

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.02.035>
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, старш. наук. співроб.

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

Н.В. Кичань, канд. геол. наук, наук. співроб.

E-mail: cosmin@i.ua; <https://orcid.org/0000-0002-6793-6538>

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34

ПЕРША ЗНАХІДКА ХОНДРИ З НЕОРДИНАРНОЮ ОБОЛОНКОЮ В МЕТЕОРИТІ КРИМКА (LL3.1): МІНЕРАЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА ГЕНЕТИЧНІ АСПЕКТИ

Наведено результати структурно-мінералогічних і хімічних досліджень хондри з тонкозернистою силікатно-сульфідною оболонкою в метеориті Кримка. Порфірова будова, наявність метал-троїлітових кульок, а також форстеритовий склад олівіну вказують на її високотемпературне утворення і належність до рідкісних, проте звичайних компонентів метеорита Кримка. Хондру огортає неординарно широка (до 200 мкм) тонкозерниста оболонка, що типово для хондр вуглистих хондритів, однак не спостерігалось для звичайних хондритів. Вона містить високотемпературні мінерали, дві генерації зерен хроміту, суттєво збагачена сульфідом заліза, характеризується значним ксеноморфізмом зерен троїліту, що свідчить про їх нагрів до температури плавлення, та повним окисненням троїліту у внутрішній і значним — у зовнішній зоні оболонки. Зроблено припущення про окиснення сульфиду заліза в космічних, а не земних умовах. За відношенням SiO_2/MgO у валовому хімічному складі оболонка відмінна від силікатних оболонок хондр, прозорої та непрозорої матриці хондрита Кримка, але є близькою до його вуглистих ксенолітів, що вказує на акрецію пилу хондрою в області формування тонкозернистих вуглистих ксенолітів, а не силікатних оболонок хондр. Наявність потужної оболонки є додатковим свідченням утворення та існування хондри у відмінному від інших хондр метеорита, густішому, збагаченому пиловою компонентою середовищі протопланетної туманності. У зону агломерації материнського тіла метеорита Кримка хондра потрапила з консолідованою та ущільненою оболонкою за порівняно низької швидкості, що сприяло її збереженості в метеориті.

Ключові слова: метеорит, хондрит, тонкозерниста оболонка, вуглисті ксеноліти, мінерали, хімічний склад, походження.

Цитування: Семененко В.П., Шкуренко К.О., Кичань Н.В. Перша знахідка хондри з неординарною оболонкою в метеориті Кримка (LL3.1): мінералогічні особливості та генетичні аспекти. *Мінерал. журн.* 2024. 46, № 2. С. 35—45. <https://orcid.org/10.15407/mineraljournal.46.02.035>

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2024. Стаття опублікована на умовах відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Примітивні метеорити є носіями реліктів первісного пилу, пошук та вивчення яких дає можливість наблизитись до з'ясування умов його утворення та трансформації у ранній період еволюції протопланетного диска. Релікти пилу виявлені у вигляді тонкозернистих силікатних оболонок на поверхні деяких хондр, ксенолітів, великих зерен, а також у тонкозернистих ксенолітах і локальних ділянках матриці нерівноважних хондритів. У їхньому мінеральному складі домінують силікати, переважно олівін, дещо менше піроксенів, окремі зерна нікелістого заліза, троїліту, хроміту, іноді — високотемпературних мінералів. Попередні дослідження примітивних хондритів, зокрема і Кримки (Brearley, 1990, 1993, 1996; Metzler, Bishoff, 1996; Semenenko, Shkurenko, Girich, 2014; Shkurenko, 2016; Semenenko, Girich, Shkurenko, 2022), вказують на спорідненість тонкозернистих оболонок і речовини, яка за хімічним складом відмінна від відомих хімічних груп хондритів і належить до суміші первісного пилу і залишкових продуктів як хондроутворення, так і подальшої деструкції хондр, ксенолітів та окремих великих силікатних зерен (Brearley, Scott, Keil, 1989).

Детальне вивчення тонкозернистих оболонок хондр дає змогу з'ясувати фізико-хімічні умови їх існування у протопланетній туманності та природу пилового довкілля. Виконані нами дослідження структурно-мінералогічних і хімічних характеристик оболонок хондр і тонкозернистих ксенолітів у метеориті Кримка свідчать про їх акрецію у різних за хімічними параметрами зонах пилового середовища протопланетного диска. На відміну від ксенолітів, хондри акреціювали пил у збідненій на MgO і збагаченій на SiO_2 області туманності (Semenenko, Girich, Shkurenko, 2022).

Водночас уперше у хондриті Кримка виявлено порфірову хондру з неординарно широкою тонкозернистою оболонкою, детальне дослідження якої дало змогу дійти висновку про її високотемпературне формування та існування в доагломераційний період у відмінному від інших хондр метеорита фізико-хімічному середовищі, однак у тій же області туманності, де утворились вуглисті ксеноліти хондрита Кримка, тобто у збідненій на SiO_2 і збагаченій на MgO .

Об'єкти та методи дослідження. У полірованому шліфі хондрита Кримка (LL3.1), де виявлено рідкісний графітовмісний ксеноліт Gr6 (Semenenko, Girich, Nittler, 2004), в 1997 р. була знайдена хондра з неординарно широкою, що нетипово для звичайних хондритів, і компактною тонкозернистою оболонкою. Серед сотні хондр з оболонками, спостереженими у метеориті впродовж десятиліть, вона є першою і поки єдиною з такими характеристиками. Хондра виявлена за допомогою біокуляра та оптичного мікроскопа на інструментальній базі Смітсонівського інституту (США, Вашингтон, грант Смітсонівського інституту Ng50208).

Детальне вивчення хондри в напиленому вуглем полірованому шліфі було проведено в Києві значно пізніше. Електронно-мікроскопічні дослідження здійснено у режимах сканування відбитих (BEC) та вторинних (SEI) електронів на сканувальному електронному мікроскопі марки JEOL JSM-6490LV (ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"), а її тонкозернистої оболонки — за допомогою електронного мікроскопа марки JEOL JSM-6700F (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України) у режимах сканування відбитих (COMPO), поглинених (LEI) і вторинних електронів.

