

ВЫСОКОНАТРОВЫЕ ФОСФАТНЫЕ И СИЛИКАТНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ТРОИЛИТОВОМ НОДУЛЕ ЖЕЛЕЗНОГО МЕТЕОРИТА ДАРЬИНСКОЕ (ПС)¹

© 2022 г. В. В. Шарыгин^{a, b, *}

^aИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, проспект Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^bУральский Федеральный Университет, Физико-технологический институт, ExtraTerra Consortium,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: sharygin@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 23.02.2022 г.

После доработки 15.05.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2022 г.

В троилитовом нодуле железного метеорита Дарьинское ПС были исследованы высоконатровые фосфатные и силикатные включения расплава, а также зерна хромита и шрейберзита. Вокруг включений присутствует сульфидная ассоциация (К-сульфиды, пентландит, халькопирит, кубанит?). Большинство фосфатных включений подверглись вторичным изменениям, представлены трудно диагностируемыми водными Са–Fe–Mn–Mg-фосфатами, которые являются продуктами замещения безводных высоконатровых ортофосфатов. Только бухвальдит $\text{NaCa}(\text{PO}_4)$ был выявлен как первичная фаза включений; а среди вторичных фосфатов был определен монетит $\text{Ca}_2\text{H}(\text{PO}_4)_2$. Силикатные включения содержат стекло, иногда Fe-серпентин (?) и фосфат. Силикатные стекла имеют кислый и высоконатровый щелочной состав (SiO_2 – 60.8–74.4 мас. %, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 13.9–16.8 мас. %), обогащены TiO_2 (2.2–11.2 мас. %) и Cr_2O_3 (1.5–3.4 мас. %) и практически не содержат Al_2O_3 (<0.2 мас. %). Предполагается, что включения представляют собой самые поздние продукты кристаллизации метеорита Дарьинское, образовавшиеся в результате силикат-натрофосфатной несмесимости в сульфидном расплаве. В статье также приводятся химические составы ключевых минералов метеорита, а также данные о редких и потенциально новых минералах (бесхлорный джерфишерит, “Си-джерфишерит” $\text{K}_7(\text{Cu,Fe})_{25}\text{S}_{26}$, NiTe, Ni_3Fe_2 , интерметаллиды Fe–Ni–Os–Ir–Pt, чохранскийит). Приведены рамановские спектры для бухвальдита и монетита.

Ключевые слова: железный метеорит ПС, Дарьинское, троилит, включения расплава, бухвальдит, монетит, джерфишерит, рамановская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0016752522120056

ВВЕДЕНИЕ

Предполагается, что железные метеориты магматического происхождения являются фрагментами ядер планетозималей. При этом каждая группа магматических железных метеоритов имеет схожие физические механизмы при своем формировании, такие как фракционная кристаллизация и смешение твердой фазы с жидким металлом (Schauddy et al., 1972; Scott, Wasson, 1975; Pernicka, Wasson, 1987). Группа ПС – это самая малочисленная из всех магматических железных метеоритов и характеризуется небольшим обеднением некоторыми летучими сидерофильными элементами, такими как Ga и Ge. В структурном

плане это плесситовые октаэдриты и на данный момент по концентрации Ni, Ir и Ge к этой группе относят восемь метеоритов (Wasson, 1969; Tornabene et al., 2020): Ballinoo, Kumerina, Perryville, Salt River, Wiley, Cratheús (1950), Unter Mässing и Darinskoe (Дарьинское). Геохимические и изотопные характеристики этих метеоритов изучены достаточно хорошо (Chernozhkin et al., 2014, 2015, 2016; Tornabene et al., 2019, 2020), тогда как в минералого-петрографическом аспекте они пока изучены недостаточно из-за “простоты” своего состава (плесситовый агрегат). Однако, как и в случае других групп железных метеоритов, постоянное присутствие троилитовых нодул, представляющих собой остаточный сульфидный расплав, дает возможность изучения микрофаз (фосфаты, силикаты, сульфиды и др.), иногда имеющих очень экзотический состав и образующихся на самых поздних этапах становления метеоритов.

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0016752522120056 для авторизованных пользователей.

Данная статья посвящена минералого-петрографическим исследованиям железного метеорита Дарьинское (Западный Казахстан) как в общем плане, так и с акцентом на детальное изучение включений разного состава в троилитовом нодуле метеорита. Предварительные данные по включениям были представлены на 82^й ежегодной конференции Метеоритного общества в Саппоро, Япония (Sharygin, 2019).

КРАТКАЯ ИСТОРИЯ НАХОДКИ МЕТЕОРИТА ДАРЬИНСКОЕ

Метеорит был найден на краю распаханного поля в июле 1984 г. в северо-восточной окрестности села Рубежинское (Приуральский район, Уральская область, КазССР, ныне Зеленцовский район, Западно-Уральская область, Казахстан) на правом берегу реки Урал (51°25' N, 51°58' E). Этот метеорит обнаружил Э.И. Абдурахманов, геолог Бузулукской партии Оренбургской геолого-разведочной экспедиции (ОГРЭ), во время реконгносцировочного маршрута. В том же году он передал метеорит в Оренбург, на базу ОГРЭ. Исходная масса метеорита составляла более 11.2 кг и он хранился в кабинете главного геолога ОГРЭ. Сотрудник ОГРЭ В.А. Руденко отпилит от метеорита фрагмент массой 1.35 кг и передал его в кружок юных геологов, руководителем которого он был. В 1986 г. этот фрагмент был продемонстрирован на слете юных геологов в Челябинске. Благодаря С.В. Колисниченко (Челябинск) весть о находке нового метеорита дошла до Метеоритной комиссии СО АН СССР (Новосибирск). Ученый секретарь этой комиссии Г.М. Иванова организовала доставку метеорита в Новосибирск и осенью 1989 г. автор данной статьи, В.В. Шарыгин, тогда сотрудник Института геологии и геофизики СО АН СССР, привез его из Оренбурга в Новосибирск. В дальнейшем, метеорит был распилен на 5 частей (включая три пластины толщиной около 1 см и массой 879, 823 и 724 г) и один из фрагментов (1.6 кг) был передан в Комитет по метеоритам РАН (Москва). Предварительными исследованиями метеорита занимались Г.М. Иванова, Н.М. Подгорных (Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск) и М.А. Иванова, Л.Д. Барсукова, Г.М. Колесов (ГЕОХИ РАН, Москва). В 1995 г. он был зарегистрирован в Международном метеоритном комитете под названием "Дарьинское" (Wlotzka, 1995) по административному центру Приуральского района, в котором был найден. Метеорит был отнесен к группе плесситовых октаэдритов (ПС). Достаточно толстый слой ржавчины, который постепенно отслаивался, свидетельствует об очень давнем падении метеорита, возможно, много десятков лет назад. Основная масса метеорита Дарьинское (>6 кг) сейчас хранится в метеоритной коллекции Цен-

трального Сибирского Геологического Музея при Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (ИГМ, Новосибирск), в одном из репозиториях метеоритов на территории России.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Фрагмент одной из пластин метеорита Дарьинское (с троилитовым нодулом, толщина 9 мм, рис. 1) был использован для детального изучения посредством оптической и сканирующей микроскопии и рамановской спектроскопии в ИГМ СО РАН, г. Новосибирск. Фотографии в обратном-рассеянных электронах (BSE), элементные карты, качественный и количественный анализ минералов (по энергодисперсионным спектрам, EDS метод, время набора – 20–40 с) были выполнены на сканирующем микроскопе TESCAN MIRA3 LMU (система микроанализа INCA Energy450). В качестве стандартов для большинства элементов были использованы простые оксиды, чистые металлы и стехиометричные минералы (силикаты): кварц (Si, O), корунд (Al), Ti^o, Fe^o, Mn^o, Co^o, Ni^o, диопсид (Ca, Mg), Cr₂O₃ (Cr), Ca₂P₂O₇ (P), Cs₂ReCl₆ (Cl), альбит NaAlSi₃O₈ (Na), ортоклаз KAlSi₃O₈ (K), FeS₂ (S) и др. Условия съемки: V = 20 кВ, I = 1 нА. Для количественной оптимизации (нормировка на ток зонда и калибровка спектрометра по энергии) применялся Co^o. Для количественного анализа подбирались зерна размером более чем 5 × 5 микрон.

Некоторые фосфатные минералы были исследованы рамановским методом с помощью спектрометра LabRAM HR 800 мм (Horiba Scientific), соединенного с ССД детектором и конфокальным микроскопом Olympus BX40 (объектив 100×). Линия 514.5 нм от Nd:YAG лазера и мощность 50 мВт использовались для возбуждения образца. Параметры съемки: 10 накоплений по 10–15 с, фокальная диафрагма 200 мкм. Спектры были зарегистрированы в интервале 100–1400 и 3400–3800 см⁻¹. Монохроматор был откалиброван по рамановской линии рассеяния для кремния (520.7 см⁻¹).

Следует отметить, что с целью набора большей информации по включениям выбранный образец дважды подвергался шлифованию и полировке. На финальной стадии обработки (доводка на тонких абразивных порошках и шкурках, полировка алмазными пастами) в качестве жидкости, очищающей поверхность образца, использовался этанол, что минимизировало разрушение фаз, неустойчивых в водных средах.

Все данные представлены в девяти таблицах и пяти рисунках, а также в Дополнительных материалах (табл. S1–S4 и рис. S1–S20).

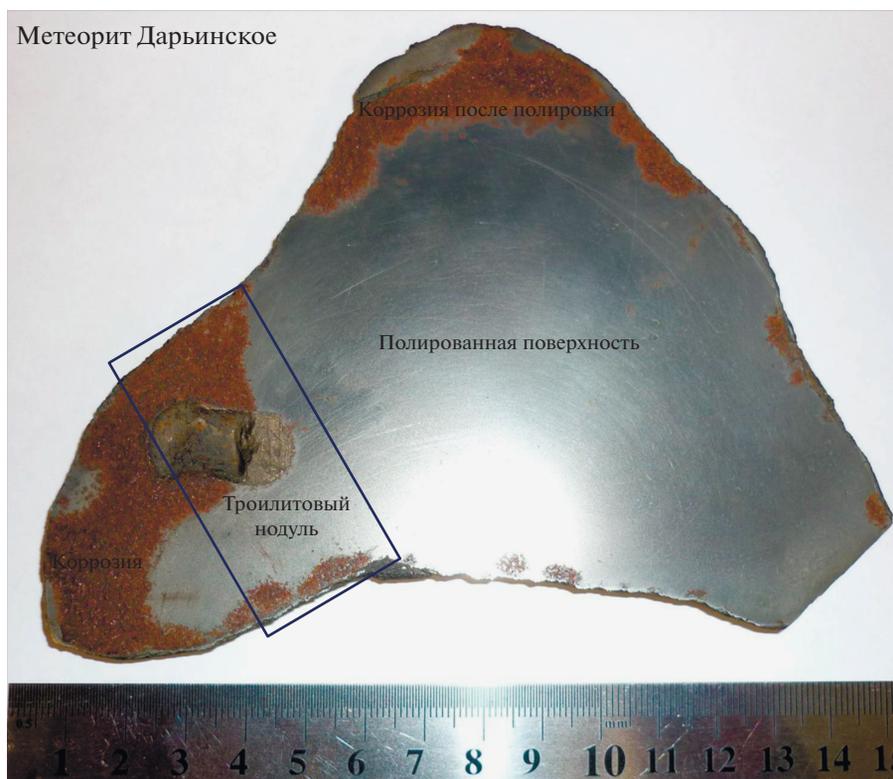


Рис. 1. Общий вид одной из пластин железного метеорита Дарьинское (724 г). Контур – вырезанный фрагмент, использованный для исследований.

МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТЕОРИТА ДАРЬИНСКОЕ

Метеорит имеет угловато-округлую форму и представлен в основном тонкозернистым агрегатом металлов (рис. S1–S2), в котором присутствуют нодулы троилитового состава (рис. 1). При распиловке метеорита было выявлено 4 троилитовых нодула размером от 1 до 3 см. В металлической части также присутствуют более мелкие зерна троилита (до 0.5 мм) или их сростки (рис. 2, S3). Как нодулы, так и более мелкие зерна троилита, обычно окружены прерывистой оторочкой шрейберзита, а затем оторочкой крупнозернистого камасита (до 0.5 мм) (рис. 2–3, S3–S8). В металле иногда выявляются отдельные кристаллы хромита (до 0.2 мм), причем большинство его зерен тесно связаны с троилитом, и в таких ассоциациях иногда присутствуют самородная медь, добреелит и тетратэнит-аваруит (рис. 2, S4–S6). Пентландит и кобальтпентландит, реже годлевскит, приурочены к троилитовым обособлениям и иногда активно замещают сам троилит, образуя ориентированные выделения (рис. S7–S8).

Собственно мелкозернистая металлическая часть представлена камаситом (крупные зерна до 0.5 мм), шрейберзитом и плесситовым агрегатом (камасит + тэнит ± тетратэнит, рис. 2, S1–S2). Шрейберзит обычно присутствует в виде включе-

ний в камасите и редко встречается в плесситовом агрегате. Тэнит образует тонкую оторочку вокруг камасита на контакте с плесситом. Соотношение (камасит + шрейберзит)/плексит составляет примерно 50 : 50. При травлении полированной поверхности выявляются неярко выраженные ориентированные структуры.

Изученный фрагмент метеорита (рис. 1) содержит троилитовый нодуль размером 2.5 см, который представлен мономинеральным зерном. Как отмечалось выше, он имеет вокруг прерывистую оторочку шрейберзита, а затем оторочку крупнозернистого камасита (до 0.5 мм), при этом оба минерала могут присутствовать в качестве включений в краевой зоне нодуля (рис. 3).

Зерна пентландита и хромита, а также фосфатные и силикатные включения, выявлены в срединной-краевой зоне нодуля. Появление тетратэнита-аваруита приурочено к контакту троилита с шрейберзитом или камаситом, причем в одном из его зерен были обнаружены интерметаллиды *Os-Ir-Pt* (рис. 3). Для троилита характерны ориентированные трещины, и некоторые из них заполнены мелкозернистым агрегатом троилита и пентландита. На контакте с металлической частью в троилите иногда видны зоны дробления и здесь он частично замещается пентландитом и кобальтпентландитом (рис. 3).

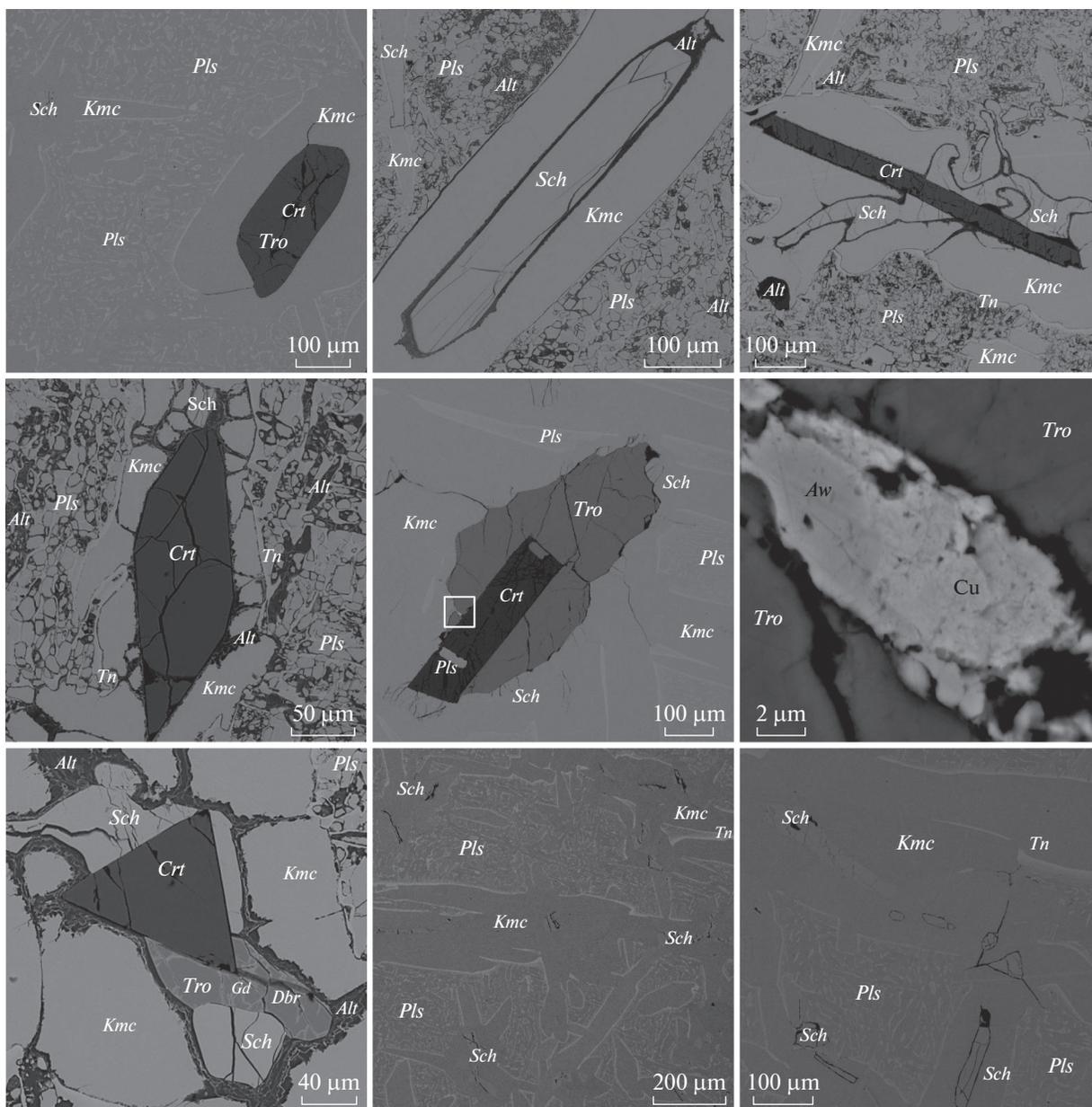


Рис. 2. Взаимоотношения минералов в металлической части метеорита Дарьинское, BSE фотографии. Символы: *Kmc* – камасит; *Tn* – тэнит; *Sch* – шрейберзит; *Pls* – плесситовый агрегат (камасит + тэнит ± тетраэтит); *Tro* – троилит; *Crt* – хромит; *Aw* – тетраэтит-аваруит; *Cu* – медь; *Dbr* – добреелит; *Gd* – годлевскит; *Alt* – продукты окисления (акаганеит, хиббингит ?, чукановит, сидерит, гётит ?). См. также рис. S1–S8.

В метеорите Дарьинское практически отсутствуют какие-либо признаки метаморфизма. В очень редких случаях выявляются сдвиговые смещения в зернах троилита и шрейберзита, а также двойникование в троилите (рис. S3). Список всех минеральных фаз, выявленных в метеорите, представлен в табл. 1.

Как отмечалось выше, для метеорита характерна обильная кора окисления. Следует отметить, что активная коррозия металла наблюдалась и после полировки на поверхности всех образцов

и приурочена она преимущественно к краевым участкам метеорита (рис. 1). Установлено, что это не связано с какими-либо текстурно-структурными особенностями отдельных участков в металлической части. В метеорите Дарьинское коррозионному воздействию подвергались плесситовый агрегат (а именно тэнит), межзерновое пространство между минералами, а также контакт троилитовый нодуль – металл. Если кора окисления содержит смесь различных вторичных Fe-минералов (оксиды, гидроксиды, хлорид-гид-

