

В. П. Семененко, А. Л. Гіріч

Мінералогічні особливості та генезис унікальної макрохондри метеорита Крїмка (LL3.1)

(Представлено академіком НАН України Е. В. Соболевичем)

Наведено результати мінералогічного дослідження унікальної силікатної з примітивною ($\text{SiO}_2/\text{MgO} - 3,21$; $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO}) - 0,87$) тонкозернистою оболонкою макрохондри, знайденої в хондриті Крїмка. Вона відрізняється від відомих макрохондр і хондр наявністю двох метал-троїлітових мантій і великих зерен графіту, а також присутністю мікрокристалів графіту в оболонці. Зерна графіту макрохондри і силікатної оболонки відмінні за розміром, формою й характером розподілу та мають відповідно різну природу — розплавлену і метаморфічну, зумовлену різними фізико-хімічними процесами перетворення первинної С-вмісної речовини. Зроблено припущення про утворення макрохондри в більш віддаленій від Сонця зоні протопланетної туманності, ніж в тій, де сформувалась основна маса хондр.

Силікатні макрохондри, тобто хондри розміром ≥ 5 мм у діаметрі, є надзвичайно рідкісним компонентом хондритів. Відповідно до петрографічних досліджень [1] одна макрохондра припадає в середньому на 9,5 хондритів групи LL, на 25,7 — групи L, на 55,7 — групи H. Усі діагностовані макрохондри за своєю формою, структурою і мінеральним складом є повністю ідентичними звичайним хондрам.

У нерівноважному хондриті Крїмка нами вперше знайдено силікатну макрохондру, яка за мінералогічними особливостями відрізняється від відомих макрохондр і хондр, що свідчить про неординарні умови її утворення та акреції з основними компонентами материнського тіла метеорита в протопланетній туманності.

Об'єкти та методи досліджень. Розміри хондри в полірованому шліфі — $6,6 \times 4,4$ мм. Структурно-мінералогічні дослідження проведено за допомогою оптичних мікроскопів марки ПОЛАМ Р-312 і Nikon ECLIPSE LV100POL та сканувального електронного мікроскопа марки JSM-6490LV фірми Jeol, обладнаного енергодисперсійним спектрометром (EDS) марки INCA Penta FETx3. Завдяки спектрометричним дослідженням отримано дані хімічного складу дрібних зерен. Точний хімічний склад зерен розміром понад 3 мкм визначено за допомогою мікроаналізатора марки JXA-8200 фірми Jeol у Техцентрі НАН України при силі струму 10 нА, прискорювальній напрузі 15 кВ, діаметрі зонда 2 мкм із використанням ZAF поправок. Валовий хімічний склад тонкозернистої оболонки хондри встановлено розширеним зондом (діаметр 20 мкм) по окремих точках у межах однорідних за будовою ділянок.

Структура макрохондри. Повнокристалічна макрохондра має овальну форму, різко хвилясті контури і концентричну полізональну будову (рис. 1, а). Вона складається із силікатної серцевини розміром $3,5 \times 1,9$ мм, внутрішньої метал-троїлітової мантії завширшки близько 0,5 мм, внутрішньої силікатної зони завширшки близько 0,5 мм, а також реліктів зовнішньої метал-троїлітової мантії завширшки $\leq 0,3$ мм і зовнішньої силікатної зони завширшки $\leq 0,4$ мм. Уся макрохондра покрита тонкозернистою силікатною оболонкою завширшки $\leq 0,6$ мм. Серцевина макрохондри виповнена трьома великими крихкими кристалами піроксену, між якими розташовані ділянки мікропорфірової будови з крихким

