

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.03.019>
УДК 523.681

В.П. Семененко, д-р геол.-мін. наук, чл.-кор. НАН України, проф., зав. від.

E-mail: cosmin@i.ua; <https://orcid.org/0000-0003-1479-6874>

К.О. Шкуренко, канд. геол. наук, наук. співроб.

E-mail: cosmin@i.ua; <https://orcid.org/0000-0002-2665-5916>

Ю.О. Литвиненко, мол. наук. співроб.

E-mail: lisick8@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-6609-0000>

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34

НОВИЙ ВУГЛИСТИЙ КСЕНОЛІТ K4 ТА ЙОГО ПРИРОДА В ЗВИЧАЙНОМУ МЕТЕОРИТІ КРИМКА (LL3.1)

Наведено результати структурно-мінералогічних і хімічних досліджень знайденого в хондриті Кримка (LL3.1) ще одного вуглистого ксеноліту (K4), який за хімічним складом і деякими мінералогічними характеристиками не відповідає жодній з відомих хімічних підгруп вуглистих хондритів, хоча його тонкозернистий компонент наближається до хондритів C1. За наявністю мікрочастин графіту ксеноліт K4 близький до ксенолітів K1, K3, Gr1-Gr7 хондриту Кримка. Хімічні та мінералогічні особливості ксеноліту K4 зумовлені суттєвим домінуванням сульфиду заліза та відповідним збагаченням його сіркою, що ймовірно, пов'язано з неоднорідним характером розподілу мінеральних фракцій в пиловій компоненті протопланетної туманності, який міг мати як локальний, так і поширеніший характер. У доагломераційний період ксеноліт K4 акумулював на свою поверхню частково окиснений мінеральний пил в тій же зоні газово-пилової протопланетної туманності, що й інші ксеноліти та хондри метеориту Кримка. Еволюція K4 загалом подібна до еволюції інших графітовмісних ксенолітів у хондриті Кримка, однак відмінна співвідношенням мінералів у первинному пиловому акреціаті, що визначило його відмінні хіміко-мінералогічні характеристики, та є свідченням мінералогічної неоднорідності пилової компоненти на мікрорівні в доакреційний період розвитку мінеральної речовини Сонячної системи.

Ключові слова: метеорит, хондрит, вуглистий ксеноліт, мінерали, хімічний склад, походження.

Метеорит Кримка упав у вигляді кам'яного дощу 21.01.1946 р. в с. Кримка Першотравневого р-ну Миколаївської обл. Наукова цінність метеориту зумовлена його належністю до нерівноважних хондритів, тобто до слабо змінених доземних зразків, і наявністю ксенолітів, більшість з яких складена новим різновидом вуглистої речовини або пиловим акреціатом протопланетної туманності [3]. Системне вивчення хондриту супроводжу-

ється новими знахідками ксенолітів, які невідомі у вигляді окремих метеоритів, що дозволяє розширити хіміко-мінералогічний спектр космічної речовини та наблизитись до з'ясування проблеми походження Сонячної системи та її мінеральних ресурсів.

На відміну від інших нерівноважних хондритів, метеорит Кримка збагачений вуглистами ксенолітами, жоден з яких за своїми хіміко-мінералогічними характеристиками не

Цитування: Семененко В.П., Шкуренко К.О., Литвиненко Ю.О. Новий вуглистий ксеноліт K4 та його природа в звичайному метеориті Кримка (LL3.1). *Мінерал. журн.* 2022. 44, № 3. С. 19—29. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.03.019>

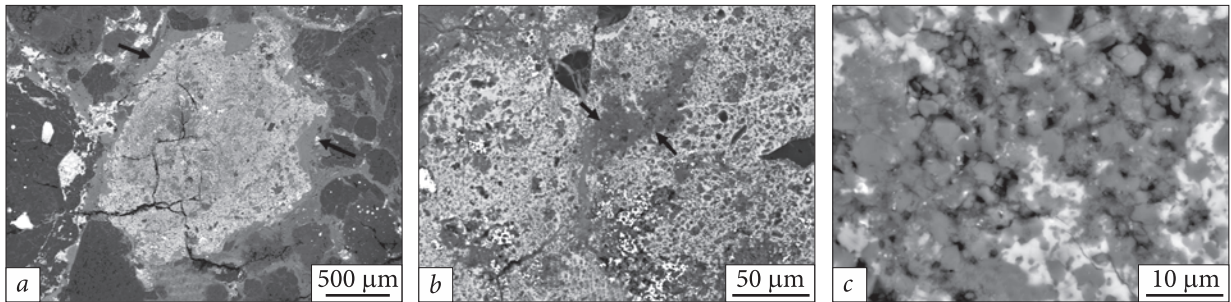


Рис. 1. Сканувальне електронно-мікроскопічне (СЕМ) зображення ксеноліту К4: *a* — загальний вид ксеноліту з тонкозернистою силікатною оболонкою (стрілки); *b* — комірчаста будова ксеноліту, який вміщує ділянки тонкозернистої речовини (стрілки). Світло-сіре — сульфід заліза; сіре, темно-сіре — силікати; біле — нікелісте залізо; *c* — збільшене зображення тонкозернистої ділянки високопористої будови, яка складена олівіновими кристалами (сіре). Світло-сіре — сульфід заліза

Fig. 1. Scanning electron microscopic (SEM) images of the xenolith K4: *a* — a general view of the xenolith with a fine-grained rim (arrows); *b* — a cellular structure of the xenolith, which contains fine-grained areas (arrows). Light gray — iron sulfide; gray, dark gray — silicates; white — Fe,Ni-metal; *c* — high-porous area which consists of fine olivine crystals (gray). Light gray — iron sulfide

належить до відомих хімічних підгруп вуглистих хондритів. Важливою мінералогічною прикметою для більшості з них є наявність кристалів графіту, а їхнє кількісне співвідношення з реліктами вуглецевої речовини дає змогу зробити припущення про визначальну роль метаморфогенних процесів у формуванні графіту у вуглистих ксенолітах, імовірно, з первинних органічних сполук [14, 16].