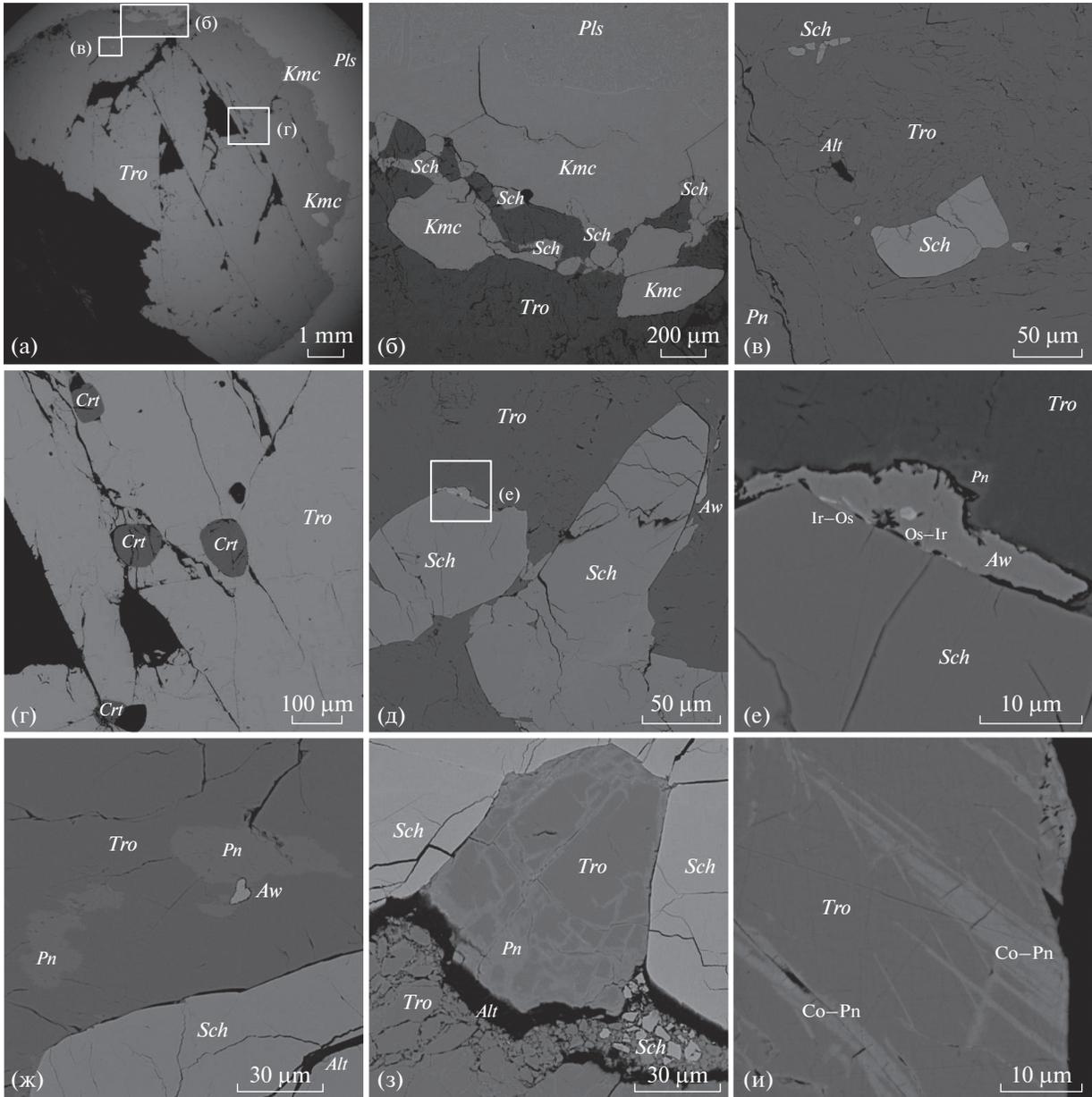


Рис. 3. Взаимоотношения минералов в троилитовом нодуле метеорита Дарьинское, BSE фотографии. а – общий вид части нодуля (смотри также рис. 1). б, з, и – шрейберзит, пентландит и кобальтпентландит на контакте троилитового нодуля и металлической части. в, г – включения шрейберзита и хромита в нодуле. д–ж – тетраэнит-аваруит и ЭПГ минералы (смотри также рис. S9). Символы: *Kmc* – камасит; *Sch* – шрейберзит; *Pls* – плесситовый агрегат (камасит + тэнит ± тетраэнит); *Tro* – троилит; *Crt* – хромит; *Pn* – пентландит; *Co-Pn* – кобальтпентландит; *Aw* – тетраэнит-аваруит; *Os-Ir* и *Ir-Os* – Os- и Ir-обогащенные ЭПГ фазы; *Alt* – продукты окисления (акаганеит, хиббингит?, чукановит, сидерит, гетит?).

роксиды, карбонаты), то в корродированных участках самого метеорита преобладают акаганеит $\beta\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH}, \text{Cl})$ и хиббингит (?) $\gamma\text{-Fe}_2^{2+}(\text{OH})_3\text{Cl}$, реже присутствуют чукановит $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ и гетит (?) $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ (рис. 1, S4, S6–S8). В целом, такая схема окисления металла типична для всех железных метеоритов (Buchwald, Koch, 1995; Pe-

kov et al., 2007). Химический состав вторичных Fe-минералов представлен в табл. S1.

Геохимические и изотопные характеристики метеорита Дарьинское изучены достаточно хорошо (Леснов, Черноножкин, 2011a-b; Chernozhkin et al., 2014, 2015, 2016; Tornabene et al., 2019, 2020). Компиляция геохимических данных приведена в табл. 2.

Таблица 1. Минеральные фазы, выявленные в железном метеорите Дарьинское

Минерал	Формула	Минерал	Формула
Железо (камасит)	α -Fe	Хромит	FeCr_2O_4
Тэнит	γ -Fe	Магнезиохромит	$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$
Тетратэнит	FeNi	Гематит	Fe_2O_3
<i>Тетратэнит-Аваруит</i>	Ni_3Fe_2	<i>Гётит?</i>	$\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$
<i>Интерметаллид Fe–Ni–Os–Ir</i>	(Fe, Ni, Os, Ir, Pt)	Акаганеит	$\beta\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH}, \text{Cl})$
<i>Интерметаллид Fe–Ni–Ir–Os</i>	(Fe, Ni, Ir, Os)	<i>Хиббингит?</i>	$\gamma\text{-Fe}_2^{2+}(\text{OH})_3\text{Cl}$
Медь	Cu	Сидерит	$\text{Fe}(\text{CO}_3)$
Шрейберзит (рабдит)	$(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$	Чукановит	$\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
Троилит	FeS	Бухвальдит	$\text{NaCa}(\text{PO}_4)$
Пентландит	$(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_9\text{S}_8$	<i>Чохральскиит?</i>	$\text{Na}_4\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{PO}_4)_4$
Кобальтпентландит	$(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$	Монетит	$\text{CaH}(\text{PO}_4)$
Годлевскит	$(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$	<i>Fe-Mn-Ca водный фосфат</i>	$(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})_2(\text{PO}_4)(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Халькопирит	CuFeS_2	<i>Na-Fe-Mn-Ca водный фосфат</i>	$\text{Na}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})(\text{PO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Джерфишерит	$\text{K}_6(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu})_{25}\text{S}_{27}$	<i>Fe-Cl водный фосфат</i>	$\text{Fe}_2(\text{PO}_4)(\text{Cl}, \text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
<i>Си-джерфишерит?</i>	$\text{K}_7(\text{Cu}, \text{Fe})_{25}\text{S}_{26}$	<i>Na-Ti-силикат</i>	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Mn})(\text{Ti}, \text{Cr})(\text{SiO}_4)\text{O}$
<i>Ni-Te-фаза</i>	NiTe	<i>Гриналит?</i>	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \text{Cr})_{2-3}(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH}, \text{Cl})_4$
<i>Кубанит?</i>	CuFe_2S_3	“Si-стекло”	$\text{SiO}_2 - 60.7-72.6, \text{TiO}_2 - 3.4-11.2,$ $\text{Na}_2\text{O} - 11.5-13.2,$ $\text{K}_2\text{O} - 2.4-4.0 \text{ мас. \%}$
Добреелит	FeCr_2S_4		

Примечания. Список минералов составлен по данным сканирующей микроскопии. Курсив – слабо идентифицированные фазы.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОСНОВНЫХ МИНЕРАЛОВ МЕТЕОРИТА

Усредненные составы ключевых минералов в метеорите Дарьинское приведены в табл. 3–6. Камасит и троилит характеризуются незначительными вариациями состава вне зависимости от размеров (табл. 3). Их усредненные формулы – $\text{Fe}_{0.92}\text{Ni}_{0.07}\text{Co}_{0.01}$ (камасит) и $\text{Fe}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{S}$ (троилит). Тэнит варьирует по составу от $\text{Fe}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}$ до $\text{Fe}_{0.86}\text{Ni}_{0.14}$. Плессит как полиминеральный агрегат (камасит + тэнит ± тетратэнит) также очень изменчив по составу, но, в среднем, по основным компонентам (Fe, Ni, Co, P) близко соответствует валовому составу метеорита (табл. 2). Самородная медь содержит незначительные примеси Fe (до 3.6 мас. %), Ni (до 1.8 мас. %) и Cr (до 1.2 мас. %). Добреелит близок к идеальному FeCr_2S_4 , но имеет небольшие количества Ni (до 2.9 мас. %) и Co (до 0.5 мас. %) (табл. 3). Помимо камасита и тэнита (и тетратэнита) в метеорите Дарьинское присутствует еще один Fe–Ni металл, условно отнесенный нами к “аваруиту”. Он имеет состав близкий к Ni_3Fe_2 , промежуточный между тетратэнитом FeNi и аваруитом $\text{Ni}_2\text{Fe}-\text{Ni}_3\text{Fe}$. Среди примесей в нем выявляются минимальные количества Co, Cu и

Cr (<0.5 мас. %) (табл. 3 и S2). Шрейберзит имеет большие вариации состава, однако существенной зависимости от размеров и минеральной ассоциации не выявляется. В целом, его состав варьирует от $(\text{Fe}_{2.1}\text{Ni}_{0.9})\text{P}$ до $(\text{Fe}_{1.6}\text{Ni}_{1.4})\text{P}$, и лишь мелкие зерна в плесситовом агрегате близки к никель-фосфиду $(\text{Fe}_{1.52}\text{Ni}_{1.48})\text{P}$ (табл. 4).

Пентландит сильно варьирует по составу (табл. 5), и для него можно выделить два генетических типа. Первый тип – это первичный пентландит, присутствующий в виде отдельных зерен в троилитовом нодуле. Его состав – от $(\text{Fe}_{6.6}\text{Ni}_{2.4})\text{S}_8$ до $(\text{Fe}_{5.6}\text{Ni}_{2.8}\text{Cu}_{0.4})\text{S}_8$. Второй тип – это продукт замещения троилита в нодулях и сульфидных обособлениях (иногда совместно с годлевскитом и кобальтпентландитом). Он характеризуется более высокими концентрациями Ni и Co и некоторые зерна, соответственно, приближаются по составу к годлевскиту $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ и кобальтпентландиту $(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$. Зерна троилита на корродированных участках в металлической части иногда практически полностью замещены пентландитом и кобальтпентландитом с формированием ориентированных структур (рис. S7), при этом состав последнего минерала приближа-

Таблица 2. Геохимические данные для железного метеорита Дарьинское

Элемент	1	2	3	4	5	6	7
Ni, мас. %	10.09	11.40 ± 1.3	12.66 ± 0.66		9.7 ± 3.0	10.32	0.14
Co, мас. %		0.59 ± 0.04	0.68 ± 0.03		0.6 ± 0.1		
Cu, г/т		147 ± 3.4	279 ± 3.6				
Zn					0.5	310	148
Cr					103 ± 56	471	7028
V					0.6 ± 0.3		
Ga	31	44 ± 9.5	40 ± 2.0		49 ± 10		
Ge	75	90 ± 19	35 ± 1.2		112 ± 36		
As		5.6 ± 1.9	<7.0		7.7 ± 2.5	4.2	4.1
Mo		18.3 ± 2.5	8.6 ± 0.2		10.3 ± 4.0		
Ru		25.1 ± 2.5	7.7 ± 0.2	11.1 ± 0.3	15.9 ± 8.3		
Rh		1.61 ± 0.33	1.57 ± 0.03		2.1 ± 0.8		
Pd		2.87 ± 0.6	2.34 ± 0.07	5.72 ± 0.03	3.8 ± 1.4		
W		3.37 ± 0.7	0.94 ± 0.22		2.8 ± 1.3		
Re		1.01 ± 0.2	1.30 ± 0.1	1.20 ± 0.04	1.4 ± 1.0		
Os					17.4 ± 7.2		
Ir	9.2	12.8 ± 2.3	12.1 ± 1.2	11.1 ± 0.07	13.7 ± 4.6		
Pt		13.5 ± 2.6	15.0 ± 1.2	17.4 ± 1.1	17.8 ± 5.8		
Au		0.61 ± 0.15	0.64 ± 0.07	0.90 ± 0.01	0.8 ± 0.2		
Pb		<0.10	0.09				
Te						<1.00	1.40

Примечания. 1 – металлическая часть, аналитики – Л.Д. Барсукова, Г.М. Колесов, ГЕОХИ РАН, Москва (Wlotzka, 1995); 2–4 – металлическая часть, данные по Cheronozhkin et al. (2013): 2 – LA-ICP-MS; 3 – PN-ICP-MS; 3 – ID-PN-ICP-MS (Ru, Pd, Ir, Pt) и PN-ICP-MS (Au, Re) после анионообменной изоляции; 5 – металлическая часть, LA-ICP-MS (Tornabene et al., 2020); 6–7 – новые данные, CR-XRF, аналитик – Н.В. Максимова, ИГМ СО РАН, Новосибирск: 6 – металлическая часть; 7 – троилитовый нодуль.

