НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ІНСТИТУТ ГЕОХІМІЇ, МІНЕРАЛОГІЇ ТА РУДОУТВОРЕННЯ імені М.П. СЕМЕНЕНКА

Шкуренко Кирило Олександрович



УДК 523.681.2

МІНЕРАЛОГІЯ ТА ПОХОДЖЕННЯ ТОНКОЗЕРНИСТОЇ РЕЧОВИНИ МЕТЕОРИТА КРИМКА

Спеціальність 04.00.20 - мінералогія, кристалографія

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата геологічних наук

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі космоекології та космічної мінералогії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України.

Науковий керівник: доктор геолого-мінералогічних наук, професор

Семененко Віра Пантелеївна,

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення

ім. М.П. Семененка НАН України,

завідувач відділу космоекології та космічної мінералогії

Офіційні опоненти: доктор геолого-мінералогічних наук, доцент

Вальтер Антон Антонович,

Інститут прикладної фізики НАН України,

завідувач лабораторії ядерно-фізичних методів аналізу руд

доктор геологічних наук, доцент Шнюков Сергій Євгенович,

ННІ «Інститут геології» Київського національного

університету імені Тараса Шевченка,

завідувач кафедри мінералогії, геохімії та петрографії

Захист відбудеться «26» травня 2016 року о 10 год. 00 хв. на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 26.203.01 Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, просп. акад. Палладіна, 34. Тел./факс +38 (044) 424-12-70. Електронна пошта: igmr@igmof.gov.ua, secretary@igmof.gov.ua, d26.203.01@gmail.com

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, просп. акад. Палладіна, 34.

Автореферат розісланий « » 2016 р.

Вчений секретар Спеціалізованої вченої ради Д 26.203.01 кандидат геологічних наук

ДС» I.A. Швайка

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Вирішення фундаментальної проблеми походження Сонячної системи має важливе наукове та практичне значення і базується на дослідженні космічних зразків. Серед доступних для безпосереднього вивчення космічних зразків лише примітивні метеорити можуть надати інформацію про фізико-хімічні процеси, які відбувались на ранніх етапах розвитку протопланетної газо-пилової туманності. Мінералогічне, хімічне та ізотопне вивчення цих метеоритів дозволяє визначити первісний склад Землі, найважливійші етапи і механізми диференціації протопланетної речовини на силікатну і металеву складову, основи формування планет, закономірності утворення мінеральних ресурсів космосу, зокрема Землі, а також фізико-хімічні основи виникнення органічної речовини і зародження життя на Землі.

від примітивні Ha відміну інших космічних зразків, метеорити характеризуються неоднорідним хімічним складом і наявністю тонкозернистої речовини, яка утворилася найімовірніше із пилу протопланетної туманності. Саме формування із первинних пилових зерен робить її вивчення, що ϵ на межі інструментальних можливостей, одним із найскладніших завдань сучасної космічної мінералогії та космохімії. Діагностована у трьох текстурних одиницях – матриці, ксенолітах та оболонках хондр і ксенолітів, – вона має різну доакреційну історію. Одним із рідкісних і генетично важливих метеоритів є нерівноважний хондрит Кримка, який збагачений унікальними ксенолітами і вміщує тонокозернисту речовину в різних текстурних одиницях. Комплексне вивчення тонкозернистої речовини в нерівноважному хондриті Кримка (LL3.1) допоможе встановити особливості її мінерального та хімічного складу, що є дуже важливим для з'ясування процесів еволюції протопланетної речовини на ранніх етапах її розвитку.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційне дослідження є важливою складовою п'ятирічного дослідження відділу космоекології та космічної мінералогії за фундаментальною темою «Мінералогічні критерії умов утворення та еволюції метеоритної речовини» (2011–2015 рр.).

Мета і задачі дослідження. На основі системного структурно-мінералогічного і хімічного дослідження тонкозернистої речовини оболонок хондр хондрита Кримка та порівняння її з тонкозернистою речовиною ксенолітів і матриці визначити мінеральний та хімічний склад пилових зерен протопланетної туманності в різні періоди акреції материнського тіла хондрита.

Для досягнення мети поставлено такі завдання:

- 1. Визначити особливості будови, мінерального та хімічного складу тонкозернистих оболонок хондр із метеорита Кримка;
- 2. Установити структурно-мінералогічні і хімічні особливості мікрохондр із оболонок хондр метеорита Кримка;
- 3. З'ясувати особливості валового хімічного складу тонкозернистої речовини в різних текстурних одиницях метеорита Кримка.

Об'єкт дослідження — структурно-мінералогічні та хімічні характеристики тонкозернистої речовини оболонок хондр метеорита Кримка.

Предмет дослідження — компоненти тонкозернистої речовини оболонок хондр метеорита Кримка.

Методи дослідження. Для попередніх структурних досліджень було застосовано бінокуляр та рудний мікроскоп, для детальних структурних досліджень — електронний мікроскоп з режимами роботи у відбитих та вторинних електронах, а для хімічних досліджень — енерго-дисперсійна приставка до електронного мікроскопа і електронний мікроаналізатор. Обробка та візуалізація отриманих даних виконані у програмі *Microsoft Excel*.

Наукова новизна результатів дослідження:

- 1. Визначені структурно-мінералогічні та хімічні характеристики тонкозернистих оболонок хондр метеорита Кримка;
- 2. Установлені структури налипання мікрохондр на поверхні бугристих хондр і структури проникнення однієї мікрохондри в іншу;
- 3. Доповнено список мінералів тонкозернистих оболонок хондр корундом і шпінеллю, а також список мінералів мікрохондр Са-фосфатом і шпінеллю;
- 4. На основі порівняння отриманих даних щодо валового хімічного складу тонкозернистої речовини оболонок хондр і літературних даних для макрохондри, ксеноліти, їхні оболонки, прозору та непрозору матрицю хондрита Кримка виділено три групи тонкозернистої речовини, яка утворилася за різних PT-умов протопланетної туманності.

Наукові положення дисертаційного дослідження є такими:

- 1. Мікрохондри ϵ звичайною акцесорною складовою тонкозернистих оболонок хондр. Вони утворилися внаслідок миттєвого переплавлення переважно пилових зерен довкілля, в меншій мірі поверхні хондр. Характер розподілу мікрохондр у різних текстурних одиницях тонкозернистої речовини хондрита Кримка однозначно вказує на те, що мікрохондри були поширеним, але не повсюдним компонентом протопланетної туманності. Наявність їх у тонкозернистій речовині ϵ додатковим структурним критерієм її примітивності;
- 2. Валовий хімічний склад оболонок хондр із метеорита Кримка змінюється від хондри до хондри у широких межах. Порівняно з валовим хімічним складом тонкозернистої речовини вуглистих ксенолітів, їхніх оболонок, а також прозорої та непрозорої матриці, оболонки хондр ε збагаченими на SiO_2 та FeO і характеризуються вищим ступенем окиснення. Збіг або відмінність значень співвідношень SiO_2 / MgO та FeO / (FeO + MgO) у хімічному складі оболонок різних за походженням об'єктів вказує на активні процеси речовинного обміну у протопланетній туманності. За співвідношеннями SiO_2 / MgO та FeO / (FeO + MgO) тонкозерниста речовина в різних текстурних одиницях метеорита Кримка поділяється на три групи, що вказує на змінність ступеня окиснення пилової компоненти протопланетної туманності у просторі і часі.

