

ГЕОМАГНЕТИЗМ И ПАЛЕОМАГНЕТИЗМ

УДК 523.681+552.6

СРЕДНЕПАЛЕОЗОЙСКОЕ ИМПАКТНОЕ СОБЫТИЕ НА ЮГО-ЗАПАДЕ
ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Р.Х. Сунгатуллин, А.И. Бахтин, В.А. Цельмович*, В.Г. Бахмутов**, Г.М. Сунгатуллина

Казанский федеральный университет, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, Россия

** Геофизическая обсерватория «Борок», Институт физики Земли им. О.Ю.Шмидта РАН,
152742, Ярославская обл., п. Борок, 142, Россия*

***Институт геофизики им. С.И. Субботина НАН Украины, 03680, Киев, пр. Палладина, 32, Украина*

На границе серо- и красноцветных нижнедевонских отложений Среднего Приднестровья (Юго-Западная Украина) выделена зона с высокими значениями остаточной намагниченности и магнитной восприимчивости. Здесь обнаружены микрочастицы самородных железа и никеля, железо-никелевых интерметаллидов, которые могут являться свидетелями импактного события в лохковском веке (~415 млн лет назад). Методами электронной микроскопии и микрозондового анализа изучены химический состав, морфология и структурно-текстурные особенности характерных микрообъектов. Это позволило установить, что они являются совместным продуктом плавления метеоритного вещества и пород мишени при импактном взрыве. В результате взрывного разлета и осаднения на поверхности Земли в микрочастицах происходит быстрая дифференциация вещества. Полученные данные можно использовать как свидетельство эталонного импактного события при падении железокосмического метеорита, а характерный набор минералов и геохимические параметры для диагностики катастрофических событий в геологической истории.

Лохковский, импактный взрыв, процессы дифференциации, металлические микрочастицы, химический состав, Восточно-Европейская платформа.

MIDDLE PALEOZOIC IMPACT EVENT IN THE SOUTHWEST OF THE EAST EUROPEAN PLATFORM

R.Kh. Sungatullin, A.I. Bakhtin, V.A. Tsel'movich, V.G. Bakhmutov, and G.M. Sungatullina

A zone with high remanent magnetization and magnetic susceptibility has been identified at the boundary between Lower Devonian gray- and red-colored deposits in the southwest of Ukraine (in the southwest of the East European Platform). The microparticles of native iron and nickel and iron–nickel intermetallic compounds found here might be markers of an impact event in the Lochkovian (~415 Ma). Electron microscope examination and probe microanalysis of the chemical composition, morphology, structures, and textures of specific microobjects showed that they are the product of melting of meteoritic substance and target rocks caused by an impact explosion. Explosive dispersion and deposition of microparticles on the Earth's surface result in a rapid differentiation of their substance. The obtained data can be used as evidence of a reference impact event during the fall of an iron-stone meteorite, and a characteristic set of minerals and geochemical parameters can help to identify catastrophic events in the geologic history.

Lochkovian, impact explosion, differentiation processes, metallic microparticles, chemical composition, East European Platform

ВВЕДЕНИЕ

В земных породах нередко обнаруживаются продукты импактных процессов (импактиты), связанные с падением на Землю крупных метеоритов [Печерский и др., 2012, 2015а, б; Акулов и др., 2014]. При этом широко распространены микрочастицы (преимущественно металлические) размером до 1 мм, которые с помощью воздушных потоков могут удаляться на сотни и тысячи километров от места падения на Землю космических тел. Однако диагностика подобных микрочастиц, типоморфные особенности их состава, структуры, условий образования до сих пор остаются малоизученными [Сунгатуллин и др., 2016], что сдерживает их возможное использование в стратиграфических целях [Сунгатуллин и др., 2016].

© Р.Х. Сунгатуллин[✉], А.И. Бахтин, В.А. Цельмович, В.Г. Бахмутов, Г.М. Сунгатуллина, 2018

[✉]e-mail: Rafael.Sungatullin@kpfu.ru

DOI: 10.15372/GiG20180909

2014, 2017] и для расшифровки причин катастрофных явлений в геологических объектах [Сунгатуллин и др., 2015a,б; Sungatullin et al., 2015].

Считается [Драбкина и др., 2011], что импактное воздействие на земные породы обеспечивает приобретение ими дополнительной естественной остаточной намагниченности и приводит к изменениям минерального состава. Так, на примере Карской астроблемы показано [Сергиенко и др., 2010], что естественная остаточная намагниченность импактитов (зювитов) обусловлена сульфидами, самородными железом и никелем, магнетитовыми зернами и микросферами, частицами со структурами распада твердых растворов титаномагнетитового ряда. Подобное многообразие указывает на то, что естественная остаточная намагниченность импактитов может иметь термоостаточную природу, а первичная намагниченность одновозрастна с импактным событием. Ранее было показано [Фельдман и др., 1988], что все минералы железа в Карской астроблеме кристаллизовались из импактного расплава, обогащенного никелем за счет вещества метеорита-ударника. Целью данной работы являлось совместное изучение магнитных характеристик, химических и минералогических особенностей импактных образований и попытка уточнения процессов дифференциации вещества для более объективной диагностики космических катастроф в геологической летописи.

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Переходный нижнесреднепалеозойский разрез Подолии расположен в юго-западной части Украины в бассейне р. Днепр, в юго-западной части Восточно-Европейской платформы (ВЕП).

Силурийско-нижнедевонские породы залегают трансгрессивно на размытой поверхности венда, нижнего кембрия, среднего и верхнего ордовика, полого погружаясь в западном и юго-западном направлениях. Почти горизонтальное залегание и незначительный метаморфизм пород силура—нижнего девона, хорошая обнаженность, многочисленность и разнообразие ископаемых организмов привлекают внимание геологов и палеонтологов к этому региону [Никифорова, Предтеченский, 1968; Дрыгант, 1984; Нарбутас, 1984]. Нижнедевонские отложения в наиболее полных разрезах представлены толщей морских сероцветных (тиверская серия) и континентальных красноцветных (днестровская серия) осадков.

Образец 927, в котором обнаружены космическая пыль и микрометеориты, отобран из нижней части днестровской серии обнажения № 76 у с. Иване-Золотое (рис. 1), детальное описание которого приведено в работе [Никифорова, Предтеченский, 1968]. Образец-штуф красноцветного песчаника весом около 2 кг отобран в нижней части слоистой пачки 37 согласно нумерации из путеводителя [Никифорова, Предтеченский,

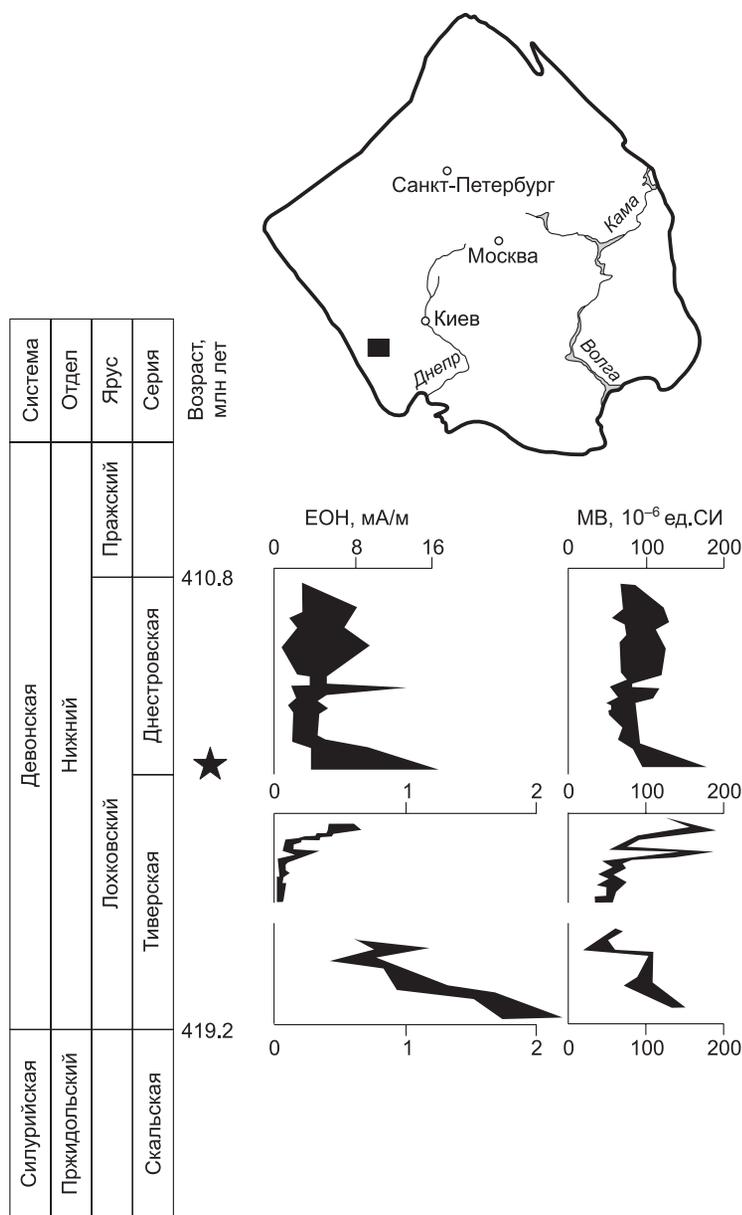


Рис. 1. Местоположение объекта исследований на схеме ВЕП.