Таблица 3. Химический состав (в мас. %) металлов и сульфидов железного метеорита Дарьинское

Элемент	Камасит	“Плессит”	Тэнит	“Аваруит”	Медь	Троилит	Добреелит
<i>n</i>	51	27	19	19	6	55	6
Fe	91.94 ± 0.35	88.68 ± 1.06	73.53 ± 5.32	39.69 ± 0.84	3.36 ± 0.21	62.91 ± 0.27	22.69 ± 0.20
Ni	7.28 ± 0.36	10.48 ± 1.00	21.96 ± 5.32	59.81 ± 0.95	1.61 ± 0.19	0.00	2.34 ± 0.30
Co	0.70 ± 0.09	0.60 ± 0.07	0.48 ± 0.09	0.31 ± 0.07	0.00	0.00	0.40 ± 0.11
Cu				0.49 ± 0.07	94.60 ± 0.26		
Cr				0.15 ± 0.37	1.13 ± 0.06	0.59 ± 0.18	31.87 ± 0.22
S						36.45 ± 0.11	42.79 ± 0.22
P		0.36 ± 0.06					
Сумма	99.92	100.13	99.97	100.45	100.70	99.95	100.08

Примечания. EDS данные, *n* – среднее. Плесситовый агрегат анализировался на площади более чем 10 × 10 микрон. “Аваруит” подразумевает составы Ni₃Fe₂, промежуточные между тетратэнитом FeNi и аваруитом Ni₂Fe–Ni₃Fe.

Таблица 4. Химический состав (в мас. %) шрейберзита из железного метеорита Дарьинское

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>n</i>	2	1	1	9	12	10	8	1
Fe	47.40	55.20	52.53	55.67	52.75	57.53	47.93	41.94
Ni	37.25	29.39	31.85	28.80	31.97	27.08	36.58	42.63
Co	0.26	0.23	0.10	0.17	0.20	0.29	0.21	0.18
P	15.34	15.41	15.37	15.40	15.39	15.35	15.35	15.27
Сумма	100.25	100.00	99.85	100.05	100.31	100.25	100.08	100.02
Формула	Fe _{1.7} Ni _{1.3} P	Fe _{2.0} Ni _{1.0} P	Fe _{1.9} Ni _{1.1} P	Fe _{2.0} Ni _{1.0} P	Fe _{1.9} Ni _{1.1} P	Fe _{2.1} Ni _{0.9} P	Fe _{1.8} Ni _{1.2} P	Fe _{1.52} Ni _{1.48} P

Примечания. EDS данные, *n* – среднее. 1–3 – включения в троилитовом нодуле (рис. 3в); 4 – шрейберзитовая кайма вокруг троилитового нодуля (рис. 3б, 3д); 5–7 – зерна в металлической части (рис. 2); 8 – мелкое зерно в плесситовом агрегате. Расчет формулы – на P = 1.

Таблица 5. Химический состав (в мас. %) пентландита и кобальтпентландита из железного метеорита Дарьинское

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
<i>n</i>	2	1	1	4	2	2	3	1	1	3	1	1	2	4	1
Fe	47.58	40.94	24.35	36.07	32.49	29.63	30.94	28.67	19.41	16.23	35.70	22.58	17.99	17.09	13.70
Cr	0.43	0.51	0.33	0.45	0.45	0.34	0.41	0.44	0.41	0.45	0.42	0.37	0.43	0.45	0.44
Ni	18.13	21.03	38.40	25.50	26.80	27.11	22.64	17.78	14.39	8.66	22.83	25.65	24.78	17.97	9.69
Co	0.00	1.18	3.71	4.35	6.49	9.40	11.49	19.61	32.30	41.10	7.67	17.93	23.23	30.87	42.42
Cu	0.34	2.96	0.10	0.34	0.40	0.49	1.37	0.40	0.40	0.51	0.00	0.49	0.60	0.58	0.90
S	33.45	33.33	33.08	33.25	33.15	33.26	33.20	33.13	32.90	32.80	33.23	33.02	32.94	32.88	32.86
Сумма	99.92	99.95	99.97	99.94	99.77	100.21	100.05	100.03	99.81	99.74	99.85	100.04	99.96	99.83	100.01
<i>Расчет формулы на S = 8</i>															
Fe	6.53	5.64	3.38	4.98	4.50	4.09	4.28	3.97	2.71	2.27	4.93	3.14	2.51	2.39	1.91
Cr	0.06	0.08	0.05	0.07	0.07	0.05	0.06	0.07	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07
Ni	2.37	2.76	5.07	3.35	3.53	3.56	2.98	2.35	1.91	1.15	3.00	3.39	3.29	2.39	1.29
Co	0.00	0.15	0.49	0.57	0.85	1.23	1.51	2.58	4.27	5.45	1.00	2.36	3.07	4.09	5.62
Cu	0.04	0.36	0.01	0.04	0.05	0.06	0.17	0.05	0.05	0.06	0.00	0.06	0.07	0.07	0.11
Сумма Me	9.00	8.99	9.00	9.01	9.00	8.99	9.00	9.01	9.00	9.01	9.00	9.01	9.00	9.00	9.00
S	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00

Примечания. EDS данные, *n* – среднее. 1–2 – отдельные зерна в троилитовом нодуле (рис. 3в); 3–10 – продукты замещения в краевой зоне троилитового нодуля (рис. 3д–3е); 11–15 – продукты замещения зерна троилита в металлической части (рис. S3).

ется к (Co_{5.7}Fe_{1.9}Ni_{1.3}Cu_{0.1})S₈ (табл. 5). Следует отметить, что для этих минералов характерно постоянное присутствие Cu (0.1–3.0 мас. %) и Cr (0.3–0.5 мас. %).

Хромит является доминирующим минералом надгруппы шпинели в метеорите Дарьинское; добреелит и магнезиохромит встречаются очень редко. В целом, составы хромитов из разных ассоциаций близки к идеальному FeCr₂O₄ (табл. 6), но в качестве примесей постоянно содержат MnO (до 0.6 мас. %) и V₂O₃ (до 0.3 мас. %). В кристаллах хромита из троилитового нодуля также присутствуют Al₂O₃ (0.2–0.3 мас. %) и MgO (0.3–0.4 мас. %).

Магнезиохромит из полиминерального включения в камасите (магнезиохромит + Na–Ca–Mg–

фосфат + стекло, рис. 4, S18) представлен высокожелезистой разновидностью (табл. 6), что по составу очень близко к области разграничения между магнезиохромитом и хромитом (по 50 мол. %).

В одном из зерен “аваруита” (тетратэнит-аваруит) в троилитовом нодуле были обнаружены микровключения минералов ЭПГ (рис. 3). К сожалению, слишком малые размеры (менее 1 мкм) не позволили определить количественный состав этих фаз, однако по EDS спектрам выявлено, что в одном зерне преобладает Os, а в другом – Ir (табл. S3). По элементным картам удалось выяснить, что собственно минералы ЭПГ значительно обеднены Ni и обогащены Fe по сравнению с минералом-хозяином (рис. S9). Скорее всего, они

Таблица 6. Химический состав (в мас. %) хромита и магнезиохромита из железного метеорита Дарьинское

Оксид	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>n</i>	3	2	2	2	2	3	2	3	2	3
TiO ₂	0.00	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.67
Cr ₂ O ₃	67.03	66.99	67.35	67.55	67.64	67.14	67.23	67.43	67.37	71.23
V ₂ O ₃	0.22	0.28	0.27	0.27	0.00	0.20	0.25	0.22	0.24	0.16
Al ₂ O ₃	0.20	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.62	0.21	0.34	0.19	0.42	0.58	0.49	0.45	0.51	0.79
FeO	30.91	31.21	31.66	31.74	31.75	31.49	31.61	31.63	31.67	17.00
MnO	0.62	0.45	0.45	0.40	0.41	0.52	0.36	0.47	0.41	0.31
MgO	0.33	0.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.96
NiO	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.13	0.08	0.10	0.25
Сумма	100.02	99.81	100.06	100.14	100.22	100.00	100.08	100.28	100.30	100.38

Расчет формулы на 3 катиона и 4 кислорода

Ti	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017
Cr	1.967	1.970	1.983	1.987	1.988	1.978	1.979	1.981	1.979	1.940
V	0.007	0.008	0.008	0.008	0.000	0.006	0.007	0.007	0.007	0.004
Al	0.009	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ³⁺	0.017	0.006	0.010	0.005	0.012	0.016	0.014	0.013	0.014	0.021
Fe ²⁺	0.960	0.971	0.986	0.987	0.987	0.981	0.985	0.983	0.984	0.490
Mn	0.020	0.014	0.014	0.013	0.013	0.016	0.011	0.015	0.013	0.009
Mg	0.018	0.020	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.512
Ni	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.004	0.002	0.003	0.007

Примечания. EDS данные, *n* – среднее. 1–2 – отдельные зерна в троилитовом нодуле (рис. 3г); 3–4 – отдельные зерна в металлической части рис. 2); 5–9 – отдельные зерна в троилите металлической части; 10 – из полиминерального включения (магнезиохромит + Na–Ca–Mg-фосфат + стекло, Dr-z8x, рис. 4, S18) в камасите из оторочки троилитового нодуля. Содержания Fe₂O₃ и FeO рассчитаны по стехиометрии.

