каалі.* Унаслідок вивітрювання метеорита Каалі відбулися зміни елементного складу мінеральної речовини. Міграція елементів супроводжувалася винесенням Fe, Ni, P, Cu та, в одиничному випадку, Cr із нікелістого заліза, а також фосфідів, та привнесенням низки елементів — Si, S, Mg, Al, Ca, Na, K, Cl із довкілля. Проявище міграції елементів у процесі вивітрювання зразків метеорита Каалі раніше повідомляли І. Юдін і В. Коломенський [17].

Фактори вивітрювання речовини залізного метеорита Каалі. Вивітрювання метеорита Каалі складається з двох етапів, що різняться за терміном і факторами впливу: 1) довготривалого (протягом кількох тисяч років) періоду електрохімічної корозії під впливом розчинів у середовищі скельного ґрунту; 2) нетривалого (≤ 80 років) періоду дуже повільної атмосферної корозії під дією кисню, парів води та інших складових повітря, за час зберігання у лабораторних і музейних умовах.

Хімічне і фізичне вивітрювання метеорита Каалі у цілому було зумовлене низкою внутрішніх і зовнішніх чинників, що знижують стійкість метеоритної речовини до впливу навколишнього середовища. До внутрішніх чинників, обумовлених доземним етапом еволюції його речовини, належать: а) приналежність до грубоструктурних октаедритів групи IAB, речовина яких характеризується структурною і

фазовою неоднорідністю нікелістого заліза, наявністю мінеральних включень фосфідів; меншою мірою троїліту, силікатів; б) низький вміст Ni у (Fe,Ni)-металі, порівняно з іншими хімічними групами залізних метеоритів; в) нерівномірний ступінь ударно-метаморфічного перетворення речовини, наявність крихких деформацій у вигляді тріщин, структур деформації зсуву, а також плавлення [8]. Зовнішніми чинниками вивітрювання, пов'язаними із землею історією метеорита Каалі, є: а) суттєва фрагментація його на дрібні уламки розміром переважно 1—5 мм, з незначною вагою — від 0,5—2,0—8,62 до 38—40 г [1, 8, 15] у результаті взаємодії із Землею; б) втрата кори плавлення, уламковий характер зразків — неправильна форма, часто з гострими краями [1], подібно до сильно викривлених шматків (Fe,Ni)-металу, знайдених у метеоритних кратерах *Henbury, Canyon Diablo* [18]; в) значний земний вік; г) тривале знаходження в окисному природному середовищі, на глибині до перших метрів у метеоритних кратерах (одному вибуховому і восьми ударних) [15], часто заповнених водою, а також на глибині до 20 см в ударних воронках у скельному ґрунті. Вивітрювання метеорита відбувалося за умов помірного м'якого морського клімату Естонії.

Електрохімічна корозія зразків метеорита Каалі у природному середовищі відбувалася за механізмом, запропонованим В. Бухвальдом і Р. Кларком для низки залізних метеоритів [19], а також подібно до процесу корозії залізних артефактів [22, 23], у т. ч. метеоритного походження [24].

Процес вивітрювання дослідженого метеоритного зразка поширювався через пошкодження та втрату значної частини кори плавлення, по мікротріщинах та межах мінеральних фаз. Оскільки зразок належить до слабо ударно-змінених, тому вплив ударно-метаморфічного фактору на процес вивітрювання метеоритної речовини був незначним. На підставі спостереженого поверхневого звітрювання та заміщення близько 30 % речовини зсередини припускаємо, що раніше зразок знаходився у метеоритному кратері.

Висновки. Проведено детальне вивчення структурних, мінералогічних і хімічних змін, які відбулися у речовині залізного метеорита Каалі за тривалий час вивітрювання у середовищі скельного ґрунту, за природно-кліматичних умов Естонії.

Метеоритна речовина зазнала лімонізації камаситу, у незначній мірі теніту і фосфідів, а також контамінації земним кварцом.