Использованы данные [Поляченко, 2012; Бахмутов и др., 2015]. Прямоугольник на схеме ВЕП — район исследования, звездочка на стратиграфической шкале — место отбора обр. № 927, возраст указан по [International..., 2017], EON — естественная остаточная намагниченность, MB — магнитная восприимчивость.

1968]. Мощность этой пачки, которая представлена чередованием мелкозернистых коричневато-бурых песчаников, темно-бурых аргиллитов и алевролитов с тонкими прослоями песчаников (коричневых, бурых, пятнистых), составляет около 6 м. Согласно последней версии Международной стратиграфической шкалы [International..., 2017], возраст границы силура—девона (нижняя граница лохковского яруса) оценивается 419.2 ± 3.2 млн лет, граница лохковского и пражского ярусов нижнего девона — 410.8 ± 2.8 млн лет. Следовательно, возраст пород, из которых отобран обр. 927 (середина лохковского яруса), оценивается ~415 млн лет. Место отбора обр. № 927 совпадает со сменой сероцветов тиверской серии красноцветами днестровской серии. Среди практически немагнитных образований на данной границе в несколько раз увеличиваются естественная остаточная намагниченность и магнитная восприимчивость [Поляченко, 2012; Bakhmutov, Poliachenko, 2014; Бахмутов и др., 2015], при этом отбор проб из обнажения 76 осуществляется по стандартной методике для палеомагнитных исследований. Термомагнитный анализ показал, что магнитные аномалии на границе тиверской и днестровской серий обусловлены присутствием в породах магнетита и гематита. Поэтому большой стратиграфический интерес к пограничному (силурийско-девонскому) разрезу, высокие значения остаточной намагниченности и магнитной восприимчивости пород, наличие магнитных минералов, явились основанием для детального микронзондового исследования магнитной фракции исследуемого образца.

Микронзондовые исследования проведены на СЭМ «Tescan Vega II» с энергодисперсионным спектрометром в геофизической обсерватории «Борок» — филиале Института физики Земли РАН. Из обр. № 927 выделено 26 микропроб (групп) с размером отдельных частиц от нескольких до 700 мкм. Наиболее интересные фотографии микрочастиц приведены на рис. 2—12. В каждом из образцов для отдельных зерен или их участков выполнено от 1 до 15 точечных микронзондовых анализов, общее их количество составило 132. По этим данным химический состав микрочастиц приведен в таблице. Далее микронзондовые анализы пересчитывались на миналы, которые позволили дать характеристику фазового состава отдельных частиц. Состав и структурно-текстурные особенности микрочастиц использовались для оценки условий их образования.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ состава изученных микрочастиц (см. таблицу) и их структурно-текстурных особенностей (см. рис. 2—12) показывает, что породившие их расплавы, образовавшиеся в момент импактного взрыва в результате плавления вещества метеорита и пород мишени, в процессе взрывного разлета и осадения на поверхность Земли обычно претерпевают дифференциацию своего вещества. Ниже, на примере характерных микрочастиц, рассмотрены свойства и особенности подобной дифференциации.

Частица 20а показывает эволюцию недифференцированного (смешанного металлического и силикатного) импактного расплава (см. рис. 2). Подобная смесь образуется при падении и расплавлении в момент импактного взрыва железокремнистого метеорита, причем к силикатному расплаву метеоритного вещества может добавляться (что чаще всего и происходит) силикатный расплав пород мишени. Если подобный смешанный расплав хорошо гомогенизируется в момент взрыва и затем, разлетаясь, очень быстро остывает, не успевая дифференцироваться, образуются очень мелкие вкрапления наиболее высокотемпературных рудных минералов в более низкотемпературной силикатной матрице (чаще всего, стекло). Так, частица 20а имеет зернисто-лейстовидную структуру (см. рис. 2). Лейстовидная часть представлена плохо сформированными лейстами энстатита в афанитовой массе силикатного стекла. Объем силикатной фазы по данным семи анализов изменяется от 27 до 54 %. В ней отмечаются многочисленные очень мелкие (0.2—0.5 мкм) равномерно рассеянные изометричные зерна ферришпинелидов¹ (34—64 %) и в небольших количествах зерна самородных железа, меди, цинка. Данная частица не содержит расплава пород мишени. Крайне мелкий размер шпинелидов свидетельствует об очень быстром остывании импактного расплава, а равномерное их рассеяние говорит о хорошем перемешивании импактным взрывом смеси железистого и силикатного расплавов. По-видимому, начальная температура смеси достигала 2500—3000 °С, что вызвало кипение смеси и ее хорошее перемешивание, так как наиболее высокотемпературный компонент данной смеси — железо закипает при 2735°С [Справочник..., 1990]. Кипение привело к диспергированию металлического расплава на мелкие капельки.

Известно, что расплавы металлов плохо смешиваются с силикатными расплавами и стремятся обособиться от них [Маракушев, 1988]. Однако очень быстрое остывание на примере образца 20а не позволило капелькам металлического расплава объединиться и укрупниться. Поэтому, остывая и раскристаллизовываясь, они порождали очень мелкие (наноразмерные) зерна ферришпинелидов, рассеянные в силикатном расплаве, а после его застывания оказались равномерно рассеянными в силикатном стекле.

¹ Термины ферришпинелиды, шпинелиды, согласно [Геологический словарь, 2012].

Химический состав импактных микрочастиц Приднестровья по данным микрозондового анализа (мас. %, нормализован до 100 %)

№ частицы (рис.)	№ точки анализа	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	S	Sn	W	Br
4 (рис. 6)	1	5.87	—	—	0.79	1.44	—	—	—	—	—	—	2.64	89.26	—	—	—	—	—	—
	2	4.37	—	—	0.74	1.28	—	—	—	—	—	—	6.63	86.98	—	—	—	—	—	—
7 (рис. 4)	1	2.00	—	—	0.51	0.55	—	—	—	—	—	—	87.98	8.81	—	—	—	—	—	—
	2	58.49	—	0.09	0.31	40.11	0.04	0.05	—	—	—	—	0.70	0.21	—	—	—	—	—	—
	3	19.91	0.35	0.77	3.75	7.64	0.44	0.41	—	—	—	—	41.69	25.03	—	—	—	—	—	—
	4	48.43	0.35	3.20	12.37	21.18	3.86	0.60	—	—	—	—	7.10	2.91	—	—	—	—	—	—
	5	45.14	2.94	1.09	7.76	23.53	1.30	0.17	—	—	—	—	13.38	4.71	—	—	—	—	—	—
	6	8.20	0.22	0.01	0.32	4.79	0.06	0.02	—	—	—	—	79.28	7.11	—	—	—	—	—	—
10 (рис. 5)	1	3.32	—	—	0.40	0.78	—	0.30	—	—	—	0.68	94.47	0.04	—	—	—	—	—	—
	2	21.25	—	—	0.84	0.69	—	0.21	—	—	—	0.57	75.70	0.74	—	—	—	—	—	—
	3	21.13	—	—	0.21	0.06	—	—	—	—	—	0.03	78.28	0.29	—	—	—	—	—	—
	4	2.11	—	—	0.39	0.52	—	0.25	—	—	—	0.18	30.95	65.61	—	—	—	—	—	—
	5	0.31	—	—	0.43	0.03	—	—	—	—	—	—	5.54	93.68	—	—	—	—	—	—
	7	1.08	—	—	0.37	0.23	—	—	—	—	—	0.08	1.06	97.18	—	—	—	—	—	—
	9	24.94	—	—	0.05	0.26	—	0.07	—	—	—	0.14	74.01	0.54	—	—	—	—	—	—
	1	32.39	—	0.47	—	2.12	—	0.26	—	—	—	—	0.17	50.99	0.03	5.52	—	—	—	—
	2	18.15	—	0.42	0.06	1.11	—	0.24	—	—	—	—	0.22	50.24	0.11	5.06	—	—	—	—
14 (рис. 9)	3	33.02	—	4.07	0.10	4.54	—	0.24	—	—	—	0.15	40.87	0.26	0.66	5.22	—	—	—	—
	4	23.75	—	0.45	0.13	1.64	—	0.29	—	—	—	0.42	44.80	0.65	0.68	5.26	—	—	—	—
	5	44.77	—	0.94	0.02	2.28	—	0.19	—	—	—	0.20	46.54	—	0.43	3.78	—	—	—	—
	6	26.55	—	1.31	0.45	3.84	—	0.33	—	—	—	—	41.34	0.36	0.84	6.02	—	—	—	—
	7	29.55	—	0.96	0.12	2.35	—	0.31	—	—	—	0.11	45.72	—	0.59	5.08	—	—	—	—
	1	28.76	—	—	0.20	0.62	—	0.72	0.04	0.05	0.18	0.07	67.34	—	0.34	1.26	0.42	—	—	—
	2	27.18	—	—	0.25	0.27	—	0.20	—	—	0.10	0.56	70.07	0.07	—	0.24	0.81	—	0.25	—
15 (рис. 12)	3	31.82	—	—	0.17	0.22	—	0.20	0.01	—	0.06	0.15	65.92	0.28	0.17	0.33	0.38	0.05	0.23	—
	10	30.37	—	0.06	0.15	—	—	—	—	0.04	0.12	0.07	68.27	0.11	0.29	0.14	0.05	0.33	—	
	11	0.71	—	0.13	0.19	0.65	—	0.08	0.10	0.01	0.04	1.72	94.80	0.01	0.59	0.15	0.28	0.41	0.11	
	12	6.09	—	—	0.31	—	—	—	2.42	0.14	—	—	90.64	—	0.32	—	0.07	—	0.01	
	1	10.35	1.59	—	0.73	3.02	—	0.27	—	—	—	—	17.55	64.71	—	—	—	—	—	0.64
19 (рис. 3)	2	5.30	0.16	—	—	0.59	—	0.09	—	—	—	—	78.44	14.78	—	—	—	—	—	—
	3	5.44	—	—	0.35	0.74	—	0.01	—	—	—	—	47.71	44.54	—	—	—	—	—	1.21
	4	21.46	—	—	2.04	0.17	—	—	—	—	—	—	2.68	73.65	—	—	—	—	—	—
	1	10.35	1.59	—	0.73	3.02	—	0.27	—	—	—	—	17.55	64.71	—	—	—	—	—	—