Практичне значення одержаних результатів. Результати дисертаційного дослідження дозволяють з'ясувати специфіку допланетного мінералоутворення на ранніх етапах еволюції космічної речовини, що безпосередньо стосується проблеми походження Землі. Вони можуть бути використані для написання навчальних посібників і викладання курсів у галузі космічної мінералогії та космохімії у вищий школі. Крім того, детальне вивчення мінерального і хімічного складу метеоритів

допоможе оцінити запаси корисних копалин в астероїдах та використовувати їх в майбутньому як мінеральну сировину.

Особистий внесок здобувача: безпосередня участь у постановці завдань дослідження відповідно до окресленої мети; розробка плану виконання усіх експериментальних досліджень; вибір зразків метеорита для дослідження; пошук оболонками; тонкозернистими оптичнооточених мікроскопічне вивчення структури та мінерального складу хондр та їхніх тонкозернистих оболонок; вивчення валового хімічного складу та хімічного складу мінералів тонкозернистих оболонок хондр із застосуванням енергодисперсійного методу; обробка результатів енергодисперсійних досліджень; пошук, діагностика та вивчення збагачених на Ca та Al мінералів; пошук, діагностика та вивчення мікрохондр; вивчення валового хімічного складу та хімічного складу мінералів тонкозернистих оболонок хондр із застосуванням рентгеноспектрального методу; обробка результатів рентгеноспектрального аналізу; інтерпретація та узагальнення одержаних даних.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень було представлено на міжнародних наукових конференціях: *Meteoritics and Planetary Science* (Велика Британія, Лондон, 8–12.08.2011), сьомих наукових читаннях імені академіка Євгена Лазаренка (Україна, Чинадієве, 13–16.09.2012), IV Всеросійській молодіжній науковій конференції (Росія, Єкатеринбург, 15–18.10.2012), міжнародній науковій конференції, присвяченій 70-річчю геологічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка «Фундаментальне значення і прикладна роль геологічної освіти і науки» (Україна, Львів, 7–9.10.2015) та на семінарах у відділі.

Публікації. За результатами досліджень у вітчизняних та закордонних журналах опубліковано сім наукових статей та три тексти тез доповідей, представлених на міжнародних наукових конференціях у Великій Британії, Росії, Україні.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків, одного додатку, списку використаних джерел (65 найменувань); містить 112 сторінок тексту, 79 рисунків та 25 таблиць; загальний обсяг — 130 сторінок.

Автор щиро вдячний науковому керівникові – професору, доктору геол.-мін. наук Вірі Пантелеївні Семененко за формування наукового світогляду й інтересу до космічної речовини, а також за допомогу у процесі узагальнення отриманих результатів дослідження та написання тексту дисертації. Також автор вдячний В.М. Сливінському – за технічну допомогу у проведенні електронно-мікроскопічних та енергодисперсійних досліджень; В.Б. Соболєву – за технічну допомогу у виконанні та обробці результатів мікрозондових досліджень; кандидатам геол. наук А.Л. Гіріч та А.М. Розко – за допомогу та цінні поради у написанні окремих розділів дисертаційної роботи; Т.М. Горовенко – за допомогу у виконанні електронно-мікроскопічних досліджень на початкових етапах роботи; професору, доктору геол.-мін. наук В.М. Загнітко – за допомогу у виборі напряму професійної діяльності.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, її зв'язок із науковими програмами; сформульовано мету і задачі дослідження; визначено методи, об'єкт і предмет дослідження, наукову новизну, наукові положення та практичне значення одержаних результатів; наведено дані щодо публікацій і апробації результатів дослідження, структури і об'єму дисертації; зазначено особистий внесок автора.

У **першому розділі** проаналізовано стан вивченості і наукову літературу щодо тонкозернистої речовини у нерівноважних хондритах та у метеориті Кримка зокрема.

Оскільки тонкозерниста речовина є дуже складним об'єктом і вимагає сучасних інструментальних методів дослідження, то основний внесок у вивчення її структурно-мінералогічних і хімічних особливостей належить переважно іноземним колегам. Вивчення тонкозернистої матриці здійснили Н. Nagahara, А.J. Brearley, К. Keil, G.R. Huss, тонкозернистих ксенолітів – А.Е. Rubin, А. Bischoff, L. Grossman, J.M. Allen, I. Weber, C. Perron, Г.М. Колесовим, А.Ю. Люль, тонкозернисті оболонки окремих хондр – К. Metzler, А. Bischoff, О. Krot, А.J. Brearley, Т. Geiger, К. Keil, високотемпературних мінералів – G.J. MacPherson, В.Е. Lin, М.К. Weisberg, М. Кітига, досонячних зерен – Е.К. Zinner, К. Lodders, S. Amari, G.R. Huss, С.М.О'D. Alexander, L.R. Nittler, А.Н. Фісенко, мікрохондр – О. Krot, А.Е. Rubin, J.Т. Wasson, М.К. Weisberg, Jr.H.С. Connolly. Вивчення тонкозернистої речовини безпосередньо метеорита Кримка закордонні дослідники майже не здійснювали, оскільки більшість його зразків знаходяться в метеоритній колекції України. Вітчизняними дослідниками, які вивчали його, були В.П. Семененко, А.Л. Гіріч, Н.В. Кичань, Л.Г. Самойловіч та Н.В. Головко.

Згідно з результатами попередніх досліджень, серед усіх типів метеоритів недиференційовані, тобто незмінені в материнських тілах, метеорити є єдиними зразками, які не пройшли етап переплавлення і зберегли високотемпературну (хондри) та низькотемпературну (матриця) складові протопланетної туманності. Однак лише примітивні хондрити, до яких належать вуглисті та звичайні третього і четвертого петрологічних типів, можуть містити релікти пилової компоненти протопланетної туманності у вигляді тонкозернистої речовини.

За літературними даними, нерівноважні звичайні хондрити характеризуються хондритовою текстурою, яка представлена хондрами, їхніми уламками та ксенолітами, проміжки між ними виповнює силікатна матриця. Тонкозернисту речовину в них діагностовано у трьох текстурних одиницях, у яких вона має різну природу утворення: ксеноліти є уламками консолідованих тіл і відповідно розрізняються між собою за структурно-мінералогічними і хімічними характеристиками, оболонки хондр, ксенолітів і крупних зерен мають як правило агломераційну текстуру та є мультишаруватими, а тонкозерниста матриця виповнює проміжки між хондрами, ксенолітами та крупними мінеральними зернами.