Хімічний склад великих мінеральних зерен хондри та її оболонки визначено енергодисперсійним методом (ЕД) за допомогою мікроаналізатора JEOL JED 2300F, яким обладнаний електронний мікроскоп марки JEOL JSM-6700F, за напруги 20 кВ та силі струму 10 мкА по окремих точках діаметром 3 мкм у кількості 69 для хондри та 20 для її оболонки, а валовий хімічний склад оболонки — по окремих 123 ділянках розміром 10×10 мкм з середньою відстанню між ними близько 15 мкм, розташованих за сітчастою системою. Додатково для з'ясування особливостей зональності оболонки досліджено 68 окремих однорідно змінених ділянок розміром 7×7 мкм у внутрішній зоні та 85 репрезентативних найменш змінених ділянок — у зовнішній. Дослідження виконано ЕД-методом на мікроаналізаторі Penta FETx3 Oxford Instruments, яким обладнаний електронний мікроскоп марки JEOL JSM-6490LV, за напруги

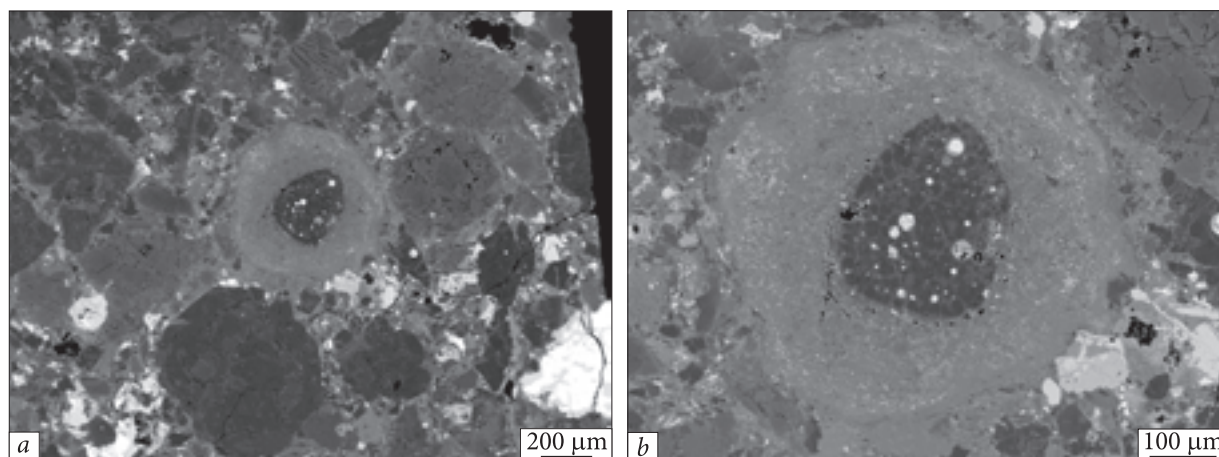


Рис. 1. Сканувальне електронно-мікроскопічне (СЕМ) зображення у відбитих електронах (BSE) хондри з унікально широкою тонкозернистою оболонкою хондрита Кримка. СЕМ зображення вперше використано на обкладинці книги "Унікальний метеорит Кримка" (В.П. Семененко, А.Л. Гіріч, К.О. Шкурєнко, 2022) без подальшого опису структурно-мінералогічних і хімічних особливостей хондри: *a* — загальний вид в полірованому шліфі (сіре, темно-сіре — силікати, світло-сіре — сульфіді); *b* — збільшене зображення рис. 1, *a*, на якому чітко видно зональну будову оболонки

Fig. 1. Scanning electron microscopic (SEM) images in reflected electrons (BSE) of the chondrule with unique thick fine-grained rim of the Krymka chondrite. The SEM image has been used for the first time on a cover of the book "The unique Krymka meteorite" (V.P. Semenenko, A.L. Girich, K.O. Shkurenko, 2022) without subsequent description of the structural, mineralogical, and chemical features of the chondrule: *a* — a general view in the polished section. Gray, dark gray — silicates, light gray — sulphides; *b* — enlarged image Fig. 1, *a*, which clearly shows zonal structure of the rim

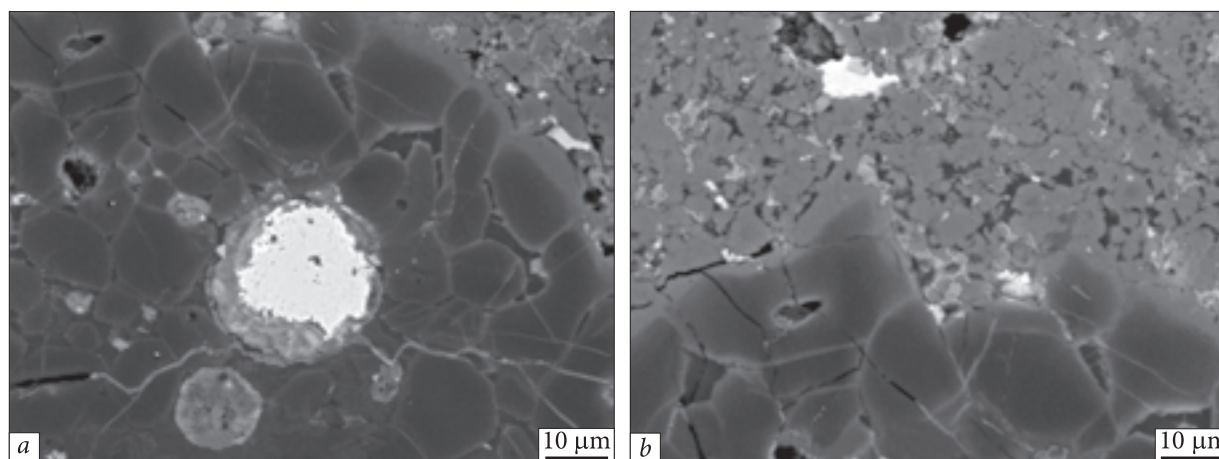


Рис. 2. BSE зображення ділянок порфірової хондри метеорита Кримка: *a* — порфірова будова хондри з метал-троїлітовими (білі) кульками, які майже повністю заміщені гідроксидами заліза (світло-сіре). Сіре, темно-сіре — силікати; *b* — контакт хондри (нижня частина рисунка) та тонкозернистої оболонки. Периферія хондри збагачена FeO та має ознаки крихкої деформації. Світло-сіре — троїліт; сіре — силікати

Fig. 2. BSE images of zones of porphyritic chondrule of the Krymka meteorite: *a* — porphyritic structure of the chondrule with metal-troilite (white) balls, which are almost completely replaced by iron hydroxides (light gray). Gray, dark gray — silicates; *b* — the contact of the chondrule (lower part of figure) and the fine-grained rim. The periphery of the chondrule is enriched in FeO and has a feature of friable deformation. Light gray — troilite; gray — silicates

ги 30 кВ та силі струму 10 мкА. Усі хімічні аналізи отримані з перерахунком на 100 % в оксидній формі для силікатів й оксидів і в елементній — для металів і сульфідів.