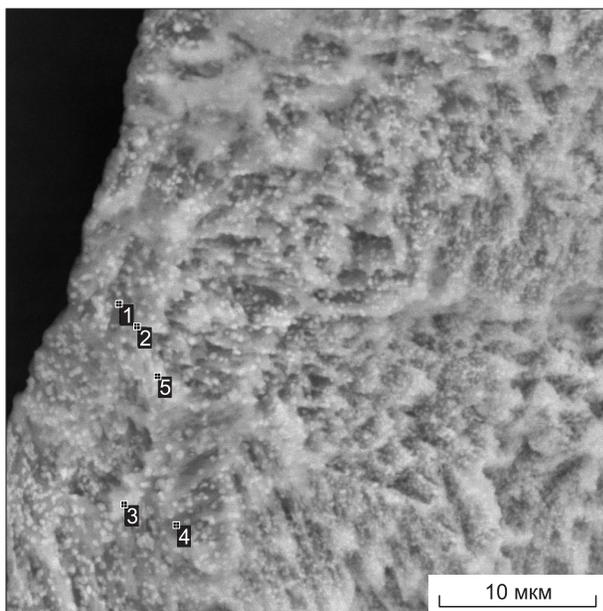


Рис. 2. Частица 20а.

Тонкорассеянная вкрапленность изометрических зерен феррипинелидов (белое) в силикатном стекле (серое) с плохо окристаллизованными лейстами энстатита. Здесь и на рис. 3—12: цифры — точки анализов (см. таблицу).

Примером физико-химической дифференциации, основанной на несмесимости рудных и силикатных расплавов, является **частица 7**. Здесь червеобразный натечный агрегат камасита $\text{Fe}_{0.91}\text{Ni}_{0.09}$ (см. табл.) вырос из овальной капли смешанного Fe-Si-расплава и припаян к ней (см. рис. 4). Это происходило, по-видимому, при температуре чуть выше температуры плавления самородного Fe (1535 °C) в восстановительных условиях (иначе кристаллизовался бы магнетит). Натек сразу же раскристаллизовывался с образованием камасита—тэнита. Последующие порции расплава наращивали этот червеобразный Fe-Ni агрегат. Его длина около 30 мкм, ширина 5—10 мкм. Застывший позже сили-

катный расплав породил каплевидное тело, сложенное стеклом. Любопытно, что в этом силикатном стекле, вблизи основания камаситового нароста (см. рис. 4, т. 2), обнаружен только 1 % тонкораспыленной примеси тэнита ($\text{Fe}_{0.78}\text{Ni}_{0.22}$), тогда как на противоположном краю стеклянной капли (т. 4) содержится 8 % тэнита ($\text{Fe}_{0.72}\text{Ni}_{0.28}$). Это свидетельствует о более интенсивной мобилизации Fe-Ni расплава вблизи основания нароста камасита, причем железо мобилизовалось заметно интенсивнее никеля, так как концентрация Fe в рестите ниже, чем в червеобразном камаситовом наросте, а концентрация Ni, наоборот, выше. Это подтверждается и величиной отношения Fe/Ni в камасите (10.0) и в силикатном рестите (2.4—3.3). Все это, по-видимому, обусловлено более сильным поверхностным натяжением у расплавов железа по сравнению с расплавом никеля, чем и вызвана несмесимость расплавов [Киреев, 1962]. Можно предположить следующее. Если температура обособляющегося камаситового расплава будет заметно выше температуры кристаллизации самородного Fe (1535 °C), то червеобразный нарост камасита не сможет вырасти длинным, так как от него в условиях разлета вещества импактного взрыва будут отрываться изолированные капли камаситового расплава под действием сил сопротивления воздушного потока (фазово-кинетическая дифференциация), а в состоянии покоя — под действием сил гравитации (фазово-гравитационная дифференциация). Это должно приводить к образованию каплеобразных обособлений камаситового расплава, и, таким образом, продолжится процесс дифференциации смешанных импактных Fe-Si-расплавов. Подобная ситуация проявляется в частице 14 (см. рис. 8), когда рудно-силикатные капли не рассеивались, а застывая кучно, порождали дендритовидные агрегаты микросфер.

Анализ т. 2 частицы 7 (см. таблицу) показывает наличие почти чистого кварцевого минала в силикатном стекле с очень малым количеством (менее 0.5 %) примесных элементов Al, Mg, Ca, K. Однако в т. 4 стекло оказалось более разнородным; здесь выделены следующие миналы (%): каолинит 27, гидрослюда 20, калиевый полевой шпат 14, пироксены 13, альбит 4, анортит 4, кварц 2. Это показывает, что состав стекла отвечает смеси расплавов песчано-глинистых пород мишени и пироксенов, плагиоклазов упавшего железокосмического метеорита. Большая неоднородность стекла в частице 7 свидетельствует о слабом его перемешива-

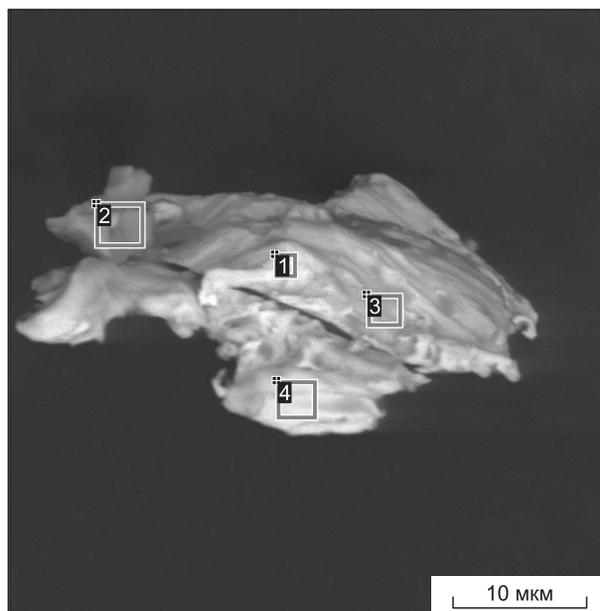


Рис. 3. Частица 19.

Железо-никелевый сплав. Показано обособление Ni от Fe в участках 1, 4, которые на 96 % сложены никелем.