У попередніх дослідженнях було встановлено, що тонкозерниста речовина примітивних метеоритів на макроскопічному рівні має чорний колір та однорідну будову. На мікроскопічному рівні за розміром зерен вона складається з

прихованокристалічної силікатної речовини та тонких і крупних мінеральних зерен. В окремих випадках в акцесорних кількостях у тонкозернистій речовині присутні мікрохондри, розмір яких найчастіше становить від 1 до 5 мкм. Головними мінералами тонкозернистої речовини є олівін та піроксени, другорядними — троїліт та нікелисте залізо, акцесорними — плагіоклаз, магнетит та хроміт. У поодиноких випадках присутні високотемпературні мінерали (деякі з яких можуть бути досонячними), графіт і органічні сполуки. Аналітична сума валового хімічного складу тонкозернистої речовини складає 80–95 %, що вказує на її пористість, і, відповідно, відсутність переплавлення, подеколи — на наявність органічних сполук і графіту.

У другому розділі викладено характеристику об'єкта дослідження, описано методи і методику вивчення.

Для вивчення тонкозернистої речовини було використано два поліровані шліфи метеорита Кримка загальною площею 5,6 см². Один мав платинове напилення, другий — вуглецеве. Як головний об'єкт дослідження у них було обрано 46 хондр із тонкозернистими силікатними оболонками.

Попереднє вивчення здійснювали за допомогою оптичних методів, а детальне — електронно-мікроскопічного та хімічних методів. Відбір зразків та пошуку у них хондр із тонкозернистими оболонками виконано за допомогою рудного мікроскопу ПОЛАМ Р-312. Безпосереднє електронно-мікроскопічне вивчення хондр та їхніх оболонок здійснено за допомогою сканувального електронного мікроскопа марки $JEOL\ JSM$ -6490LV у режимах сканування відбитих (BEC) та вторинних (SEI) електронів. Вивчення хімічного складу виконано за допомогою енергодисперсійного спектрометра (EDS) $Penta\ FETx3\ Oxford\ Instruments$, яким обладнаний електронний мікроскоп. Для отримання презиційних даних частково застосовано електронний мікроаналізатор (EMP) марки $JEOL\ JXA$ -8200.

Основну увагу було зосереджено на вивченні структури, мінерального і хімічного складу тонкозернистих оболонок хондр. Також визначено мінеральний і хімічний склад зерен периферії хондр, оскільки компоненти оболонок хондр — крупні зерна і мікрохондри — можуть бути генетично споріднені з ними. Хімічний склад зерен і мікрохондр визначено по окремих точках, а прихованокристалічної речовини оболонок — по ділянках 8×8 мкм. Кількість коректних хімічних аналізів зерен і мікрохондр безпосередньо залежить від їхніх розмірів. Мінеральні зерна та мікрохондри, розмір яких менше 4—5 мкм, як правило не дозволяють отримати прецизійні дані щодо хімічного складу, оскільки діаметр сфокусованого зонда EDS становить 3 мкм.

У **третьому розділі** роботи надано коротку загальну характеристику досліджуваних полірованих шліфів метеорита Кримка (рис. 1) та представлено результати вивчення будови, мінерального і хімічного складу периферії хондр та компонентів тонкозернистих оболонок.

Результати дослідження хондр із тонкозернистими оболонками (рис. 2) показали, що хондри мають гладеньку або бугристу поверхні та переважно мікропорфірову, іноді колосникову та повнокристалічну будову. Мікропорфірові хондри представлені зернами олівіну і піроксенів у плагіоклазовому мезостазисі, а колосникові — пластинками олівіну в мезостазисі. Олівін та піроксени ε

високомагнезіальними. Також встановлено, що периферія хондр інколи частково вкрита піроксеновим склом або пойкілітовими піроксен-олівіновими наростами.

Показано, що тонкозернисті оболонки хондр мають переважно такі структурно-мінералогічні характеристики: 1) чорний до світлосірого колір; 2) однорідну будову, іноді з елементами мультишаруватості; 3) округлу зовнішню границю та нерівну внутрішню; 4) силікатний склад; 5) наявність в акцесорних кількостях мікрохондр.

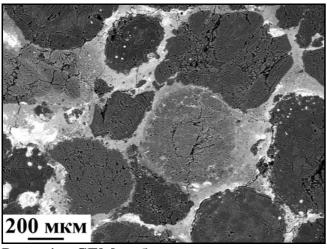


Рис. 1. CEM-зображення хондритової текстури метеорита Кримка

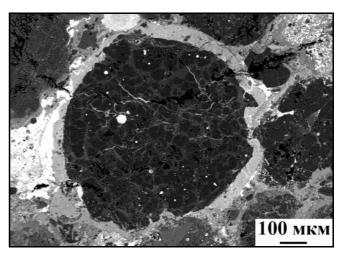


Рис. 2. СЕМ-зображення хондри з тонкозернистою оболонкою

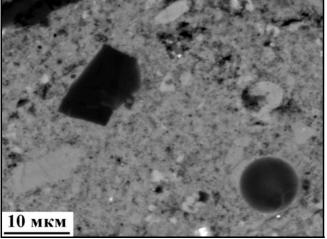


Рис. 3. СЕМ-зображення будови тонкозернистої речовини оболонки однієї з хондр

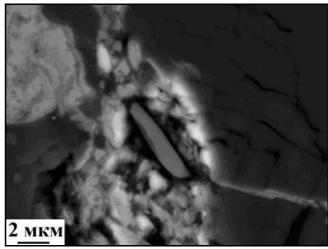


Рис. 4. СЕМ-зображення зерна високотемпературного мінералу – корунду

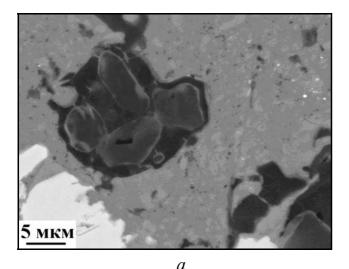
Відповідно до визначених за розміром зерен компонентів тонкозернистої речовини оболонок (рис. 3) встановлено, що головними є прихованокристалічна основа та тонкі мінеральні зерна, рідше присутні крупні зерна. Як акцесорний компонент відмічені мікрохондри. Субмікронні та тонкі силікатні зерна є різними за мінеральним та хімічним складом. Крупні зерна (≥ 5 мкм) як правило рівномірно розподілені у тонкозернистій речовині оболонок. Вони характеризуються переважно

високомагнезіальним складом, а тонкі — високозалізистим. Периферія крупних зерен олівіну ϵ більш окисненою, ніж ядро, що виражено у зональній будові. Головними мінералами оболонок хондр ϵ олівін та піроксен, другорядними — Са-піроксен, троїліт та нікелисте залізо у вигляді теніту і меншій кількості камаситу, а акцесорними — нормативний плагіоклаз, хроміт, Са-фосфат та в одному випадку корунд (рис. 4).