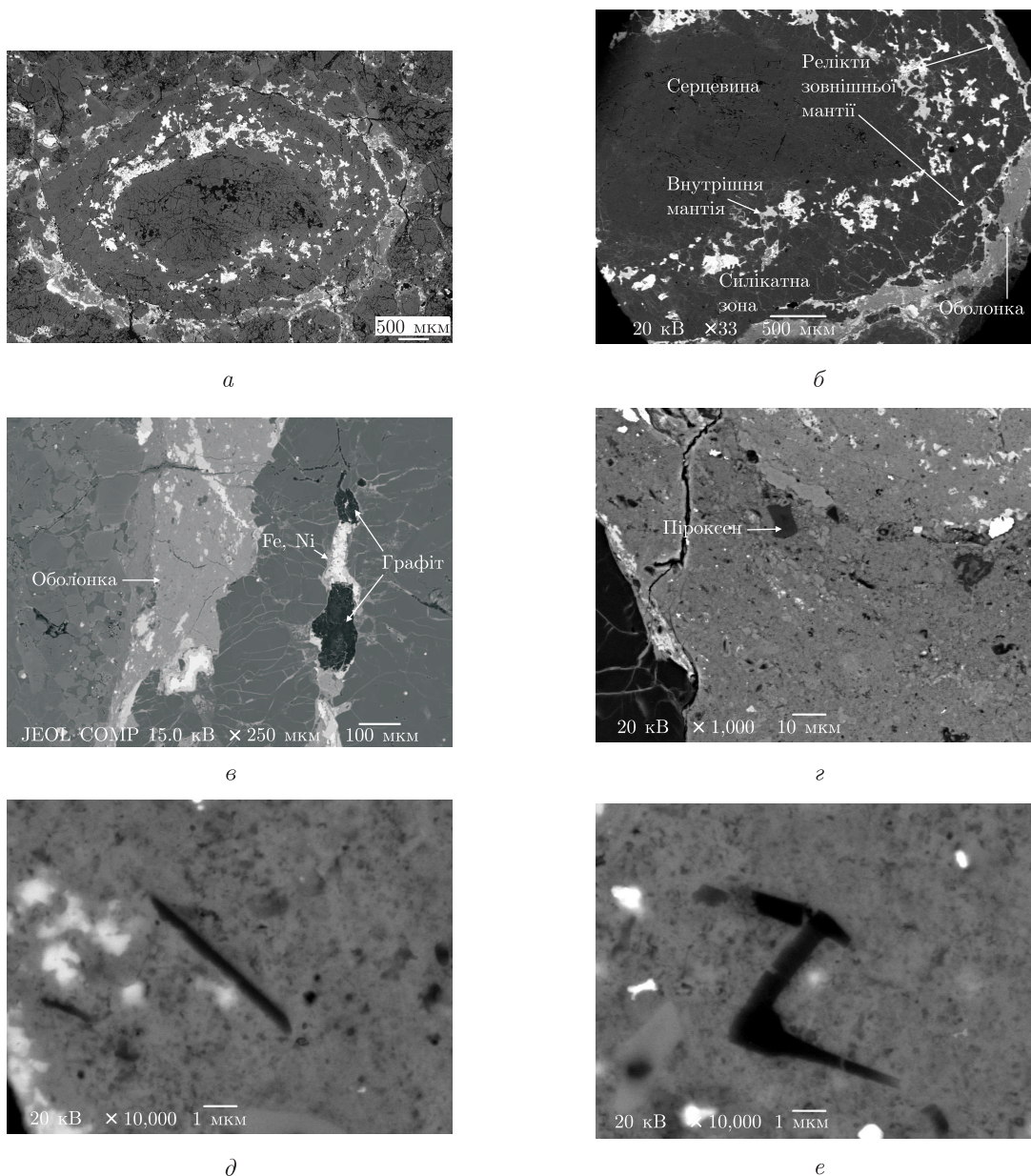


Рис. 1. Полізональна макрохондра в хондриті Крїмка (*a* — оптично-мікроскопічне зображення у відбитому світлі; *b–e*: сканувальні електронно-мікроскопічні зображення у відбитих електронах).