У цій роботі наведено результати структурно-мінералогічного та хімічного вивчення вперше виявленого в метеориті нового тонкозернистого ксеноліту К4, який за співвідношенням SiO_2/MgO належить до групи вуглистих хондритів [17], тобто до хімічно примітивної первісної речовини протосонячної туманності, але за валовим хімічним складом відмінний від відомих підгруп даних хондритів [12]. Він суттєво збагачений сульфідом заліза, а його хімічний склад — відповідно сіркою, а також вміщує релікти вуглистої речовини, субмікронні кристали графіту та високотемпературні мінерали.

Об'єкт та методи дослідження. В одному з полірованих шліфів метеориту *Кримка*, площею орієнтовно $3,4 \text{ см}^2$, з робочої колекції метеоритів Комітету по метеоритах НАН України виявлено ксеноліт з тонкозернистою силікатною оболонкою. Його попередній огляд здійснено за допомогою бінокюляра МБС-10 та оптичного мікроскопа марки ПОЛАМ Р-312, а полірований шліф напилено вуглецем для проведення елек-

тронно-мікроскопічних та мікрозондових досліджень.

Детальні структурно-мінералогічні дослідження виконано на сканувальному електронному мікроскопі марки *JEOL JSM-6490LV*, який обладнаний енергодисперсійним спектрометром *Penta FETx3 Oxford Instruments* (ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"), у режимах сканування відбитих (*BEC*) та вторинних (*SEI*) електронів. Хімічний склад мінеральних зерен визначено по окремих точках. Усі хімічні аналізи отримано з перерахунком на 100 % в оксидній та елементній формах. Еталоном для всіх хімічних аналізів був *Co*. Прискорювальна напруга відповідала 30 кВ, сила струму — 10 нА.

Валовий хімічний склад ксеноліту отримано за даними вимірювання 148 ділянок розміром $\sim 20 \times 20 \text{ мкм}$ з середньою відстанню між ними 100 мкм. Дослідження проведено на сканувальному електронному мікроскопі марки *JEOL JSM-6700F* з системою мікроаналізатора *JEOL JED 2300F* (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України ім. М.П. Семененка), за напруги 20 кВ та сили струму 10 нА.

Для отримання прецизійних результатів за хімічним складом мінералів, у зернах розміром $\geq 3 \text{ мкм}$ додатково використано електронний мікроаналізатор (*EMP*) марки *JEOL JXA-8200* (Технічний центр НАН України, аналітик В.Б. Соболев) з параметрами робо-

ти за прискорювальної напруги 15 кВ та сили струму — 10 нА. Для автоматичного корегування отриманих даних на приладі враховувались ZAF поправки. Валовий хімічний склад оболонки ксеноліту визначено у 46 точках розфокусованим до 10 мкм зондом.

Структурно-мінералогічна та хімічна характеристика ксеноліту К4. У полірованому шліфі хондриту *Кримка* ксеноліт розміром 1,3 × 2 мм (рис. 1, *a*) має темний колір, еліпсоподібну форму, звивистий контур та тонкозернисту будову. Він частково тріщинуватий і покритий пиловою силікатною оболонкою. Тріщини переважно не виходять за межі ксеноліту, що вказує на підвищену крихкість, яка характерна для вуглистої речовини. Ксеноліт перетинається також прожилками гідроксидів заліза. Здебільшого мінеральні зерна є дрібними і мають розмір ≤5 мкм, а деякі — великими (≥5 мкм), частина з яких є ідіоморфними або фрагментарними.

Мінеральний склад представлений здебільшого моносольфідом заліза, силікатами — олівіном, Са-бідним та Са-багатим піроксенами, в акцесорних кількостях тенітом, графітом, поодинокими зернами плагіоклазу, камаситу, хроміту, Са-фосфату, високотемпературних мінералів — шпінелі та гібоніту. Згідно з результатами енергодисперсійного

дослідження хімічний склад мінералів нерівноважний і характеризується варіаціями від зерна до зерна, а також у межах великих зерен.

Як акцесорний компонент, у ксеноліті відмічено мікрохондри діаметром переважно ≤5 мкм (іноді ≤15 мкм) олівінового або значно меншою мірою Са-бідного піроксенового складу.

Структура ксеноліту досить неординарна та характеризується комірчастою будовою (рис. 1, *b*), яка подібна до структур плавлення в ударно-метаморфізованих хондритах [5, 8, 15]. Вона складена матрицею сульфідів заліза, що вміщує окремі зерна силікатів, великі силікатні ділянки (рис. 1, *b, c*) та релікти зерен нікелістого заліза.

Сульфід заліза (троїліт) є домінуючим мінералом. Його хімічний склад відповідає в середньому (7 аналізів, мас. %) 39,7 S; 58,2 Fe; 0,11 Cr.

Олівін належить до найпоширенішого серед силікатів мінералу та представлений переважно тонкими ксеноморфними або ідіоморфними зернами, окремими крупними кристалами, а також поодинокими мікрохондрами. Здебільшого олівінові зерна характеризуються класичною зональною будовою, тобто збагаченням периферії зерна залізом. Сульфідна матриця ксеноліту вміщує

Таблиця 1. Хімічний склад олівіну та піроксенів ксеноліту К4, за даними EDS

Table 1. Chemical composition of olivine and pyroxenes in the xenolith K4 based on the EDS data

Component	Olivine		Ca-low pyroxene		Ca-enriched pyroxene	
	Range	Mean (31)	Range	Mean (18)	Range	Mean (6)
Na ₂ O	—	—	0,00—0,19	0,02	0,00—1,01	0,39
MgO	26,5—53,6	40,8	25,5—42,2	35,3	15,9—22,8	19,9
Al ₂ O ₃	—	—	0,00—0,86	0,32	0,96—2,51	1,56
SiO ₂	35,7—41,7	38,7	49,0—60,3	55,6	52,5—55,3	54,2
CaO	0,00—1,05	0,15	0,00—2,58	0,96	7,62—19,7	13,3
TiO ₂	0	0	0,00—0,21	0,04	0,00—0,91	0,28
V ₂ O ₅	0,00—0,17	0,01	—	—	—	—
Cr ₂ O ₃	0,00—0,40	0,05	—	—	—	—
MnO	0,00—0,96	0,37	0,00—0,39	0,24	0,24—0,47	0,36
FeO	4,69—36,2	19,9	2,61—20,6	7,61	7,14—12,4	9,96
Fa, мол. %	4,67—43,4	21,5	—	—	—	—
Fs, мол. %	—	—	3,74—29,7	10,6	11,8—19,8	15,9
En, мол. %	—	—	65,6—95,5	87,7	46,6—65,5	56,8
Wo, мол. %	—	—	0,00—4,76	1,72	15,7—41,6	27,3

Примітка: Прочерк — не визначено.