Установлено, що піроксени, олівін та нормативний плагіоклаз часто наявні у полімінеральних зернах, з яких найпоширенішими є піроксен-олівінові. Серед полімінеральних зерен відмічено два типи, які за будовою є подібними до окремих ділянок хондр: зерна подібні до пойкілітових піроксен-олівінових наростів хондр (рис. 5, a) та зерна плагіоклазового мезостазису зі скелетними кристалами Сапіроксена всередині (рис. 5, b). Піроксен-олівінові уламки мають гладенькі краї, а Са-піроксен-плагіоклазові – гострі.

У досліджуваних оболонках хондр діагностовано 652 мікрохондри. Їхній діаметр становить до 5, інколи до 25 мкм (рис. 6, a), форма — округла або в меншій мірі кругла, будова — однорідна, іноді колосникова, крапкова чи ексцентрично-промениста (рис. 6, 6). За мінеральним складом найбільш поширеними є піроксенові, олівінові та піроксен-олівінові мікрохондри, також відмічено піроксен-плагіоклазові, силікатно-сульфідні, олівін-плагіоклазові, плагіоклазові. Уперше визначено одну Са-фосфат-олівінову мікрохондру. Унікальною є й уперше діагностована високотемпературна піроксенова мікрохондра крапкової будови з рівномірно розподіленими нанокристалами шпінелі (рис. 7). Будова саме цієї мікрохондри зумовлена, найімовірніше, процесами твердофазової дифузії, а шпінель у ній є метаморфогенною.

В оболонках діагностовано генетично важливі структури взаємодії мікрохондр з хондрами та між собою. До них належать: структури налипання мікрохондр на поверхню бугристих хондр (рис. 8, a), структури злипання мікрохондр (рис. 8, δ) та структури проникнення одних мікрохондр в інші (рис. 8, δ).



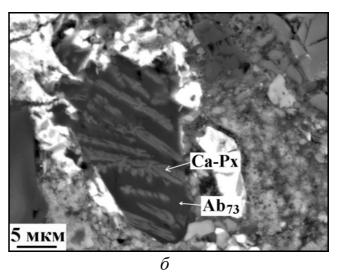


Рис. 5. СЕМ-зображення реліктових уламків мікропорфірових хондр: a – піроксен-олівіновий, δ – Са-піроксен-плагіоклазовий

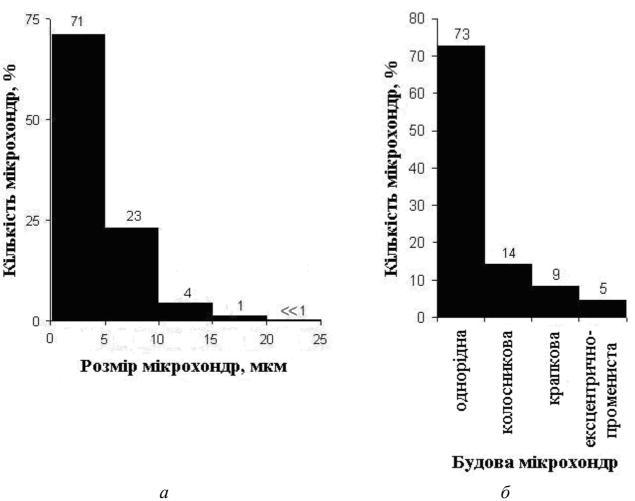


Рис. 6. Гістограми розподілу мікрохондр залежно від їхніх розмірів (a) та будови (δ)

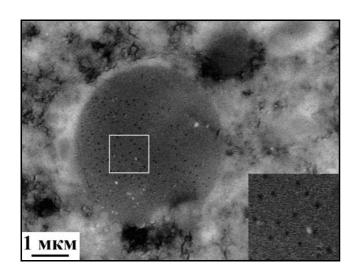


Рис. 7. СЕМ-зображення піроксенової мікрохондри з включеннями нанокристалів типової шпінелі (чорні кубічні включення). Праворуч внизу наведено окреслену ділянку у збільшеному масштабі

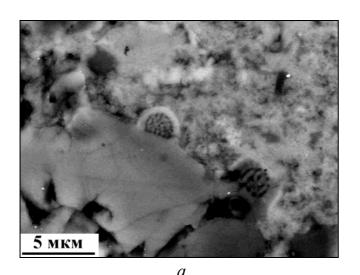
Структури злипання мікрохондр і структури проникнення одних мікрохондр в інші вказують на їх співіснування у різному агрегатному стані. Структури налипання мікрохондр на поверхню хондр ε підтвердженням припущення попередніх дослідників про утворення піроксенових мікрохондр за рахунок переплавлення і випаровування поверхні хондр. Структури налипання мікрохондр

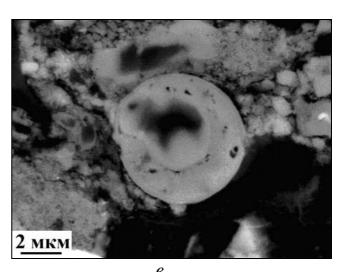
на поверхню хондр, а також структури проникнення однієї мікрохондри в іншу діагностовано вперше.

Валовий хімічний склад оболонок є дуже мінливим і змінюється не тільки від однієї оболонки до іншої, а і в межах кожної оболонки (таблиця). Найбільші варіації характерні для FeO, SiO₂, MgO та Al₂O₃. Співвідношення SiO₂ / MgO і FeO / (FeO + MgO) також змінюються в широких межах -2,35-4,79 (середнє 3,45) і 0,71-0,91 (середнє 0,85), відповідно.

Валовий хімічний склад оболонок характеризується низькою аналітичною сумою (в середньому 93 мас. %, за даними мікрозондового аналізу), підвищеним вмістом FeO і SiO_2 та високим значенням співвідношення FeO / (FeO + MgO). Шляхом перерахунку валового хімічного складу на мінеральний встановлено, що тонкозерниста речовина складена нормативним високозалізистим олівіном (Fa_{76}).

Зміну валового хімічного складу тонкозернистої речовини оболонок хондр від оболонки до оболонки чітко видно на графіку, побудованому в координатах співвідношень SiO_2 / MgO і FeO / (FeO + MgO), які є базовими для визначення хімічної групи хондритів (рис. 9).