У метеоритному зразку відбувалося пріоритетне вивітрювання α -(Fe,Ni) фази: а) широке заміщення по площі, б) вибіркоче у зоні плеситу ($\alpha + \gamma$)-(Fe,Ni) у пластинці зонального теніту, в) на межі з включеннями зерен фосфідів. Теніт зазнав локального окиснення, а саме: а) світлої оболонки у пластинці зонального теніту на межі зі звітрілою ділянкою в матриці камаситу; б) периферійної ділянки тенітової пластинки, що межує з шрейберзитом та звітрілим камаситом. Часткового, в одному випадку суцільного, заміщення зазнали зерна фосфідів: а) тріщинуваті, б) включені у звітрілі ділянки в матриці камаситу.

Через поширення тріщинуватих, крихких продуктів вивітрювання та корозійних ямок, що виникли внаслідок втрати речовини, знизилася міцність зразка. Суцільно звітрілі ділянки стають мало інформативними стосовно доземних процесів утворення й еволюції речовини метеорита Каалі.

Процес вивітрювання нікелістого заліза і фосфідів супроводжувався міграцією низки елементів, а саме винесенням Fe, Ni, P із метеоритних мінералів, натомість привнесенням OH^- , Si, Mg, Al, Ca, Na, S, K, Cl із природного середовища.

Низький вміст іонів Cl^- у продуктах вивітрювання свідчить про малоімовірне знаходження агресивної фази хлорвмісного акаганейту β -FeO(OH,Cl). Завдяки корозійній інертності екзогенних фаз забезпечено довготривале зберігання метеоритного зразка у лабораторних і музейних умовах.

Висловлюємо щире подяку чл.-кор. НАН України, проф. В.П. Семененко, д-ру геол.-мін. наук, проф. С.Г. Кривдіку, д-ру геол. наук Г.О. Кульчицькій, канд. геол.-мін. наук А.Л. Гіріч, канд. геол. наук І.А. Самборській (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України) за цінні наукові консультації та поради під час підготовки статті, канд. біол. наук Д.О. Климчуку (зав. лаб. електронної мікроскопії, Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України) за допомогу у проведенні електронно-мікроскопічних досліджень, пров. інж. Н.Б. Міцюк (ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України").