Note: Dash — not determined.

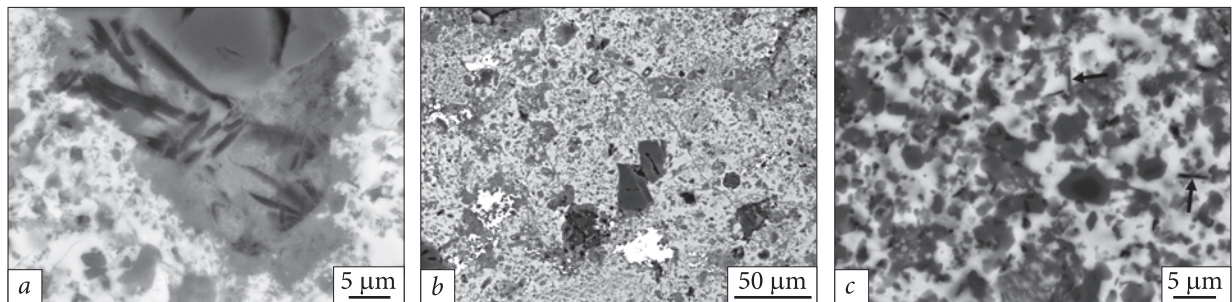


Рис. 2. СЕМ зображення деяких мінеральних зерен у ксеноліті K4: *a* — дві системи включень субпаралельних пластинок алюмосилікату (чорне) у великому зерні олівіну (сіре). Світло-сіре — сульфід заліза; *b* — релікти амєбоподібних зерен нікєлістого заліза (біле) в матриці сульфїду заліза (світло-сіре) ксенолїту. Сїре — силїкати; *c* — одна з ділянок ксенолїту з субмікронними пластинками графіту (стрілки). Світло-сіре — сульфїд заліза; сіре — силїкати

Fig. 2. SEM images of individual mineral grains in the xenolith K4: *a* — two systems of inclusions of aluminium silicate subparallel plates (black) in a coarse olivine grain (gray). Light gray — iron sulfide; *b* — relicts of amoeboid Fe,Ni grains (white) in a iron sulfide (light gray) matrix of the xenolith. Gray — silicates; *c* — one of the xenolith's areas with submicron graphite plates (arrows). Light gray — iron sulfide; gray — silicates

кілька крупних амєбоподібних силїкатних ділянок розміром ≤ 75 мкм (рис. 1, *b*), які мають прихованокристалїчну або високопористу будову, складєну агрегатом тонких олівїнових кристалїв (рис. 1, *c*).

Хїмїчний склад олівїну (табл. 1) неоднорїдний ($\text{Fa}_{4,67-43,4}$) не лише в рїзних зернах, але і в межах зерен із зональною будовою. В одному з великих фрагментїв олівїну ($\text{Fa}_{17,2}$) виявлено двї системи включєнь субпаралельних пластинок розміром $\leq 15 \times 2$ мкм, які у відбитих електронах темнїші за олівїн (рис. 2, *a*). За енергодисперсійними даними вони представленї алюмосилїкатом (мас. % — 53,1 SiO_2 ; 21,2 FeO ; 12,0 Al_2O_3 ; 9,21 Na_2O ; 3,23 MgO ; 0,63 P_2O_5 ; 0,40 CaO ; 0,20 MnO), хїмїчний склад якого визначити корєктно, а вїдповїдно й діагностувати мїнерал не вдалося через малий розмір включєнь.

Пїроксени менше поширенї, нїж олівїн, і представленї окремими зернами та уламками кристалїв Са-бїдного пїроксену, меншою мїрою — Са-багатого пїроксену, а також поодинокими мїкрохондрами. Як і в олівїні, їх

хїмїчний склад (табл. 1) досить неоднорїдний у рїзних зернах і становить $\text{Fs}_{3,74-29,7} \text{En}_{65,6-95,5} \text{Wo}_{0,00-4,76}$ у Са-бїдному пїроксенї та $\text{Fs}_{11,8-19,8} \text{En}_{46,6-65,5} \text{Wo}_{15,7-41,6}$ у Са-багатому пїроксенї, однак у межах зерен вїн однорїдний.

Нїкєлісте залїзо у виглядї релїктїв амєбоподїбної (корозїйної) форми (рис. 2, *b*), що є однозначним свїдченнєм сульфїдизацїї металу з утвореннєм сульфїду залїза, розташованє в трїлітовїй матрицї ксенолїту і представленє здебільшого тенїтом однорїдної будови та в поодиноких випадках камаситом. Тенїт вміщує в середньому 49,9 мас. % Ni та характеризуєтьє змїною хїмїчного складу вїд зерна до зерна, а камасит (1 зерно) — високою концентрацїєю Co 3,08 мас. % (табл. 2).

Графїт представлений субмікронними пластинками, розподїлєними переважно по фазових границях силїкатних зерен в деяких ділянках ксенолїту (рис. 2, *c*; 3, *a*), де також у виглядї поодиноких округлих утворєнь збереглися релїкти вуглїстої речовини. Морфо-

Таблиця 2. Хїмїчний склад зерен нїкєлістого залїза ксенолїту K4, за даними EDS

Table 2. A chemical composition of nickel-iron grains in the xenolith K4, based on the EDS data

Component	Kamacite (1)	Taenite		Component	Kamacite (1)	Taenite	
		Range	Mean (7)			Range	Mean (7)
P	0,00	0,00—0,25	0,04	Fe	93,5	46,6—52,6	48,9
S	0,00	0,00—0,36	0,16	Co	3,08	0,00—0,67	0,51
Cr	0,00	0,00—0,11	0,02	Ni	3,45	46,6—52,4	49,9