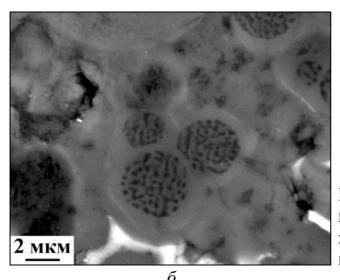


Рис. 8. СЕМ-зображення структур: a — налипання мікрохондр на поверхню хондри; δ —злипання мікрохондр та ϵ — проникнення одних мікрохондр в другу

Таблиця. Валовий хімічний склад метеорита Кримка (за Дьяконовою та Харитоновою, 1960) та тонкозернистої речовини оболонок 11 хондр (в мас. %), за даними EMP

	Метеорит	Оболонки хондр		
Компонент	Кримка	мін.	макс.	cep. (230)
FeO	25,3	27,7	70,2	53,0
SiO ₂	40,1	21,3	41,0	31,9
MgO	25,0	1,46	20,6	9,26
Al_2O_3	2,93	0,12	5,30	2,19
CaO	1,88	0,04	4,49	0,75
Ni	1,15	0,00	2,88	0,81
Na ₂ O	0,84	0,00	2,37	0,73
S	2,20	0,00	5,70	0,29
MnO	0,34	0,18	0,83	0,44
Cr_2O_3	0,52	0,02	5,54	0,28
K ₂ O	0,07	0,00	0,52	0,09
P_2O_5	0,20	0,00	3,34	0,14
TiO ₂	0,14	0,00	0,15	0,04
Оригінальна сума		84,7	104,1	93,0
<i>Fa</i> , мол. %		58,1	84,9	76,3
SiO ₂ / MgO	1,60			3,45
FeO/(FeO + MgO)	0,50			0,85

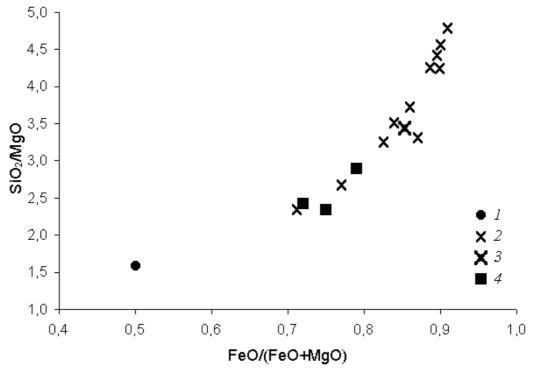


Рис. 9. Співвідношення SiO_2 / MgO та FeO / (FeO + MgO) за даними EMP: I-y валовому хімічному складі метеорита Кримка (за Дьяконовою та Харитоновою, 1960); 2-y тонкозернистих оболонках 11 хондр; 3-y валовому складі оболонок; 4- матриці (за Huss et al., 1981 та Semenenko et al., 2001)

У **четвертому розділі** дисертації наведено коротку характеристику тонкозернистої речовини у різних текстурних одиницях на основі літературних та оригінальних даних, а також виділено три її групи, на основі яких описано доакреційну історію тонкозернистої речовини метеорита Кримка.

Узагальнено літературні дані щодо результатів дослідження оболонок хондр із літературними даними стосовно попередньо вивчених трьох тонкозернистих і одного грубозернистого ксенолітах, їхніх тонкозернистих оболонок, ділянок матриці метеорита Кримка та тонкозернистої оболонки макрохондри. Тонкозернисті ксеноліти з метеорита Кримка мають переважно силікатний склад, однак містять вуглисту речовину у вигляді графіту, органічних сполук або бітумоподібної речовини і високотемпературні мінерали – залізисту шпінель, перовскіт і анортит. Тонкозерниста речовина оболонок ксенолітів є подібною до тонкозернистої речовини ксенолітів, однак більш тонкозернистою та окисненою. В акцесорних кількостях в одному з тонкозернистих ксенолітів та оболонках ксенолітів силікатні мікрохондри. Згідно літературними діагностовано 3 тонкозерниста оболонка макрохондри з кристалами графіту є подібною до оболонок хондр і відрізняється наявністю лише рідкісних кристалів графіту. Тонкозерниста дослідженої раніше матриці метеорита також тонкозернистої речовини ксенолітів і їхніх оболонок, але на відміну від останніх збагачена уламковим матеріалом. Валовий хімічний склад тонкозернистої речовини у різних текстурних одиницях хондрита Кримка відповідає нормативному високозалізистому олівіну, однак, порівняно з валовим хімічним складом метеорита Кримка, сильно змінюється за ступенем окиснення не лише від однієї текстурної одиниці до іншої, а й у межах кожної з них.

За результатами зіставлення оригінальних та літературних даних зроблено генетичні висновки та припущення щодо тонкозернистої речовини у різних текстурних одиницях метеорита Кримка.

Тонкозернисті ксеноліти за співвідношеннями SiO_2 / MgO і FeO / (FeO + MgO) (рис. 10) у їхньому валовому хімічному складі відповідають групі вуглистих хондритів, що, за даними попередніх дослідників, підтверджує наявність органічних сполук та графіту. Грубозернистий ксеноліт та макрохондру названі дослідники також відносять до цієї групи, оскільки в ксеноліті наявна бітумоподібна речовина, а в макрохондрі — зерна графіту. Тобто ксеноліти та макрохондра утворилися з речовини вуглистого складу.

Згідно з літературними даними, тонкозернисті оболонки ксенолітів ε більш окисненими, ніж ксеноліти, які вони оточують. За співвідношеннями SiO_2 / MgO і FeO / (FeO + MgO) у їх валовому хімічному складі, за винятком оболонки одного, вони відповідають матриці метеорита (рис. 10). Оскільки оболонки ксенолітів ε пізнішими утвореннями за відносним віком, ніж ксеноліти, а речовина протопланетної туманності, як було раніше встановлено, еволюціонувала він низько- до високозалізистої, то значення SiO_2 / MgO і FeO / (FeO + MgO) з часом зростали. Це ε підтвердженням просторової та/або хронологічної зміни хімічного складу пилу протопланетної туманності.