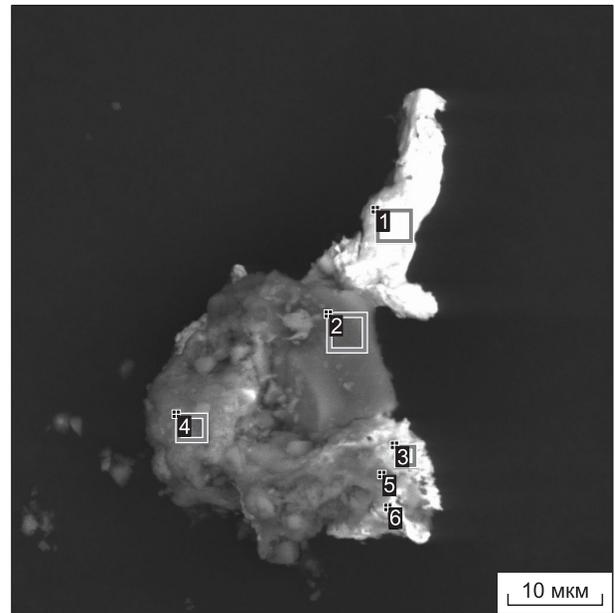
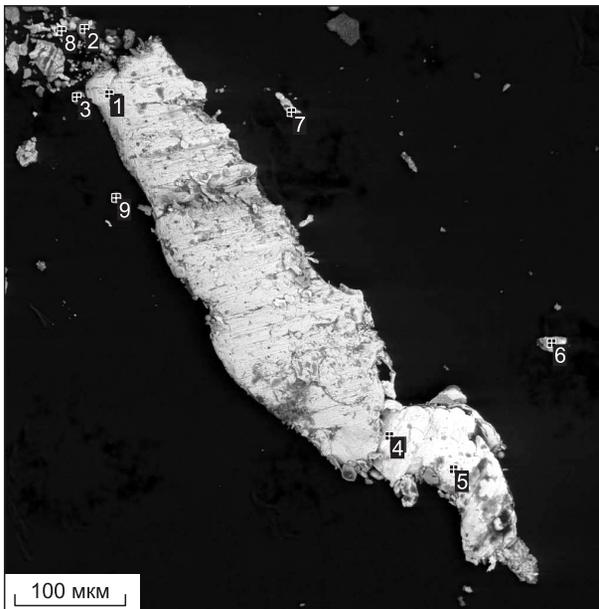
Рис. 4. Частица 7.

Натечный нарост камасита (1) на овальном агрегате силикатного стекла (2, 4).

нии в импактном процессе. По-видимому, этим объясняется присутствие в стекле овальных образований размером 2—4 мкм (см. рис. 4), которые, возможно, являются каплями первичного расплава от разных породивших их исходных пород.

Частица 10 (см. рис. 5) похожа на застывшую вытянутую каплю изначально Fe-Ni-расплава и демонстрирует обособление из него расплава никеля. Это обособление, по-видимому, произошло по механизму кинетико-плотностной дифференциации. Расплав никеля заметно плотнее (8.9 г/см^3) расплава железа (7.8 г/см^3), и при взрывном разлете никель обогащает головную часть летящей капли, а железо — ее хвостовую часть. В метеоритах железо значительно преобладает над никелем. Поэтому основная часть застывшей капли в частице 10 сложена самородным железом (см. рис. 5, т. 1), а самородный никель слагает зону точек 4, 5 (см. рис. 5) в головной части капли. О натечном характере перемещения никеля может свидетельствовать овально-глобулярная структура этих агрегатов самородного никеля. Возможен и другой вариант, когда скопившийся в головной части капли Ni-расплав может отделиться и продолжить полет самостоятельно, порождая при застывании микрочастицы, сложенные в основном самородным никелем с небольшой примесью железа. Примером подобных частиц является каплевидная частица 4 (см. рис. 5, т. 7), сложенная самородным Ni, и скрытозернистый агрегат самородного никеля с чешуйчатыми, пластинчатыми и желобовидными формами поверхности (см. рис. 6, **частица 4**). Желобовидные формы могли образовываться при воздействии встречного воздуха на летящую каплю Ni-расплава, который уже начал застывать и раскристаллизовываться. Если же сплав Fe-Ni с остаточным Ni-расплавом уже завершил горизонтальный взрывной разлет и перешел в стадию вертикального падения, то добавляется еще и фазово-гравитационная дифференциация, обогащающая никелем (как более тяжелым компонентом) головную часть падающей (Fe-Ni)-частицы.

Если же остаточный Ni-расплав достигает поверхности Земли, то он растекается, так как является лиофильным на силикатной поверхности. Видимо, вследствие этого агрегаты самородного никеля в импактиках часто образуют лепешки (см. рис. 3), чешуйки (см. рис. 7, 10, т. 2), иногда изогнутые, скрученные, так как капли Ni-расплава при косом ударе относительно поверхности Земли, как бы размазываются по силикатной поверхности, а при волочении на чешуйках никеля появляются царапины и борозды (см. рис. 7).



Интересной в плане эволюции импактных расплавов является **частица 22** (см. рис. 8). Она представляет собой зернисто-блочный агрегат неправильной формы, отдаленно напоминающий черепаху, размером $85 \times 140 \text{ мкм}$. Ее «голова» и «конечности» светлоокрашены, обладают тонкозернистой (1—3 мкм) структурой и сложены на 86 % самородным никелем ($\text{Ni}_{0.965}\text{Fe}_{0.035}$) и на 14 % кварцевым стеклом. «Панцирь» черепаховидного агрегата имеет темно-серый цвет и зернисто-бло-

Рис. 5. Частица 10.

Каплеобразная микрочастица самородного железа (1) со сплещением овальных глобул самородного Ni (4, 5) в ее головной части. 2, 3, 9 — магнетитовые шарики с примесью камасита (10—26 %) и силикатного стекла (1—3 %). 7 — каплевидное тело самородного никеля (97 %), магнетита (2 %) и силикатного стекла (1 %).

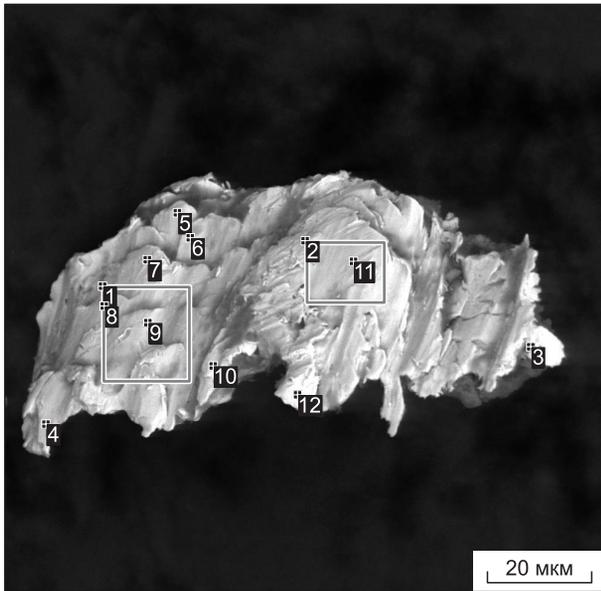


Рис. 6. Частица 4.

Чешуйчатая структура микрочастицы самородного никеля.

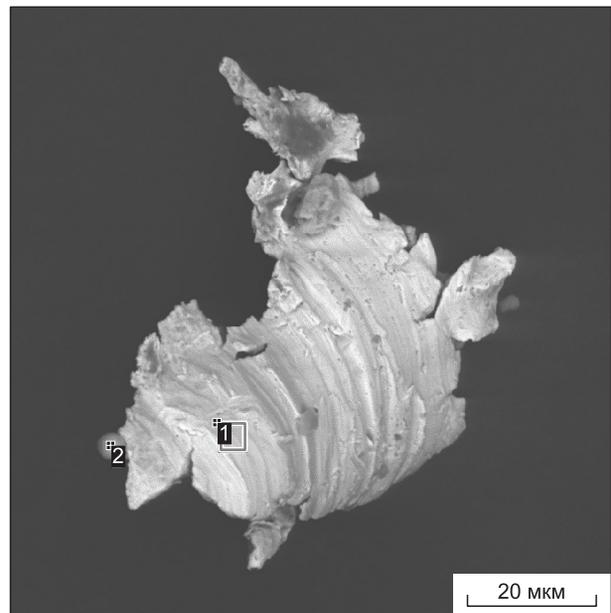


Рис. 7. Частица 21.

1 — скрученная с бороздками пластинка самородного никеля.
2 — магнетитовый шарик с примесью якобсита (39 %), самородного железа (9 %) и силикатного стекла (11 %).

