

УДК 523.681

В.П. Семененко, К.О. Шкуренко, А.Л. Гіріч

ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34а
E-mail: cosmin@i.ua

ХІМІЧНА НЕОДНОРІДНІСТЬ ТОНКОЗЕРНИСТОЇ РЕЧОВИНИ В МЕТЕОРИТІ КРИМКА (LL3.1)

Проведено електронно-мікроскопічне, енергодисперсійне та мікрозондове дослідження тонкозернистих оболонок нового вуглецьвмісного ксеноліту PC та хондр у метеориті Кримка. Акреційні оболонки характеризуються типовими для тонкозернистої речовини структурно-мінералогічними та хімічними особливостями, які відрізняють її від основної частини хондрита і свідчать про хімічну неоднорідність пилового середовища протопланетної туманності в області їх утворення. Встановлено: 1. Валовий хімічний склад оболонок хондр збагачений SiO_2 і FeO, що свідчить про вищий ступінь їх окиснення в порівнянні з тонкозернистою речовиною в інших текстурних одиницях хондрита, і коливається від оболонки до оболонки в широких межах. 2. Відповідно до зростання значень SiO_2/MgO і $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ тонкозерниста речовина метеорита ділиться на три групи, що вказує на змінність хімічного складу пилу і перманентний процес його налипання на крупніші об'єкти в до- і акреційний періоди розвитку речовини хондрита. Широка варіація хімічного складу оболонок хондр свідчать про масштабність процесу хондротворення у хімічно змінному пиловому довікллі. 3. Хімічна неоднорідність мінерального пилу протопланетної туманності могла мати як просторовий, так і хронологічний характер і вказує на активні процеси обміну речовиною між різними за хімічними характеристиками та *PT*-умовами зонами протопланетної туманності.

Ключові слова: метеорит, тонкозерниста речовина, оболонки хондр, ксеноліти, мінеральний пил, хімічний склад.

Вступ. Вивчення реліктів допланетного пилу в метеоритах належить до пріоритетних завдань космохімії та мінералогії, оскільки дозволяє зрозуміти природу ранніх фізико-хімічних процесів у протопланетній туманності [2, 3, 18, 19]. Згідно з астрофізичними даними, акреція пилу газо-пилової туманності є фундаментальним процесом утворення планет зіркових систем, зокрема Сонячної. Незалежно від природи пилових частинок, які утворились, найімовірніше, в результаті конденсації сонячного газу [15, 20, 27], саме їх первісний склад лежить в основі формування хімічного складу Землі та її мінеральних ресурсів.

Поміж усіх відомих об'єктів Сонячної системи лише вуглисті та звичайні нерівноважні хондрити зберегли залишки протопланетного пилу, який разом з хондрами та ксенолітами увійшов до складу материнських тіл хондритів

у вигляді тонкозернистої речовини внаслідок акреції. Більшість дослідників [11, 14, 26] вважають, що хондри є продуктом перекоонденсації нано- та субмікронного силікатного пилу, зумовленої спонтанними високоенергетичними процесами в пиловому середовищі туманності. Співіснування хондр і пилу підтверджується не лише агрегаційною будовою хондритів, але і наявністю навкруги хондр та ксенолітів тонкозернистих оболонок, що утворились унаслідок налипання пилу на їхній поверхні [13, 16, 18].

Тонкозерниста речовина хондритів має різну природу. В більшості випадків це продукт часткових або повних фізико-хімічних змін конденсаційного пилу, зумовлених реакцією конденсатів з газом довіклля під час охолодження, а також повторним нагрівом як в туманності, так і в материнських тілах. В окремих випадках вона утворюється у ході дезінтеграції хондр, великих мінеральних зерен і

© В.П. СЕМЕНЕНКО, К.О. ШКУРЕНКО, А.Л. ГІРІЧ, 2014

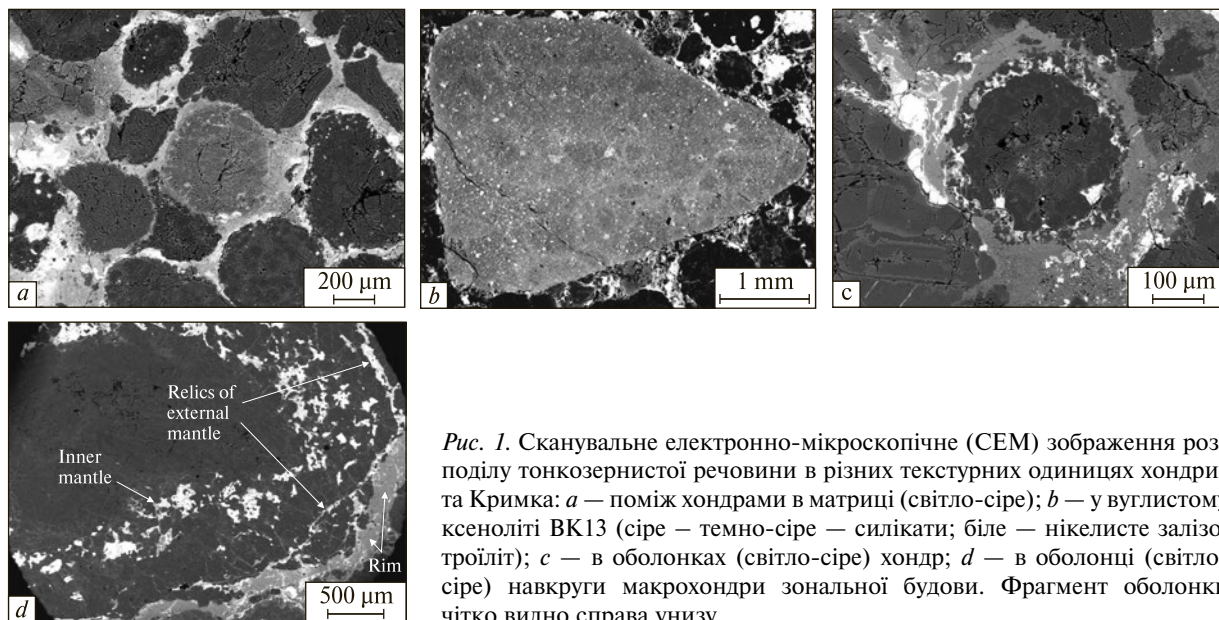


Рис. 1. Сканувальне електронно-мікроскопічне (СЕМ) зображення розподілу тонкозернистої речовини в різних текстурних одиницях хондрита Кримка: *a* — поміж хондрами в матриці (світло-сіре); *b* — у вуглистом ксеноліті ВК13 (сіре — темно-сіре — силікати; біле — нікелісте залізо, троїліт); *c* — в оболонках (світло-сіре) хондр; *d* — в оболонці (світло-сіре) навкруги макрохондри зональної будови. Фрагмент оболонки чітко видно справа унизу

Fig. 1. Scanning electron microscopic (SEM) image of distribution of a fine-grained material in different textural occurrences of the Krymka chondrite: *a* — between chondrules in a matrix (light-gray); *b* — within the carbonaceous xenolith BK13 (gray — dark-gray — silicates; white — Fe, Ni-metal and troilite); *c* — within the chondrule rims (light-gray); *d* — within a rim (light-gray) of the zone macrochondrule. A rim fragment is clearly visible in the right corner below the image

ксенолітів внаслідок їх постійного руху і зіткнення в пиловій туманності. Фактично тонкозерниста речовина складена гетерогенною сумішшю і пошук у ній найменш зміненого, умовно кажучи первісного пилу, є досить складним завданням.