Співвідношення об'ємного вмісту хондри і оболонки, а також мінеральних фаз у них обчислено графічним методом за електронно-мікроскопічними зображеннями.

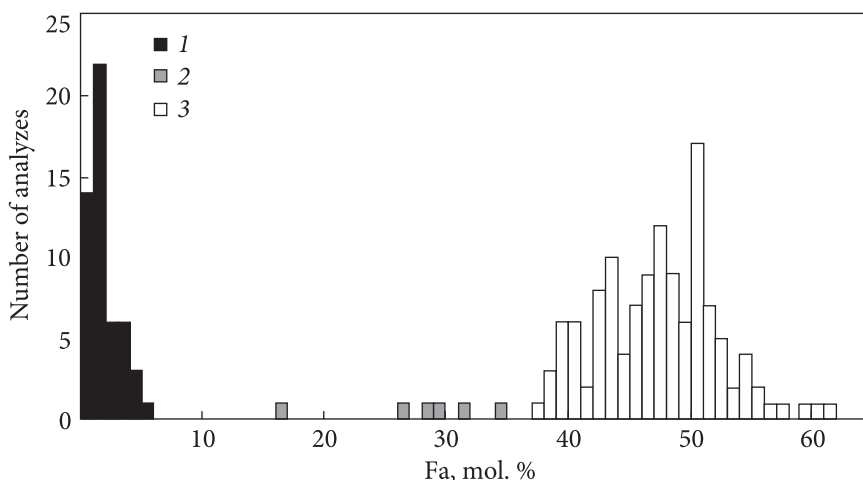


Рис. 3. Вміст Фа-компонента у великих зернах олівину хондри (1) і оболонки (2) та в тонких зернах оболонки, за даними валового складу (3) хондрита Кримка

Fig. 3. The Fa-content of coarse olivine grains in chondrule (1) and the rim (2) and of fine grains of the chondrule rim based on bulk chemical composition (3) from the Krymka chondrite

Структурно-мінералогічні та хімічні особливості хондри і оболонки. У поліровано-му шліфі силікатна хондра розміром 250×300 мкм має овальну форму та покрита компактною тонкозернистою силікатно-сульфідною оболонкою шириною до 200 мкм (рис. 1, а, б), площа якої у 5,6 раза більша за площу хондри. Оболонка характеризується чіткими межами як із хондрою, так і з основною частиною метеорита. На периферії хондри відмічена ділянка крихкої деформації, яка заповнена тонкозернистою речовиною оболонки, а всередині — поодинокі тріщини.

Хондра має класичну порфірову будову. Вона складена кристалами олівину та залишками мезостазису з метал-сульфідними кульками (рис. 2, а). Вміст кульок у хондрі близько 12 об. %.

Олівін діагностовано у вигляді ідіоморфних або гіпідіоморфних зерен з переважними розмірами 5—15 мкм. Колір їх у відбитих електронах темно-сірий, однак на межі з тонкозернистою оболонкою він світло-сірий, що свідчить про збагачення периферії хондри залізом (рис. 2, б). За результатами ЕД-досліджень, олівінові кристали характеризуються однорідним хімічним складом, що відповідає в середньому форстериту ($\text{Fa}_{1,86}$), змінюючись від зерна до зерна у межах $\text{Fa}_{0,6-5,2}$ (табл. 1, рис. 3). У незначній кіль-

кості в олівіні наявні домішки CaO , Cr_2O_3 , P та MnO.

Мезостазис розташований поміж олівінових кристалів у вигляді ксеноморфних ділянок мікронного розміру. За кольором вони однорідні, а за хімічним складом відповідають нормативному плагіоклазу (табл. 1) з низьким вмістом Or-компонента ($\text{Or}_{<0,24}$). У ядрі хондри мезостазис (Ab_{40}) вміщує субмікронні зерна олівину (?) й у відбитих електронах є світлішим, ніж на периферії хондри (Ab_{60}).

Нікелисте залізо (камасит, теніт) і троїліт мають переважно форму кульок розміром ≤ 30 мкм, що свідчить про загартування незмішуваного силікат-метал-сульфідного розплаву в процесі високотемпературного хондроутворення. Центральна частина кульок складена камаситом, а периферія — тенітом або троїлітом.

За великого збільшення видно, що камаситова фаза збагачена рівномірно розподіленими субмікронними включеннями, які відповідно до її хімічного складу представлені ймовірно хромітом та фосфідом заліза. Згідно з (Zanda et al., 1994; Kychan, 2016), наявність таких включень є ознакою початкової стадії метаморфічного перерозподілу Cr і P у первісному хімічному складі металу.

На жаль, у більшості випадків нікелисте залізо і особливо троїліт заміщені гідрокси-

Таблиця 1. Хімічний склад силікатів і хроміту в хондрі та її оболонці хондрита Кримка, отриманий ЕД-методом, мас. %
Table 1. Chemical composition of silicates and chromite in the chondrule and its rim of the Krymka chondrite, obtained by EDS