ЛІТЕРАТУРА

1. Аалоз А.О. Новые данные о метеоритных кратерах на острове Сааремаа // Метеоритика. — 1958. — Вып. XVI. — С. 108—114.
2. Вертушков Г.Н. Ритмические выделения в грубодисперсной среде при образовании жезд лимонита на Билимбаевском месторождении кристаллических известняков // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1960. — № 6. — С. 108—112.
3. Кичань Н.В., Ширінбекова С.Н., Сливінський В.М. Структурно-мінералогічні особливості нікелістого заліза метеорита Галків // Зап. Укр. мінерал. т-ва. — 2009. — 6. — С. 70—76.
4. Коваль В.И. О массе и составе метеорита Каали // Астроном. вестн. — 1974. — 8, № 3. — С. 169—176.
5. Моора Т.Х., Раукас А.В. Новые данные о строении и возрасте Каалиских метеоритных кратеров (о-в Сааремаа, Эстония) // Геоморфология. — 2012. — № 3. — С. 93—103.
6. Пиррус Э.А. Метеоритные кратеры Эстонии // Природа. — 1988. — № 11. — С. 91—96.
7. Семененко В.П., Гирич А.Л. Природа экзотических объектов в метеоритах // Минерал. журн. — 1996. — 18, № 6. — С. 14—21.
8. Семененко В.П., Самойлович Л.Г., Козлов И.С. Признаки ударного метаморфизма в метеорите Каали // Метеоритика. — 1982. — Вып. 41. — С. 96—100.
9. Соботович Э.В., Семененко В.П. Вещество метеоритов. — Киев : Наук. думка, 1984. — 192 с.
10. Тертычная Б.В. Структурно-минералогические преобразования железных метеоритов в процессах ударного метаморфизма : автореф. дис. ... канд. геол.-мін. наук. — Киев, 1992. — 21 с.
11. Тертычная Б.В., Семененко В.П., Самойлович Л.Г., Колесов Г.М. Признаки ударного метаморфизма в осколочных образцах грубоструктурного октаэдрита Каали (IA) // Минерал. зб. — 1999. — № 49, вип. 1. — С. 96—106.
12. Ширінбекова С.Н. Тонкі морфологічні особливості продуктів земного вивітрювання в метеоритах // Минерал. журн. — 2016. — 38, № 2. — С. 33—45.
13. Ширінбекова С.Н., Семененко В.П. Особливості селективного вивітрювання атакситу Чінге // Зап. Укр. мінерал. т-ва. — 2006. — 3. — С. 196—199.
14. Чухров Ф.В. Коллоиды в земной коре. — М. : Изд-во АН СССР, 1955. — 671 с.
15. Юдин И.А. К минералогии метеорита Каали // Метеоритика. — 1968. — Вып. XXVIII. — С. 44—50.
16. Юдин И.А., Логинов В.Н., Гмыра В.Г., Коваль В.И., Оботнин Н.Ф. Вторичные минералы и структуры железных осколков метеорита Каали // Астроном. вестн. — 1982. — 16, Вып. 4. — С. 231—237.
17. Юдин И.А., Коломенский В.Д. Минералогия метеоритов. — Свердловск : Урал. НЦ АН СССР, 1987. — 200 с.

18. *Buchwald V.F.* Handbook of iron meteorites : in 1—3 vol. — California : Univ. of California Press, 1975. — 2. — P. 704—707.
19. *Buchwald V.F., Clarke R.S.* Corrosion of Fe-Ni alloys by Cl-containing akaganeite (β -FeOOH): The Antarctic meteorite case // *Amer. Miner.* — 1989. — 74. — P. 656—667.
20. *Golden D.C., Ming D.W., Zolensky M.E.* Chemistry and mineralogy of oxidation products from a nickel-rich ataxite // *LPSC.* — 1992. — 23. — Abstracts. — P. 421—422.
21. *Graham A.L., Bevan A.W.R., Hutchison R.* Catalogue of Meteorites: with special reference to those represented in the collection of the British Museum (Natural History). — Tucson, Arizona : Univ. Arizona Press, 1985. — 460 p.
22. *Jegdić B., Polić-Radovanović S., Ristić S., Alil A.* Corrosion Processes, Nature and Composition of Corrosion Products on Iron Artefacts of Weaponry // *Sci. Technical Review.* — 2011. — 61, № 2. — P. 50—56.
23. *Jegdić B., Polić-Radovanović S., Ristić S., Alil A.* Corrosion of archaeological artefact made of forged iron // *Metallurgical and Materials Engineering.* — 2012. — 18, Iss. 3. — P. 233—240.
24. *Johnson D., Tyldesley J., Lowe T., Wither Ph., Grady M.M.* Analysis of a prehistoric Egyptian iron bead with implications for the use and perception of meteorite iron in ancient Egypt // *Meteoritics and Planet. Sci.* — 2013. — 48, № 6. — P. 997—1006.
25. *Rasmussen L.K., Aaby B., Gwozdz R.* The age of the Kaalijärv meteorite craters // *Meteoritics and Planet. Sci.* — 2000. — 35. — P. 1067—1071.
26. *Raukas A., Stankowski W.* On the age of the Kaali craters, Island of Saaremaa, Estonia // *Baltica.* — 2011. — 24, № 1. — P. 37—44.
27. *Reinwald I.* The finding of meteoritic iron in Estonian craters. A long search richly awarded // *The Sky Magazine of Cosmic News.* — 1938. — 2, № 6. — P. 6—7.
28. *Spencer L.J.* The Kaalijärv Meteorite from the Estonian Craters // *Mineral. Mag.* — 1938. — 25. — P. 75—80.
29. *Tilley D., Bevan A.* The prolonged weathering of iron and stony-iron meteorites and their anomalous contribution to the Australian regolith // *New approaches to an old continent: Proc. of the 3rd Australian Regolith Conf., Kalgoorlie, Canberra;* Eds G. Taylor, C.F. Pain. — Australia : Cooperative Research Centre for Landscape Evolution and Mineral Exploration (CRC LEME), 1998. — P. 77—88.
30. *Veski S., Heinsalu A., Lang V., Kestlane U., Possnert G.* The age of the Kaali meteorite craters and the effect of the impact on the environment and man: evidence from inside the Kaali craters, island of Saaremaa, Estonia // *Vegetation History and Archaeobotany.* — 2004. — 13. — P. 197—206.
31. *Wasson J.T., Kallemeyn G.W.* The IAB iron-meteorite complex: A group, five subgroups, numerous grouplets, closely related, mainly formed by crystal segregation in rapidly cooling melts. // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2002. — 66, Iss. 13. — P. 2445—2473.
32. *Whitenack W.B.* The Use of Electrolytic Reduction For the Removal of Chlorides From Iron-Nickel Meteorites // *Cantaurus.* — 2008. — 16. — P. 21—27.