Одним із носіїв протопланетного пилу є нерівноважний хондрит Кримка, в якому тонкозерниста силікатна речовина знаходиться в трьох текстурних одиницях: в матриці (рис. 1, *a*), в пилових ксенолітах (рис. 1, *b*), в акреційних оболонках хондр (рис. 1, *c*) та ксенолітів (рис. 1, *d*). На відміну від інших примітивних хондритів, він збагачений тонкозернистими ксенолітами [5, 22–24], більшість з яких укриті пиловими оболонками, що дозволяє віднести метеорит до унікальних космічних зразків. Кожна із вказаних текстурних одиниць має індивідуальну історію утворення, але спільним для них є існування у пиловому середовищі в акреційний, а в окремих випадках і в доакреційний період. З цієї точки зору, вивчення тонкозернистої речовини хондрита в генетично різних текстурних одиницях дозволяє з'ясувати особливості хімічного складу пилової компоненти протопланетної туманності в період утворення ксенолітів і хондр, а також у період їх акреції в єдине материнське тіло.

У попередніх роботах опубліковані результати вивчення в метеориті Кримка примітив-

ної (темної) і видозміненої (прозорої) матриці [12], а також тонкозернистих ксенолітів та їхніх оболонок [5, 22–24]. Для детальнішої характеристики тонкозернистої речовини метеорита ми представляємо результати системного структурно-мінералогічного та хімічного досліджень силікатних оболонок хондр, а також нового порфірового вуглецьвмісного (РС) ксеноліту. Отримані результати співставлені з даними попередніх досліджень силікатних оболонок графітвмісної макрохондри [4], вуглистих ксенолітів К1, К3 [24], ВК13 та матриці ВК15 [22], що дозволило охарактеризувати хіміко-мінералогічну специфіку пилового доквілля в період утворення різномірних текстурних одиниць та материнського тіла метеорита Кримка в цілому.

Об'єкти та методи дослідження. У даній роботі використані поліровані шліфи хондрита Кримка, які зберігаються в робочій колекції метеоритів Комітету по метеоритах НАН України. Під час попереднього огляду за допомогою бінокюляра МБС-10 та оптичного мікроскопа марки ПОЛАМ Р-312 в двох полірованих шліфах загальною площею 5,6 см² виділено 46 силікатних хондр, а в одному площею 0,9 см² — ксеноліт РС з чітко індивідуалізованими тонкозернистими оболонками.

Для детального вивчення структурно-мінералогічних особливостей оболонок викорис-

Рис. 2. СЕМ зображення ділянки (чорне) бітумоподібної вуглистої речовини в ксеноліті РС (а) та мікрокристалів графіту (чорне) (b) в ксеноліті К1 [24]. Хондрит Кримка: сіре — силікати; світло-сіре, біле — троїліт, нікелісте залізо

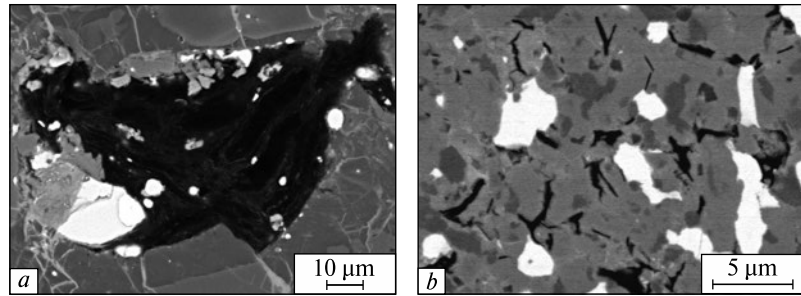


Fig. 2. SEM image of area of bitumen-like carbon material (black) within xenolith PC (a). Graphite microcrystals (black) (b) within the K1 xenolith [24]. Krymka chondrite: gray — silicates; light-gray, white — troilite, Fe, Ni-metal

тано сканувальний електронний мікроскоп марки *JSM-6490LV* фірми *JEOL*, обладнаний енергодисперсійним спектрометром (*EDS*) марки *INCA Penta FETx3* і знаходиться у відділі космоекології та космічної мінералогії ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища" (ІГНС) НАН України. З метою уникнення впливу на валовий хімічний склад оболонок великих силікатних зерен, які є другорядним компонентом і розподілені нерівномірно, дослідження проведені лише для тонкозернистих і прихованокристалічних ділянок. *EDS* методом за допомогою розширеного до 10 мкм зонда визначено валовий хімічний склад оболонок 46 хондр, а сфокусованим до 3 мкм зондом — хімічний склад окремих зерен.

Електронно-мікрозондові дослідження (*EMP*) проведені за допомогою мікроаналізатора марки *JXA-8200* фірми *Jeol* у Технічному центрі НАН України (аналітик В.Б. Соколов). За допомогою даного методу з використанням розширеного до 20 мкм зонда продубльовано визначення валового хімічного складу 11 із 46 хондр з метою оцінки якості *EDS* даних, а також вивчено валовий хімічний склад тонкозернистої оболонки ксеноліту РС. Параметри дослідження: струм 10 нА, прискорювальна напруга 15 кВ; використано *ZAF* поправки.

Загальна структурно-мінералогічна характеристика вкритих оболонками хондр та ксенолітів. Поміж вивчених хондр (рис. 1, а) 34 характеризуються гладкою поверхнею, а 12 — бугристою з ознаками фрагментації. Переважна більшість хондр має мікропорфірову будову і лише окремі — повнокристалічну або ексцентрично-променисту. Головними мінералами хондр є олівін і піроксен, другорядними — Са-піроксен, Fe, Ni-метали (камасит і теніт), сульфід заліза, акцесорним — хроміт. Мезостазис мікропорфірових хондр представлений де-

вітрифікованим склом, нормативний склад якого відповідає плагіоклазу.

Макрохондра [4] має розмір $6,6 \times 4,4$ мм, бугристу поверхню, повнокристалічну зональну будову, зумовлену наявністю двох метал-троїлітових мантії (рис. 1, с). Вона вміщує переважно силікати (олівін, піроксен, Са-піроксен, плагіоклаз), другорядну кількість камаситу, теніту, троїліту, графіту та акцесорні зерна самородної міді і кремнезему. Великі розміри, зональна будова, а особливо наявність великих зерен "магматичного" графіту дозволили віднести макрохондру до унікальних знахідок у метеоритах.