Component	Chondrule		Rim		Chondrule		Rim		Pyroxene		Ca-pyroxene		Chromite	
	Olivine				Plagioclase				analysis 1		range		analysis 1	
	range	mean (52)	range	mean (6)	range	mean (5)	analysis 1	analysis 2	analysis 1	range	mean (3)	analysis 1	analysis 2	
Na ₂ O	—	—	—	—	4.67—7.54	6.29	11.9	10.6	0.00	0.00—0.38	0.17	—	—	
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	23.9—26.8	25.8	21.3	20.3	0.00	2.05—3.49	2.64	0.99	12.5	
MgO	52.7—57.2	55.9	31.6—42.3	35.8	—	—	—	—	35.2	14.1—15.1	14.5	1.18	1.61	
SiO ₂	39.8—42.5	41.5	37.7—40.5	38.9	55.5—59.3	57.3	64.4	66.0	57.7	51.1—52.4	51.9	—	—	
P ₂ O ₅	0.00—0.56	0.10	0.00—0.11	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
K ₂ O	—	—	—	—	0.00—0.04	0.01	0.37	0.05	—	—	—	—	—	
CaO	0.15—0.98	0.40	0.09—1.84	0.50	9.05—12.8	10.7	2.06	3.03	0.20	19.0—19.5	19.2	—	—	
TiO ₂	0.00—0.24	0.07	0.00—0.22	0.10	—	—	—	—	0.00	0.34—0.71	0.57	5.42	1.89	
V ₂ O ₅	0.00—0.24	0.04	0.00—0.38	0.09	—	—	—	—	0.18	0.00—0.35	0.12	0.28	0.28	
Cr ₂ O ₃	0.00—0.30	0.11	0.00—0.24	0.11	—	—	—	—	0.47	1.51—2.00	1.80	53.4	47.1	
MnO	0.00—0.23	0.05	0.00	0.00	—	—	—	—	0.32	0.00—0.06	0.02	1.23	0.88	
FeO	0.64—5.16	1.89	15.2—30.2	24.5	—	—	—	—	5.88	7.48—10.7	9.06	37.5	35.8	
Σ	—	100.0	—	100.0	—	100.0	100.0	100.0	100.0	—	100.0	100.0	100.0	
mol. %														
Fa	0.63—5.21	1.86	16.8—34.9	27.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Fs	—	—	—	—	—	—	—	—	8.54	13.0—17.6	15.2	—	—	
En	—	—	—	—	—	—	—	—	91.1	42.0—44.7	43.4	—	—	
Wo	—	—	—	—	—	—	—	—	0.38	40.3—43.4	41.3	—	—	
Ab	—	—	—	—	39.7—60.1	51.6	89.6	86.1	—	—	—	—	—	
An	—	—	—	—	39.9—60.3	48.4	8.59	13.6	—	—	—	—	—	
Or	—	—	—	—	0.00—0.24	0.07	1.82	0.28	—	—	—	—	—	

Примітка. У дужках — кількість вимірювань; прочерк — не проаналізовано.
Note. Number of measurements is in brackets; dash — not analyzed.

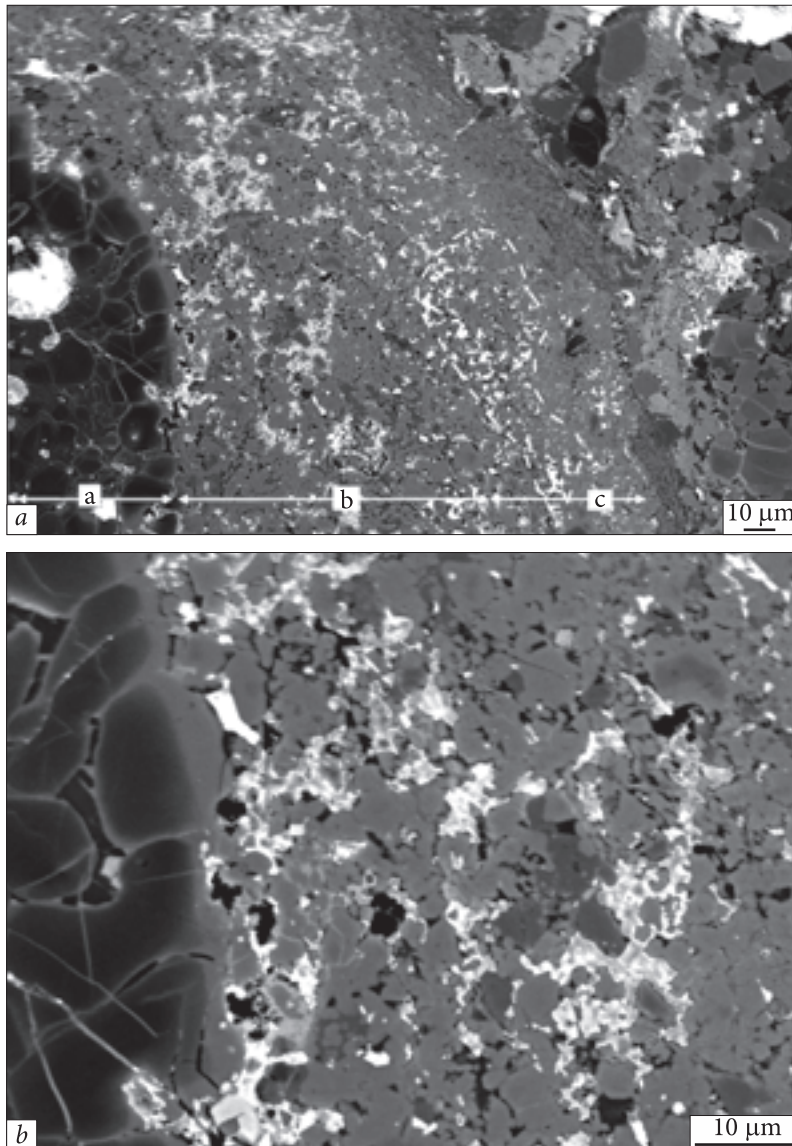


Рис. 4. BSE зображення зональної будови тонкозернистої оболонки хондри, збагаченої сульфідами заліза. Метеорит Кримка: *a* — зліва направо: хондра (*a*), внутрішня зона (*b*) з повністю окисненими зернами троїліту (світло-сірі) та зовнішня силікатна (*c*) зона з ділянкою (пунктир) незмінених зерен троїліту; *b* — збільшене зображення повністю змінених ксеноморфних зерен троїліту (світло-сірі) (рис. 4, *a*) у внутрішній зоні оболонки хондри. Сіре, темно-сіре — силікати, чорне — порожнини

Fig. 4. BSE images of zonal structure of a fine-grained enriched in iron sulphides rim of the chondrule. The Krymka meteorite: *a* — from left to right: chondrule (*a*), inner zone (*b*) with fully weathered grains of troilite and external silicate zone (*c*) with region (dotted line) of a primary troilite grains; *b* — enlarged image of fully oxidized xenomorphic troilite (light gray) grains (Fig. 4, *a*) in the inner zone of the rim. Gray, dark gray — silicates, dark — holes

дами заліза, неоднорідність сірого кольору якого у відбитих електронах вказує на різний ступінь вивітрювання деяких ділянок. Концентрація кисню в металевих фазах без видимих ознак вивітрювання змінюється від 22,3 до 23 мас. %. У зв'язку з високим ступенем вивітрювання Fe, Ni-металу і троїліту визначити коректно їхній хімічний склад не вдалось. Необхідно зазначити, що камасит і теніт вміщують Cr, P, а також домішки високотемпературних елементів — Ti і V.