представляют собой интерметаллиды с ЭПГ на основе железа (например, тэнит или гексаферрум) (Rubin, Ma, 2017). Максимальные значения ЭПГ в этих сплавах, определенные по EDS анализам (при условии захвата вмещающего “аваруита”), составляют (в мас. %, табл. S3): Os – 8.2; Ir – 17.8; Pt – 1.3; остальные платиноиды не были обнаружены.

ВКЛЮЧЕНИЯ В ТРОИЛИТОВОМ НОДУЛЕ

Фосфатные и силикатные включения расплава были выявлены в срединных и краевых зонах

троилитового нодуля. Их размеры обычно составляют 10–20 микрон, очень редко могут достигать 50 микрон (рис. 4). Располагаются они поодиночке, имеют округлую форму и являются первичными по происхождению, поскольку не приурочены к каким-либо залеченным трещинам. В целом их можно рассматривать как включения расплава, но, к сожалению, наличие усадочного газового пузыря не удалось четко подтвердить из-за непрозрачности троилита.

Для большинства включений (как для фосфатных, так и для силикатных) характерно присутствие сульфидной составляющей (К-сульфиды,

Рис. 4. Фосфатные и силикатные включения в троилитовом нодуле метеорита Дарьинское, BSE фотографии. Символы: *Djr* – бесхлорный джерфшерит; *Cu-Djr* – “Cu-джерфшерит” – мурунскит?; *Djr?* – Fe-Ni-Cu-сульфид с низким содержанием К (измененный джерфшерит?); *Scp* – халькопирит; *Pn* – пентландит; *Cub* – Cu-Fe-сульфид (кубанит?); *NiTe* – Ni-Te-фаза; *Mon* – монетит; *FMCHP* – водный Fe-Mn-Sa-фосфат; *NFMCHP* – водный Na-Fe-Mn-Sa-фосфат; *FeClHP* – водный Cl-содержащий Fe-фосфат; *Bch* – бухвальдит; *Czo* – чохранскийит?; *Si-Ti* – неидентифицированный Ti-силикат; *Srp* – водный Cl-содержащий Fe-силикат (гриналит?); *Si-Gl* – Na-Ti силикатное стекло; *Crt* – магнезиохромит. Включение Dr-z8-1 соответствует включению Dr-1-3 на другом уровне вывода на поверхность. Включение Dr-z8x располагается в камасите из оторочки троилитового нодуля. Химические составы отдельных фаз включений приведены в табл. 7–9. Элементные карты для некоторых включений даны на рис. S10–S18.

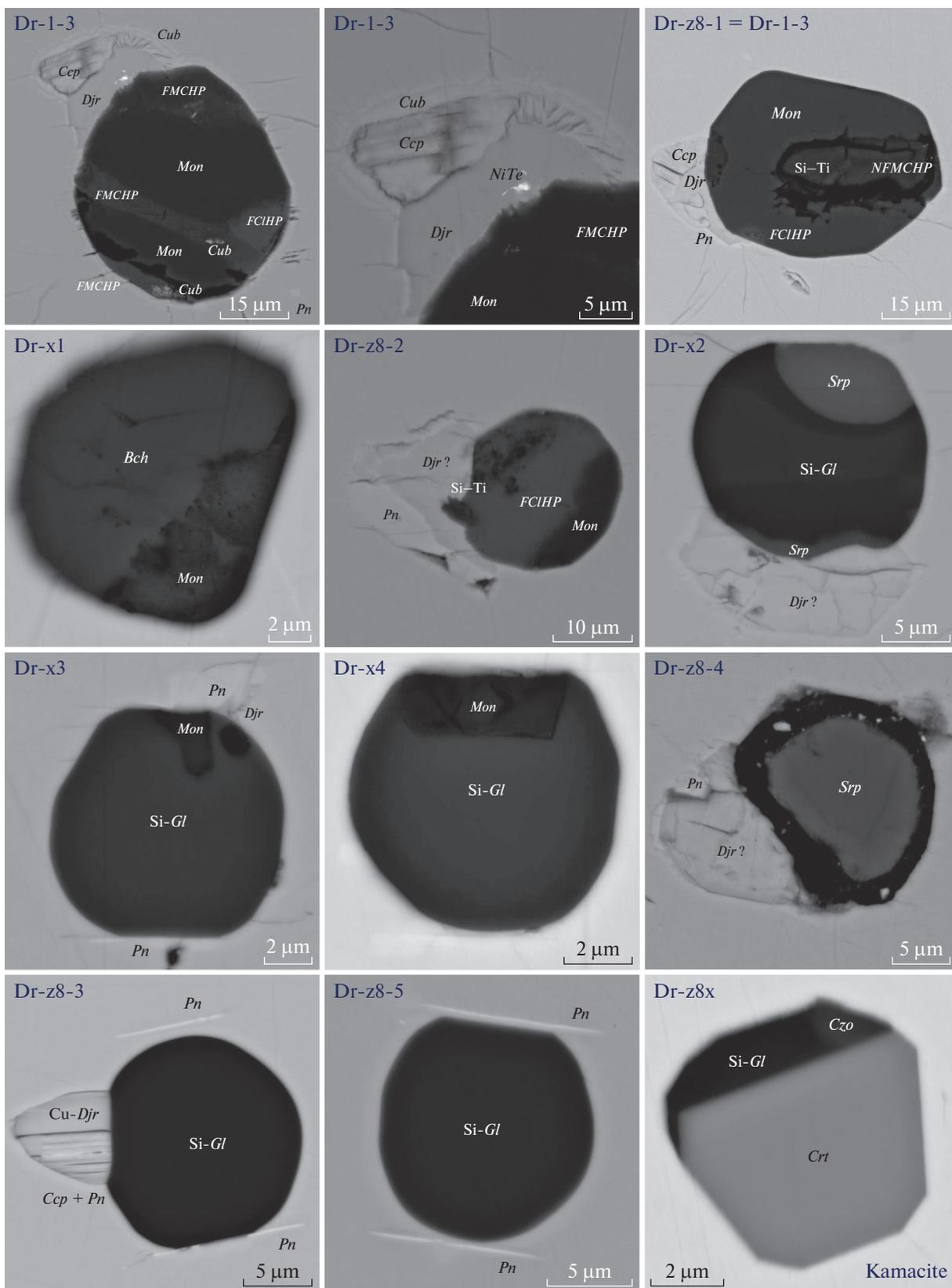


Таблица 7. Химический состав (в мас. %) сульфидов из фосфатных и силикатных включений в троилитовом нодуле, железный метеорит Дарьинское

Элемент	Dr-1-3				Dr-x2	Dr-z8-2		Dr-z8-3	Dr-z8-4	
	<i>Djr</i>	<i>Ccp</i>	<i>Cub</i> ?	<i>Pn</i>	<i>Djr</i> ?	<i>Pn</i>	<i>Djr</i> ?	<i>Cu-Djr</i> ?	<i>Pn</i>	<i>Djr</i> ?
<i>n</i>	20	12	4	3	4	3	4	7	1	5
K	9.36				1.71		0.90	10.47		1.42
Fe	44.41	31.42	40.87	45.78	49.32	45.28	50.75	23.90	46.02	50.67
Cr		0.30	0.52	0.31		0.34			0.22	
Ni	9.39	0.33	0.06	18.84	8.32	20.06	8.82	0.21	19.07	9.51
Co	0.15	0.00	0.10	0.55	0.09	0.57	0.33	0.00	0.62	0.32
Cu	2.92	33.13	23.32	0.42	3.95	0.43	2.66	33.26	0.00	0.41
S	34.22	34.74	35.62	33.81	35.00	33.59	35.39	31.79	34.00	35.08
Cl	0.00	0.00	0.00		0.00		0.00	0.00		0.15
Сумма	100.44	99.92	100.49	99.71	98.38	100.27	98.85	99.64	99.93	97.97

Примечания. EDS данные, *n* – среднее. Смотри рис. 4, S10, S11, S13, S14, S17. *Djr* – джерфишерит; *Djr?* – Fe-Ni-Cu-сульфид с низким содержанием К (измененный джерфишерит ?); *Cu-Djr?* – “Cu-джерфишерит” – мурунскит?; *Ccp* – халькопирит; *Cub* – кубанит?; *Pn* – пентландит.

халькопирит, пентландит и др.), которая обычно располагается за пределами округлых включений (рис. 4, S10–S17). В случае фосфатных включений наблюдается их полное оконтуривание сульфидами Cu на границе включение – троилит-хозяин (рис. S10–S13). Следует отметить, что отдельные полиминеральные сульфидные включения не были обнаружены в троилите; были выявлены только индивидуальные зерна пентландита. Фосфатные включения на данный момент представлены агрегатом нескольких фосфатов, силикатные фазы в них присутствуют очень редко (рис. S11, S13). Силикатные включения в основном содержат стекло, иногда появляются силикатные фазы и зерна фосфатов (или фосфатные глобулы) (рис. S14–S17). Одно полиминеральное включение (магнезиохромит + фосфат + стекло, рис. 4, S18) было обнаружено в камасите из оторочки вокруг троилитового нодуля.

К сожалению, длительная земная история метеорита Дарьинское не способствовала хорошей сохранности включений, в особенности, если они располагались вблизи зон трещиноватости/дробления троилитового нодуля.

На данный момент большинство включений частично или полностью замещено вторичными минералами. В фосфатных включениях вместо безводных щелочных фосфатов появляются водосодержащие фазы, иногда с Cl. В силикатных включениях также происходят изменения: частично гидратируется стекло и появляются водные силикаты.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВКЛЮЧЕНИЙ В ТРОИЛИТОВОМ НОДУЛЕ

Следует отметить, что не все фазы включений удалось корректно проанализировать (без захвата соседних фаз) из-за их малых размеров (<3–5 микрон). Химический состав фаз включений (с размером >5 микрон) представлен в табл. 7–9 и S4.

Согласно SEM данным вокруг фосфатных и силикатных включений выявлены K-сульфиды, халькопирит и пентландит, а также кубанит-изокубанит (?) и Ni-Te-фазу (рис. 4, S10–S17, табл. 7). Халькопирит по составу соответствует $Cu_{0.96}Fe_{1.04}Cr_{0.01}Ni_{0.01}S_2$, а кубанит – $Cu_{0.99}Fe_{1.98}Cr_{0.03}S_3$. Пентландит немного варьирует по содержанию Fe и Ni, его средний состав – $Fe_{6.21}Ni_{2.51}Co_{0.07}Cu_{0.04}Cr_{0.05}S_8$ (табл. 7). Наиболее интересными фазами оказались K-содержащие сульфиды. В самом крупном включении Dr-1-3 был выявлен джерфишерит с составом $K_{6.06}(Fe_{20.21}Ni_{3.96}Cu_{1.13}Co_{0.06})S_{27}$ (рис. 4, S10–S11). Он не содержит хлор в сравнении с большинством джерфишеритов из других метеоритов (Fuchs, 1966; El Gosery et al., 1971; Kracher et al., 1977, 1998; Rubin, Ma, 2017; Morrison, Hazen, 2021). Бесхлорные разновидности джерфишерита были обнаружены в железном метеорите Cape York (IIA) (El Gosery et al., 1971; Kracher et al., 1977).