a — Загальний вигляд полізональної макрохондри (силікатна серцевина, внутрішня метал-троїлітова мантія, силікатна зона, релікти зовнішньої метал-троїлітової мантії і силікатної зони), вкритої оболонкою тонкозернистої речовини (світло-сіре забарвлення); *b* — частина макрохондри та її силікатної оболонки (світло-сіре); внутрішня мантія і релікт зовнішньої мантії характеризуються ліквацийною будовою метал-троїлітових (біле і сіре відповідно) зерен; силікати (темно-сіре); *c* — зерна графіту (чорне) у зовнішній метал-троїлітовій (біле і світло-сіре відповідно) мантії макрохондри; силікати макрохондри інтенсивно пронизані гідроксидами заліза (світло-сіре); *d* — тонкозерниста силікатна оболонка з розташованими в ній окремими великими зернами олівину (сіре), піроксену (темно-сіре), нікелістого заліза (біле), троїліту (світло-сіре) та мікронними кристалами графіту (чорне); *e* — пластинчасті кристали графіту (чорне), що розташовані в тонкозернистій силікатній оболонці полізональної макрохондри; троїліт (світло-сіре); *e* — Z-подібний зросток кристалів графіту та S-збагачених ділянок (чорне) у тонкозернистій оболонці; нікелісте залізо (біле)

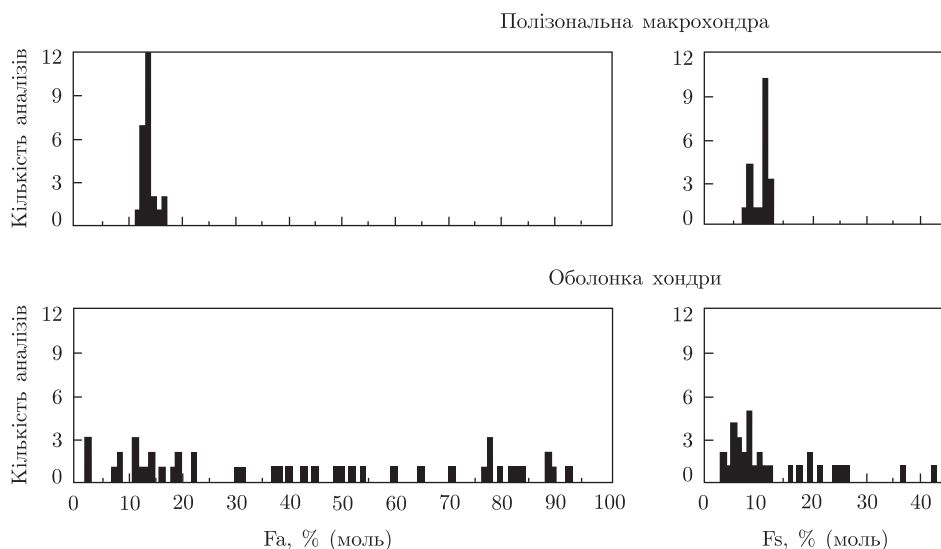


Рис. 2. Гістограма вмісту Fe-компонента в олівіні й Fs-компонента в Ca-бідному піроксені макрохондри та її тонкозернистої оболонки в хондриті Крїмка

тонкокristалічним мезостазисом. Метал-троїлітові мантії макрохондри характеризуються лікваци́йною будовою і домінуванням металу у внутрішній, а троїліту — у зовнішній мантії (див. рис. 1, б).

Мінеральний склад макрохондри. Мінерали макрохондри представлені в основному силікатами (олівін, Ca-бідний і Ca-багатий піроксени, плагіоклаз), нікелістим залізом (камасит, теніт) і троїлітом, меншою мірою графітом, акцесорними зернами самородної міді та кремнезему. Всі мінерали мають неоднорідний хімічний склад (рис. 2, 3; табл. 1), який коливається від зерна до зерна, а також у межах зерен.