Надійшла 11.10.2017

REFERENCES

1. Aaloe, A.O. (1958), *Meteoritika*, Vyp. XVI, pp. 108-114.
2. Vértushkov, G.N. (1960), *Izv. AN SSSR. Ser. geol.*, No. 6, pp. 108-112.
3. Kichan, N.V., Shyrinbekova, S.N. and Slyvinsky, V.M. (2009), *Zap. Ukr. mineral. tov-va*, Vol. 6, Kyiv, UA, pp. 70-76.
4. Koval, V.I. (1974), *Astronom. vestn.*, Vol. 8, No. 3, Moscow, RU, pp. 169-176.
5. Moora, T.Kh. and Raukas, A.V. (2012), *Geomorfologiya*, No. 3, Moscow, RU, pp. 93-103.
6. Pirrus, E.A. (1988), *Priroda*, No. 11, Moscow, RU, pp. 91-96.
7. Semenenko, V.P. and Girich, A.L. (1996), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 18, No. 6, Kyiv, UA, pp. 14-21.
8. Semenenko, V.P., Samoylovich, L.G. and Kozlov, I.S. (1982), *Meteoritika*, Vyp. 41, Moscow, RU, pp. 96-100.
9. Sobotovich, E.V. and Semenenko, V.P. (1984), *Veshchestvo meteoritov*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 192 p.
10. Tertychnaya, B.V. (1992), *Strukturno-mineralogicheskie preobrazovaniya zheleznykh meteoritov v protsessakh udarnogo metamorfizma*, Avtoref. dis. kand. geol.-mineral. nauk, Kyiv, UA, 21 p.
11. Tertychnaya, B.V., Semenenko, V.P., Samoylovich, L.G. and Kolesov, G.M. (1999), *Mineral. zb.*, No. 49, Vyp. 1, Lviv, UA, pp. 96-106.
12. Shyrinbekova, S.N. (2016), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 38, No. 2, Kyiv, UA, pp. 33-45.
13. Shyrinbekova, S.N. and Semenenko, V.P. (2006), *Zap. Ukr. mineral. tov-va*, Vol. 3, Kyiv, UA, pp. 196-199.
14. Chukhrov, F.V. (1955), *Kolloidy v zemnoy kore*, Izd-vo AN SSSR, Moscow, RU, 671 p.
15. Yudin, I.A. (1968), *Meteoritika*, Vyp. XXVIII, Moscow, RU, pp. 44-50.
16. Yudin, I.A., Loginov, V.N., Gmyra, V.G., Koval, V.I. and Obotnin, N.F. (1982), *Astronom. vestn.*, Vol. 16, Vyp. 4, Moscow, RU, pp. 231-237.
17. Yudin, I.A. and Kolomenskiy, V.D. (1987), *Mineralogiya meteoritov*, Ural. Nauch. Center AN SSSR, Sverdlovsk, RU, 200 p.
18. Buchwald, V.F. (1975), *Handbook of iron meteorites*, in 1-3 vol., Vol. 2, Univ. of California Press, USA, pp. 704-707.