Хроміт відмічений як поодинокі ідіоморфні кристали субмікронного розміру переважно на фазовій границі метал-сульфідних кульок або олівінових кристалів у мезостазисі.

Оболонка має зональну будову і складається з тонкозернистими силікатами, які вміщу-

ють в середньому ~21 об. % сульфід заліза (рис. 4, *a, b*) та поодинокі зерна Fe, Ni-металу, піроксену і хроміту. Внутрішня зона характеризується порфіровою будовою, в якій проміжки між ідіоморфними зернами олівіну виповнені залишками плагіоклазового (?) мезостазису, а також повним окисненням всіх зерен сульфід заліза. У зовнішній зоні силікати представлені зернистим агрегатом, в якому частина зерен троїліту не змінені, а більшість — окиснені (рис. 4, *b*).

Олівін є найпоширенішим мінералом оболонки. Згідно з результатами дослідження у відбитих електронах, тонкі зерна за хімічним складом є однорідними, а великі — переважно зональними, що зумовлено збагаченням периферії зерен залізом. За ЕД дани-

ми (табл. 1, рис. 3), хімічний склад більших зерен змінюється в межах Fa_{17-35} . В єдиному випадку відмічено велике (20—25 мкм) зерно олівину ($\text{Fa}_{26,5}$) полікристалічної будови.

Піроксени збагачені Wo-компонентом ($\text{Fs}_{15,2}\text{En}_{43,4}\text{Wo}_{41,3}$) і лише в єдиному випадку діагностовано великий (18 мкм) уламок зерна енстатиту ($\text{En}_{91,1}$) (табл. 1).

За даними енергодисперсійних досліджень (табл. 1) двох точок *плагіоклазового мезостазису*, його компонентний склад такий: $\text{Ab}_{89,6}\text{An}_{8,59}\text{Or}_{1,82}$ та $\text{Ab}_{86,1}\text{An}_{13,6}\text{Or}_{0,28}$.

Сульфід заліза представлений тонкими і великими (≤ 30 мкм) амебо- або стрічкоподібними зернами, які рівномірно розташовані серед силікатів. Їхня форма є характерною для зерен, що зазнали нагрівання вище за температуру плавлення троїліту, тобто понад 950°C .

Зерна сульфиду заліза повністю окиснені у внутрішній зоні оболонки і суттєво — у зовнішній (рис. 4, *a, b*). Тобто у зовнішній зоні збереглись поодинокі не окиснені зерна троїліту. Необхідно відмітити відсутність сульфідних зерен із видимими під мікроскопом ознаками часткового окиснення, що характерно для вивіреного троїліту. У відбитих електронах зерна сульфиду заліза мають плямисте забарвлення, яке змінюється від світло- до темно-сірого кольору, що, згідно з ЕД дослідженням, пов'язано з різним ступенем їх окиснення. Вміст кисню в них коливається у межах 42,5—44,7 мас. %. Ураховуючи мікронні розміри ширини ксеноморфних зерен, їхній хімічний склад необхідно вважати лише якісним, а не прецизійним. Важливо зазначити, що троїлітові зерна за межами оболонки, але поряд з нею, в основній частині хондрита характеризуються однорідним забарвленням без ознак окисних змін і ординарним для метеорита Кримка хімічним складом, мас. %: 61,8 Fe; 36,4 S; 0,56 Co; 0,39 Ni; 0,08 Cu; 0,11 P; 0,05 Cr.

Поодинокі скупчення амебоподібних незмінених окисними процесами зерен троїліту розташовані лише у зовнішній зоні оболонки. Хімічний склад троїліту з найменшим вмістом кисню відповідає, у мас. %: 0,60 O; 62,3 Fe; 36,2 S; 0,26 Ni; 0,23 Co; 0,11 Cu; 0,12 Ti; 0,09 V; 0,05 Cr; 0,04 P. Характерною його особливістю є наявність домішок високотемпе-

ратурних елементів — Ti і V, які відмічені також у хімічному складі Fe, Ni-фаз хондри.

Fe, Ni-метал у вигляді рідкісних мікронних зерен розташований поміж силікатів оболонки. На жаль, через малий розмір визначити їхній хімічний і фазовий склад не вдалось.

Хроміт представлений двома групами зерен. До першої належать поодинокі ксеноморфні зерна розміром до 10 мкм, розташовані поміж силікатів, які характеризуються змінним хімічним складом від зерна до зерна та наявністю досить високих концентрацій Al, Ti і V (табл. 1), що свідчить про їх високотемпературне утворення, до другої групи — мікронний досконалий кристал метаморфічної природи в асоціації з троїлітом.

Валовий хімічний склад тонкозернистої оболонки, зокрема репрезентативних ділянок її внутрішньої і зовнішньої зон, наведено у табл. 2. Порівняно з валовим хімічним складом метеорита Кримка (Dyakonova, Kharitonova, 1960), оболонка суттєво збагачена на FeO, дещо на P_2O_5 та збіднена на решту компонентів, а також характеризується нижчим значенням відношення SiO_2/MgO і вищим $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$.

За хімічним складом деяких репрезентативних ділянок зовнішня зона оболонки відрізняється від внутрішньої значно вищим вмістом сірки і заліза, що зумовлено частковим, а не повним окисненням сульфиду заліза в ній, а також вищими значеннями відношень SiO_2/MgO і $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$, що пов'язано ймовірно з вищим вмістом фаялітового компонента в олівіні. З урахуванням мікронного і субмікронного розміру силікатних зерен оболонки її валовий склад перераховано на нормативний склад олівіну. Результати, наведені на рис. 3, свідчать про широкі варіації вмісту фаялітового компонента в оболонці.