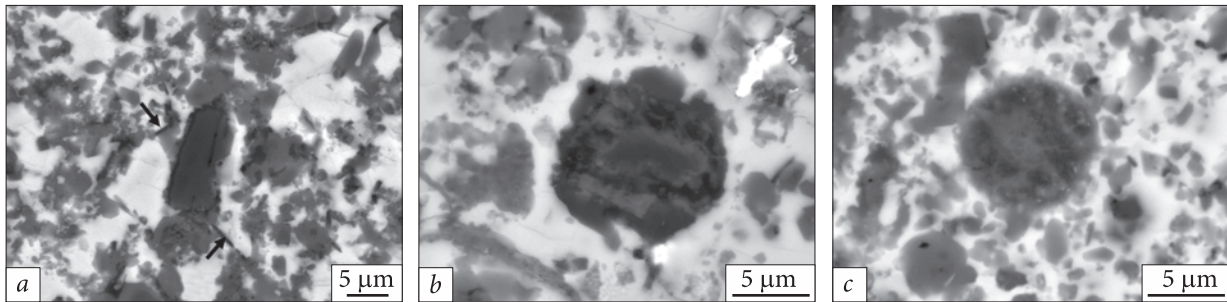


Рис. 3. СЕМ зображення високотемпературних мінералів та мікрохондр у ксеноліті K4: *a* — призматичний кристал шпінелі (в центрі) та субмікронні пластинки графіту (стрілки) серед силікат-сульфідних мінералів; *b* — округле зерно гібоніту в матриці сульфиду заліза (світло-сіре). Між ядром та периферією зерна розташоване скупчення порожнин (чорне). Біле — релікти нікелістого заліза; *c* — олівінова (Fa_{44}) мікрохондра з пористою зоною (чорне) між ядром та периферією. Світло-сіре — сульфід заліза; сіре — силікати

Fig. 3. SEM images of refractory minerals and microchondrules in the xenolith K4: *a* — a prismatic spinel crystal and submicron graphite plates (arrows) among silicate-sulphide minerals; *b* — a rounded hibonite grain in the iron sulfide (light gray) matrix. A cluster of cavities (black) located between a core and edge of the grain. White — relicts of the Fe,Ni-metal; *c* — olivine (Fa_{44}) microchondrule with a porous zone (black) between a core and edge. Light gray — iron sulfide; gray — silicates

логічно і за характером розподілу вони подібні до мікрочастин графіту із ксенолітів K1, K3 [2, 13, 16], Gr1-Gr7 [14] хондриту Кримка. Особливо варто відмітити наявність характерних графітових двійників, які траплялись раніше у згаданих ксенолітах.

Плагіоклаз відмічений серед силікатів як поодинокі ідіоморфні кристали розміром до 4 мкм, хімічний склад яких у середньому для двох зерен відповідає $\text{Ab}_{40,2}\text{An}_{58,8}\text{Or}_{1,08}$.

Хроміт відмічений в троїлітовій матриці ксеноліту у вигляді окремих ідіоморфних кристалів або ксеноморфних зерен розміром 4×5 мкм. Асоціація досконалих кристалів хроміту з троїлітом подібна до аналогічної асоціації в ударно-переплавлених ділянках хондриту Кримка [15]. За даними вимірювання трьох зерен хроміту його середній хімічний склад відповідає (мас. %) 60,7 Cr_2O_3 ; 39,3 FeO.

Са-фосфат представлений поодинокими досить великими округлими або гіпідіоморфними зернами розміром $\leq 11,5$ мкм з відносно однорідним хімічним складом. За даними дослідження трьох зерен Са-фосфат вміщує в середньому 50,2 P_2O_5 ; 49,8 CaO мас. %.

Шпінель виявлена серед силікат-сульфідних мінералів у вигляді єдиного досконалого призматичного кристала розміром 5×15 мкм, який обмежений призматичними і з одного боку пірамідальними гранями (рис. 3, *a*). Електронно-мікроскопічне дос-

лідження у вторинних електронах показало, що уздовж деяких граней та в його середині паралельно видовження кристала розташовані трубчасті порожнини невідомого походження. Враховуючи їхню наявність, хімічний склад шпінелі визначено як орієнтовний. Відповідно до перерахунку і видалення елементів, пов'язаних з аналітичним забрудненням, шпінель вміщує (мас. %): 71,6 Al_2O_3 ; 21,3 MgO; 12,5 FeO; 1,36 CaO; 0,93 Cr_2O_3 ; 0,73 TiO_2 і 0,61 V_2O_5 , що свідчить про її належність до шпінель-герценітового різновиду.

Гібоніт представлений єдиним округлим зерном діаметром 11 мкм, яке розташоване в троїлітовій матриці (рис. 3, *b*). Його контур злегка звивистий з частковим проникненням троїліту матриці всередину зерна. Мінерал характеризується наявністю концентричного скупчення порожнин, яке розташоване між ядром і периферією зерна. Перерахований, як і для шпінелі, хімічний склад гібоніту відповідає (мас. %): 85,6 Al_2O_3 ; 8,60 CaO; 2,88 FeO; 1,68 MgO; 1,28 TiO_2 .

Мікрохондри діаметром від 3 до 10 мкм діагностовано в троїлітовій матриці ксеноліту. Здебільшого вони є класично зональними зі збагаченням периферії залізом. Аналогічно гібоніту одна з мікрохондр характеризується наявністю пористої зони між ядром (Fa_{44}) і периферією (рис. 3, *c*). За енергодисперсійними дослідженнями більшість мікрохондр складені олівіном (Fa_{44-46}) з до-

силь постійним складом у центрі, а мікрохондри з однорідною та ексцентрично-променистою будовою — Ca-багатим піроксенном ($\text{Fs}_{21}\text{En}_{71}\text{Wo}_8$), однак визначити хімічний склад усіх мікрохондр коректно не вдалось.

Валовий хімічний склад ксеноліту K4 є неординарним (табл. 3), що зумовлено здебільшого домінуванням сульфідів заліза у його мінеральному складі. За співвідношенням SiO_2/MgO , що відповідає 1,40, ксеноліт складений вуглистою речовиною [17], однак за валовим складом відрізняється від відомих хімічних підгруп вуглистих хондритів. Порівняно з CI хондритами [12], він характеризується екстремальним збагаченням сіркою (12,8 мас. %), підвищеним вмістом FeO і відповідно, пониженою концентрацією MgO і SiO_2 , а також Al_2O_3 і CaO. Не виключено, що нижча концентрація Al_2O_3 і CaO у ксеноліті K4 зумовлена нижчим вмістом у ньому високотемпературних мінералів.