19. Buchwald, V.F. and Clarke, R.S. (1989), *Amer. Miner.*, Vol. 74, pp. 656-667.
20. Golden, D.C., Ming, D.W. and Zolensky, M.E. (1992), *LPSC*, Vol. 23, Abstracts, pp. 421-422.
21. Graham, A.L., Bevan, A.W.R. and Hutchison, R. (1985), *Catalogue of Meteorites: with special reference to those represented in the collection of the British Museum (Natural History)*, Univ. Arizona Press, Tucson, Arizona, 460 p.
22. Jegdić, B., Polić-Radovanović, S., Ristić, S. and Alil, A. (2011), *Scientific Technical Review*, Vol. 61, No. 2, Serbia, pp. 50-56.
23. Jegdić, B., Polić-Radovanović, S., Ristić, S. and Alil, A. (2012), *Metall. Mater. Eng.*, Vol. 18, Iss. 3, Serbia, pp. 233-240.
24. Johnson, D., Tyllesley, J., Lowe, T., Wither, Ph. and Grady, M.M. (2013), *Meteoritics and Planet. Sci.*, Vol. 48, No. 6, pp. 997-1006, doi: <https://doi.org/10.1111/maps.12120>
25. Rasmussen, L.K., Aaby, B. and Gwozdz, R. (2000), *Meteoritics and Planet. Sci.*, Vol. 35, pp. 1067-1071.
26. Raukas, A. and Stankowski, W. (2011), *Baltica*, Vol. 24, No. 1, pp. 37-44.
27. Reinwald, I. (1938), *The Sky Magazine of Cosmic News*, Vol. 2, No. 6, pp. 6-7.
28. Spencer, L.J. (1938), *Mineral. Mag.*, Vol. 25, pp. 75-80.
29. Tilley, D. and Bevan, A. (1998), *Proc. of the 3rd Australian Regolith Conf., Kalgoorlie, Canberra*, in Taylor, G. and Pain, C.F. (eds), CRC LEME, Australia, pp. 77-88.
30. Veski, S., Heinsalu, A., Lang, V., Lang, V., Kestlane, U. and Possnert, G. (2004), *Vegetation History and Archaeobotany*, Vol. 13, pp. 197-206.
31. Wasson, J.T. and Kallemeyn, G.W. (2002), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 66, Iss. 13, pp. 2445-2473.
32. Whitenack, W.B. (2008), *Cantaurus*, Vol. 16, pp. 21-27.

Received 11.10.2017

С.Н. Ширинбекова¹, А.В. Андреев²

¹ Інститут геохімії, мінералогії і рудообрановання
ім. Н.П. Семененко НАН України
03142, г. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладина, 34
E-mail: cosmin@i.ua, svetlana_shirinbekova@ukr.net

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Учебно-научний інститут "Інститут геології"
03022, г. Київ, Україна, ул. Васильківська, 90
E-mail: andreev@univ.kiev.ua