Олівін й Ca-бідний піроксен є основною силікатною складовою макрохондри, їх хімічний склад змінюється в межах відповідно: $Fe_{10,7-15,7}$ й $Fs_{6,51-12,0}En_{86,3-92,8}Wo_{0,18-2,71}$ (див. рис. 2). Ca-багатий піроксен: $Fs_{6,99-8,09}En_{54,3-59,0}Wo_{32,9-38,7}$ (див. рис. 3) зустрічається значно рідше. Плагіоклаз асоціює із силікатами, а також як включення мікронного розміру, зустрічається в окремих зернах металу. Хімічний склад одного із зерен плагіоклазу в си-

Таблиця 1. Хімічний склад (% за масою) нікелістого заліза і троїліту в полізональній макрохондрі хондрити Крїмка

| Елемент | Камасит | | Теніт | | Троїліт | |
|---------|------------|----------|------------|----------|------------|---------|
| | межі (12*) | середнє | межі (19*) | середнє | межі (14*) | середнє |
| Fe | 93,1–95,0 | 94,00 | 46,0–57,5 | 49,60 | 61,5–63,3 | 62,30 |
| Ni | 3,48–4,39 | 3,83 | 41,2–53,0 | 48,90 | 0,03–0,76 | 0,30 |
| Co | 1,32–1,47 | 1,43 | 0,12–0,26 | 0,20 | 0,00–0,06 | <0,01 |
| Cu | 0,00–0,04 | <0,01 | 0,04–0,28 | 0,17 | 0,00–0,10 | <0,02 |
| Cr | 0,00–0,06 | <0,02 | 0,00–0,08 | 0,03 | 0,00–0,13 | 0,03 |
| S | 0,00–0,04 | <0,01 | 0,00–0,07 | <0,02 | 36,0–37,5 | 37,00 |
| P | 0,00–0,02 | Не визн. | 0,00–0,02 | Не визн. | 0,00–0,14 | <0,02 |
| Si | 0,00–0,02 | <0,01 | 0,00–0,04 | <0,02 | 0,00–0,10 | 0,03 |
| Ca | 0,00–0,03 | <0,01 | 0,00–0,03 | Не визн. | 0,00–0,11 | 0,03 |
| Сума | | 99,36 | | 98,95 | | 99,67 |

*Кількість аналізів.

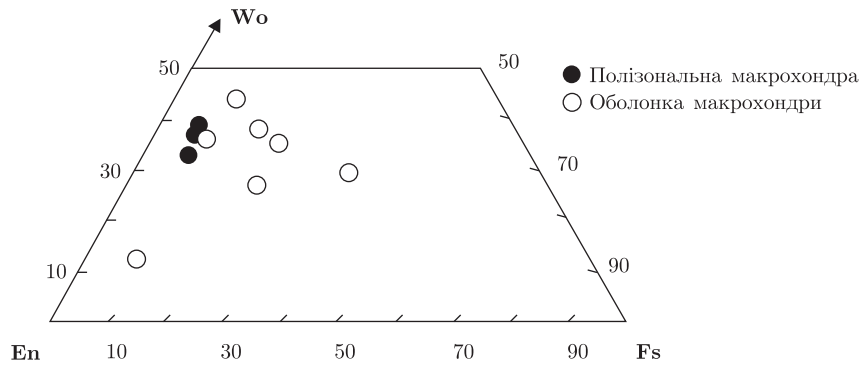


Рис. 3. Діаграма складу (% (моль)) Ca-багатого піроксену в макрохондрі та її тонкозернистій оболонці хондриту Кримка

лікатах, для якого вдалося отримати коректні дані, відповідає хімічному складу анортиту ($Ab_{8,67}An_{91,3}$). Враховуючи мікронні розміри включень плагіоклазу в металі мантії, їх хімічний склад визначено лише наближено ($Ab_{48,6}An_{40,3}Or_{11,1}$). При цьому необхідно відзначити, що в ньому, на відміну від плагіоклазу в силікатах, присутні помітні концентрації K_2O .