Цікаво відмітити, що валовий хімічний склад (табл. 3) окремих великих ділянок тонкозернистої силікатної речовини ксеноліту

(рис. 2, b), за співвідношенням SiO_2/MgO (1,48), також вказує на її вуглисту природу, а за вмістом MgO, SiO_2 і S речовина ділянок наближається до вуглистих хондритів підгрупи CI.

Метаморфогенні ознаки в ксеноліті K4. Неординарна будова ксеноліту належить до класичних комірчастих структур плавлення троїліту [8], що утворюються внаслідок ударно-метаморфічних перетворень троїліт-силікатних асоціацій. Ксеноліт вміщує також структури нагріву (ксероморфізм зерен нікелістого заліза, ідіоморфізм асоціувальних тонких силікатних зерен та хроміту, відсутність включень у камаситі, чистий хімічний склад Fe,Ni-металу), крихкої та зсувної деформації.

Тонкозерниста оболонка ксеноліту K4. За будовою, мінеральним і хімічним складом тонкозерниста оболонка ксеноліту аналогічна класичним силікатним оболонкам хондр метеориту *Кримка* [4, 6, 7], однак нечіткість границь домінуючих зерен олівіну вказує на її помітні постагреційні оксидні зміни.

Таблиця 3. Валовий хімічний склад ксеноліту і тонкозернистих ділянок у ньому, за даними EDS, та оболонки ксеноліту, за даними EMP (перераховано на 100 %), мас. %

Table 3. A bulk composition (wt. %) of the xenolith and its fine-grained areas, obtained by EDS, and of the xenolith rim, obtained by EMP (recalculated to 100 %)

Component	Xenolith		Areas		Rim		CI [12]
	Range	Mean (148)	Range	Mean (55)	Range	Mean (46)	
SiO_2	7,03—29,3	16,5	11,6—57,5	28,6	27,3—38,3	32,7	31,0
FeO	36,8—64,8	53,9	4,47—57,0	42,3	37,5—56,0	49,1	31,9
MgO	5,53—21,2	11,7	7,83—36,7	19,3	9,03—12,7	10,7	21,9
Al_2O_3	0,23—2,69	1,07	0,00—3,66	1,46	1,91—3,51	2,45	2,23
CaO	0,06—5,85	0,72	0,00—2,32	0,83	0,23—5,48	1,16	1,77
Na_2O	0,00—3,09	0,69	0,00—1,37	0,29	0,25—1,31	0,60	0,92
MnO	0,00	0,00	0,00—0,53	0,23	0,19—0,56	0,44	0,34
Cr_2O_3	0,00—2,03	0,36	0,00—1,07	0,27	0,11—0,46	0,25	0,53
K_2O	0,00—0,18	0,04	0,00—0,18	0,01	0,00—0,15	0,06	0,09
P_2O_5	0,00—6,58	0,32	0,00—1,87	0,38	0,04—0,79	0,13	0,30
TiO_2	0,00—0,41	0,08	0,00—0,40	0,05	0,00—0,11	0,04	0,10
V_2O_5	0,00—0,33	0,05	0,00—0,32	0,02	0,00—0,04	0,01	N. d.
Co	0,00—0,76	0,24	0,00—0,54	0,15	N. d.	N. d.	N. d.
Ni	0,00—21,1	1,51	0,00—11,3	1,14	0,67—3,95	2,00	1,50
S	1,57—21,2	12,8	0,14—21,1	5,02	0,11—1,82	0,35	7,37
SiO_2/MgO	1,14—2,26	1,40	1,23—1,81	1,48	2,15—3,76	3,06	1,42
FeO/(FeO+MgO)	0,66—0,92	0,82	0,11—0,88	0,69	0,77—0,85	0,82	0,59

Примітка. N. d. — не визначався.

Note. N. d. — not determined.

Рис. 4. СЕМ зображення будови тонкозернистої силікатної оболонки ксеноліту K4: *a* — контакт (стрілки) ксеноліту K4 з тонкозернистою силікатною оболонкою. Нечіткі границі силікатних зерен оболонки є свідченнями помітних постакреційних оксидних змін; *b* — структура налипання олівінових мікрохондр (темно-сіре) на ниткоподібний кристал олівіну (стрілки). Біле — нікелісте залізо; світло-сіре — сульфід заліза; сіре, темно-сіре — силікати

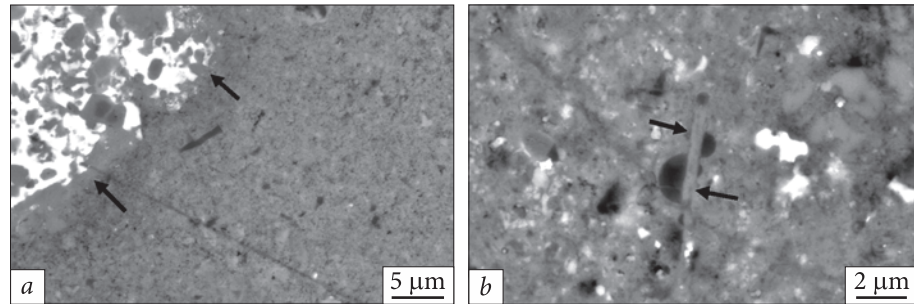


Fig. 4. SEM images of a fine-grained silicate rim of the xenolith K4: *a* — a boundary of the xenolith K4 and the fine-grained silicate rim (arrows). Indistinct boundaries of silicate grains of the rim indicate to a notable postaccretionary oxide alteration; *b* — a sticking structure of an olivine microchondrule (dark gray) onto a filiform olivine crystal (arrows). White — Fe,Ni-metal; light gray — iron sulfide; gray, dark gray — silicates

Прихованокристалічна матриця оболонки (рис. 4, *a*) вміщує окремі великі зерна силікатів, мікрохондри та поодинокі зерна сульфиду заліза. Великі зерна представлені кристалами олівіну, піроксенів або їхніми фрагментами. Здебільшого зерна олівіну мають зональну будову, в якій збагачена залізом периферія характеризується дифузною границею з серцевиною зерна. Частина з них фрагментована, що однозначно свідчить про окиснення і дроблення зерен олівіну ще в протопланетній туманності, тобто до їх входження в материнське тіло метеориту.