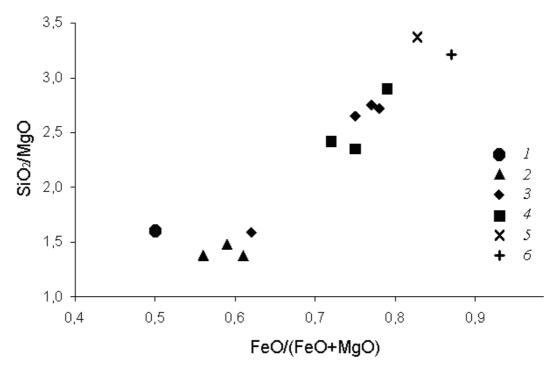


Рис. 10. Розподіл тонкозернистих об'єктів метеорита Кримка за співвідношеннями SiO₂ / MgO та FeO / (FeO + MgO): *1* – у валовому хімічному складі метеориту Кримка (за Дьяконовою та Харитоновою, 1960); *2* – у ксенолітах (за Huss et al., 1981; Semenenko et al., 2001; 2005); *3* – оболонках ксенолітів (за Семененко та ін., 2014; Semenenko et al., 2001; 2005); *4* – матриці (за Huss et al., 1981 та Semenenko et al., 2001); *5* – у валовому складі тонкозернистих оболонок хондр; *6* – у оболонці макрохондри (за Семененко та ін., 2014)

Залежно від збільшення значень SiO_2 / MgO і FeO / (FeO + MgO) виділено три групи тонкозернистої речовини, сконцентрованої у різних текстурних одиницях метеорита Кримка. До першої — найменш окисненої — групи (SiO_2 / MgO — 1,38—1,70 та FeO / (FeO + MgO) — 0,56—0,62) належать вуглисті тонкозернисті ксеноліти та оболонка одного з них. До другої — більш окисненої — групи (SiO_2 / MgO — 2,35—2,90 та FeO / (FeO + MgO) — 0,72—0,79) — оболонки решти ксенолітів. До третьої групи з найвищим середнім ступенем окиснення (SiO_2 / MgO — 2,22—5,70 (сер. 3,37) та FeO / (FeO + MgO) — 0,70—0,90 (сер. 0,83)) — оболонки хондр та макрохондри. При чому оболонки хондр із найменшими значеннями SiO_2 / MgO та FeO / (FeO + MgO) є примітивнішими і менш окисненими, ніж матриця метеорита. Підтвердженням отриманих висновків є макрохондра. Її склад вказує на утворення у вуглистому середовищі, частково зруйнована поверхня — на процеси переплавлення у протопланетній туманності, а типова для хондр оболонка — на акрецію пилу на останніх етапах агломерації речовини.

Знайдені мікрокристали графіту та Fe-вмісна шпінель в оболонці макрохондри є доказом мінералогічної неоднорідності пилового довкілля в області акреції оболонок. Ці дані підтверджуються наявністю в оболонках хондр високотемпературних утворень — мінералу корунду та шпінельвмісної піроксенової мікрохондри — попри загалом низькотемпературний склад оболонок. Надзвичайно

обмежений вміст високотемпературних компонентів не впливає на валовий хімічний склад оболонок.

На основі високих значень SiO_2/MgO і FeO/(FeO+MgO) (рис. 9) встановлено збагачення низькотемпературною складовою пилового середовища протопланетної туманності на фінальній стадії агломерації материнського тіла метеорита Кримка. Валовий хімічний склад оболонок хондр порівняно з валовим хімічним складом метеорита Кримка та матрицею є збагаченим на FeO і SiO_2 і, відповідно, більш окисненим. Переплавленням первісного пилу, ймовірно внаслідок хондроутворення, із пилового середовища в хондри були виведені тугоплавкі компоненти — Mg, Ca і Al. На такий процес вказували термодинамічні розрахунки попередніх дослідників, за якими хондри збагачені на високотемпературні компоненти, а оболонки — на низькотемпературні. Складні процеси переплавлення і фрагментації консолідованих тіл пилового довкілля у широкому діапазоні PT-умов підтверджується наявністю уламків хондр у тонкозернистій речовині та структур налипання мікрохондр на поверхню хондр.

Отримані результати цілком узгоджуються з літературними даними для інших хондритів щодо хімічної і мінералогічної неоднорідності пилового довкілля в період агломерації хондр і речовини матриці. Встановлено активні процеси речовинного обміну між різними зонами протопланетної туманності.

ВИСНОВКИ

Результати оригінальних досліджень тонкозернистих оболонок хондр метеорита Кримка та зіставлення їх з літературними даними щодо структурномінералогічних особливостей тонкозернистої речовини в інших текстурних одиницях хондрита дозволяють зробити такі висновки та припущення:

1. Структурно-мінералогічні та хімічні характеристики тонкозернистих оболонок хондр цілком узгоджуються з аналогічними результатами досліджень в інших примітивних хондритах щодо їх компонентного, мінерального та хімічного складу. Вони складені прихованокристалічною речовиною, тонкими і крупними мінеральними зернами. Зерна представлені переважно високозалізистими, дещо менше — низькозалізистими олівіном і піроксеном, нікелистим залізом, троїлітом і інколи хромітом. На відміну від оболонок хондр інших примітивних хондритів, в оболонках хондр метеорита Кримка вперше діагностовано поодинокі зерна Сафосфату, корунду і шпінелі, а також знайдені структури налипання мікрохондр на поверхню хондр та структури проникнення однієї мікрохондри в іншу.

Валовий хімічний склад оболонок хондр характеризується високим ступенем неоднорідності і змінюється від хондри до хондри в широких межах, однак в цілому відповідає нормативному високозалізистому олівіну. Порівняння оригінальних даних щодо валового хімічного складу оболонок хондр із літературними даними стосовно валового хімічного складу ксенолітів ВК13, К1 і К3, їхніх оболонок і прозорої та непрозорої матриці з метеорита Кримка показало, що оболонки хондр збагачені на SiO_2 і FeO, отже мають вищий ступінь окиснення.

2. В оболонках досліджуваних хондр із гладенькою і бугристою поверхнею мікрохондри мають ряд структурних і мінералогічних особливостей, які дозволили

зробити важливі генетичні висновки. Домінантні розміри мікрохондр становлять 5 мкм. Попереднє визначення їх як переплавлених об'єктів розміром до 40 мкм є некоректним і могло бути спричинено помилковою діагностикою зрізів верхівок хондр. Доказом цього є відсутність в оболонках хондр мікрохондр розміром понад 20 мкм та з мікропорфіровою будовою.

За мінеральним складом діагностовано піроксен- і олівін-плагіоклазові, силікатно-сульфідні, плагіоклазові та по одній Са-фосфат-олівінову і високотем-пературну піроксенову з нанокристалами Mg,Al-шпінелі мікрохондри.

Оболонки бугристих хондр, порівняно з оболонками гладеньких, характеризуються підвищеним вмістом мікрохондр, що в поєднанні зі структурами безпосереднього налипання мікрохондр на поверхні бугристих хондр є підтвердженням висновку попередніх дослідників щодо утворення мікрохондр унаслідок високоенергетичних процесів, які зумовили переплавлення та переконденсацію пилового довкілля в протопланетній туманності та, ймовірно, поверхні хондр. Саме таким шляхом могли утворитися високотемпературні силікатні краплі мікрометричного розміру, розкристалізація яких призвела до формування високотемпературних мікрохондр, зокрема піроксенової з нанокристалами шпінелі.