Во включении Dr-z8-3 (рис. 4, S17) был обнаружен бесхлорный K–Cu–Fe-сульфид (условно “Cu-джерфишерит”), который по составу напоминает минералы серии джерфишерит–бартонит (Fuchs, 1966; El Gosery et al., 1971; Czamanske et al., 1981; Evans, Clark, 1981 и другие работы), но отли-

чается от них высокой концентрацией К (10.3 мас. %) и Cu (33.3 мас. %) и низким содержанием Ni и S (табл. 7). По этим же компонентам он не похож на бесхлорный джерфишерит из другого включения в троилите (смотри выше). Такие составы ранее не были известны в метеоритах. Среди земных фаз, по содержанию Cu этот минерал наиболее близок к “Cu-бартонитам-джерфишеритам” из щелочных пород Хибинского массива (Азарова и др., 2006). От мурунсита $K_2Cu_3FeS_4$ (Добровольская и др., 1981; Пеков и др., 2009) эта фаза резко отличается более низкими концентрациями К и Cu. В целом, состав “Cu-джерфишерита” из метеорита Дарьинское неубедительно рассчитывается на формулы джерфишерита и мурунсита, и более соответствует следующим формулам: $K_7Cu_{13.7}Fe_{11.3}S_{26}$ или $K_{1.08}Cu_{2.10}Fe_{1.74}S_4$. В табл. S7 приводятся все составы дарьинского “Cu-джерфишерита” и хибинских “Cu-бартонитов-джерфишеритов”, а также расчеты их формул на 58 ионов. В случае метеорита Дарьинское, скорее всего, мы имеем дело с потенциально новым минералом как для метеоритов в целом, так и для кластера К-сульфидов.

Вокруг некоторых включений в троилитовом нодуле вместо джерфишерита и “Cu-джерфишерита” присутствует Fe–Ni–Cu-сульфид с низкой концентрацией К (<2 мас. %). По содержанию Ni и Cu он близок к джерфишериту из других включений, но отличается более высокими концентрациями Fe (>49 мас. %) (табл. 7). В целом, его усредненная формула, рассчитанная как пентландитоподобная структура, соответствует $K_{0.25}(Fe_{6.56}Ni_{1.11}Cu_{0.25}Co_{0.03})S_8$. Элементные карты для включений с Fe–Ni–Cu-сульфидом указывают на неоднородное распределение калия в пределах его зерен (рис. S13–S14). Учитывая высокую степень вторичного изменения включений с этим сульфидом (рис. 4), предполагается, что этот минерал является продуктом замещения джерфишерита.

В джерфишерите из включения Dr-1-3 были выявлены субмикронные зерна Ni-Te фазы (рис. 4, S10). Элементные карты и EDS анализы (с захватом джерфишерита) показывают, что фаза не содержит Fe, Cu, K и S; максимальные концентрации для Ni – 16.1 мас. %, для Te – 32.3 мас. %, соотношение Ni/Te составляет 1.09–1.24, что ближе всего к NiTe. Фаза такого состава отсутствует в списке утвержденных минералов, а “имгреит” NiTe (?) был дискредитирован как минеральный вид (www.mindat.org). На данный момент, в метеоритах известны редкие находки других теллуридов, а именно алтаита PbTe и ченгболита PtTe₂ (безвисмутовая разновидность мончеита Pt(Te, Bi)₂) (Пляшкевич и др., 1980; Литасов и др., 2018; Karwowski et al., 2015, 2016; Rubin, Ma, 2017).

Фосфатные включения представляют полиминеральный агрегат нескольких фосфатов. К сожалению, все выявленные включения на данный момент частично или полностью замещены водосодержащими фазами, и некоторые из них достаточно трудно идентифицировать по химическому составу. Только бухвальдит NaCa(PO₄) и монетит CaH(PO₄) удалось четко определить в пределах включений, тогда как остальные фазы – это водные фосфаты Fe, Mn, Ca, иногда с Mg, Na и Cl (табл. 8). Взаимоотношения фаз в пределах включений показывают, что бухвальдит является первичной фазой и замещается монетитом (рис. 4, S12). Присутствие небольшого количества Na₂O в монетите, возможно, предусматривает следующую схему изменения бухвальдита с трансформацией структуры: $Na^+ + O^{2-} \rightarrow \square$ (вакансия) + (OH)⁻.

Не исключается, что водные фосфаты, присутствующие во включениях, являются продуктами замещения безводных Na-содержащих ортофосфатов, таких как маричит NaFe(PO₄), чохранскит Na₄Ca₃Mg(PO₄)₄, брианит Na₂CaMg(PO₄)₂ и другие минералы, известные в метеоритах (Karwowski et al., 2015, 2016; Litsov, Podgornykh, 2017; Rubin, Ma, 2017; Sharygin, 2020). По химическому составу дарьинский бухвальдит близок к идеальному NaCa(PO₄) (Ben Amara et al., 1983), содержит небольшие концентрации FeO (1.3 мас. %) и SO₃ (0.3 мас. %), и, в целом, подобен бухвальдитам из железных метеоритов Cape York, Soroti и Morasko (Olsen et al., 1977; Karcher et al., 1998; Karwowski et al., 2015, 2016). Монетит ранее был обнаружен в углистом хондрите Ningqiang (Wang et al., 1987).

В двух фосфатных включениях (Dr-z8-1 и Drz-8-2, рис. 4, S11, S13) была обнаружена силикатная фаза, содержащая TiO₂ (>17.5 мас. %), Na₂O (>6.9 мас. %), Cr₂O₃ (>4.7 мас. %) и K₂O (>1.1 мас. %). К сожалению, слишком малые размеры (<3 микрон) не дают возможность идентифицировать ее; можно лишь сказать, что это безглиноземистый Na–Ti–Cr-силикат.

Силикатные включения, выявленные в троилитовом нодуле метеорита Дарьинское, содержат высокощелочное силикатное стекло, иногда железистый силикат с хлором (гриналит ?) и Са-фосфат (монетит) (рис. 4, S14–S17). Химический состав фаз включений приведен в табл. 9. В целом, силикатное стекло имеет кислый и высоконапоровый щелочной состав (SiO₂ – 60.8–74.4 мас. %, Na₂O + K₂O – 13.9–16.8 мас. %, Na₂O/K₂O – 2.30–5.44) и содержит минимальное количество Al₂O₃ (0.05–0.2 мас. %). Концентрации других оксидов (в мас. %): TiO₂ – 2.2–11.2; Cr₂O₃ – 1.5–3.4; FeO – 2.1–2.5; MgO – 0.6–1.2; CaO – 0.2–0.4; P₂O₅ – 0.5–1.0. Следует отметить, что стекла столь экзотического состава нигде ранее не описывались:

Таблица 8. Химический состав (в мас. %) фосфатов из фосфатных включений в троилитовом нодуле, железный метеорит Дарьинское

Оксид	Dr-1-3				Dr-x1		Dr-z8-2
Минерал	Монетит	<i>FMCHP</i>	<i>NFMCHP</i>	<i>FeClHP</i>	Бухвальдит	Монетит?	<i>FeClHP</i>
<i>n</i>	<i>8</i>	<i>4</i>	<i>4</i>	<i>2</i>	<i>6</i>	<i>4</i>	<i>6</i>
P ₂ O ₅	51.53	36.54	47.54	24.61	43.75	45.06	26.25
SiO ₂		0.54				1.21	
SO ₃	0.00	0.38	0.00	0.31	0.32	0.58	0.53
Cr ₂ O ₃		1.40	1.90			0.00	0.40
FeO	1.14	27.12	6.52	46.43	1.26	1.48	47.24
MnO		6.71	8.30			0.81	0.19
MgO		1.08	1.56				
CaO	39.10	6.21	11.76	1.74	35.31	37.97	0.88
BaO		0.30					
SrO	0.37	0.38					
Na ₂ O	1.50	1.16	6.16	0.40	19.50	2.41	0.42
K ₂ O		0.31	0.66	0.45	0.16	0.20	0.19
Cl		0.25	0.00	2.38			3.46
Сумма	95.81	82.36	84.80	76.30	100.29	89.71	79.55

Примечания. EDS данные, *n* – среднее. Смотри рис. 4, S10–S13. Монетит – CaH(PO₄); *FMCHP* – водный Fe–Mn–Ca-фосфат; *NFMCHP* – водный Na–Fe–Mn–Ca-фосфат; *FeClHP* – водный Cl-Fe-фосфат; Бухвальдит – NaCa(PO₄).

Таблица 9. Химический состав (в мас. %) фаз из силикатных включений в троилитовом нодуле, железный метеорит Дарьинское

Оксид	Dr-x2			Dr-x3	Dr-x4	Dr-z8-3	Dr-z8-4	Dr-z8-5
Фаза	Хлорит ?	Стекло	Изм. стекло	Стекло	Стекло	Стекло	Хлорит ?	Стекло
<i>n</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>4</i>	<i>11</i>	<i>5</i>	<i>10</i>
SiO ₂	35.32	72.57	74.18	64.49	60.74	74.38	21.4	70.94
TiO ₂	3.37	3.48	3.61	9.72	11.15	2.17	4.85	2.68
Cr ₂ O ₃	2.39	2.20	2.49	3.36	3.03	1.48	3.23	2.01
Al ₂ O ₃	0.00	0.04	0.00	0.14	0.14	0.13	0.19	0.12
FeO	39.24	2.28	2.53	2.27	2.44	2.08	45.36	2.53
MnO						0.14	0.00	0.17
MgO	0.00	1.24	1.19	0.73	0.61	1.16	0.00	1.07
CaO	0.00	0.32	0.29	0.39	0.36	0.23	0.00	0.27
Na ₂ O		11.50	2.56	13.23	12.28	11.96		11.72
K ₂ O		2.35	1.95	2.43	3.99	3.11		5.10
P ₂ O ₅	0.94	0.97	0.98	0.49	0.56	0.54	3.35	0.67
SO ₃	1.06	0.37	0.46	0.35	0.48	0.29	0.57	0.33
F				0.39	0.18	0.00		0.00
Cl	2.88					0.00	3.68	0.00
Сумма	85.19	97.32	90.22	97.98	95.94	97.67	82.64	97.60

Примечания. EDS данные, *n* – среднее. Смотри рис. 4, S14–S18.