Виявлені як акцесорії мікрохондри характеризуються нерівномірним розподілом і меншим розміром, ніж у ксеноліті. Вони складені переважно олівіном (Fa_{68}), іноді низько- ($\text{Fs}_{14}\text{En}_{84}\text{Wo}_2$) — або висококальцієвим ($\text{Fs}_{64}\text{En}_{14}\text{Wo}_{22}$) піроксеном. Враховуючи мікронний розмір мікрохондр, їхній хімічний склад визначено лише у поодиноких випадках як орієнтовний. Олівінові мікрохондри мають зональну будову, зумовлену збагаченням периферії залізом, а Са-бідні піроксенів — однорідну. Деякі з мікрохондр характеризуються чітким переходом від ядра до збагаченої залізом периферії і наявністю в центрі порожнини або субмікронних силікатних включень. В оболонці також відмічені фрагменти мікрохондр, структури налипання олівінових мікрохондр на олівінові зерна, одне з яких представлене ниткоподібним кристалом (рис. 4, *b*), а також часткового проникнення однорідної за будовою олівінової мікрохондри в зональне зерно олівіну.

За даними мікрозондового аналізу, аналітична сума компонентів у валовому хімічному складі оболонки (табл. 3) нижче 98 мас.% і зумовлена найімовірніше, її пористою будовою, співвідношення SiO_2/MgO відповідає 3,06, а $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ — 0,82, що узгоджується з даними для тонкозернистих оболонок хондр метеориту *Кримка* [3, 4].

Природа ксеноліту K4. У хондриті *Кримка* діагностовано ще один вуглистий ксеноліт, який за хімічними та мінералогічними особливостями не відповідає жодній із відомих підгруп вуглистих хондритів, хоча за вмістом MgO , SiO_2 і S його тонкозернистий силікатний компонент наближається до вуглистих хондритів підгрупи CI [12]. У ксеноліті відсутні такі, характерні для CI-хондритів мінерали, як магнетит, сульфати та карбонати, які є ознакою вторинних доземних змін [11], однак наявний незвичайний для вуглистих хондритів і хондритів взагалі, графіт.

Виявлені рідкісні мікрокристали графіту і релікти вуглецьвмісної речовини, характер їхнього розподілу та морфологічні особливості споріднюють ксеноліт K4 з іншими графітовмісними об'єктами (K1, K3, Gr1-Gr7) хондрита *Кримка*, утворення графіту в яких зумовлено імовірно помірним метаморфізмом первісних органічних сполук [2, 3]. Ці дані дають змогу дійти висновку про подібність механізму утворення графіту в графітовмісних ксенолітах. Згідно з дослідженням П. Бусека і Х. Бо-Джуна [9], особлива роль у графітизації органіки належить саме ударному метаморфізму, ознаки якого досить поширені в хондриті.

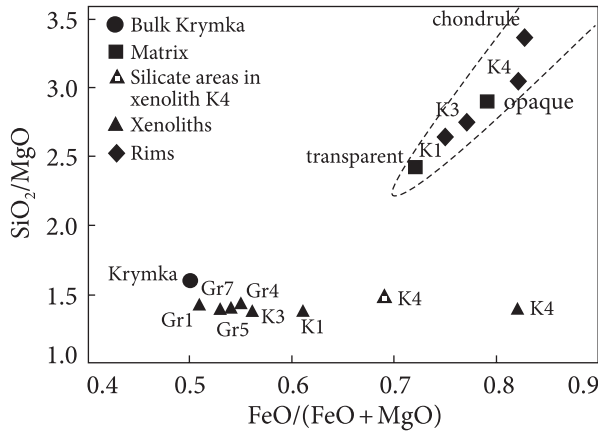


Рис. 5. Співвідношення SiO_2/MgO та $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ у валовому хімічному складі [1], у прозорій і непрозорій матриці [10] метеориту *Кримка*, в його ксенолітах K1, K3 [2, 13, 16], K4 і їх оболонках, у ксенолітах Gr1-Gr7 [14], а також в оболонках хондр (пунктирна лінія) [7] та його середнє значення

Fig. 5. Correlation of SiO_2/MgO vs. $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ for the bulk [1], opaque and transparent matrix [10] of the *Krymka* meteorite, its xenoliths K1, K3 [2, 13, 16], K4 and its rims, for the xenoliths Gr1-Gr7 [14], and for the chondrule rims (dotted line) [7] and its mean

Мінералогічна подібність надзвичайно рідкісних графітовмісних ксенолітів спонукає до порівняння їх основних хімічних характеристик. Співвідношення SiO_2/MgO є базовим у визначенні хімічної групи хондритів, $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ — ступеня перекристалізації примітивної низькотемпературної речовини матриці [10, 17]. Якщо порівняти ці параметри в ксеноліті K4 і в графітовмісних ксенолітах K1, K3, Gr1-Gr7, а їхні тонкозернисті оболонки з оболонками хондр метеорита *Кримка* (рис. 5), можна зробити такі висновки: 1. Вуглисті ксеноліти, перебуваючи на графіку в одній області співвідношення SiO_2/MgO , відмінні за ступенем перекристалізації, найвища з яких саме в ксеноліті K4. Водночас тонкозернисті силікатні ділянки ксеноліту K4 характеризуються значно нижчим ступенем перекристалізації, ніж K4, наближаючись до ксенолітів K1 і K3, що свідчить про їхній реліктовий характер. 2. Загалом тонкозернисті оболонки ксенолітів K1, K3 і K4 подібні до оболонок хондр, однак у ксеноліті K4 оболонка має вищі значення SiO_2/MgO і $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$, ніж у ксенолітах K1, K3, непрозора, а особливо прозора матриця хондриту *Кримка*. Ці дані свідчать про

спільне пилове середовище, в якому були графітовмісні ксеноліти і хондри метеориту *Кримка* в доагломераційний період, однак пил у довкіллі ксеноліту K4 характеризувався вищим ступенем окиснення, ніж у довкіллі ксенолітів K1 і K3.

Тонкозерниста структура ксеноліту, форма зерен, мінеральний склад, наявність високотемпературних мінералів, графіту, неоднорідний хімічний склад мінералів є однозначними прикметами його акреційної природи. Кількісне співвідношення мінералів свідчить про суттєве домінування металічного пилу над силікатним у зоні акреції ксеноліту. Чи мала ця зона локальний чи поширеніший характер у пиловому довкіллі протопланетної туманності, на даному етапі досліджень дискутувати немає підстав. Аналогічно, важко визначити період сульфідизації металічного пилу й утворення троїліту, тобто це відбулось у до- чи в постакреційний період.