Природа порфірової хондри та її оболонки. Високотемпературна магнезіальна хондра з метал-троїлітовими кульками є ординарним, хоча і досить обмеженим структурним елементом нерівноважних хондритів, зокрема і метеорита Кримка. Її мінералогічні особливості аналогічні іншим олівіновим хондрам метеорита. За результатами досліджень хондра характеризується порфіровою будовою і форстеритовим складом олівіну, наявністю метал-троїлітових кульок, що вказує на

високотемпературне хондроутворення та загартування незмішуваних силікат-метал-троїлітових розплавів, збагаченням фаялітом тонкої зони на межі хондри з тонкозернистою оболонкою, а також ознаками незначної крихкої деформації поверхні хондри з частковим окисненням її в зоні сколу.

Водночас наявність на поверхні хондри потужної чітко індивідуалізованої тонкозернистої оболонки зі специфічною мінералогічною характеристикою дає змогу віднести її до рідкісних компонентів хондритів групи LL, зокрема хондрита Кримка. Згідно з літературним оглядом (Metzler, Bishoff, 1996), такі потужні оболонки хондр шириною ≤ 300 –400 мкм характерні для вуглистих хондритів CM2 і CV3, однак не для хондритів групи LL, ширина оболонок хондр в яких менше 60 мкм.

Аналогічно іншим оболонкам у нерівноважних хондритах, зокрема і Кримка, тонкозерниста силікатна оболонка є більш окисненою за силікати хондри і має неоднорідний хімічний склад мінералів, високий вміст Fe-компонента в олівіні, вміщує поодинокі зерна високотемпературних мінералів та дві генерації зерен хроміту — високотемпературну та метаморфогенну. На відміну від них, її об'єм майже ушестеро вищий за об'єм хондри, вона суттєво збагачена сульфідом заліза (до 21 об. %), характеризується значним ксеноморфізмом зерен троїліту та їх повним окисненням у внутрішній і значним — у зовнішній зоні оболонки, що зумовило її зональну будову. Однак зональність оболонки не пов'язана з первісними умовами її акреції, що характерно для зональних оболонок

Таблиця 2. Валовий хімічний склад тонкозернистої оболонки хондри та деяких ділянок її внутрішньої і зовнішньої зон хондрита Кримка, отриманий ЕД методами, мас. %
Table 2. Bulk composition (wt. %) of the fine-grained chondrule rim and separate areas of its inner and external zones of the Krymka chondrite, obtained by EDS

Component	Krymka ¹	Rim	Inner zone ²	External zone ³
		average (123)	average (68)	average (85)
Na ₂ O	0.84	0.66	0.68	0.79
MgO	25.0	21.9	23.5	19.1
Al ₂ O ₃	2.93	1.79	2.02	1.63
SiO ₂	40.1	34.0	35.3	30.4
P ₂ O ₅	0.20	0.56	0.27	0.21
S	2.20	2.29	0.77	4.11
K ₂ O	0.07	0.04	0.04	0.02
CaO	1.88	1.18	0.92	0.96
TiO ₂	0.14	0.10	0.03	0.05
V ₂ O ₅	—	0.05	0.04	0.02
Cr ₂ O ₃	0.52	0.52	0.38	0.50
MnO	0.34	0.00	0.24	0.26
FeO	25.3	35.3	34.4	40.5
Co	—	0.22	0.16	0.22
Ni	1.15	1.34	1.25	1.26
Σ	100.6	100.0	100.0	100.0
Fa, mol. %	36.2	47.4	45.1	54.4
SiO ₂ /MgO	1.60	1.55	1.50	1.60
FeO/(FeO+MgO)	0.50	0.62	0.59	0.68

Примітка. Кількість вимірів наведено у дужках. ¹ За даними (Dyakonova, Kharitonova, 1960); ² репрезентативна ділянка внутрішньої зони, для якої характерне повне окиснення зерен троїліту; ³ репрезентативна ділянка зовнішньої зони, для якої характерне окиснення більшості зерен троїліту.

Note. Number of measurements is in brackets. ¹ According to (Dyakonova, Kharitonova, 1960); ² representative area of the inner zone, which is characterized by complete oxidation of troilite grains; ³ representative area of the external zone, which is characterized by oxidation of most troilite grains.

Рис. 5. Співвідношення SiO_2/MgO та $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ в оболонці неординарної хондри (1), порівняно з оболонками 46 хондр (2) (Semenenko, Girich, Shkurenko, 2022), у вуглистих ксенолітах BK1, BK4, BK12, K1, K3, K4 (3) (Semenenko et al., 2001, 2005), у прозорій (4) і непрозорій (5) матриці (Huss et al., 1981; Semenenko et al., 2001) та в метеориті Кримка в цілому (6) (Dyakonova, Kharitonova, 1960)

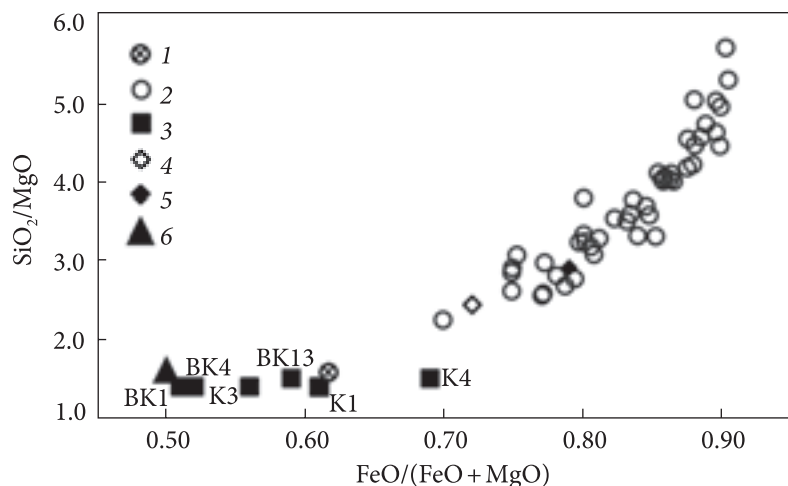


Fig. 5. Correlation of SiO_2/MgO vs. $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ for the unordinary chondrule rim (1), comparing with 46 chondrule rims (2) (Semenenko, Girich, Shkurenko, 2022), BK1, BK4, BK12, K1, K3, K4 carbonaceous xenoliths (3) (Semenenko et al., 2001, 2005), in transparent (4) and opaque (5) matrix (Huss et al., 1981; Semenenko et al., 2001) and bulk Krymka chondrite (6) (Dyakonova, Kharitonova, 1960)

хондр звичайних хондритів (Metzler, Bishoff, 1996), а має вторинний характер.