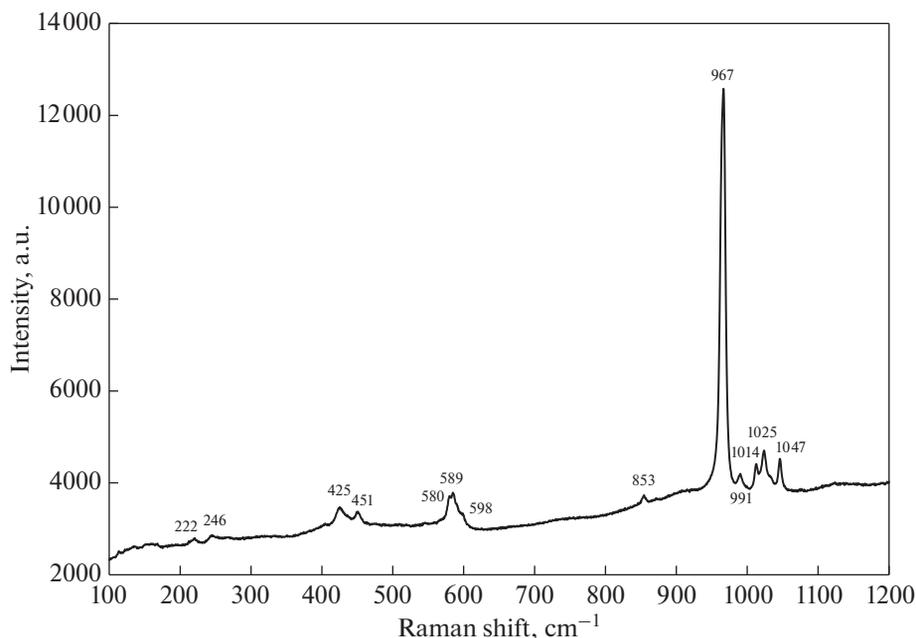


Рис. 5. Рамановский спектр бухвальдита из фосфатного включения Dг-х1, троилитовый нодуль, метеорит Дарьинское. BSE фотографии включения смотри рис. 4 и S12.

ни в земных магматических породах, ни в метеоритах. Во включении Dг-х2 выявлена постепенная гидратация стекла: в центральной части – это свежее стекло с высоким содержанием щелочей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - 13.9$ мас. %) и высокой суммой оксидов (97.3 мас. %), в краевой части – это измененное стекло с более низкими концентрациями щелочей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - 4.5$ мас. %) и суммой оксидов (90.2 мас. %) (рис. 4, S14, табл. 9). Содержания остальных компонентов одинаковы в обоих типах стекол. Все это указывает на то, что на первых стадиях вторичных изменений происходит активный вынос щелочей (в первую очередь Na_2O) из стекол. Такой процесс иногда хорошо виден в молодых земных вулканитах. Водосодержащие фазы (Fe-серпентин ? и монетит ?), выявленные в силикатных включениях, представляют собой продукты замещения первичных минералов, Fe–Ti–Cr-силиката и бухвальдита. Присутствие фосфата в силикатных включениях (иногда в виде глобул), возможно, свидетельствует о фосфатно-силикатной несмесимости на самых поздних стадиях эволюции расплава.

Полиминеральное включение (магнезиохромит + Na–Ca–Mg-фосфат + стекло, рис. 4, S18) было выявлено в камасите из оторочки троилитового нодуля. Из-за малых размеров не удалось проанализировать стекло и фосфат (без захвата соседних фаз); состав магнезиохромита приведен в табл. 6. Согласно элементным картам и EDS (рис. S18) фосфат содержит высокие концентрации Na_2O (>11.6 мас. %), CaO (>9.1 мас. %) и MgO

(<7.6 мас. %), при этом количество последнего компонента сопоставимо с таковым в магнезиохромите (MgO – 10.0 мас. %). Среди всех Na–Ca–Mg-фосфатов такие содержания характерны для чохраньскита $\text{Na}_4\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{PO}_4)_4$ (Karwowski et al., 2016; Litasov, Podgornykh, 2017; Sharygin, 2020). Исходя из этих данных, предполагается, что именно этот минерал, возможно, присутствует во включении в камасите.

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Помимо микронзондового анализа (SEM-EDS) были проведены рамановские исследования для некоторых включений. Были получены спектры для бухвальдита, монетита и хромита (рис. 5, S19–20). К сожалению, для большинства минералов из включений не удалось получить качественные спектры из-за сильной люминесценции.

Для рамановского спектра дарьинского бухвальдита (из фосфатного включения в троилитовом нодуле) характерны следующие полосы (в cm^{-1}): 222, 246, 425, 451, 589, 853, 976 (очень сильная), 991, 1014, 1025, 1047 (рис. 5). В целом, такой набор аналогичен набору для синтетического $\text{NaCa}(\text{PO}_4)$ (Suchanek et al., 1998; Grandhe et al., 2012; Chukanov, Vigasina, 2020).

Рамановские линии синтетического бухвальдита интерпретируются следующим образом: $967 \text{ cm}^{-1} - \nu_1(\text{PO}_4)^{3-}$ симметричные валентные колебания; 429 и $454 \text{ cm}^{-1} - \nu_2(\text{PO}_4)^{3-}$ деформационные колебания; 1027 и $1048 \text{ cm}^{-1} - \nu_3(\text{PO}_4)^{3-}$ ан-

тисимметричные валентные колебания; 591 – $\nu_4(\text{PO}_4)^{3-}$ деформационные колебания (Grandhe et al., 2012).

Для спектра монетита из фосфатного включения характерны активные полосы 291, 355, 418, 474, 588, 988, 1038 и 1134 cm^{-1} (рис. S19), что соответствует как природному, так и синтетическому CaHPO_4 (Xu et al., 1999; Frost et al., 2013; Chukanov, Vigasina, 2020). Таким образом, рамановская спектроскопия подтверждает наличие бухвальдита и монетита в метеорите Дарьинское.

В рамановском спектре хромита из троилитового нодуля присутствуют следующие полосы (в cm^{-1}): 444, 600 и 682 (рис. S20). Эти данные сопоставимы со спектром хромита из железного метеорита Morasko (Karwowski et al., 2013) и спектрами земных хромитов разнообразного генезиса (смотри обзор в Chukanov, Vigasina, 2020).

ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, детальное минералого-петрографическое изучение метеорита Дарьинское указывает на появление высокощелочных фосфатов, сульфидов и силикатного стекла на самых поздних стадиях его формирования (и его материнского тела). Редкие включения, выявленные в троилитовом нодуле, свидетельствуют о незначительной роли этих фаз в процессе кристаллизации. К сожалению, относительно высокая степень вторичных (земных) преобразований метеорита Дарьинское не позволяет идентифицировать все первичные щелочные фазы, появляющиеся на поздних стадиях кристаллизации. Бухвальдит, бесхлорный джерфишерит и высоконатровое силикатное стекло были достоверно определены во включениях. По составу вторичных водных фосфатов также предполагается присутствие маричита $\text{NaFe}(\text{PO}_4)$, чохраньскита $\text{Na}_4\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{PO}_4)_4$, брианита $\text{Na}_2\text{CaMg}(\text{PO}_4)_2$ и других Na-содержащих ортофосфатов минералов.

Следует отметить, что приуроченность натровых Fe–Mg–Mn–Ca-фосфатов к троилитовым нодулям (иногда в виде включений) является обычной характеристикой большинства магматических железных метеоритов (Olsen et al., 1999; Britvin et al., 2020 и многие другие работы). Наиболее ярким примером является метеорит Cape York (ША), в троилитовых нодулях которого помимо бухвальдита были обнаружены маричит, $\text{Na}(\text{Ca}, \text{Fe})(\text{PO}_4)$, $\text{Na}_4(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{PO}_4)_2$ и Na–K–Ca–Cr-фосфат, а также джерфишерит и его бесхлорный аналог (Kracher et al., 1977; Olsen et al., 1977, 1999). Другим примером может служить метеорит Morasko IAB-MG (Karwowski et al., 2013, 2015, 2016). В графит-троилитовых нодулях этого железного метеорита присутствуют многочисленные акцессорные фазы (силикаты, сульфиды, ме-

таллы, фосфиды) и фосфаты (фторапатит, бухвальдит, брианит, мерриллит, чохраньскиит и мораскоит $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)\text{F}$). Железный метеорит Эльга ПЕ (с силикатными включениями) – это один из случаев, когда фосфаты (фторапатит, мерриллит, панетит, маричит, брианит, чохраньскиит, хладниит) приурочены к силикатным парагенезисам (Litasov, Podgornykh, 2017; Sharygin, 2020). В некоторых силикатных включениях метеорита Эльга достоверно фиксируется силикат-натрофосфатная жидкостная несмешиваемость с образованием фосфатных глобуль (брианит + чохраньскиит + маричит + клинопироксен ряда космохлор – $\text{Na}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{Si}_2\text{O}_6$) в силикатной матрице (Sharygin, 2020).

В троилитовом нодуле метеорита Дарьинское наблюдаются различные типы включений: чисто фосфатные, фосфатные с второстепенным силикатом, силикатные с фосфатом (или фосфатной глобулой) и чисто силикатные. Все эти варианты свидетельствуют об их гетерогенном захвате и о большой вероятности силикат-натрофосфатной ликвации в сульфидном расплаве на самых поздних этапах формирования метеорита по аналогии с метеоритом Эльга (Sharygin, 2020). Кислое и высоконатровое безглиноземистое стекло (SiO_2 – 60.8–74.4 мас. %, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 13.9–16.8 мас. %) с относительно высокой концентрацией TiO_2 (2.2–11.2 мас. %) и Cr_2O_3 (1.5–3.4 мас. %) отражает экзотический состав силикатной жидкости. Раскристаллизация этого силикатного расплава, возможно, привела бы к ассоциации SiO_2 фаза + Na–Ti–Fe-амфибол (обертиит) + энigmatит (или его Mg-аналог) + космохлор (и/или $\text{Na}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{Si}_2\text{O}_6$) подобно той, что была выявлена в силикат-натрофосфатном ликвационном включении в метеорите Эльга (Sharygin, 2020). При этом нельзя исключать того, что вместо Na–Mg–Ti-пироксена и оксиамфибола в этом парагенезисе совместно с космохлором $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ может присутствовать коломераит $\text{NaTi}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$, новый натровый клинопироксен, выявленный недавно в железном метеорите Colomera ПЕ (Ma, 2021).

В целом, детальное изучение метеорита Дарьинское предполагает следующую эволюцию расплава при кристаллизации со снижением температуры: исходный металл-сульфидный расплав → металл-сульфидная несмешиваемость → металл (твердая фаза) + капли FeS сульфидной жидкости → отделение силикатного и натрофосфатного расплава от сульфидной жидкости → троилитовые нодули с силикатными и натрофосфатными включениями. Следует отметить, что подобная эволюционная схема характерна для большинства магматических железных метеоритов, с оговоркой, что составы силикатной и фосфатной составляющих могут быть немного другими.