Основні структурно-мінералогічні та хімічні особливості дають змогу виділити лише деякі етапи зародження та еволюції ксеноліту K4: а) акреція пилової компоненти в зоні протопланетної туманності, в якій металічний пил суттєво домінував над силікатним. До складу первісного акреціату також увійшли релікти високотемпературних мінералів та, ймовірно, органічні сполуки, що споріднює його з вуглистими хондритами; б) консолідація первісного об'єкта вуглисто-го складу з його наступною імпактною фрагментацією; в) налипання мінерального пилу на поверхню фрагментів, зокрема фрагмента K4, і формування тонкозернистої оболонки. Наявність уламків зональних зерен олівіну в оболонці є свідченням часткового окиснення пилу та дроблення деяких силікатних зерен в туманності; г) агломерація фрагмента K4 з залишками пилу, хондрами та літичними включеннями з утворенням материнського тіла метеориту *Кримка*; д) інтенсивне ударно-метаморфічне перетворення материнського тіла, що зумовило в ксеноліті K4 імпактне плавлення троїліту та постударні метаморфічні перетворення (структурні, морфологічні, хімічні) інших мінералів, а також часткову графітизацію ймовірно органічних сполук; е) повторний удар, але меншої інтен-

сивності з утворенням крихких структур деформації в ксеноліті K4.

Отже, еволюція ксеноліту K4 загалом відповідає загальноприйнятій схемі формування ксенолітів та хондритів. Однак у даному випадку еволюційна специфіка зумовлена неординарним первісним мінерально-хімічним складом ксеноліту.

Висновки. 1. За результатами структурно-мінералогічних і хімічних досліджень хондрита *Кримка* знайдено ще один вуглистий ксеноліт, який за хімічним складом і деякими мінералогічними характеристиками не відповідає жодній із відомих хімічних підгруп вуглистих хондритів, хоча його тонкозернистий компонент наближається до хондритів CI. За наявності мікрокристалів графіту і реліктів вуглистої речовини ксеноліт близький до ксенолітів K1, K3, Gr1-Gr7 хондриту *Кримка*.

2. Хімічні та мінералогічні особливості ксеноліту K4 зумовлені суттєвим домінуванням сульфідів заліза та відповідним збагаченням його сіркою, що може бути пов'язано з неоднорідним характером розподілу мінеральних фракцій в пиловій компоненті протопланетної туманності. Такий розподіл міг мати як локальний, так і поширеніший характер.

3. Формування вуглистої протооб'єкта пов'язано з акрецією пилової компоненти, його наступною імпактною фрагментацією й утворенням ксеноліту K4, який акумулював на свою поверхню частково окиснений міне-

ральний пил середовища у тій же зоні протопланетної туманності, що й інші ксеноліти та хондри метеориту *Кримка*. Агломерація ксеноліту K4 з іншими консолідованими компонентами туманності зумовила утворення материнського тіла метеориту, яке в доземний період зазнало неодноразових імпактних перетворень.

Еволюція K4 загалом подібна до еволюції інших ксенолітів у хондриті *Кримка*, однак відмінна співвідношеннями мінералів у первинному пиловому акреціаті, що визначило його відмінні хіміко-мінералогічні характеристики та є свідченням мінералогічної неоднорідності пилової компоненти на мікрорівні в доакреційний період розвитку мінеральної речовини Сонячної системи. Збереженість у ксеноліті крупних ділянок силікатної тонкозернистої речовини, подібної за хімічним складом до хондритів CI, вказує на її поширеність і домінантне значення під час утворення первісної речовини протопланетної туманності.

Знахідка ще одного вуглистої ксеноліту в хондриті *Кримка* підтверджує припущення [3] про агломерацію материнського тіла метеориту в збагаченій вуглистою речовиною і віддаленішій від Сонця зоні протопланетної туманності, ніж інших звичайних хондритів. На завершення необхідно зазначити, що ксеноліт вимагає глибших досліджень, особливо вивчення хімічного та ізотопного складу за допомогою сучасних прецизійних методів для з'ясування його природи.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дьяконова М.И., Харитонов В.Я. Результаты химического анализа некоторых каменных и железных метеоритов коллекции АН СССР. *Метеоритика*. 1960. Вып. 18. С. 48—67.
2. Семененко В.П., Колесов Г.М., Самойлович Л.Г., Головкин Н.В., Люль А.Ю. Углистые включения в хондрите *Крымка* (LL3). *Геохимия*. 1991. № 8. С. 1111—1121.
3. Семененко В.П., Гіріч А.Л., Шкуренко К.О. Унікальний метеорит *Кримка*. Київ: Наук. думка, 2022 (у друці).
4. Семененко В.П., Шкуренко К.О., Гіріч А.Л. Хімічна неоднорідність тонкозернистої речовини в метеориті *Кримка* (LL3.1). *Мінерал. журн.* 2014. **36**, № 4. С. 39—49. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
5. Соболевич Э.В., Семененко В.П. Вещество метеоритов. Киев: Наук. думка, 1984. 191 с.
6. Шкуренко К.О. Мінералогія та походження тонкозернистої речовини метеорита *Кримка*: автореф. ... канд. геол. наук. Київ, 2016. 18 с.
7. Шкуренко К.О., Семененко В.П. Мінералогія тонкозернистої речовини оболонки хондр з метеориту *Кримка* (LL3.1). *Мінерал. зб. Львів. ун-ту*. 2015. № 65, Вип. 1. С. 53—63.
8. Юдин И.А. Изменения некоторых непрозрачных минералов и структур каменных метеоритов. *Метеоритика*. 1973. Вып. 32. С. 119—125.
9. Buseck P.R., Vo-Jun H. Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1985. **49**. P. 2003—2016. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90059-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90059-6)