Нікелісте залізо і троїліт присутні у вигляді ліквіційних структур плавлення в мантіях (див. рис. 1, б), які відображають незмішуваність розплавів, а також як окремі зерна або їх зростки в силікатній речовині макрохондри. Їх хімічний склад характеризується дуже низькою концентрацією елементів-домішок (див. табл. 1). В окремих зернах камаситу зовнішньої мантії присутні глобулярні включення кремнезему, % за масою: SiO_2 96,3; FeO 1,65; MgO 0,35; Al_2O_3 0,26; Na_2O 0,19; NiO 0,17; CaO 0,08 та піроксену: $Fs_{31,2}En_{62,2}Wo_{6,56}$.

Наявність графіту є основною мінералогічною особливістю макрохондри. Він асоціює з нікелістим залізом і троїлітом у внутрішній і, головним чином, у зовнішній метал-сульфідній мантії макрохондри (див. рис. 1, в). Розміри зерен досить великі (≤ 100 мкм), форма змінюється від округлої до неправильної та видовженої. У схрещених ніколях оптичного мікроскопа видно, що графіт має дуже тонкозернисту будову, відповідно до мікрозондових досліджень містить до 10–20% за масою:

Fe 2,09–12,0; O 2,75–9,10; Ni 0,14–1,43; Mg 0,05–0,62;
 Si 0,06–0,35; S 0,05–0,35; Cr 0,03–0,28; Ca 0,02–0,14;
 Co 0,00–0,14; P 0,00–0,11; Cu 0,00–0,05.

Мінеральний і хімічний склад тонкозернистої оболонки макрохондри. Оболонка макрохондри складається із суміші субмікронних зерен силікатів, меншою мірою металу і троїліту (див. рис. 1, г). Вона містить окремі більш грубі зерна (5–20 мкм) олівіну: $Fa_{1,40-92,0}$ та Ca-бідного піроксену: $Fs_{2,26-43,03}En_{55,9-97,7}Wo_{0-6}$ (див. рис. 2), Ca-багатого піроксену: $Fs_{9,16-37,9}En_{32,8-78,5}Wo_{12,3-43,7}$ (див. рис. 3), плагіоклазу: $Ab_{15,0-21,6}An_{78,4-84,9}Or_{0-0,04}$, а також металу і троїліту (табл. 2). Характерна особливість оболонки — це присутність рідкісних мікронних зерен графіту та окремих C-збагачених ділянок і високотемпературних мінералів — гібоніту ($CaAl_{12}O_{19}$), діопсиду, форстериту, енстатиту, анортиту, Mg,Al-шпінелі й продукту її низькотемпературних змін — Fe,Al-шпінелі (табл. 3). Як результат земного вивітрювання в оболонці присутні зерна й прожилки кальциту та гідроксидів заліза.

Графіт представлений поодинокими кристалами розміром $\leq 3 \times 0,3$ мкм, які мають форму пластинок (див. рис. 1, д) або їх V- й Z-подібних зростків (див. е) і розташовані серед тонкозернистих силікатів. В окремих випадках відзначається плавний перехід C-збагачених ділянок в пластинки графіту. За характером розподілу, за розміром, формою і взає-

мозв'язком із С-збагаченими ділянками графіт оболонки є повністю ідентичним мікронним кристалам графіту вуглистих ксенолітів Gr1–Gr7, особливо K1, K3 хондриту Крїмка [2, 3]. На відміну від ксенолітів, оболонка макрохондри містить значно менше кристалів графіту, але більше С-збагачених ділянок.

За даними мікронзондових досліджень, валовий хімічний склад оболонки визначений як середнє по 138 точках вимірювання [% за масою: FeO 55,2; SiO₂ 26; MgO 8,11; Ni 1,6; S 1,45; Al₂O₃ 0,85; MnO 0,36; Na₂O 0,21; CaO 0,17; P₂O₅ 0,14; Cr₂O₃ 0,13; Co 0,11; сума 94,4], має низьку аналітичну суму, зумовлену наявністю графіту, С-вмісної речовини і гідроксидів заліза. FeO/(FeO + MgO) дорівнює 0,87, а SiO₂/MgO — 3,21. На відміну від макрохондри, хімічний склад мінералів-аналогів оболонки коливається в дуже широких межах, що свідчить про високий ступінь нерівноважності її речовини.