Наявність мікрохондр в оболонках хондр, ксенолітів К1, К3 і РС, а також у тонкозернистій речовині ксеноліту ВК13 і в матриці метеорита Кримка вказує на процеси активного речовинного обміну в протопланетній туманності.

- 3. Мікрохондри були поширеним, але не повсюдним компонентом протопланетної туманності. Вони відсутні у світлій (примітивній) компоненті матриці та в тонкозернистій речовині більшості ксенолітів. Наявність мікрохондр у темній тонкозернистій речовині хондриту вказує на їх утворення на ранніх етапах формування пилової компоненти протопланетної туманності. Відповідно наявність мікрохондр у тонкозернистій речовині є критерієм її примітивності.
- 4. На основі збільшення значень співвідношень SiO_2/MgO та FeO/(FeO+MgO) у валовому хімічному складі виділено три групи тонкозернистої речовини хондрита Кримка. До першої групи належать попередньо вивчені іншими дослідниками тонкозернисті ксеноліти ВК13, К1, К3 та оболонка ксеноліту ВК13. Склад їхньої речовини найбільш подібний до валового хімічного складу метеорита Кримка. До другої групи тонкозернисті оболонки ксенолітів К1, К3 і РС. За значеннями SiO_2/MgO та FeO/(FeO+MgO) вони займають проміжне положення між прозорою та непрозорою матрицею. До третьої групи тонкозернисті оболонки хондр та оболонка макрохондри. Вони складені найбільш окисненою речовиною.

Пилове середовище протопланетної туманності характеризувалось хімічною і мінералогічною неоднорідністю в області агломерації хондр і речовини матриці. Тонкозернисті вуглисті ксеноліти ВК13, К1 і К3 утворилися у вуглецьвмісному середовищі. Ксеноліт ВК13 акумулював тонкозернисту речовину оболонки у тому самому середовищі, де утворився, а ксеноліти К1 і К3 — у більш окисненому. Оболонки хондр та графітвмісної макрохондри, на відміну від оболонок інших ксенолітів, акреціювалися у найбільш окисненому середовищі в широкому діапазоні *РТ*-параметрів.

5. Неоднорідність мінерального і хімічного складу пилу протопланетної туманності мала просторовий та/або хронологічний характер.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у фахових наукових виданнях

(Особистий внесок здобувача)

1. Семененко В. П. Особливості мінералогії мікрохондр в метеориті Кримка (LL3.1) / В. П. Семененко, К. О. Шкуренко // Записки Українського мінералогічного товариства. -2012.-T.9.-C.58-66.

(Особистий внесок дисертанта: постановка та проведення експериментальних досліджень і обробка результатів).

2. Шкуренко К.О. Мінералогія тонкозернистої речовини оболонок хондр з метеорита Кримка (LL3.1) / К.О. Шкуренко, В.П. Семененко // Мінералогічний збірник Львівського університету. — 2015. — № 65, вип.1. — С. 53—63.

(Особистий внесок дисертанта: постановка та проведення експериментальних досліджень, аналіз даних).

3. Семененко В.П. Хімічна неоднорідність тонкозернистої речовини в метеориті Кримка (LL3.1) / В.П. Семененко, К.О. Шкуренко, А.Л. Гіріч // Мінералогічний журнал. – 2014. – Т. 36, № 4. – С. 39–49.

(Особистий внесок дисертанта: постановка та проведення експериментальних досліджень).

4. Семененко В.П. Ахондрит Norton County: скульптура поверхні та хімічний склад мінеральних зерен / В.П. Семененко, Т.М. Горовенко, К.О. Шкуренко, В.М. Сливінський // Записки Українського мінералогічного товариства. — 2010. — Т. 7. — С. 28—35.

(Особистий внесок дисертанта: аналіз літератури та проведення експериментальних досліджень).

5. Семененко В.П. Особливості мінералогії та походження вуглистого ксеноліту *AL1* у хондриті Allende (CV3) / В.П. Семененко, А.Л. Гіріч, Н.В. Кичань, К.О. Шкуренко // Мінералогічний журнал. – 2012. – Т. 34, № 4. – С. 25–33.

(Особистий внесок дисертанта: проведення експериментальних досліджень).

6. Семененко В.П. Природа нанорозмірних зерен мінералів в метеоритах / В.П. Семененко, А.Л. Гіріч, С.Н. Ширінбекова, К.О. Шкуренко, Н.В. Кичань та Т.М. Горовенко // Записки українського мінералогічного товариства. — 2013. — Т. 10. — С.7—17.

(Особистий внесок дисертанта: проведення експериментальних досліджень).

Статті у міжнародних фахових виданнях

7. Semenenko V.P. Nanometer-sized mineral grains and their genetic types in meteorites / V.P. Semenenko, A.L. Girich, K.O. Shkurenko, N.V. Kychan, S.N. Shyrinbekova, T.M. Gorovenko // Meteorites. – 2011. – V. 1, No 1. – P. 13–19.

(Особистий внесок дисертанта: проведення експериментальних досліджень).

Тези та матеріали доповідей

8. Шкуренко К.О. Структурно-мінералогічні характеристики хондр та їх тонкозернистих оболонок в метеориті Кримка (LL3.1) / К.О. Шкуренко // Міжнародна наукова конференція, присвячена 70-річчю геологічного факультету

Львівського національного університету імені Івана Франка «Фундаментальне значення і прикладна роль геологічної освіти і науки»: Тез. стенд. доп. (Львів, 7–9 жовтня 2015 р.). – Львів, 2015. – С. 230–232.

9. Шкуренко К.А. Особенности минералогии микрохондр в метеорите Крымка (LL3.1) / К.А. Шкуренко, В.П. Семененко // IV Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» : Тез. стенд. докл. (Екатеринбург, 15–18 октября 2012 г.). -2012.-C.274-275.

(Особистий внесок дисертанта: постановка та проведення експериментальних досліджень і обробка результатів).

10. Shkurenko K.O. Fine morphological features of mineral grains in the Norton County aubrite / K.O. Shkurenko, V.P. Semenenko, T.M. Gorovenko, V.M. Slivinsky // Meteoritics and Planetary Science. – 2011. – V. 46. – P. A212.

(Особистий внесок дисертанта: аналіз літератури та проведення експериментальних досліджень).

АНОТАЦІЯ

Шкуренко К.О. Мінералогія та походження тонкозернистої речовини метеорита Кримка.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата геологічних наук за спеціальністю 04.00.20 — мінералогія, кристалографія. — Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України. — Київ, 2016.

Дисертацію присвячено вивченню структурно-мінералогічних і хімічних особливостей тонкозернистої речовини оболонок хондр із метеорита Кримка та порівнянню їх з літературними даними для інших текстурних одиниць метеориту.