ковую структуру (3—5 мкм); он на 98 % сложен силикатами, 2 % составляет тонкорассеянный тэнит ($\text{Fe}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}$). В силикатной массе определены следующие миналы: кварцевое стекло (75 %), анортит (11 %), калиевый полевой шпат (9 %), энстатит (3 %). Состав стекла свидетельствует о том, что образование импактного силикатного расплава произошло в основном в результате плавления кварц-полевошпатовых песчаников (породы мишени) и, частично, за счет плавления пироксенов и плаггиоклазов упавшего железокосмического метеорита. Примечательной особенностью частицы 22 является то, что в ее составе много никеля (83.5 %) и мало железа (менее 3 %). С другой стороны, наличие в силикатной части образца небольшого количества тэнита $\text{Fe}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}$ свидетельствует, что родоначальный расплав, очевидно, содержал большое количество тэнитового компонента. Возникает вопрос — куда пропало железо и почему сконцентрировался никель?

Известно, что капля расплава железа на силикатной поверхности является лиофобной и поэтому не растекается, сохраняя шарообразную форму. Это обуславливается большой величиной силы поверхностного натяжения у расплавов железа. Капля расплава никеля на силикатной поверхности является лиофильной и поэтому растекается. Это свидетельствует о том, что сила поверхностного натяжения у расплавов никеля заметно меньше, чем у расплавов железа. Известно, что поверхностное натяжение у расплавов металлов существенно больше, чем у расплавов силикатов [Киреев, 1962]. Именно этим объясняется хорошо известный факт несмесимости рудных и силикатных расплавов [Маракушев, 1988].

Железистые расплавы, обладая высокими лиофобными свойствами, а значит, и наиболее сильной несмесимостью с силикатными расплавами,

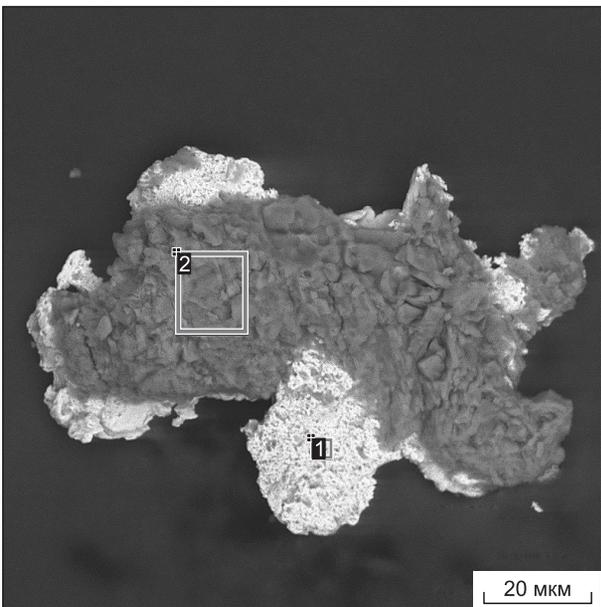


Рис. 8. Частица 22.

Силикатно-никелевый агрегат. Пятнистые выделения самородного никеля (1) располагаются по периферии силикатного агрегата (2).

Рис. 9. Частица 14.

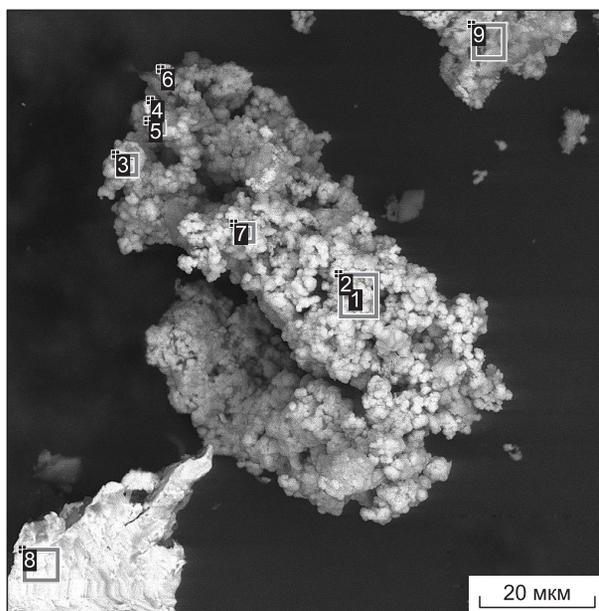
Дендритовидная структура магнетит-шпинелевого агрегата.

должны первыми обособиться от них, а также в заметной мере и от расплавов никеля (рассмотрено выше на примере частицы 7). Отмечено, что остаточный рудный расплав в силикатной капле обедняется железом и обогащается никелем. Результаты эволюции этого остаточного рудно-силикатного расплава мы и наблюдаем в частице 22. Обособившийся железистый расплав может оторваться от материнской капли смешанного расплава (как это и произошло в частице 22) и порождать самостоятельные импактные частички (см. ниже описание частицы 14).

В случае частицы 22 остаточный (после ухода основной массы расплава железа) рудно-силикатный расплав, продолжая свою физико-химическую дифференциацию, основанную на несмешиваемости рудных и силикатных расплавов, привел к обособлению никелистого расплава от силикатного. Первый скапливался в периферийных частях капли, а второй — в ее центре. Подобное их расположение с учетом существенной разницы плотности этих расплавов свидетельствует, что исходная капля смешанного расплава при взрывном разлете испытывала и поступательное, и вращательное движение. Центробежная сила вращения отгоняла более тяжелый Ni-расплав на периферию капли импактного расплава, а центральные ее части остались сложенными менее плотным силикатным расплавом (кинетико-плотностная дифференциация).

Примером эволюции железистых расплавов как наиболее ранних обособлений из смешанного рудно-силикатного импактного расплава является **частица 14**. Она сложена из овальных комочков размером 1—2 мкм, которые, сцепляясь друг с другом, образуют дендритовидную структуру с пористо-кавернозной текстурой (см. рис. 9). Среднее содержание железа, по данным семи анализов, составляет 45.8 % (см. таблицу). Из других катионов в заметных количествах присутствуют Zn (5.13 %), Si (2.55 %), Mg (1.23 %), Cu (0.63 %), Ni (0.20 %). Содержание кислорода составляет в среднем 29.74 %. В фазовом составе доминируют миналы магнетита (53.4 %) и ферришпинелидов (24.5 %). Силикатная фаза представлена стеклом (18 %), в котором преобладают миналы энстатита (64 %) и кварца (30 %), встречаются также анортит (5 %) и оливин (1 %). Подобный состав стекла позволяет связывать образование силикатного расплава путем смешения продуктов плавления энстатита, анортита, оливина железокосмического метеорита с продуктами плавления кварцевых песчаников мишени. Преимущественно железистый состав частицы 14 и невысокая доля силикатных компонентов в нем позволяют считать, что этот образец является продуктом неполной физико-химической дифференциации исходного рудно-силикатного расплава. Из-за плохой смешиваемости железистого расплава с силикатным расплавом происходило обособление металлического (преимущественно, железистого) расплава в виде овальных глобул, в которых раскристаллизовывались ферришпинелиды. Основная часть связывающей их массы силикатного расплава под действием встречного ветра отжималась в хвостовую часть летящей капли и, отрываясь, удалялась, оставляя ферришпинелидовые овальные микрочастицы, скрепленные небольшим количеством силикатного расплава (фазово-кинетическая дифференциация). Возникла рыхлая дендритовидная структура агрегата (см. рис. 9).

Наиболее распространенными находками в слоях со следами импактных событий являются магнетитовые шарики (микросферы), которые вызывают большой интерес исследователей [Акулов и др., 2014; Sungatullin et al., 2015; Сунгатуллин и др., 2016; Andronikov et al., 2016; Сунгатуллин и др., 2017]. Микросферы широко распространены и в составе космической пыли. Нами изучено 25 металлических шариков из импактных образований пр. № 927. Их поверхность в основном представлена магнетитом (70—95 %, частица 31, см. рис. 10). В них часто присутствует камасит (реже — тэзит) в количестве 10—25 %, иногда отмечается самородное железо (10—15 %) без примеси никеля. В частице 21 (см. рис. 7, т. 2) обнаружен якобит $MnFe_2O_4$ в количестве 39 %. Обычно в шариках присутствует силикатное стекло в количестве до 10 % (в среднем 2.5 %). Во внутренних частях шариков уменьшается количество магнетита (до 40 %) и увеличивается количество самородного железа до 60 % (см. рис. 11, частица 23). Диаметр шариков в импактатах 1—50 мкм, а размер зерен магнетита варьирует от 0.5 до 5 мкм.