Автор крайне признателен М.В. Хлестову, Н.С. Карманову и Н.В. Максимовой (ИГМ СО РАН, Новосибирск) за техническую поддержку исследований на сканирующем микроскопе и РФА-СИ анализы метеорита Дарьинское.

Автор благодарен И.В. Пекову (МГУ) и анонимному рецензенту за ценные замечания и советы.

Данная работа была частично поддержана государственным заданием (проект ИГМ СО РАН IX.125-2) и инициативным проектом министерства науки и высшего образования (нормативный акт 211 правительства РФ, соглашение номер 02.A03.21.0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Азарова Ю.В., Кринов Д.И., Соколова М.Н. (2006) Структурное и генетическое родство джерфишерита и бартонита и проблема изоморфизма в системе джерфишерит–Cu-джерфишерит–бартонит. *Новые данные о минералах*. **41**, 98–107.

Добровольская М.Г., Цепин А.И., Евстигнеева Т.Л., Вьяльсов Л.Н., Заозерина А.О. (1981) Мурунскит, $K_2Cu_3FeS_4$, новый сульфид калия, меди и железа. *Записки Всесоюзного Минералогического общества*. **110**, 468–473.

Леснов Ф.П., Черноножкин С.М. (2011а) Первые данные о концентрациях редкоземельных элементов в железном метеорите “Дарьинское”, Казахстан (по данным метода LA ICP-MS). *Минералогические перспективы-2011*. Сыктывкар: Изд-во Института геологии Коми НЦ УрО РАН, с. 92–94.

Леснов Ф.П., Черноножкин С.М. (2011б) Геохимия элементов платиновой группы и рения в железном метеорите “Дарьинское”, Казахстан (первые данные). *Металлогения древних и современных океанов-2011. Модели рудообразования и оценка месторождений*. Миасс: ИМин УрО. с. 280–284.

Литасов К.Д., Пономарев Д.С., Бажан И.С., Ишикава А., Подгорных Н.М., Похиленко Н.П. (2018) Алтаит (PbTe) в железном метеорите Маслянино с силикатными включениями. *ДАН*. **478**(1), 79–81.

Пеков И.В., Зубкова Н.В., Лисицын Д.В., Пушаровский Д.Ю. (2009) Кристаллохимия мурунскита. *ДАН*. **424**, 139–141.

Пляшкевич Л.Н., Сандомирская С.М., Заславская Н.И. (1980) Минералогия и структура метеорита Эгвекинот. *Метеоритика*. **39**, 70–78.

Ben Amara M., Vlasse M., le Flem G., Hagenmuller P. (1983) Structure of the low-temperature variety of calcium sodium orthophosphate, $NaCaPO_4$. *Acta Crystallogr.* **C39**, 1483–1485.

Britvin S.N., Krivovichev S.V., Obolonskaya E.V., Vlasenko N.S., Vocharov V.N., Bryukhanova V.V. (2020) Xenophyllite, $Na_4Fe_7(PO_4)_6$, an exotic meteoritic phosphate: new mineral description, Na-ions mobility and electrochemical implications. *Minerals*. **10** (4), article 300.

Buchwald V.F., Koch C.B. (1995) Hibbingite (Beta- $Fe_2(OH)_3Cl$), a chlorine-rich corrosion product in meteorites and ancient iron objects. *Meteoritics*. **30**, 493–493.

Chernozhkin S. M., Goderis S., Bauters S., Vekemans B., Vincze L., Claeys P., Vanhaecke F. (2014) Evaluation of

pneumatic nebulization and ns-laser ablation ICP-MS for bulk elemental analysis and 2-dimensional element mapping of iron meteorites. *J. Anal. At. Spectrom.* **29**, 1001–1016.

Chernozhkin S.M., Goderis S., Lobo L., Claeys P., Vanhaecke F. (2015) Development of an isolation procedure and MC-ICP-MS measurement protocol for the study of stable isotope ratio variations of nickel. *J. Anal. At. Spectrom.* **30**, 1518–1530.

Chernozhkin S.M., Goderis S., Costas-Rodríguez M., Claeys P., Vanhaecke F. (2016) Effect of parent body evolution on equilibrium and kinetic isotope fractionation: a combined Ni and Fe isotope study of iron and stony-iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **186**, 168–188.

Chukanov N.V., Vigasina M.F. (2020) Vibrational (Infrared and Raman) Spectra of Minerals and Related Compounds. Springer Mineralogy, 1376 p. https://doi.org/10.1007/978-3-030-26803-9_4

Czarnaske G.K., Erd R.C., Leonard B.F., Clark J.R. (1981) Bartonite, a new potassium iron sulfide mineral. *Am. Mineral.* **66**, 369–375.

El Goresy A., Grögler N., Ottemann J. (1971) Djerfisherite composition in Bishopville, Peña Blanca Springs, St. Marks and Toluca meteorites. *Chem. Erde*. **30**, 77–82.

Evans H.T., Clark J.R. (1981) The crystal structure of bartonite, a potassium iron sulfide and its relationship to pentlandite and djerfisherite. *Am. Mineral.* **66**, 376–384.

Frost R.L., Xi Y., Millar G., Tan K., Palmer S.J. (2013) Vibrational spectroscopy of natural cave mineral monetite $CaHPO_4$ and the synthetic analog. *Spectrosc. Lett.* **46**(1), 54–59.

Fuchs L.H. (1966) Djerfisherite, alkali copper-iron sulfide, a new mineral from the Kota-Kota and St. Mark's enstatite chondrites. *Science*. **153**, 166–167.

Grandhe B.K., Bandi V.R., Jang K., Lee H.S., Shin D.S., Yi S.S., Jeong J.H. (2012) Effect of sintering atmosphere and lithium ion co-doping on photoluminescence properties of $NaCaPO_4:Eu^{2+}$ phosphor. *Ceram. Inter.* **38**(8), 6273–6279.

Karwowski Ł., Helios K., Kryza R., Muszyński A., Drożdżewski P. (2013) Raman spectra of selected mineral phases of the Morasko iron meteorite. *J. Raman Spectrosc.* **44**, 1181–1186.

Karwowski Ł., Kusz J., Muszyński A., Kryza R., Sitarz M., Galuskin E.V. (2015) Moraskoite, $Na_2Mg(PO_4)F$, a new mineral from the Morasko IAB-MG iron meteorite (Poland). *Mineral. Mag.* **79**(2), 387–398.

Karwowski Ł., Kryza R., Muszyński A., Kusz J., Helios K., Drożdżewski P., Galuskin E.V. (2016) Czochralskiite, $Na_4Ca_3Mg(PO_4)_4$, a second new mineral from the Morasko IAB-MG iron meteorite (Poland). *Eur. J. Mineral.* **28**(6), 969–977.

Kracher A., Kurat G., Buchwald V.F. (1977) Cape York: The extraordinary mineralogy of an ordinary meteorite and its implication for the genesis of IIIAB irons. *Geochem. J.* **11**, 207–217.

Kracher A., Gramstad S.D., Kurat G. (1998) Soroti and the origin of sulfide-rich meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**(S4), A88–A89.

Litasov K.D., Podgornykh N.M. (2017) Raman spectroscopy of various phosphate minerals and occurrence of tuite in the Elga IIE iron meteorite. *J. Raman Spectrosc.* **48**, 1518–1527.

- Ma C. (2021) Colomeraite, IMA 2021-061. CNMNC Newsletter 63. *Eur. J. Mineral.* **33**, <https://doi.org/10.5194/ejm-33-639-2021>
- Morrison S.M., Hazen R.M. (2021) An evolutionary system of mineralogy, Part IV: Planetesimal differentiation and impact mineralization (4566 to 4560 Ma). *Am. Mineral.* **106**(5), 730-761.
- Olsen E., Erlichman J., Bunch T.E., Moore P.B. (1977) Buchwaldite, a new meteoritic phosphate mineral. *Am. Mineral.* **62**, 362-364.
- Olsen E.J., Kracher A., Davis A.M., Steele I.M., Hutchison I.D., Bunch T.E. (1999) The phosphates of IIIAB iron meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **34**, 285-300.
- Pekov I.V., Perchiazzi N., Merlino S., Kalachev V.N., Merlini M., Zadov A.E. (2007) Chukanovite, $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, a new mineral from the weathered iron meteorite Dronino. *Eur. J. Mineral.* **19**(6), 891-898.
- Pernicka E., Wasson J.T. (1987) Ru, Re, Os, Pt and Au in iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **51**(6), 1717-1726.
- Rubin A.E., Ma C. (2017) Meteoritic minerals and their origins. *Chem. Erde.* **77**, 325-385.
- Schaudy R., Watson J.T., Buchwald V.F. (1972) The chemical classification of iron meteorites. VI. A reinvestigation of irons with Ge concentration lower than 1 ppm. *Icarus.* **17**(1), 174-192.
- Scott E.R., Wasson J.T. (1975) Classification and properties of iron meteorites. *Rev. Geophys.* **13**(4), 527-546.
- Sharygin V.V. (2019) Sodium-rich phosphate and silicate inclusions in troilite nodule in Darinskoe iron meteorite (IIC). *Meteorit. Planet. Sci.* **54**(SI-1), 6301 pdf.
- Sharygin V.V. (2020) Mineralogy of silicate-natrophosphate immiscible inclusion in Elga IIE iron meteorite. *Minerals.* **10**(5), article 437.
- Suchanek W., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. (1998) β -Rhenanite (β - NaCaPO_4) as weak interphase for hydroxyapatite ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**(13), 1923-1929.
- Tornabene H., Hilton C.D., Ash R.D., Walker R.J. (2019) New insights to the genetics, age, and crystallization of group IIC iron meteorites. In 50th Lunar and Planetary Science Conference (LPI Contrib. No. 2132), 1236.pdf.
- Tornabene H.A., Hilton C.D., Bermingham K.R., Ash R.D., Walker R.J. (2020) Genetics, age and crystallization history of group IIC iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **288**, 36-50.
- Wang X., Zhang H., Wang S., Wu Y. (1987) Study on mineralogical and petrographic characteristics of carbonaceous chondrite in the Ningqiang area. *Acta Petrol. Mineral.* **6**(4), 296-306 (in Chinese with English abstract).
- Wasson J.T. (1969) The chemical classification of iron meteorites. III. Hexahedrites and other irons with germanium concentrations between 80 and 200 ppm. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **33**(7), 859-876.
- Wlotzka F. (1995) The Meteoritical Bulletin, No. 78. *Meteoritics.* **30**(6), 792-796.
- Xu J., Butler I.S., Gilson D.F. (1999) FT-Raman and high-pressure infrared spectroscopic studies of dicalcium phosphate dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and anhydrous dicalcium phosphate (CaHPO_4). *Spectrochim. Acta A.* **55**(14), 2801-2809.