Особливості валового хімічного складу оболонки (табл. 2) чітко вказують на її повну відмінність від оболонок інших хондр метеорита Кримка (Semenenko, Girich, Shkurenko, 2022), його прозорої і непрозорої матриці (Huss, Keil, Taylor, 1981) та відповідність вуглистим ксенолітам K3, K1, K4, BK13 за відношенням SiO_2/MgO та частковий відмінності від них за ступенем метаморфічного перетворення (рис. 5). Отримані результати дають змогу дійти важливого висновку про акрецію хондрою пилової компоненти саме в зоні туманності, близькій до зони формування вуглистих ксенолітів, але не в зоні акреції оболонок інших хондр метеорита, тобто не в зоні агломерації хондр, ксенолітів, речовини прозорої і непрозорої матриці з подальшим утворенням материнського тіла метеорита Кримка. В зону агломерації хондра потрапила повністю консолідованою і охолодженою. Цілісність зовнішньої поверхні оболонки свідчить про відносно низьку швидкість агломерації хондри, яка, згідно з даними (Hartman, 1978), могла бути <5 км/с.

Отже, результати дослідження дають змогу дійти таких висновків і припущень стосовно головних етапів утворення хондри та її оболонки:

1) формування високотемпературної порфірової хондри у газопиловому середовищі

протопланетної туманності найімовірніше внаслідок високоенергетичного переплавлення силікатного і Fe, Ni-пилу та миттєвого охолодження незмішуваного силікатно-металевого розплаву, про що свідчить її порфірова будова, форстеритовий склад силікату, наявність плагіоклазового мезостазису Fe, Ni-кульок із високим вмістом мікрровключень інших мінералів, а також домішок високотемпературних елементів у хімічному складі металу;

2) часткове крихке руйнування затверділої хондри в доакреційний період у результаті руху і співударів з іншими хондрами та консолідованими об'єктами;

3) налипання на поверхню хондри у великій кількості субмікронних пилових частинок силікатів, меншою мірою нікелістого заліза, та формування досить потужної оболонки, що вказує на її утворення у відмінному від інших хондр метеорита, а саме у густішому, збагаченому пиловою компонентою середовищі. Це припущення підтверджується і валовим хімічним складом оболонки, який відрізняється від оболонок інших хондр, а також прозорої і непрозорої матриці метеорита. За відношенням SiO_2/MgO вона акреціювала силікатний пил у зоні протопланетного диска, близькій до зони акреції вуглистих ксенолітів K1, K3, K4, BK13 хондрита Кримка. Тобто у зоні, збідненій на SiO_2 та збагаченій на MgO , порівняно з ін-

шими хондрами метеорита, хоча і зазнала дещо вищого ступеня метаморфічних змін;

4) сульфідизація парами H_2S металевих зерен оболонки сприяла утворенню сульфиду заліза, що підтверджується також наявністю домішок V і Ti як в Fe, Ni-металі хондри, так і в троїліті оболонки. На жаль, за результатами досліджень важко визначити період сульфідизації металу, тобто у до- або після акреційний період. Однак різкий ксероморфізм сульфідних зерен, а також відсутність мікровключень у металі оболонки, на відміну від металу хондри, є ознакою складнішої термальної історії металевого пилу з його ймовірною сульфідизацією ще в газопиловій туманності, тобто у доагломераційний період;

5) повторний нагрів покритої оболонкою хондри, природа якого невідома, до температури плавлення сульфиду заліза в оболонці;

6) суттєве окиснення сульфідних зерен оболонки, ймовірно в умовах пониження температури в протопланетній туманності і, можливо, за різних PT -умов, про що свідчить повна і неоднорідна зміна їхнього хімічного складу у внутрішній оболонці і суттєва зміна у зовнішній. Відсутність таких змін у троїлітових зернах, що знаходяться у матриці хондрита на межі з оболонкою хондри, є однозначним свідченням окиснення сульфідних зерен саме у космічних умовах, а не під час вивітрювання метеорита в земних умовах;

7) входження хондри з ранньою консолидованою і, можливо, унікальною акреційною оболонкою, у збіднену первісною пиловою компонентою зону агломерації материнського тіла метеорита ймовірно за відносно низької швидкості, що сприяло її цілісності в хондриті Кримка.

Висновок. Рідкісні неординарні об'єкти в примітивних метеоритах є додатковими і важливими індикаторами умов утворення та еволюції мінеральної речовини в протопланет-

ному диску на ранніх етапах розвитку Сонячної системи. Структурно-мінералогічні і хімічні особливості високотемпературної магнезійної хондри з неординарною оболонкою в метеориті Кримка свідчать про хондроутворення у збагаченому пиловою компонентою середовищі та акрецію пилу в збагаченій на MgO та відповідно збідненій на SiO_2 області протопланетного диска, порівняно з іншими хондрами метеорита Кримка. За відношенням SiO_2/MgO область акреції пилу магнезійною хондрою близька до області формування вуглих ксенолітів хондрита.

На жаль, на даному етапі досліджень поза увагою залишились деякі генетичні питання, що зумовлено як субмікронними розмірами мінеральних зерен, так і обмеженістю сучасних інструментальних можливостей. Ми свідомо не розглядаємо умови формування слабо вираженої порфірової будови внутрішньої зони оболонки, яка може безпосередньо стосуватись природи "магматичних оболонок" ксенолітів у деяких хондритах, зокрема у збагачених троїлітом ксенолітах хондрита Кримка. Маємо надію, що в подальшому виконання тонких досліджень не лише пористості оболонки та хімічного складу мінералів, але й їхньої ізотопії, надасть змогу з'ясувати важливі етапи еволюції мінеральної речовини у доземний період, наприклад, умови окиснення сульфідних зерен після їх нагрівання до температури плавлення в оболонці.