СТРУКТУРНО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВЕЩЕСТВА ЖЕЛЕЗНОГО МЕТЕОРИТА КААЛИ В ЗЕМНЫХ УСЛОВИЯХ

Представлены результаты детального изучения структурных, минералогических и химических изменений вещества железного метеорита Каали, произошедших в результате длительного выветривания в природно-климатических условиях Эстонии. В метеоритном веществе распространилась лимонитизация камасита, в меньшей мере тэнита и фосфидов, а также произошла незначительная контаминация земным кварцем. Приоритетное выветривание α -(Fe,Ni) фазы осуществлялось: а) на границе с включениями зерен фосфидов, б) в зоне плесита ($\alpha + \gamma$)-(Fe,Ni) в пластинке зонального тэнита; а также в виде широкого замещения по площади. В тэните наблюдалось локальное окисление: а) светлой оболочки в пластинке зонального тэнита на границе с выветренным участком в матрице камасита; б) периферии пластинки тэнита на границе с зернами шрейберзита и продуктами коррозии камасита в агрегате тэнит + шрейберзит + выветренный камасит. Трешиноватые зерна рабдита и шрейберзита подверглись локальной коррозии. В неокисленном участке матрицы камасита обнаружена единичная псевдоморфоза лимонита по рабдиту. Процесс выветривания метеоритного вещества сопровождался миграцией ряда элементов, выносом Fe, Ni, P из никелистого железа и фосфидов, привнесением молекул воды, Si, Mg, Al, Ca, Na, S, K, Cl из окружающей среды. Вследствие постоянно низкого содержания ионов Cl^- в продуктах выветривания очень мала вероятность нахождения агрессивной коррозионной фазы хлорсодержащего акаганеита $\beta\text{-FeO}(\text{OH},\text{Cl})$, что способствует долговременному хранению фрагмента железного метеорита Каали в лабораторных условиях и метеоритной коллекции.

Ключевые слова: железный метеорит Каали, никелистое железо, фосфиды, продукты земного выветривания, лимонит.

*S.N. Shyrinbekova*¹, *A.V. Andreev*²

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: cosmin@i.ua, svetlana_shirinbekova@ukr.net

² Taras Shevchenko Kyiv National University
Educational-scientific institute "Institute of Geology"
90, Vasylkivska Str., Kyiv, Ukraine, 03022
E-mail: andreev@univ.kiev.ua

STRUCTURAL AND MINERALOGICAL CHANGES OF THE KAALIJARV IRON METEORITE SUBSTANCE UNDER TERRESTRIAL CONDITIONS

The article presents a detailed study of the structural, mineralogical and chemical changes in the Kaalijarv iron meteorite sample occurred as a result of the prolonged terrestrial weathering under the natural conditions in Estonia. The changes in the meteoritic matter manifested themselves as the widespread kamacite corrosion, minor taenite and phosphide corrosion, and terrestrial contamination by quartz. The predominant corrosion of the α -(Fe,Ni) phase occurred at the boundary with phosphide grain inclusions, in $(\alpha + \gamma)$ -(Fe,Ni) phase in the zonal taenite plate, as well as in the form of extensive replacement of kamacite by limonite over the area. Minor alteration of the taenite occurred: a) in the light taenite zone in the zonal plate at the boundary with the weathered kamacite matrix; b) at the edge of the taenite plate at the boundary with shreibersite grains and limonite in the taenite + shreibersite + kamacite aggregate. Fractured rhabdite and shreibersite grains were subjected to local corrosion. A single pseudomorphic replacement of the rhabdite grain was located in unaltered kamacite matrix. The weathering of meteoritic material was accompanied by moisture and ion migration, removal of Fe, Ni, P from iron-nickel alloy and phosphides, the introduction of water molecules, Si, Mg, Al, Ca, Na, S, K, Cl from the environment. It is unlikely to find the aggressive component of akaganéite, β -FeO(OH,Cl) due to the constantly low content of Cl⁻ ions in the terrestrial weathering products. It will ensure long-term storage of the Kaalijarv iron meteorite sample in the laboratory and meteorite collection.

Keywords: the Kaalijarv iron meteorite, nickel iron, phosphides, terrestrial weathering products, limonite.