Походження графіту в макрохондри та її оболонці. Вперше для хондритів знайдено в безпосередньому контакті два генетичні типи силікатної речовини, в якій присутні відмінні за розміром, формою та асоціацією зерна графіту. Силікатні хондри відносяться до

Таблиця 2. Хімічний склад (% за масою) нікелістого заліза і троїліту в тонкозернистій оболонці полізональної макрохондри хондриту Крїмка

| Елемент | Камасит | | Теніт | | Троїліт | |
|---------|-----------|----------|------------|----------|-----------|----------|
| | межі (8*) | середнє | межі (11*) | середнє | межі (4*) | середнє |
| Fe | 92,4–94,3 | 93,50 | 46,6–52,8 | 49,60 | 61,7–62,3 | 62,00 |
| Ni | 2,99–5,69 | 3,96 | 46,9–53,0 | 49,60 | 0,02–0,09 | 0,04 |
| Co | 1,33–2,10 | 1,56 | 0,12–0,35 | 0,21 | 0,00–0,04 | <0,01 |
| Cu | 0,00–0,06 | <0,02 | 0,05–0,28 | 0,21 | 0,00–0,07 | 0,03 |
| Cr | 0,00–0,05 | <0,02 | 0,00–0,06 | <0,02 | 0,00–0,03 | <0,01 |
| S | 0,00–0,02 | Не визн. | 0,00–0,03 | <0,01 | 36,7–37,0 | 36,8 |
| P | 0,00–0,01 | Те ж | 0,00–0,01 | Не визн. | 0,00–0,01 | Не визн. |
| Si | 0,00–0,07 | 0,03 | 0,01–0,04 | <0,02 | 0,02–0,05 | 0,03 |
| Ca | 0,00–0,01 | Не визн. | 0,00–0,02 | Не визн. | 0,00–0,02 | <0,01 |
| Сума | | 99,10 | | 99,68 | | 98,94 |

*Кількість аналізів.

Таблиця 3. Хімічний склад (% за масою) високотемпературних мінералів у тонкозернистій оболонці полізональної макрохондри хондриту Крїмка

| Компонент | Fe,Al-шпінель | Mg,Al-шпінель | Гібоніт |
|--------------------------------|---------------|---------------|----------|
| MgO | 5,05 | 25,80 | 0,98 |
| K ₂ O | <0,01 | Не визн. | Не визн. |
| P ₂ O ₅ | Не визн. | <0,02 | Те ж |
| Al ₂ O ₃ | 59,30 | 62,10 | 86,50 |
| MnO | 0,11 | <0,02 | <0,01 |
| Na ₂ O | Не визн. | 0,21 | Не визн. |
| CaO | 0,08 | 1,76 | 8,10 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,42 | 0,53 | <0,02 |
| SiO ₂ | 0,71 | 5,00 | 1,23 |
| FeO | 33,10 | 2,78 | 2,47 |
| TiO ₂ | 0,48 | 0,04 | 1,26 |
| V ₂ O ₃ | Не визн. | <0,01 | 0,07 |
| Ni | Не аналіз. | 0,05 | Не визн. |
| Сума | 99,25 | 98,34 | 100,64 |

високотемпературних продуктів переплавлення первинної речовини [4], а силікати тонкозернистої речовини — до низькотемпературної фракції пилової компоненти протопланетної туманності [5, 6].