РС-ksenolіт розміром $3,2 \times 2,2$ мм, уламкової чотирикутної форми та мікропорфірової будови характеризується унікальним складом. Окрім ординарних мінералів — олівіну, піроксену, Са-піроксену, камаситу, теніту, троїліту, хроміту та розкристалізованого скла, в ньому наявні значні за розміром (200×50 мкм) ділянки бітумоподібної вуглистої речовини (рис. 2, а).

Тонкозернистий ксеноліт ВК13 [22] розміром $2,5 \times 2$ мм складений вуглистою речовиною, яка має неординарну акреційну текстуру типу хондритової (рис. 1, б). Окрім звичайних хондритових мінералів він вміщує акцесорні зерна високотемпературних — гібоніту, перовскіту, фесаїту, анортиту і шпінелі.

Тонкозернисті вуглисті ксеноліти К1 і К3 [5, 24] розміром 6×4 та 4×3 мм, відповідно, характеризуються наявністю органічних сполук, а також мікрокристалів графіту (рис. 2, б) і належать до рідкісного типу метеоритної речовини, яка зазнала незначних метаморфічних змін і знайдена лише в хондриті Кримка. Графіт рівномірно розподілений між силікатних (олівін, піроксени) та метал-сульфідних зерен ксенолітів.

Матриця ВК15 [22] складена темною тонкозернистою силікатною речовиною (олівін,



Рис. 3. SEM зображення основних компонентів силікатних тонкозернистих оболонок хондр і ксенолітів у хондриті Кримка: *a* — навкруги мікропорфірової хондри; *b* — навкруги ксеноліту K1. Видно чіткий перехід від ксеноліту (ліворуч), що вміщує графіт (чорне), до силікатної оболонки, розмір зерен в якій менший, ніж в ксеноліті; *c* — збільшене зображення оболонки ксеноліту K1; *d* — навкруги вуглистого ксеноліту PC. Прихованокристалічна силікатна основа оболонок вміщує переважно тонкі та окремі великі зерна, а також мікрохондри олівінового або піроксенового складу. На відміну від піроксену більшість зерен олівіну мають зональну будову. Біле — троїліт, нікелисте залізо

Fig. 3. SEM image of main components of the silicate fine-grained chondrule and xenoliths rims within the Krymka chondrite: *a* — around microporphyritic chondrule; *b* — around the xenolith K1. Clear transition from the graphite-bearing (black) xenolith (left) toward the silicate rim is visible. Grain size of the silicate rim is smaller than that of the xenolith; *c* — enlarged image of the xenolith K1 rim; *d* — around the carbonaceous xenolith PC. A cryptocrystalline silicate groundmass of the rims includes mostly fine grains, minor coarse grains and olivine and pyroxene microchondrules. Unlike pyroxene grains most olivine ones are zones. White — troilite, Fe, Ni-metal

Таблиця 1. Валовий хімічний склад тонкозернистих оболонок 11 хондр в метеориті Кримка, визначений за допомогою методів EDS та EMP (перераховано до 100 %), мас. %
Table 1. Bulk composition obtained by energy dispersive spectroscopy and electron microprobe of 11 fine-grained chondrule rims within Krymka meteorite (recalculated to 100 %), wt. %

Компонент	EDS (143)			EMP (230)		
	межі	середнє	SD	межі	середнє	SD
SiO ₂	26,3—43,9	33,6	2,91	21,3—41,0	31,9	3,50
FeO	22,9—62,5	51,7	7,54	27,7—70,2	53,0	8,14
MgO	3,92—19,1	9,00	3,53	1,46—20,6	9,26	3,59
Al ₂ O ₃	Н. в.—4,37	2,10	0,98	0,12—5,30	2,19	1,15
Ni	Н. в.—2,23	0,84	0,49	Н. в.—2,88	0,81	0,48
S	Н. в.—3,23	0,37	0,51	Н. в.—5,70	0,29	0,65
CaO	Н. в.—7,01	0,78	0,87	0,04—4,49	0,75	0,76
Na ₂ O	Н. в.—2,17	0,70	0,47	Н. в.—2,37	0,73	0,48
MnO	Н. в.—0,95	0,43	0,20	0,18—0,83	0,44	0,11
Cr ₂ O ₃	Н. в.—1,45	0,22	0,24	0,02—5,54	0,28	0,42
K ₂ O	Н. в.—0,39	0,07	0,10	Н. в.—0,52	0,09	0,09
P ₂ O ₅	Н. в.—0,81	0,08	0,17	Н. в.—3,34	0,14	0,25
TiO ₂	Н. в.—0,41	0,03	0,08	Н. в.—0,15	0,04	0,03
Сума		100,0			100,0	
Аналітична сума				84,7—104,1	93,0	
Fa, мол. %	40,7—89,9	76,2		58,1—84,9	76,3	
SiO ₂ /MgO		3,74			3,45	
FeO/(FeO + MgO)		0,85			0,85	

Примітка. У дужках вказана кількість аналізів; SD — стандарт відхилення; Н. в. — не визначено.
 Note. The number of analyses is in brackets; SD — standard deviation; Н. в. — is not detected.

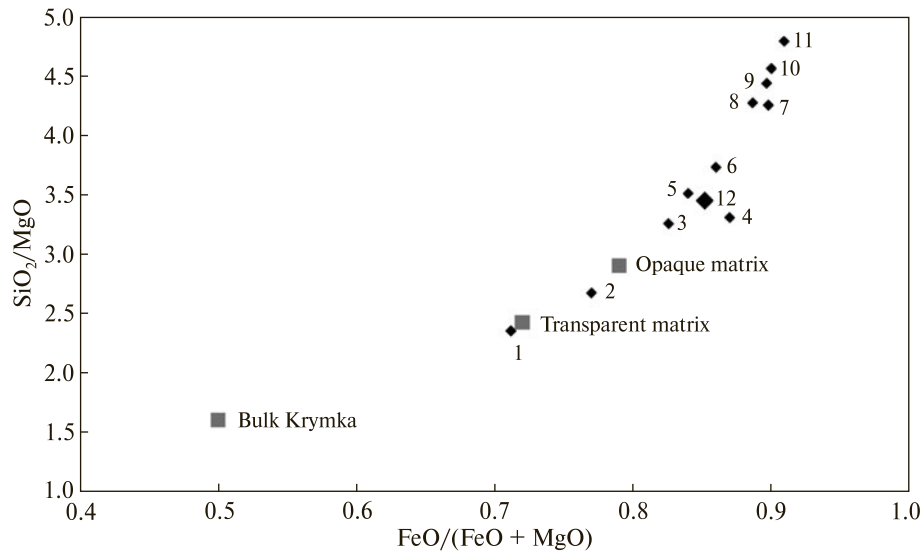


Рис. 4. Співвідношення SiO_2/MgO і $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ (табл. 2) в тонкозернистих оболонках 11 хондр (1–11), в їх валовому складі (12), в прозорій і непрозорій матриці, а також у метеориті Кримка в цілому

Fig. 4. Correlation of SiO_2/MgO vs $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ (Table 2) in the fine-grained rims of 11 chondrules (1–11), in the bulk composition of 11 chondrule rims (12), in transparent and opaque host Krymka matrix as well as in the Krymka meteorite as a whole

піроксени) і виповнює великий об'єм ($10 \times 1,2$ мм) поміж хондрами. Вона збіднена на нікелісте залізо і троїліт, має неоднорідну будову в зв'язку з нерівномірним розподілом метал-сульфідних зерен, а також з наявністю силікатних фракцій різного ступеня окиснення.