10. Huss G.R., Keil K., Taylor G.J. The matrices of unequilibrated ordinary chondrites: Implications for the origin and history of chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1981. **45**. P. 33—51. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90262-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90262-3)
11. Kerridge J.F., Fredriksson K., Jarosewich E., Nelen J., MacDougall J.D. Carbonates in CI chondrites. *Meteoritics*. 1980. **15**, № 4. P. 313—314.
12. Lodders K., Fegley B.Jr. *The planetary scientist's Companion*. New York, Oxford: Oxford Univ. Press, 1998. 372 p. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90262-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90262-3)
13. Semenenko V.P., Jessberger E.K., Chaussidon M., Weber I., Wies C., Stephan T. Carbonaceous xenoliths from the Krymka chondrite as probable cometary material. *66th Annual Meteoritical Society Meeting, Institut für Planetologie, Münster, German*, 2003. P. 5005. URL: <https://www.lpi.usra.edu/meetings/metsoc2003/pdf/5005.pdf>
14. Semenenko V.P., Girich A.L., Nittler L.R. An exotic kind of cosmic material: Graphite-containing xenoliths from the Krymka (LL3.1) chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. **68**, № 3. P. 455—475. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00457-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00457-5)
15. Semenenko V.P., Perron C. Shock-melted material in the Krymka LL3.1 chondrite: Behavior of the opaque minerals. *Meteoritics and Planet. Sci.* 2005. **40**, № 2. P. 173—185. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2005.tb00373.x>
16. Semenenko 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. Cosmochim. Acta*. 2005. **69**, Iss. 8. P. 2164—2182. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.10.027>
17. Van Schmus W.R., Wood J.A. A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1967. **31**. Iss. 5. P. 747—754. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(67\)80030-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(67)80030-9)

Надійшла 19.04.2022

REFERENCES

1. Dyakonova, M.I. and Kharitonova, V.Ya. (1960), *Meteoritica*, Vyp. 18, Moscow, RU, pp. 48-67 [in Russian].
2. Semenenko, V.P., Kolesov, G.M., Samoilovich, L.G., Golovko, N.V. and Lyul, A.Yu. (1991), *Geokhimiya*, No. 8, Moscow, pp. 1111-1121 [in Russian].
3. Semenenko, V.P., Girich, A.L. and Shkurenko, K.O. (2022), *A unique meteorite of Crimea*, Nauk. dumka, Kyiv, UA (in print) [in Ukrainian].
4. Semenenko, V.P., Shkurenko, K.O. and Girich, A.L. (2014), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 36, No. 4, pp. 39-49 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
5. Sobotovich, E.V. and Semenenko, V.P. (1984), *Meteorite substance*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 191 p. [in Russian].
6. Shkurenko, K.O. (2016), *Mineralogy and origin of fine-grained substance meteorite Crimea*, Abstract of PhD geol. sci. dis., Kyiv, UA, 18 p. [in Ukrainian].
7. Shkurenko, K.O. and Semenenko, V.P. (2015), *Mineral. Review Lviv, Univ.*, Vol. 65, No. 1, UA, pp. 53-63 [in Ukrainian].
8. Yudin, I.A. (1973), *Meteoritika*, Iss. 32, RU, pp. 119-125 [in Russian].
9. Buseck, P.R. and Bo-Jun, H. (1985), *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 49, pp. 2003-2016. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90059-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90059-6)
10. Huss, G.R., Keil, K. and Taylor, G.J. (1981), *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 45, pp. 33-51. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90262-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90262-3)
11. Kerridge, J.F., Fredriksson, K., Jarosewich, E., Nelen, J. and MacDougall, J.D. (1980), *Meteoritics*, Vol. 15, No. 4, pp. 313-314.
12. Lodders, K. and Fegley, B.Jr. (1998), *The planetary scientist's Companion*, Oxford Univ. Press, New York, Oxford, 372 p. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90262-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90262-3)
13. Semenenko, V.P., Jessberger, E.K., Chaussidon, M., Weber, I., Wies, C. and Stephan, T. (2003), *66th Annual Meteoritical Society Meeting, Institut für Planetologie, Münster, German*, p. 5005. URL: <https://www.lpi.usra.edu/meetings/metsoc2003/pdf/5005.pdf> (Last accessed: 10.09.2022)
14. Semenenko, V.P., Girich, A.L. and Nittler, L.R. (2004), *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 68, No. 3, pp. 455-475. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00457-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00457-5)
15. Semenenko, V.P. and Perron, C. (2005), *Meteoritics & Planet. Sci.*, Vol. 40, No. 2, pp. 173-185. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2005.tb00373.x>
16. Semenenko, V.P., Jessberger, E.K., Chaussidon, M., Weber, I., Stephan, T. and Wies, C. (2005), *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 69, Iss. 8, pp. 2164-2182. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.10.027>
17. Van Schmus, W.R. and Wood, J.A. (1967), *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 31, Iss. 5, pp. 747-754. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(67\)80030-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(67)80030-9)

Received 19.04.2022

V.P. Semenenko, DrSc (Geology, Mineralogy), Corresponding Member
of NAS of Ukraine, Prof., Head of Department

E-mail: cosmin@i.ua; <https://orcid.org/0000-0003-1479-6874>

K.O. Shkurenko, PhD (Geology), Research Fellow

E-mail: cosmin@i.ua; <https://orcid.org/0000-0002-2665-5916>

Yu.O. Litvinenko, Junior Research

E-mail: lisick8@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-6609-0000>

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

THE NEW CARBONACEOUS XENOLITH K4
AND ITS NATURE IN THE ORDINARY KRYMKA METEORITE (LL3.1)

A study of the structural, mineralogical and chemical properties of another carbonaceous xenolith (K4) occurring in the Krymka chondrite (LL3.1) was made. The xenolith does not correspond to any known chemical sub-group of carbonaceous chondrites in terms of chemical composition and certain mineralogical characteristics, although its fine-grained component is similar to that of CI chondrites. Presence of graphite microcrystals makes the xenolith K4 similar to the Krymka xenoliths K1, K3, and Gr1-Gr7. Xenolith K4 has large amounts of iron sulfide. This may possibly be due to a nonuniform distribution of mineral fractions in a dusty component of the protoplanetary nebula, which could have both a local and more widespread character. During a pre-agglomeration period, K4 accumulated on its surface partially oxidized mineral dust in the same region of the gas-dust protoplanetary nebula as other xenoliths and chondrules of the Krymka meteorite. The evolution of xenolith K4 is generally similar to that of other Krymka graphite-bearing xenoliths, but differs in the relationship among minerals in the primary dusty aggregates. These features determined its distinct chemical and mineralogical characteristics and indicate mineralogical heterogeneity in the dusty component at the micro-level during the pre-accretional period of a mineral material development of the Solar system.

Keywords: meteorite, chondrite, carbonaceous xenolith, minerals, chemical composition, origin.