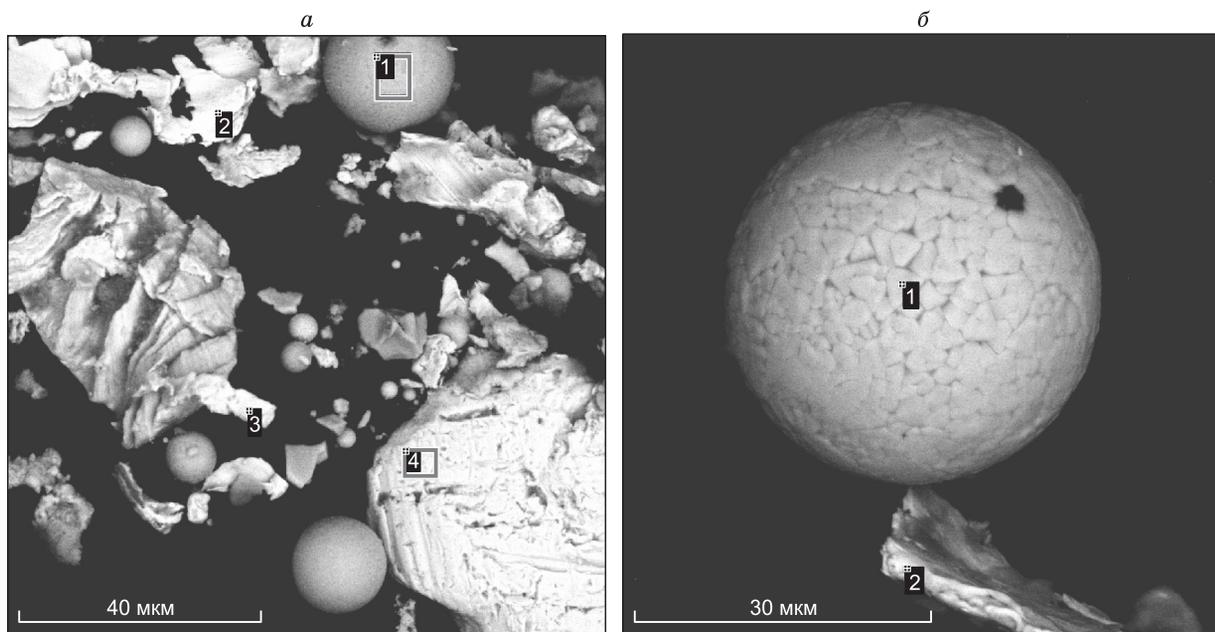


Рис. 10. Группа магнетитовых шариков и частиц самородного железа и никеля (а); частица 31 (б), магнетитовый шарик (1) и пластинка самородного Ni (2).

Такой маленький размер зерен магнетита свидетельствует о большой скорости остывания металлического расплава этих шариков; причем, чем больше микросферы, тем более крупными кристаллами магнетита они сложены. Это свидетельствует о более высокой скорости остывания мелких шаровидных капель расплава по сравнению с крупными каплями.

Округлая форма капель жидких фаз в природе обычно объясняется необходимостью минимизации поверхностной энергии, величина которой прямо пропорциональна площади поверхности шара и силе (энергии) поверхностного натяжения [Киреев, 1962]. Поэтому жидкая фаза принимает форму шара под действием сил поверхностного натяжения, всегда вызывающих уменьшение поверхности, причем, чем меньше количество жидкости, тем сильнее проявляется этот эффект, так как с уменьшением размера шара его масса уменьшается в большей степени, чем площадь поверхности. Примером могут служить шарообразные капли воды малых размеров в тумане. Известно, что капля расплава железа на силикатной поверхности является лиофобной и поэтому не растекается, сохраняя шарообразную форму [Киреев, 1962]. Это можно наблюдать при сварочных работах.

Поверхностное натяжение у расплавов металлов существенно больше, чем у расплавов силикатов [Киреев, 1962]. Поэтому образующиеся в импактном процессе капли расплава железа очень малых размеров стремятся приобрести сферическую форму [Геншафт и др., 2001]. Застывая, они порождают шаровые формы импактитов, и чаще всего — магнетитовые шарики. Более того, существенное различие сил поверхностного натяжения у рудных и силикатных расплавов вызывает известное в петрологии явление несмешиваемости рудных и силикатных расплавов [Маракушев, 1988]. Поэтому импактные рудно-силикатные расплавы еще до начала кристаллизации твердых фаз стре-

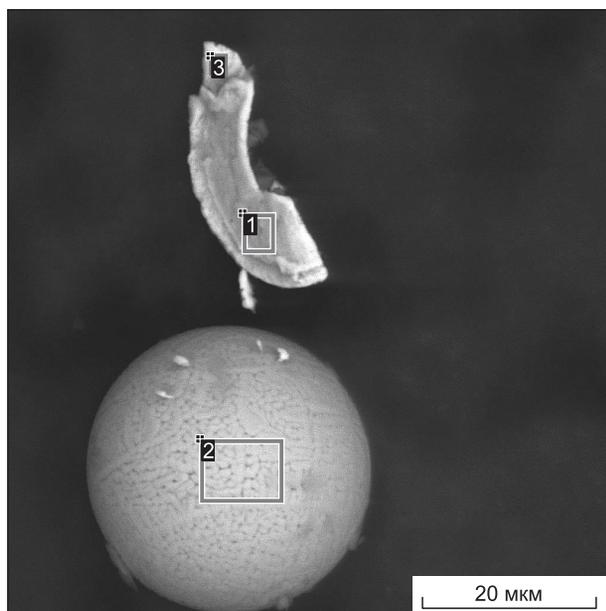


Рис. 11. Частица 23.

Магнетитовый шарик (2) и поперечный осколок металлического шарика (1).

Рис. 12. Частица 15.

Магнетитовая микрочастица неправильной формы (1—4); 10 — магнетитовый шарик; 11 — шарик из самородного железа; 12 — сросток двух кристаллов магнетита.

мятся разделиться на железорудный и силикатный расплавы. Одним из примеров дальнейшей эволюции таких обособившихся железорудных расплавов являются магнетитовые шарики.

В случае обособления железорудного расплава (либо вследствие его несмесимости с силикатным расплавом — физико-химическая дифференциация, либо просто расплав камасита/тэнита железокосмического метеорита не успел смешаться с силикатным расплавом при импактном взрыве) тренд его эволюции, как показывают изученные нами металлические шарики и иные импактные частицы, определяется массой железорудного расплава, его температурой и наличием в среде свободного кислорода. От массы железорудного расплава зависит, примет ли импактная частица сферическую форму или нет. С учетом максимального диаметра (50 мкм) исследованных микросфер, расчетная масса шарика не превышает 0.5 мкг. Можно сделать предположение, что капли расплавов железа с массой более 0.5 мкг и размером более 50 мкм в условиях приземной атмосферы не приобретают сферическую форму, так как в этом случае крупные капли либо дробятся на более мелкие сферические под действием сил гравитации, либо приобретают иные формы (например, каплевидные), порождая импактные микрочастицы разнообразных очертаний. Например, в **частице 15** обнаружены участки по химическому и фазовому составу очень близкие к магнетиту (см. таблицу, т. 1-3, рис. 12). Они имеют такую же мелкозернистую структуру с размером зерен 1—3 мкм. Главными отличиями таких зерен от микросфер являются их большой размер (100 мкм и более) и неправильные формы. Космические магнетитовые шарики, выпадающие на Землю в составе микрометеоритов, также имеют практически идеальную сферическую форму, но гораздо больший диаметр (50—150 мкм и более) [Корчагин и др., 2010, Сунгатуллин и др., 2014]. Поэтому можно сделать вывод, что хорошим диагностическим признаком импактных металлических (магнетитовых) шариков может служить их диаметр, который не превышает 50 мкм. Более крупные магнетитовые шарики, по-видимому, образовались в условиях действия слабых гравитационных сил и, очевидно, являются космическими. Проведенное сравнение содержаний железа и кислорода в импактных микросферах изученного объекта и в «космических шариках» из каменноугольных отложений юго-востока ВЕП (рис. 15) показало их отличие и по величине отношения Fe/O.