Структурно-мінералогічні особливості оболонок. Тонкозернисті оболонки хондр (рис. 3, а) і ксенолітів (рис. 3, b–d) мають багато спільних характеристик як у межах метеорита [22], так і в порівнянні з іншими нерівноважними хондритами [13, 16–18, 28]. Відповідно до розмірів зерен вони вміщують три головні компоненти: 1) прихованокристалічну силікатну основу; 2) тонкі зерна розміром ≤ 5 мкм; 3) окремі великі зерна та їх уламки розміром > 5 мкм. Головними мінералами є силікати (олівін, піроксени), другорядними — камасит, теніт, сульфід заліза, акцесорними — хроміт і Са-фосфат. В окремих оболонках діагностовано поодинокі зерна високотемпературних мінералів — корунд, анортит і шпінель, а в оболонці макрочондри — надзвичайно рідкісні мікрокристали графіту [4]. Типовим акцесорним компонентом тонкозернистої речовини є мікрохондри (рис. 3, а, d), розмір яких переважно менше 5 мкм [6]. Більшість мікрохондр мають однорідну будову та мономінеральний склад. Вони представлені олівіном, піроксенами, в окремих випадках — асоціацією цих силікатів з

плагіоклазом. Олівінові мікрохондри (на відміну від піроксенових) характеризуються зональною будовою, зумовленою збагаченням периферії залізом відносно центральної частини. Другорядні за поширенням полімінеральні мікрохондри мають плямисту, зернисту, променисту або смугасту будову. Як унікальний випадок в одній із оболонок хондр знайдено високотемпературну піроксенову мікрохондру з рівномірно розподіленими нанокристаллами шпінелі [6].

Валовий хімічний склад тонкозернистих оболонок хондр, визначений за допомогою *EDS* для 46 хондр та *EMP* для 11 із них, загалом співпадає і характеризується високим вмістом SiO_2 , FeO та високим співвідношенням $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$. Водночас в результаті співставлення хімічного складу оболонок 11 хондр, визначеного за допомогою різних методів, чітко відмічаються деякі відмінності (табл. 1). Так, *EDS* дані в середньому на 1,7 % вищі для SiO_2 і на 1,3 % нижчі для FeO , ніж *EMP* дані. Враховуючи ці розбіжності, а, відповідно, і більшу точність мікророздкових досліджень, саме вони використовуються в даній роботі для детального обговорення та генетичних висновків.

Валовий склад оболонок хондр неоднорідний і як правило має низьку аналітичну суму, відповідаючи в середньому 93 мас. %. Він змінюється не лише в різних оболонках, але і в

межах оболонки. Найбільші варіації хімічного складу відмічаються для Fe, Mg, Si і Al, які характеризуються високим стандартом відхилення від середніх значень. Значення SiO_2/MgO у валовому складі коливається в широких межах 2,35–4,79 і в середньому становить 3,45, а $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ — змінюється від 0,71 до 0,91 за середнього значення 0,85 (табл. 1).

На рис. 4 представлені співвідношення SiO_2/MgO і $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ у валовому складі для 11 оболонок і їх узагальнений склад у порівнянні з прозорою і непрозорою матрицями [12] та хондритом Кримка в цілому [1]. На графіку чітко видно широкі варіації хімічного складу тонкозернистої речовини оболонок хондр, а також їх значне збагачення SiO_2 і FeO відносно метеорита в цілому і в більшості випадків відносно прозорої та непрозорої матриці. Лише поодинокі хондри мають оболонки, які за хімічним складом близькі до тонкозернистої матриці метеорита. Перерахунок валового хімічного складу (табл. 1) на мінеральний

вказує на нормативний олівін, що вміщує 76,3 мол. % Ca компонента.

Хіміко-мінералогічні особливості тонкозернистої речовини як індикатор неоднорідності пилової компоненти протопланетної туманності. Співставлення хімічного складу тонкозернистої речовини у різних текстурних одиницях (табл. 2) — в оболонках хондр і ксенолітів, а також безпосередньо в ксенолітах та матриці [4, 5, 12, 22–24], дозволяє з'ясувати рівень її неоднорідності в межах метеорита, а, відповідно, і рівень неоднорідності пилу в протопланетній туманності. Ксеноліти K1, K3, BK13, PC та макрехондра утворилися із вуглистої речовини, мають складну історію і за хімічним, мінеральним складом та походженням відрізняються від хондр, що дозволяє припустити відмінності у хімічному складі пилового середовища, в якому вони існували. На жаль, у нас немає даних щодо валового хімічного складу макрехондри та ксеноліту PC в зв'язку з грубозернистою будовою, але їх мінералогічні особли-

Таблиця 2. Валовий хімічний склад хондрита Кримка, а також його тонкозернистої речовини в матриці та оболонках ксенолітів і хондр, визначений за допомогою ЕМР (перераховано на 100 %), мас. %
Table 2. Bulk composition of the Krimka chondrite and its fine-grained material within matrix and rims of xenoliths and chondrules obtained by electron microprobe (recalculated to 100 %), wt. %