За полізональною будовою і мінеральним складом вивчена макрохондра не має аналогів серед відомих хондр і макрохондр різних хімічних груп хондритів. У полірованому шліфі досить чітко видно, що вона в 5–10 разів більша, ніж оточуючі хондри. В той самий час, згідно з хімічним складом типових хондритових мінералів, вона є ідентичною іншим хондрам. Слід також зазначити, що зональність макрохондри відповідає її еліпсоподібній формі, що вказує на пластичний стан макрохондри в період деформації в допланетній туманності або в процесі акреції материнського тіла хондриту.

Для того щоб схарактеризувати рідкісну мінералогічну особливість макрохондри (присутність значних за розмірами зерен графіту), необхідно розглянути найбільш вірогідний механізм утворення полізональної макрохондри. Відповідно до сучасних гіпотез, хондри є продуктом розкristалізації силікатних крапель, які утворились в результаті миттєвого переплавлення гіпотетичних пилових кульок або агрегатів акреційної природи [7]. Релікти таких акреційних силікатних кульок уперше знайдені нами у вуглистому ксеноліті ВК13 метеорита Крїмка [6]. Деякі кульки мають полізональну будову, відповідно до якої окремі силікатні зони сильно збагачені метал-троїлітовими зернами, що вказує на їх утворення в результаті полістадійної акреції в мінералогічно змінному середовищі. За аналогією з акреційними кульками можна зробити припущення, що вивчена полізональна макрохондра є продуктом переплавлення подібної за будовою силікатної протохондри, яка при акреції була покрита метал-сульфідним пилом, як мінімум, двічі. Відповідно до різко хвилястих контурів макрохондри, її переплавлення супроводжувалося, імовірно, частковим випаровуванням поверхневого шару макрохондри. Всередині розплавленої макрохондри утворились незмішувані метал-сульфідно-силікатні розплави з подальшим охолодженням і утворенням мантії. Швидкість охолодження була достатньо повільною для часткової або повної розкristалізації силікатів, але недостатньою для повного розділення метал-троїлітових фаз у мантіях. Як наслідок цього такий легкий компонент, як калій, випарувався з плагіоклазу силікатної частини макрохондри, але не встиг випаруватися з включень у металі.

Наявність графіту в макрохондрі вказує на присутність С-вмісної речовини (наприклад, органічних сполук або С-збагаченого металу) в протохондрі, що є основною відмінністю її первинного хімічного складу від проторечовини типових хондр метеоритів. За формою, розміром і будовою графіт макрохондри є ідентичним графіту залізних метеоритів, що є додатковим доказом його формування внаслідок процесів переплавлення при хондротворенні.

На відміну від макрохондри тонкозерниста речовина оболонки не пройшла етап переплавлення і зберегла головні структурно-мінералогічні характеристики допланетного пилу [5], до яких належать тонкозерниста будова, високий ступінь неоднорідності хімічного складу мінералів, наявність реліктових зерен високотемпературних мінералів, частина з яких може мати досоначне походження, а також графіту й, імовірно, органічних сполук.

Відповідно до валового хімічного складу оболонка має значно вищі співвідношення SiO_2/MgO й $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ (3,21 й 0,87), ніж непрозора матриця хондриту Крїмка (2,9 й 0,79), яка є стандартом примітивної речовини хондритів [8]. Слід зазначити, що вперше в метеоритах нами була діагностована більш примітивна речовина, ніж непрозора матриця.

Отримані результати свідчать про акреційне походження оболонки, що зумовлено налипанням гетерогенного пилу протопланетної туманності на поверхню зональної макрохондри. При цьому не виключається, що частина цієї пилової компоненти може мати реконденсаційну природу внаслідок часткового випаровування поверхневих шарів макрохондри в процесі хондротворення. Наявність в оболонці С-збагачених ділянок і мікрочасточок графіту, просторовий взаємозв'язок між ними, а також низька аналітична сума валового складу оболонки є непрямим свідченням присутності в ній залишків органічних сполук. За аналогією з вуглистими ксенолітами [2, 3] графітові кристали оболонки утворилися, імовірно, з первинних органічних сполук [9] тонкозернистої речовини в результаті незначної ударнометаморфічної трансформації в материнському тілі хондриту Крїмка, яка також зумовила полікристалізацію металу і троїліту макрохондри.