Визначено структурно-мінералогічні та хімічні характеристики головних компонентів оболонок хондр. Встановлено, що мікрохондри є додатковим структурним критерієм примітивності тонкозернистої речовини. Вперше діагностовано структури налипання мікрохондр на поверхню хондр, структури проникнення однієї мікрохондри в іншу, а також діагностована піроксенова мікрохондра з нанокристалами шпінелі, що вказує на її високотемпературне утворення.

На основі оригінальних даних з'ясовано характер варіації ступеня окиснення тонкозернистої речовини для оболонок хондр, а на основі літературних даних — для інших текстурних одиниць метеорита Кримка. Відповідно до ступеня окиснення у різних текстурних одиницях метеорита Кримка виділено три групи тонкозернистої речовини. Перша група представлена переважно тонкозернистими ксенолітами і утворена з речовини вуглистого складу, друга представлена оболонками ксенолітів і є більш окисленою, ніж перша група, та подібною до матриці метеорита, третя — оболонками хондр та є змінною в широких межах, але в середньому найбільш окисненою. Зроблено висновок про просторовий та / або хронологічний характер хімічної неоднорідності пилового середовища протопланетної туманності та процеси активного речовинного обміну в ній.

Ключові слова: метеорит, тонкозерниста речовина, оболонки хондр, ксеноліт, мінерали, хімічний склад, газо-пилова туманність.

АННОТАЦИЯ

Шкуренко К.А. Минералогия и происхождение тонкозернистого вещества метеорита Крымка.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата геологических наук по специальности 04.00.20 — минералогия, кристаллография. — Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко НАН Украины. — Киев, 2016.

Диссертация посвящена изучению структурно-минералогических и химических особенностей тонкозернистого вещества оболочек хондр метеорита Крымка и сравнению их с литературными данными в других текстурных единицах метеорита.

Определены структурно-минералогические и химические характеристики главных компонентов оболочек хондр. Установлено, что микрохондры служат дополнительным структурным критерием примитивности тонкозернистого вещества. Впервые диагностированы структуры налипания микрохондр на поверхность хондр, структуры проникновения одной микрохондры в другую, а также диагностирована пироксеновая микрохондра с нанокристаллами шпинели, что указывает на её высокотемпературное образование.

На основании оригинальных данных выяснен характер вариации степени окисления тонкозернистого вещества для оболочек хондр, а на основании литературных данных — для других текстурных единиц метеорита Крымка. В соответствии со степенью окисления в разных текстурных единицах метеорита Крымка выделено три группы тонкозернистого вещества. Первая группа представлена преимущественно тонкозернистыми ксенолитами и образована веществом углистого состава, вторая представлена оболочками ксенолитов и более окислена, чем первая группа, подобна матрице метеорита, третья — оболочками хондр и меняется в широких пределах, в среднем она наиболее окислена. Сделан вывод о пространственном и/или хронологическом характере химической неоднородности пылевой среды протопланетной туманности и процессах активного вещественного обмена в ней.

Ключевые слова: метеорит, тонкозернистое вещество, оболочки хондр, ксенолит, минералы, химический состав, газопылевая туманность.

ABSTRACT

Shkurenko K.O. Mineralogy and origin of fine-grained material of the Krymka meteorite.

The dissertation submitted to the degree of Doctor of Philosophy in Geology by speciality 04.00.20 – mineralogy, crystallography. – M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation, National Academy of Sciences of Ukraine. – Kyiv, 2016.

The dissertation is devoted to the study of mineralogical and chemical characteristics of fine-grained chondrule rims of the Krymka meteorite and their comparison with the ones in other textural units. Mineralogical and chemical characteristics of the chondrules and the components of the chondrule rims are given. The chondrules and chondrule rims are mostly silicate. According to the sizes of the fine-grained material components, it consists of cryptocrystalline, fine and coarse grains. The

fine and coarse mineral grains are mostly low-temperature. The high-temperature Capyroxene and anortite are present too. Such minerals as Ca-phosphate, corundum and Mg, Al-spinel in the fine-grained rims were founded for the first time. microchondrules were examined in detail as a typical but the least studied component of the fine-grained chondrule rims. The microchondrules are mostly less than 5 µm in size and are predominantly composed of major pyroxene and minor olivine. Ca-pyroxene, plagioclase, Ca-phosphate, iron sulfide and Mg, Al-spinel are found as rare minerals of the microchondrules. Mg, Al-spinel is distinguished within the pyroxene microchondrule as uniformly distributed regular nanometric inclusions. This indicates probably to a hightemperature origin of the microchondrule. Two chondrule rims contain unique structures of microchondrules sticking onto a chondrule surface. The data are direct evidence of A. Krot's et al. supposition about their formation in result of remelting and recondensation of a chondrule surface. Structures of microchondrules sticking onto a chondrule surface and structures of penetration of one microchondrule into another were founded for the first time. Structures of the gluing microchondrules were detected too. Taking into account the distribution of microchondrules within a fine-grained material of different textural units of the Krymka chondrite, their formation on the early stage of a protoplanetary nebular is speculated. The presence of microchondrules within a fine-grained material can be used as criterion of its primitiveness.

Bulk chemical composition of the fine-grained chondrule rims is moderately variable but generally it is olivine normative. It is characterized by ordinary mineralogical and chemical features of the fine-grained material which differs from the host chondrite and is indicative of chemical inhomogeneity of the protoplanetary dust within the formation region. Comparison of the chemical composition of the fine-grained chondrule rims with that of the graphite-containing macrochondrule rim, carbonaceous xenoliths' rims, directly from xenoliths and matrix of the Krymka chondrite let us make the following conclusions. Bulk chemical composition of the chondrule rims is enriched in SiO₂ and FeO. It varies from one rim to another in a wide range. According to increase of SiO₂ / MgO and FeO / (FeO + MgO) correlation, the fine-grained material of the meteorite is divided into three groups which indicate to three chemical zones of the mineral dust. The first group $(SiO_2 / MgO = 1.38-1.59; FeO / (FeO + MgO) = 0.56-0.62)$ includes the carbonaceous xenoliths and one xenoliths' rim. It formed from C-bearing and most primitive dust. The second group $(SiO_2 / MgO = 2.35-2.90; FeO / (FeO + MgO) = 0.72-$ 0.79) includes the xenoliths' rims. It formed from more oxidized dust. And the third group $(SiO_2 / MgO = 2.35-4.79; FeO / (FeO + MgO) = 0.71-0.91)$ includes the chondrule rims and the macrochondrule rim. It generally formed from the most oxidized dust but in chemically wide range of the dusty environment. Chemical heterogeneity of the environmental dust of the protoplanetary nebula had spatial and/or chronological character. Presence of all zones material of the protoplanetary nebula in one meteorite indicates to active mixing processes of the material between these zones.

Key words: meteorite, fine-grained material, chondrule rims, xenoliths, minerals, chemical composition, gas and dust nebula.