Компонент	Хондрит Кримка ¹	Матриця			Оболонки ксенолітів				Оболонки хондр	
		Непрозора ²	Прозора ²	BK15 ³ (297)	BK13 ³ (15)	K1 ⁴ (13)	K3 ⁴ (40)	PC (86)	11 хондр (230)	Макрехондра ⁵ (138)
SiO ₂	40,1	34,9	36,9	35,0	35,5	36,9	35,8	34,3	31,9	27,5
FeO	25,26	45,8	40	43,9	36,1	41,8	44,0	45,4	53,0	58,5
MgO	25,01	12	15,2	14,9	22,2	13,9	13,0	12,6	9,26	8,59
Al ₂ O ₃	2,93	2,77	2,8	1,85	1,76	2,85	3,34	3,25	2,19	0,90
Ni	1,15	1,13	0,96	1,20	1,29	0,99	0,96	1,12	0,81	1,69
S	2,2	0,19	0,27	0,07	0,17	0,11	0,07	0,23	0,29	1,54
CaO	1,88	1,11	1,86	1,11	1,54	1,75	1,09	0,79	0,75	0,18
Na ₂ O	0,84	0,85	0,76	0,66	0,25	0,63	0,61	1,18	0,73	0,22
CoO	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	0,12
MnO	0,34	0,36	0,32	0,32	0,35	0,53	0,63	0,39	0,44	0,38
Cr ₂ O ₃	0,52	0,28	0,3	0,39	0,43	0,33	0,24	0,27	0,28	0,14
K ₂ O	0,07	0,35	0,31	0,11	0,04	0,12	0,01	0,22	0,09	Н. в.
P ₂ O ₅	0,2	0,19	0,2	0,40	0,28	0,08	0,22	0,14	0,14	0,15
TiO ₂	0,14	0,06	0,1	0,07	0,09	0,05	0,05	0,06	0,04	Н. в.
Сума	100,6	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Аналітична сума		93,5	96,0	93,1	88,7	93,4	91,0	92,3	93,0	94,4
SiO ₂ /MgO	1,6	2,9	2,42	2,35	1,59	2,65	2,75	2,72	3,45	3,21
FeO/(FeO + MgO)	0,5	0,79	0,72	0,75	0,62	0,75	0,77	0,78	0,85	0,87

Примітка. У дужках вказана кількість аналізів; ¹ — дані мокрої хімії [1]; ² — перераховано на 100 % [12]; ³ — дані [22]; ⁴ — дані [24]; ⁵ — дані [4]; Н. в. — не визначено.

Note. The number of analyses is in brackets; ¹ — data [1]; ² — recalculated to 100 % [12]; ³ — data [22]; ⁴ — data [24]; ⁵ — data [4]; Н. в. — is not detected.

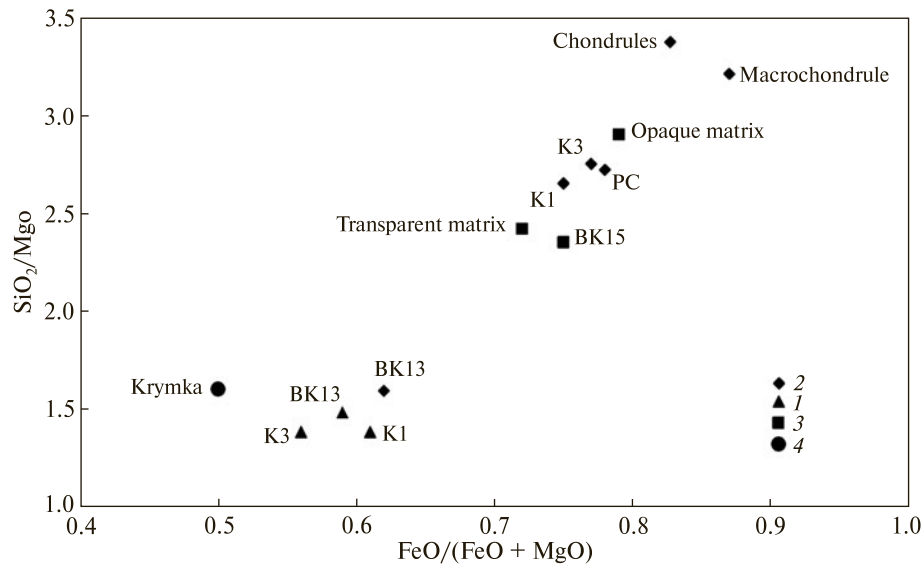


Рис. 5. Співвідношення SiO_2/MgO і $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ (табл. 2) в тонкозернистій речовині оболонок хондр та в інших текстурних одиницях метеорита: 1 — в ксенолітах [22, 24], 2 — в їх оболонках, 3 — в матриці [12], 4 — в хондриті Кримка в цілому [1]

Fig. 5. Correlation of SiO_2/MgO vs $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ (Table 2) for the fine-grained material of chondrule rims and other textural occurrences of the meteorite: 1 — in xenoliths [22, 24], 2 — in xenoliths rims, 3 — in the matrix [12], 4 — in the Krymka chondrite as a whole [1]

вості, а саме наявність графіту або "бітуму" є важливою ознакою утворення із речовини типу вуглистих хондритів, тобто із проторечовини, відмінної за складом від проторечовини хондр звичайних хондритів, але аналогічній вуглистим ксенолітам.

Значення SiO_2/MgO і $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ є базовими для визначення хімічної групи хондритів та ступеня окиснення силікатної речовини [12, 25]. Відповідно до зростання даних параметрів, які змінюються в широких межах (табл. 2), тонкозерниста речовина метеорита Кримка ділиться на три групи (рис. 5).

До першої ($\text{SiO}_2/\text{MgO} = 1,38\text{—}1,59$; $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO}) = 0,56\text{—}0,62$) з них належать вуглисті ксеноліти BK13, K1, K3 та оболонка ксеноліту BK13, які характеризуються найвищим вмістом MgO і найнижчим ступенем окиснення. За значенням SiO_2/MgO вони близькі до валового складу хондрита Кримка, хоча і відрізняються вищим вмістом FeO. При цьому слід відмітити, що ксеноліт BK13 характеризується дещо нижчим ступенем окиснення, ніж його оболонка. Ці дані дозволяють зробити припущення про налипання мінерального пилу на поверхню ксеноліту безпосередньо після його формування у C-вмісному пилловому середовищі. В аналогічному середовищі утворились і графітвмісні ксеноліти K1 і K3,

які зазнали в подальшому незначних метаморфічних змін ще до акреції пилу.

До другої групи ($\text{SiO}_2/\text{MgO} = 2,35\text{—}2,90$; $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO}) = 0,72\text{—}0,79$), яка характеризується вищим вмістом SiO_2 і FeO, належать оболонки вуглецьвмісних ксенолітів K1, K3 та PC. На відміну від оболонки ксеноліту BK13 вони значно відрізняються від вуглистої речовини ксенолітів K1 і K3 вищим ступенем окиснення, що може вказувати на акрецію пилу в більш низькотемпературному середовищі і зумовлене, ймовірно, відмінностями в метаморфічній історії ксенолітів. За співвідношеннями SiO_2/MgO і $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ оболонки вуглецьвмісних ксенолітів K1, K3 і PC займають проміжне положення між прозорою, в тому числі і BK15, та непрозорою матрицями, що свідчить про зміну хімічного складу пилового доквілля після утворення ксенолітів із вуглистої речовини. Фактично результати досліджень фіксують просторову або хронологічну зміну пилового середовища протопланетної туманності в період існування ксенолітів. Можна припустити, що чим вищий ступінь метаморфічного перетворення тонкозернистих ксенолітів, тим вища ймовірність зміни пилового доквілля.