Таким чином, від відомих макрохондр і хондр силікатна макрохондра з примітивною тонкозернистою оболонкою метеорита Крїмка відрізняється будовою й мінеральним складом. Відмінні за розміром і формою зерна графіту макрохондри та силікатної оболонки мають різну природу — розплавну (“магматичну”) та метаморфічну відповідно, що зумовлено відмінними фізико-хімічними процесами перетворення первинної С-вмісної речовини протопланетної газопилової туманності. Враховуючи те, що незвичайна за будовою і мінеральним складом макрохондра покрита більш примітивною, ніж непрозора матриця хондриту, оболонкою тонкозернистої речовини, можна зробити припущення про утворення макрохондри та її акрецію з основними компонентами материнського тіла метеорита Крїмка в більш віддаленій від Сонця і більш збагаченій високотемпературними мінералами зоні протопланетної туманності, ніж у тій, де сформувалась основна маса хондр, а також материнські тіла хондритів.

Автори висловлюють подяку В. Б. Соболеву і В. М. Сливінському за технічну допомогу при проведенні мікрозондових та електронно-мікроскопічних досліджень.

1. *Hutchison R., Bridges J. C.* A survey of large silicate objects in ordinary chondrites // *Meteoritics*. – 1995. – **30**. – P. 523–524.
2. *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. A.* – 2004. – **68**. – P. 455–475.
3. *Semenenko V. P., Jessberger E. K., Chaussidon M. et al.* Carbonaceous xenoliths in the Krymka LL3.1 chondrite: Mysteries and established facts // *Ibid.* – 2005. – **69**. – P. 2165–2182.
4. *Hewins R. H.* Chondrules and the Protoplanetary Disk: An Overview // *Chondrules and the Protoplanetary Disk* / Eds. R. H. Hewins et al. – New York: Cambridge Univ. Press, 1996. – P. 3–9.
5. *Brearley A. J.* Nature of matrix in unequilibrated chondrites and its possible relationship to chondrules // *Chondrules and the Protoplanetary Disk* / Eds. R. H. Hewins et al. – New York: Cambridge Univ. Press. – P. 137–151.
6. *Semenenko V. P., Bischoff A., Weber I. et al.* Mineralogy of fine-grained material in the Krymka (LL3.1) chondrite // *Meteorit. and Planet. Sci.* – 2001. – **36**. – P. 1067–1085.
7. *Wood J. A.* On the formation of meteoritic chondrules by aerodynamic drag heating in the solar nebular // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 1984. – **70**. – P. 11–26.
8. *Huss G. R.* The matrix of unequilibrated ordinary chondrites: Implications for the origin and history of chondrites. – Master's thesis. – New Mexico, 1979. – 139 p.
9. *Buseck P. R., Bo-Jun H.* Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphism // *Geochim. Cosmochim. A.* – 1985. – **49**. – P. 2003. – 2016.

V. P. Semenenko, A. L. Girich

Mineralogical features and genesis of the unique macrochondrule of the Krymka (LL3.1) meteorite

Results of a mineralogical study of the unique silicate macrochondrule with a primitive ($\text{SiO}_2/\text{MgO} = 3.21$; $\text{FeO}/(\text{FeO}+\text{MgO}) = 0.87$) fine-grained rim discovered in the Krymka chondrite, are given. The macrochondrule differs from known macrochondrules and chondrules by the presence of two metal-troilite mantles, coarse graphite grains, and graphite microcrystals in the rim. The graphite grains in the macrochondrule and the silicate rim are different in the size, shape, and character of distributions and have, correspondingly, different nature — melted and metamorphic caused by distinctive physical-chemical processes of transformation of a primary C-bearing material. It is speculated that the macrochondrule originated within a zone of the protoplanetary nebula at a larger distance from the Sun than the main quantity of chondrules.