Автори щиро вдячні Ю.О. Литвиненку та В.М. Сливінському за технічну допомогу під час роботи на електронному мікроскопі, а також рецензентам Є.М. Сливко та І.В. Квасниці.

Роботу виконано за відомчою фундаментальною темою III-02-21 "Допланетна історія мінеральної речовини: генетичні аспекти мінералогії метеоритів" (2021—2025); науковий керівник чл.-кор. НАН України В.П. Семененко.

REFERENCES / ЛІТЕРАТУРА

- Dyakonova, M.I. and Kharitonova, V.Ya. (1960), *Meteoritica*, Iss. 18, pp. 48-67 [in Russian].
 [Дьяконова, М.И., Харитонов, В.Я. (1960), *Метеоритика*. Вып. 18. С. 48—67.]
 Kychan, N.V. (2016), *Iron-nickel metal of ordinary chondrites as an indicator of the conditions of formation of meteorites parent bodies*, Abstract diss. of cand. geol. sci., Kyiv, 23 p. [in Ukrainian].
 [Кичань, Н.В. (2016), *Нікелісте залізо звичайних хондритів як індикатор умов утворення та еволюції материнських тіл метеоритів*: автореф. дис. ... канд. геол. наук. Київ. 23 с.]

Semenenko, V.P., Girich, A.L. and Shkurenko, K.O. (2022), *The unique Krymka meteorite*, Nauk. dumka, Kyiv, 222 p. [in Ukrainian].

[Семененко, В.П., Гіріч, А.Л., Шкурєнко, К.О. (2022), *Унікальний метеорит Кримка*. Київ: Наук. думка. 222 с.]

Semenenko, V.P., Shkurenko, K.O. and Girich, A.L. (2014), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 36, No. 4, pp. 39-49 [in Ukrainian].

[Семененко, В.П., Шкурєнко, К.О., Гіріч, А.Л. (2014), *Мінерал. журн.* **36**, № 4. С. 39—49.]

Shkurenko, K.O. (2016), *Mineralogy and origin of fine-grained material of the Krymka meteorite*, Abstract diss. of cand. geol. sci., Kyiv, 18 p. [in Ukrainian].

[Шкурєнко, К.О. (2016), *Мінералогія та походження тонкозернистої речовини метеорита Кримка*: автореф. дис. ... канд. геол. наук. Київ. 18 с.]

Brearely, A.J. (1990), *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 54, pp. 831-850. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90377-W](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90377-W)

Brearely, A.J. (1993), *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 57, pp. 1521-1150. [https://dx.doi.org/doi:10.1016/0016-7037\(93\)90011-K](https://dx.doi.org/doi:10.1016/0016-7037(93)90011-K)

Brearely, A.J. (1996), *Chondrules and the Protoplanetary Disk*; in Hewins, R.H. et al. (eds), New York, USA, Cambridge Univ. Press, pp. 137-151.

Brearely, A.J., Scott, E.R.D. and Keil, K. et al. (1989), *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 53, pp. 2081-2093. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90326-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90326-8)

Hartman, W.K. (1978), *Icarus*, Vol. 33, Iss. 1, pp. 50-61. [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(78\)90023-4](https://doi.org/10.1016/0019-1035(78)90023-4)

Hewins, R.H. (1996), *Chondrules and the Protoplanetary Disk*, in Hewins, R.H. et al. (eds), New York, USA, Cambridge Univ. Press, pp. 3-9.

Huss, G.R., Keil, K. and Taylor, G.J. (1981), *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 45, Iss. 1, pp. 33-51. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90262-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90262-3)

Metzler, K. and Bischoff, A. (1996), *Chondrules and the Protoplanetary Disk*; in Hewins, R.H. et al. (eds), New York, USA, Cambridge Univ. Press, pp. 153-161.

Semenenko, V.P., Girich, A.L. and Nittler, L.R. (2004), *Geochim. et 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)

Zanda, B., Bourrot-Denise, M., Perron, C. and Hewins, R.H. (1994), *Science*, Vol. 265, No. 9, pp. 1846-1849. <https://doi.org/10.1126/science.265.5180.1846>

Received 15.01.2024

V.P. Semenenko, DrSc (Geology), Corresp. 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), Senior Research Fellow

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

N.V. Kychan, PhD (Geology), Research Fellow

E-mail: cosmin@i.ua; <https://orcid.org/0000-0002-6793-6538>

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine

34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

THE FIRST FINDING OF CHONDRULE

WITH AN UNORDINARY RIM IN THE KRYMKA METEORITE (LL3.1):

MINERALOGICAL FEATURES AND GENETIC ASPECTS

The results of structural, mineralogical and chemical studies of a chondrule with a fine-grained silicate-sulfide rim in the Krymka meteorite are given. A porphyritic texture, the presence of metal-troilite globules and the forsterite composition of olivine indicate it's high-temperature origin and belonging to a rare, but ordinary component of the Krymka meteorite. The chondrule is surrounded by an unusual wide (up to 200 μm) fine-grained rim, which is typical for chondrules of carbonaceous chondrites, but hasn't been observed for ordinary chondrites. The rim contains high-temperature minerals, two generations of chromite grains, is essentially enriched in iron sulfide and is characterized by extreme xenomorphism of troilite grains, which attest their heating to the melting point, and by complete oxidation of troilite in inner and significant one in external zone of the rim. Supposition about oxidation of the iron sulphide in space rather than in terrestrial conditions has been made. According to SiO_2/MgO ratio in a bulk chemical composition, the rim differs from silicate rims of chondrules, transparent and opaque matrix of the Krymka chondrite, but is close to its carbonaceous xenoliths. The data attests an accretion of dust by the chondrule in an area of fine-grained carbonaceous xenoliths formation and unlike that not of chondrule rims. The presence of a thick rim is an additional evidence of the origin and existence of the chondrule in a denser environment, enriched with a dust of a protoplanetary nebula different from other chondrules of the meteorite. The chondrule penetrated into agglomeration zone of a parent body of the Krymka meteorite with consolidated, compacted fine-grained rim, and relatively at low velocity, that contributed to its preservation in the meteorite.

Keywords: meteorite, chondrite, fine grained rim, carbonaceous xenoliths, minerals, chemical composition, origin.