До третьої, найбільш окисненої, групи належать оболонки вивчених хондр (середні значення $\text{SiO}_2/\text{MgO} = 3,45$; $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO}) =$

= 0,85), в тому числі і оболонка макрохондри з "магматичним" графітом. За співвідношеннями SiO_2/MgO і $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$, які коливаються від оболонки до оболонки (рис. 4) в широких межах (2,35—4,79 і 0,71—0,91 відповідно), найменш окиснені оболонки хондр частково співпадають з прозорою і непрозорою матрицями. Таким чином, результати дослідження однозначно вказують на формування оболонок хондр у змінному за хімічним складом пиловому середовищі в досить широкому діапазоні значень *PT*-параметрів, найімовірніше, в до- і акреційний періоди розвитку материнського тіла метеорита.

Вуглисті склад макрохондри і наявність типової для хондр оболонок є свідченням її складної історії до входження в материнське тіло метеорита [4]. Після солідифікації речовина макрохондри була переплавлена, а її поверхня частково зруйнована ще до налипання мінерального пилу. В пиловій оболонці макрохондри були знайдені поодинокі мікростали графіту та акцесорні зерна частково окисненої Fe-вмісної шпінелі, що свідчить про мінералогічну неоднорідність пилової компоненти в період налипання на поверхню хондр в області агломерації материнського тіла метеорита. Ці дані підтверджуються також знахідками в тонкозернистих оболонках окремих хондр серед збагачених залізом силікатів поодиноких зерен високотемпературних мінералів, таких, як корунд, та шпінельвмісних мікрохондр. У той же час необхідно відмітити, що локальна мінералогічна неоднорідність, зумовлена наявністю акцесорних мінералів, не впливає на валовий хімічний склад оболонок.

Високі значення SiO_2/MgO та $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ в оболонках хондр є свідченням значного збагачення пилової компоненти протопланетної туманності вторинною низькотемпературною компонентою на фінальній стадії агломерації материнського тіла метеорита Кримка. Порівняння валового хімічного складу оболонок хондр, метеорита Кримка в цілому [1], а також його темної та прозорої матриці [12] дозволяє припустити, що збагачення оболонок SiO_2 і FeO є в основному результатом переплавлення пилу, найімовірніше, в процесі хондротворення і виведення із його складу тугоплавких компонентів (наприклад Mg, Ca, Al і Ti) в хондри. Фактично відбувся процес перерозподілу компонентів, в якому розплав збагатився високотемпературними, а

пил — низькотемпературними елементами [9, 21], на що неодноразово вказували результати термодинамічних розрахунків. Крім того, певний внесок у збагачення пилу низькотемпературними компонентами могли зробити тонкозернисті продукти деструкції хондр (наприклад тонкорозкриталізоване скло плагіоклазового складу) [7] і пилових ксенолітів.

Результати вивчення хондрита Кримка узгоджуються з літературними даними для інших метеоритів [8, 10, 16, 17] про хімічну і мінералогічну неоднорідність пилового середовища протопланетної туманності в області агломерації хондр і речовини матриці. Водночас наші дослідження чітко вказують на активні процеси обміну мінеральним пилом між різними за хімічними характеристиками та *PT*-умовами зонами протопланетної туманності як в просторі, так і в часі. Ксеноліт ВК13 акреціював пилову оболонку в області свого утворення, а ксеноліти К1, К3 та РС — в іншому, більш окисненому середовищі. На відміну від вуглистих ксенолітів, хондри вичерпували збагачений SiO_2 і FeO мінеральний пил в широкому діапазоні *PT*-умов, зокрема і в найбільш окисненому середовищі, що свідчить про значну масштабність процесу хондротворення у хімічно змінному пиловому доквіллі.

Висновки. 1. Валовий хімічний склад оболонок хондр характеризується неоднорідністю і коливається від хондри до хондри в широких межах, що узгоджується з результатами аналогічних досліджень в інших хондритах. У порівнянні з хімічним складом прозорої та непрозорої матриці, а також оболонок вуглистих ксенолітів, переважна більшість з них збагачені SiO_2 і FeO, що вказує на вищий ступінь їх окиснення.

2. Відповідно до зростання значень SiO_2/MgO і $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ тонкозерниста речовина хондрита Кримка ділиться на три групи, що свідчить про змінність хімічного складу пилу і перманентний процес його налипання на більш об'єкти в до- і акреційний періоди розвитку речовини хондритів. Вуглисті ксеноліти ВК13, К1, К3, РС та макрохондра, які утворились з іншого джерела, ніж хондри, акумулювали на своїй поверхні пил впродовж всього періоду існування в туманності. Ксеноліт ВК13 вичерпував пил, найімовірніше, в тій же області туманності, де утворився, ксеноліти К1, К3 і РС — у відмінному за хімічним складом, більш окисненому пиловому середовищі, а

макрохондра — в області акреції оболонок хондр.

3. Відмінність або частковий збіг значень SiO_2/MgO і $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ у хімічному складі оболонок різних за походженням об'єктів свідчить про активний речовинний обмін у протопланетній газо-пилувій туманності. Частина вултистих ксенолітів потрапила в зону агломерації материнського тіла метеорита Кримка з літифікованими оболонками, а частина — без оболонок. Макрохондра пройшла складний шлях еволюції від вуглистої проточовини через переплавлення і деструкцію до формування тонкозернистої оболонки з того ж пилу, що і оболонки більшості хондр.