Изученные магнетитовые шарики Приднестровья, очевидно, образовались из высокотемпературных железистых расплавов в условиях достаточно

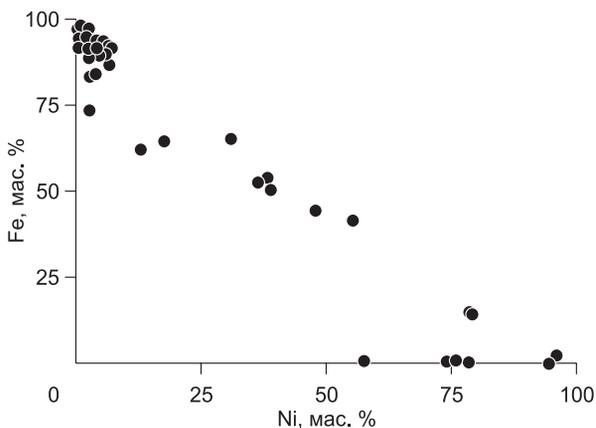
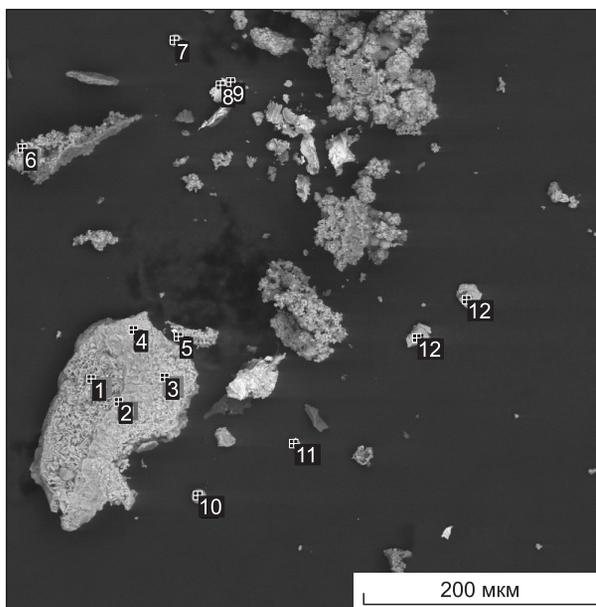


Рис. 13. Зависимость между Fe и Ni в микрочастицах образца № 927.

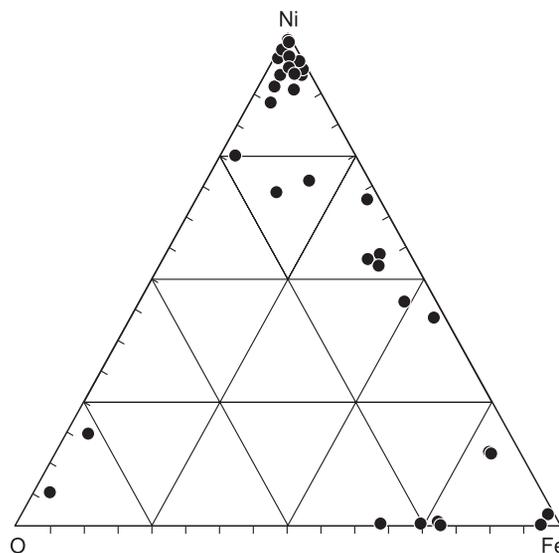


Рис. 14. Диаграмма Fe—Ni—O для микрочастиц обр. № 927.

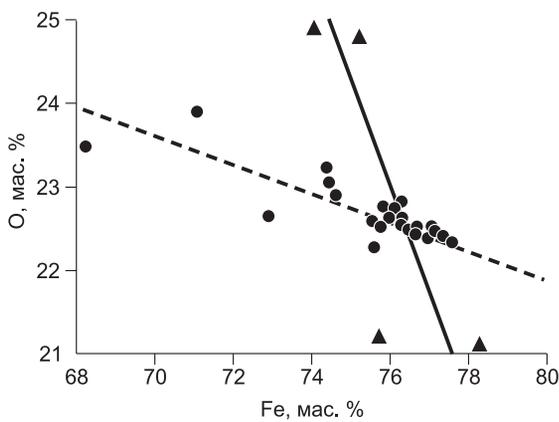


Рис. 15. Зависимость между содержаниями железа и кислорода (вес. %) в магнетитовых микросферах из среднепалеозойских отложений ВЕП.

Треугольники — импактные микросферы юго-запада ВЕП, сплошная линия — их тренд. Круги — «космические шарики» юго-востока ВЕП, штриховая линия — их тренд, данные [Сунгатуллин и др., 2015a].

высокой активности кислорода, о чем свидетельствует главный компонент этих шариков — магнетит с температурой плавления 1594 °С. Даже в наиболее крупных шариках размер кристаллов является очень маленьким (1—5 мкм), что говорит о быстром остывании железистых расплавов. Во внутренней части шариков уменьшается количество магнетита и доминирующим становится самородное железо. Например, во внутренней зоне поперечного скола шарика (т. 1, см. рис. 11, **частица 23**) содержание магнетита составляет 38 %, самородного железа — 57 %, силикатного стекла — 5 %. По-видимому, это обусловлено трудностью поступления кислорода в центральную часть капли Fe-расплава.

Зависимость минералогического состава импактных металлических шариков от окислительного потенциала и температуры среды проявляется в том, что в условиях пониженной активности кислорода на поверхности шариков уменьшается количество магнетита (до 70 %) и повышается доля камасита до 26 % (см. рис. 5, частица 10, т. 2). При дальнейшем понижении количества активного кислорода на поверхности шариков доминирующим становится самородное железо, как, например, в частице 15 (т. 11, см. рис. 12; таблицу), где шарик на 98 % сложен самородным железом с примесью Mn, Cu, Sn, S, Ti, W и других элементов (Ni отсутствует). Минералогический состав поверхностных образований металлических шариков свидетельствует о высокой начальной температуре их образования (около 1600°С). Последовательность кристаллизации минералов в шариках описывается следующим трендом: магнетит—самородное железо—камасит, тэнит.

В двух магнетитовых шариках обнаружены миналы гетита, составляющие 31 % (частица 15, т. 10, см. таблицу) и 8 % (частица 31, т. 1, см. таблицу). Появление гетита обусловлено окислением магнетита в экзогенных условиях их нахождения, хотя для большинства исследованных шариков поверхность микросфер, преимущественно, неокисленная. Большой возраст шариков (более 400 млн лет) вызывает закономерный вопрос, как частицы могли сохраниться столь длительное время в первозданной форме. Так, в работе [Акимов, 2007] обосновано, что сохранность частиц различных металлов может быть обусловлена тонкой защитной оксидной пленкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ состава, структурных и текстурных особенностей изученных нами импактных микрочастиц юго-запада ВЕП показывает, что породившие их расплавы, образовавшиеся в момент импактного взрыва в результате плавления вещества метеорита и пород мишени, в процессе взрывного разлета и осадения на поверхность Земли успевают в значительной степени дифференцировать свое вещество. Главными процессами этой дифференциации являются следующие.

1. Физико-химическая дифференциация, разделяющая рудные и силикатные расплавы вследствие их несмесимости, которая обусловлена существенным различием сил поверхностного натяжения у расплавов разного состава. По этому механизму в наших образцах происходило отделение железистого расплава с переменной примесью Ni, Zn, Cu, Mn, Cr, Ti, V, реже W, Sn от силикатного расплава.

2. Кристаллизационная дифференциация, порождающая образование остаточного жидкого (силикатного или никелевого с примесью железа) расплава, который затем отделяется от ранее образованной кристаллической фазы. Микрочастицы самородного никеля с примесью железа образуются подобным способом.

3. Фазово-кинетическая дифференциация, заключающаяся в отжати остаточного жидкого расплава от закристаллизованной части расплава потоком встречного воздуха при взрывном разлете импактных расплавов. В образовании микрочастиц самородного никеля участвуют все три отмеченных выше процесса. Физико-химическая дифференциация приводит к обособлению железистого расплава с примесью Ni, а кристаллизационная дифференциация порождает твердые микрочастицы (Fe-Ni)-сплава, а отжимаемый остаточный расплав (фазово-кинетическая дифференциация) порождает частицы самородного никеля с примесью железа.

4. Фазово-гравитационная дифференциация проявляется в мелких микрочастицах, когда породившие их расплавы вследствие малой массы быстро тормозятся и разделяются на более тяжелые плотные фазы в нижней (фронтальной) части капли и более легкие фазы в верхней (хвостовой) части капли.

5. Кинетико-плотностная дифференциация заключается в обособлении более тяжелого Ni-расплава от более легкого силикатного расплава по принципу центрифуги в процессе взрывного разлета и вращения смешанного силикатно-никелевого расплава, который образовался из начального рудно-силикатного расплава после ухода из него железистого (с примесью никеля) расплава путем физико-химической дифференциации.

Следует заметить, что в образовании изученных микрочастиц обычно участвуют комбинация двух—трех рассмотренных выше процессов дифференциации импактных расплавов. Последние могут быть полными и неполными (частичными) в зависимости от физико-химических параметров расплава и окружающей среды. В некоторых случаях процессы дифференциации расплавов не успевают срабатывать из-за быстрого их остывания, и тогда возникают недифференцированные однородные по составу и структуре импактные микрочастицы. Все это и приводит к большому разнообразию состава и структурно-текстурных особенностей импактных микрочастиц.