4. Хімічна неоднорідність мінерального пилу протопланетної туманності могла мати як просторовий, так і хронологічний характер.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дьяконова М.И., Харитонова В.Я. Результаты химического анализа некоторых каменных и железных метеоритов коллекции АН СССР // Метеоритика. — 1960. — Вып. 18. — С. 48—67.
2. Семенов В.П. Чи збереглися у метеоритах структурно-мінералогічні прикмети первісної акреції в протопланетній туманності? // Зап. Укр. мінерал. тов-ва. — 2007. — 4. — С. 67—73.
3. Семенов В.П. Мінералогія пилової компоненти протопланетної туманності // Зап. Укр. мінерал. тов-ва. — 2011. — 8. — С. 175—178.
4. Семенов В.П., Гірич А.Л. Мінералогічні особливості та генезис унікальної макрохондри метеорита Кримка (LL3.1) // Доп. НАН України. — 2011. — № 11. — С. 107—114.
5. Семенов В.П., Колесов Г.М., Самойлович Л.Г., Головкин Н.В., Люль А.Ю. Угlistые включения в хондрите Крымка (LL3) // Геохимия. — 1991. — № 8. — С. 1111—1121.
6. Семенов В.П., Шкуренко К.О. Особливості мінералогії мікрохондр у метеориті Кримка (LL3.1) // Зап. Укр. мінерал. тов-ва. — 2012. — 9. — С. 59—67.
7. Alexander C.M.O'D., Hutchison R., Barber D.J. Origin of chondrule rims and interchondrule matrices in unequilibrated ordinary chondrites // Earth and Planet. Sci. Lett. — 1989. — 95. — P. 187—207.
8. Brearley A.J. Matrix and fine grained rims in the unequilibrated CO3 chondrite, ALHA77307: Origins and evidence for diverse, primitive nebular dust components // Geochim. et cosmochim. acta. — 1993. — 57. — P. 1521—1550.
9. Brearley A.J. Nature of matrix in unequilibrated chondrites and its possible relationship to chondrules // Chondrules and the Protoplanetary Disk / Eds R.H. Hewins, R.H. Yones, E.R.D. Scott. — New York : Cambr. Univ. Press, 1996. — P. 137—151.
10. Greshake A. The primitive matrix components of the unique carbonaceous chondrite Acfer 094: A TEM study // Geochim. et cosmochim. acta. — 1997. — 61. — P. 437—452.
11. Hewins R.H. Chondrules and the Protoplanetary Disk: An Overview // Chondrules and the Protoplanetary Disk / Eds R.H. Hewins, R.H. Yones, E.R.D. Scott. — New York : Cambr. Univ. Press, 1996. — P. 3—9.
12. Huss G.R., Keil K., Taylor G.J. The matrices of unequilibrated ordinary chondrites: Implications for the origin and history of chondrites // Geochim. et cosmochim. acta. — 1981. — 45. — P. 33—51.
13. King T.V.V., King E.A. Accretionary dark rims in unequilibrated ordinary chondrites // ICARUS. — 1981. — 48. — P. 460—472.
14. Krot A.N., Rubin A.E. Microchondrule-bearing chondrule rims: Constraints on chondrule formation // Chondrules and the Protoplanetary Disk / Eds R.H. Hewins, R.H. Yones, E.R.D. Scott. — New York : Cambr. Univ. Press, 1996. — P. 181—184.
15. Lodders K., Amari S. Presolar grains from meteorites: Remnants from the early times of the solar system // Chemie der Erde. — 2005. — 65. — P. 93—166.
16. Mac Pherson G.J., Hashimoto A., Grossman L. Accretionary rims on inclusions in the Allende meteorite // Geochim. et cosmochim. acta. — 1985. — 49. — P. 2267—2280.
17. Metzler K., Bischoff A. Constraints on chondrite agglomeration from fine-grained chondrule rims // Chondrules and the Protoplanetary Disk / Eds R.H. Hewins, R.H. Yones, E.R.D. Scott. — New York : Cambr. Univ. Press, 1996. — P. 153—161.
18. Metzler K., Bischoff A., Stöffler D. Accretionary dust mantles in CM chondrites: Evidence for solar nebula processes // Geochim. et cosmochim. acta. — 1992. — 56. — P. 2873—2897.
19. Nagahara H. Matrices of type 3 ordinary chondrites — Primitive nebular records // Geochim. et cosmochim. acta. — 1984. — 48. — P. 2581—2595.
20. Palme H., Jones A. Solar system abundances of the elements // Treatise on geochemistry. Vol. 1. Meteorites, comets and planets / Ed. A.M. Davis. — Elsevier ; Pergamon, 2004. — P. 41—62.
21. Scott E.R.D., Krot A.N. Chondrites and their components // Treatise on geochemistry. Vol. 1. Meteorites, comets and planets / Ed. A.M. Davis. — Elsevier ; Pergamon, 2004. — P. 143—200.
22. Semenov V.P., Bischoff A., Weber I., Perron K., Girich A.L. Mineralogy of fine-grained material in the Krymka (LL3.1) chondrite // Meteoritics and Planet. Sci. — 2001. — 36. — P. 1067—1085.
23. Semenov V.P., Girich A.L. A variety of lithic fragments in the Krymka (LL3.1) chondrite // Meteoritics and Planet. Sci. — 2001. — 36. — P. A187.
24. Semenov V.P., Jessberger E.K., Chaussidon M., Weber I., Stephan T., Wies C. Carbonaceous xenoliths in the Krymka LL3.1 chondrite: Mysteries and established facts // Geochim. et cosmochim. acta. — 2005. — 69. — P. 2165—2182.
25. Van Schmus W.R., Wood J.A. A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites // Geochim. et cosmochim. acta. — 1967. — 31. — P. 745—765.
26. Wood J.A. On the formation of meteoritic chondrules by aerodynamic drag heating in the solar nebular //

- Earth and Planet. Sci. Lett. — 1984. — 70. — P. 11–26.
27. Zinner E.K. Presolar grains // Treatise on geochemistry. Vol. 1. Meteorites, comets and planets / Ed. A.M. Davis. — Elsevier ; Pergamon, 2004. — P. 17–39.
28. Zolensky M.E., Barrett R., Browning L. Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites // Geochim. et cosmochim. acta. — 1993. — 57. — P. 3123–3148.

Надійшла 31.07.2014

REFERENCES

1. Dyakonova, M.I. and Charitonova, V.Y. (1960), *Meteoritika*, Moskva, Vyp. 18, pp. 48-67.
2. Semenenko, V.P. (2007), *Zapysky Ukr. Mineral. Tovarystva*, Kyiv, Vol. 4, pp. 67-73.
3. Semenenko, V.P. (2011), *Zapysky Ukr. Mineral. Tovarystva*, Kyiv, Vol. 8, pp. 175-178.
4. Semenenko, V.P. and Girich, A.L. (2011), *Dopovidy NAN Ukrainy*, Kyiv, No. 11, pp. 107-114.
5. Semenenko, V.P., Kolesov, G.M., Samoilovich, L.G., Golovko, N.V. and Ljul', A.Ju. (1991), *Geokhimiya*, Moskva, No. 8, pp. 1111-1121.
6. Semenenko, V.P. and Shkurenko, K.O. (2012), *Zapysky Ukr. Mineral. Tovarystva*, Kyiv, Vol. 9, pp. 59-67.
7. Alexander, C.M.O'D., Hutchison, R. and Barber, D.J. (1989), *Earth and Planet. Sci. Lett.*, Vol. 95, pp. 187-207.
8. Brearley, A.J. (1993), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 57, pp. 1521-1550.
9. Brearley, A.J. (1996), in Hewins, R.H., Yones, R.H. and Scott, E.R.D. (eds), *Chondrules and the Protoplanetary Disk*, Cambr. Univ. Press, New York, pp. 137-151.
10. Greshake, A. (1997), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 61, pp. 437-452.
11. Hewins, R.H. (1996), in Hewins, R.H., Yones, R.H. and Scott, E.R.D. (eds), *Chondrules and the Protoplanetary Disk*, Cambr. Univ. Press, New York, pp. 3-9.
12. Huss, G.R., Keil, K. and Taylor, G.J. (1981), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 45, pp. 33-51.
13. King, T.V.V. and King, E.A. (1981), *ICARUS*, Vol. 48, pp. 460-472.
14. Krot, A.N. and Rubin, A.E. (1996), in Hewins, R.H., Yones, R.H. and Scott, E.R.D. (eds), *Chondrules and the Protoplanetary Disk*, Cambr. Univ. Press, New York, pp. 181-184.
15. Lodders, K. and Amari, S. (2005), *Chemie der Erde.*, Vol. 65, pp. 93-166.
16. Mac Pherson, G.J., Hashimoto, A. and Grossman, L. (1985), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 49, pp. 2267-2280.
17. Metzler, K. and Bischoff, A. (1996), in Hewins, R.H., Yones, R.H. and Scott, E.R.D. (eds), *Chondrules and the Protoplanetary Disk*, Cambr. Univ. Press, New York, pp. 153-161.
18. Metzler, K., Bischoff, A. and Stöffler, D. (1992), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 56, pp. 2873-2897.
19. Nagahara, H. (1984), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 48, pp. 2581-2595.
20. Palme, H. and Jones, A. (2004), in Davis, A.M. (ed.),

- Treatise on geochemistry*, Vol. 1, *Meteorites, comets and planets*, Elsevier, Pergamon, pp. 41-62.
21. Scott, E.R.D. and Krot, A.N. (2004), in Davis, A.M. (ed.), *Treatise on geochemistry. Meteorites*, Vol. 1, *Meteorites, comets and planets*, Elsevier, Pergamon, pp. 143-200.
 22. Semenenko, V.P., Bischoff, A., Weber, I., Perron, K. and Girich, A.L. (2001), *Meteoritics and Planet. Sci.*, Vol. 36, pp. 1067-1085.
 23. Semenenko, V.P. and Girich, A.L. (2001), *Meteoritics and Planet. Sci.*, Vol. 36, p. A187.
 24. Semenenko, V.P., Jessberger, E.K., Chaussidon, M., Weber, I., Stephan, T. and Wies, C. (2005), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 69, pp. 2165-2182.
 25. Van Schmus, W.R. and Wood, J.A. (1967), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 31, pp. 745-765.
 26. Wood, J.A. (1984), *Earth and Planet. Sci. Lett.*, Vol. 70, pp. 11-26.
 27. Zinner, E.K. (2004), in Davis, A.M. (ed.), *Treatise on geochemistry*, Vol. 1, *Meteorites, comets and planets*, Elsevier, Pergamon, pp. 17-39.
 28. Zolensky, M.E., Barrett, R. and Browning, L. (1993), *Geochim. et cosmochim. acta*, Vol. 57, pp. 3123-3148.

Received 31.07.2014

В.П. Семененко, К.А. Шкуренко, А.Л. Гирич

ГУ "Институт геохимии окружающей среды
НАН Украины"
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34а
E-mail: cosmin@i.ua

ХИМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ
ТОНКОЗЕРНИСТОГО ВЕЩЕСТВА
В МЕТЕОРИТЕ КРЫМКА (LL3.1)

Проведено электронно-микроскопическое, энергодисперсионное и микрозондовое исследование тонкозернистых оболочек нового углеродсодержащего ксенолита РС и хондр в метеорите Крымка. Аккреционные оболочки характеризуются типичными для тонкозернистого вещества структурно-минералогическими и химическими особенностями, которые отличают его от основной части хондрита и свидетельствуют о химической неоднородности пылевой среды протопланетной туманности в области их образования. Установлено: 1. Валовой химический состав оболочек хондр обогашен SiO₂ и FeO, что свидетельствует о более высокой степени их окисления в сравнении с тонкозернистым веществом в других текстурных единицах хондрита, и колеблется от оболочки к оболочке в широких пределах. 2. Соответственно увеличению значений SiO₂/MgO и FeO/(FeO + MgO) тонкозернистое вещество метеорита делится на три группы, что указывает на изменчивость химического состава пыли и перманентный процесс ее налипания на более крупные объекты в до- и аккреционный периоды развития вещества хондрита. Широкие вариации химического состава оболочек хондр свидетельствуют о масштабности процесса хондробразования в химически изменчивой пылевой среде. 3. Химическая неоднородность минеральной пыли протопланетной туманности

могла иметь как пространственный, так и хронологический характер и указывает на активные процессы обмена веществом между разными по химическим характеристикам и *PT*-условиям зонами протопланетной туманности.

Ключевые слова: метеорит, тонкозернистое вещество, оболочки хондр, ксенолиты, минеральная пыль, химический состав.

V.P. Semenenko, K.O. Shkurenko, A.L. Girich

State Institution "Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine"
34a, Acad. Palladina Pr., 03680, Kyiv-142, Ukraine
E-mail: cosmin@i.ua

CHEMICAL INHOMOGENEITY OF FINE-GRAINED MATERIAL IN THE KRYMKA (LL3.1) METEORITE

The results of a scanning electron microscopic, energy-dispersive spectrometric and electron microprobe study of fine-grained rims of a new carbon-bearing xenolith PC and chondrules from the Krymka meteorite are given. Accretional rims are characterized by mineralogical and chemical features typical of the fine-grained material; they distinguish it from the host chondrite and evidence for chemical inhomogeneity of protoplanetary dust within the formation region. Comparison of the original data with the literature ones on chemical composition of fine-grained material from rims of graphite-containing macrochondrule, carbonaceous xenoliths BK13, K1, K3 and directly from the xe-

noliths and matrix of the Krymka chondrite let us to make the following conclusions: 1. Bulk chemical composition of the chondrule rims is enriched in SiO_2 and FeO that indicates to the higher oxidation level in comparison with ones of the fine-grained material in other textural occurrences of the chondrite and varies from one rim to another in a wide spread. 2. According to increase of SiO_2/MgO and $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ correlation the fine-grained material of the meteorite is divided into 3 groups indicating variation of the dust chemical composition and permanent process of its adhering onto the surface of larger objects in preaccretion and accretion periods of the chondritic material evolution. The first group ($\text{SiO}_2/\text{MgO} = 1.38\text{--}1.59$; $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO}) = 0.56\text{--}0.62$) includes carbonaceous xenoliths and BK13 rim formed from a C-bearing dust, the second one ($\text{SiO}_2/\text{MgO} = 2.35\text{--}2.90$; $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO}) = 0.72\text{--}0.79$) includes the xenolith K1, K3, PC rims and matrix which arose from more oxidized dust, and the third one ($\text{SiO}_2/\text{MgO} = 2.35\text{--}4.79$; $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO}) = 0.71\text{--}0.91$) combines rims of chondrules (including a macrochondrule) formed from the mineral dust most enriched in SiO_2 and FeO. Wide variations of a chemical composition of the chondrule rims testify to a large scale of a chondrule formation process within a chemically variable dusty environment. 3. Chemical inhomogeneity of the mineral dust of the protoplanetary nebula could be of both spatial and chronological character, and indicates to active processes of material exchange between the zones of the protoplanetary nebula different in chemical characteristics and *PT*-conditions.

Keywords: meteorite, fine-grained material, chondrule rims, xenoliths, mineral dust, chemical composition.