Масса (количество) рудного расплава, его температура, скорость остывания, окислительный потенциал среды существенно сказываются на фазовом составе и структурно-текстурных особенностях импактных микрочастиц. Так, например, если масса железистого расплава не превышает 0.5 мкг, то образуются шарики, причем в окислительной среде — магнетитовые, в восстановительной среде — камасит-тэнитовые. Если железистый расплав малой массы (менее 0.5 мкг) остывает не очень быстро, то из сферических капель расплава могут образовываться крупные (до 20 мкм) монокристаллы или сростки двух—трех кристаллов магнетита с большой примесью других ферришпинелидов.

Важным минералогическим признаком импактного происхождения исследованного образца есть присутствие тэнита и камасита — характерных минералов железистой фазы метеоритов, а также наличие в силикатной фазе миналов энстатита, анортита, оливина — характерной части железокремнистых метеоритов. Перечисленный набор минералов и некоторые геохимические параметры, морфология и объяснение возможных механизмов формирования микрочастиц могут быть использованы как эталонные признаки для диагностики катастрофических событий в осадочных породах [Цельмович, 2015].

Авторы выражают благодарность рецензентам, конструктивные замечания которых позволили существенно улучшить рукопись.

Работа выполнена за счет средств субсидий, выделенных Казанскому (Приволжскому) федеральному университету в рамках государственной поддержки в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров и для выполнения проектной части государственного задания в сфере научной деятельности, бюджетной темы «Пространственно-временная структура древнего геомагнитного поля и петрофизика магнитных минералов как индикаторов геологических и геофизических процессов», № государственной регистрации АААА-А17-117040610183-6, микрозондовые исследования — при поддержке проекта РФФИ № 16-05-00703а.

ЛИТЕРАТУРА

Акимов В.В. Физико-химический анализ структурно-несовершенных кристаллов: общая концепция, моделирование, приложения: Автореф. дис. ... д. хим. н. Иркутск, ИГУ, 2007, 42 с.

Акулов Н.И., Павлова Л.А., Антипин Е.В. Геохимические особенности микрометеоритов в донных отложениях озера Байкал // ДАН, 2014, т. 454, № 6, с. 695—700.

Бахмутов В., Еленська М., Кадзялко-Хофмоэль М., Поляченко Е., Константиненко Л., Жулковский П. Палеомагнитные и петромагнитные исследования нижнедевонских красноцветов Подолии: проблемы перемагничивания // Геофизический журнал, 2015, т. 37, № 1, с. 62—82.

Геншафт Ю.С., Цельмович В.А., Гапеев А.К. Поведение металлического железа в силикатных расплавах при атмосферном давлении // Физика Земли, 2001, № 10, с. 87—92.

Геологический словарь. В трех томах / Ред. О.В. Петров. Т. 3. СПб., Изд-во ВСЕГЕИ, 2012, 440 с.

Драбкина Е.А., Попов В.В., Сергиенко Е.С., Смирнова Р.В. Исследование возможности определения палеонапряженности методом Телье по импактным породам // Вопросы геофизики, 2011, вып. 44, с. 155—164.

Дрыгант Д.М. Корреляция и конодонты силурийско-нижнедевонских отложений Волыно-Подолии. Киев, Наук. думка, 1984, 192 с.

Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М., Госхимиздат, 1962, 648 с.

Корчагин О.А., Цельмович В.А., Поспелов И.И., Цяньтао Бянь. Космические магнетитовые микросферы и металлические частицы вблизи границы пермь—триас в точке глобального стратотипа границы (слой 27, Мэйшань, Китай) // ДАН, 2010, т. 432, № 2, с. 232—238.

- Маракушев А.А.** Петрогенезис. М., Недра, 1988, 293 с.
- Минералы.** Справочник. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1960, 617 с.
- Минералы.** Справочник. Т. 2, М., Наука, 1965, 342 с.
- Нарбутас В.В.** Красноцветная формация нижнего девона Прибалтики и Подолии. Вильнюс, Моклас, 1984, 136 с.
- Никифорова О.И., Предтеченский Н.Н.** Путеводитель геологической экскурсии по силурийским и нижнедевонским отложениям Подолии. Л., Наука, 1968, 61 с.
- Печерский Д.М., Марков Г.П., Цельмович В.А., Шаронова З.В.** Внеземные магнитные минералы // Физика Земли, 2012, № 7–8, с. 103—120.
- Печерский Д.М., Марков Г.П., Цельмович В.А.** Чистое металлическое железо в метеоритах // Астрономический вестник, 2015а, т. 49, № 1, с. 65—75.
- Печерский Д.М., Кузина Д.М., Нургалиев Д.К., Цельмович В.А.** Единая природа самородного железа в земных породах и метеоритах. Результаты микрозондового и термомагнитного анализов // Физика Земли, 2015б, № 5, с. 140—155.
- Поляченко Е.Б.** Палеотектонические реконструкции положения Восточно-Европейской платформы в среднем палеозое по палеомагнитным определениям // Геодинамика, 2012, № 2, с. 119—128.
- Сергиенко Е.С., Цельмович В.А., Попов В.В., Цибульская А.Е., Дабкина Е.А., Петров И.Н.** Микроструктура, состав и магнитные свойства зювитов Карской астроблемы // Материалы Международного семинара «Палеомагнетизм и магнетизм горных пород». СПб., 2010, с. 227—233.
- Справочник по геохимии / Г.В. Войткевич, А.В. Кокин, А.Е. Мирошников, В.Г. Прохоров.** М., Недра, 1990, 480 с.
- Сунгатуллин Р.Х., Сунгатуллина Г.М., Осин Ю.Н., Трифонов А.А.** Космическое вещество в нефтеносных отложениях Среднего Каспия // Нефтяное хозяйство, 2014, № 9, с. 77—79.
- Сунгатуллин Р.Х., Сунгатуллина Г.М., Глухов М.С., Осин Ю.Н., Воробьев В.В.** Возможности использования космических микросфер при корреляции нефтегазоносных отложений // Нефтяное хозяйство, 2015а, № 2, с. 16—19.
- Сунгатуллин Р.Х., Бахтин А.И., Цельмович В.А., Сунгатуллина Г.М., Глухов М.С., Осин Ю.Н., Воробьев В.В.** Железо-никелевые микрочастицы в осадочных породах как индикаторы космических процессов // Ученые записки Казанского университета. Естественные науки, 2015б, т. 157, кн. 3, с. 102—118.
- Сунгатуллин Р.Х., Цельмович В.А., Вафин Р.А., Сунгатуллина Г.М.** Геоморфологические и геолого-минералогические признаки импактного происхождения озерной котловины Рабига Куль, Республика Татарстан // Геоморфология, 2016, № 1, с. 64—72.
- Сунгатуллин Р.Х., Сунгатуллина Г.М., Закиров М.И., Цельмович В.А., Глухов М.С., Бахтин А.И., Осин Ю.Н., Воробьев В.В.** Микросферы космического происхождения в каменноугольных отложениях разреза Усолка, Предуральский прогиб // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (1), с. 74—85.
- Фельдман В.И., Сазонова Л.В., Гужова А.В.** Акцессорные минералы железа в импактатах Карской астроблемы (Пай-Хой) // Докл. АН СССР, 1988, т. 301, № 5, с. 1191—1194.
- Цельмович В.А.** Возможности микроскопической диагностики космической пыли в торфе «Метеориты, астероиды, кометы». Материалы Международной конференции и школы молодых ученых «Чебаркуль-2015». Челябинск, Изд-во «ГЕТА», 2015, с. 193—196.
- Andronikov A.V., Andronikova I.E., Loehn C.W., Lafuente B., Ballenger J.A.M., Crawford G.T., Lauretta D.S.** Implications from chemical, structural and mineralogical studies of magnetic microspherules from around the Lower Younger Dryas Boundary (New Mexico, USA) // Geografiska Annaler: Series A, Physical Geography, 2016, v. 98, № 1, p. 39—59.
- Bakmutov V.G., Poliachenko I.B.** New paleomagnetic data on the Silurian and Devonian sedimentary rocks from Podolia, SW Ukraine, and kinematics of the East European platform in the Middle Paleozoic // Geodyn. Tectonophys., 2014, v. 5, № 4, p. 1045—1058.
- International Chronostratigraphic Chart 2017/02 / <http://www.stratigraphy.org/index.php/ics-chart-timescale>**
- Sungatullin R.H., Bakhtin A.I., Sungatullina G.M., Tsel'movich V.A., Glukhov M.S., Osin Yu.N., Vorobiev V.V.** Composition and morphology of metal microparticles in Paleozoic sediments of Caspian depression // Int. J. Appl. Engin. Res., 2015, v. 10, № 24, p. 45372—45382.