

УДК 523.681

В.П. СЕМЕНЕНКО, А.Л. ГІРІЧ, С.Н. ШИРІНБЕКОВА,
К.О. ШКУРЕНКО, Н.В. КИЧАНЬ, Т.М. ГОРОВЕНКО

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

ПРИРОДА НАНОРОЗМІРНИХ ЗЕРЕН МІНЕРАЛІВ У МЕТЕОРИТАХ

Вивчено структурно-мінералогічні особливості нанорозмірних зерен у метеоритах, які вперше класифіковані на три генетичні типи — конденсаційний, метаморфогенний та екзогенний. Зерна першого типу утворилися під час конденсації в газопиловій туманності і можуть мати як сонячну, так і досонячну природу. Зерна другого типу сформувалися в результаті термального, ударного або водного метаморфізму переважно в материнських тілах метеоритів. Зерна третього типу належать до продуктів земного вивітрювання. Конденсаційні нанорозмірні зерна домінують у тонкозернистій силікатній речовині примітивних метеоритів, метаморфогенні — в ударнометаморфізованих хондритах і диференційованих метеоритах, а екзогенні — у вивітрених метеоритах.

Обговорено природу рідкісних нановключень самородних вольфраму і срібла в нікелістому залізі, а також вплив фізичних властивостей нанорозмірних зерен на еволюцію мінеральної речовини метеоритів у космічних і земних умовах. Припускається, що підвищені акреційні властивості нанорозмірних зерен пилової компоненти зумовили первинну акрецію конденсованих наноглобул у протопланетній туманності, а висока адсорбційна здатність продуктів вивітрювання з великою активною поверхнею нанокристалів — прискорене руйнування метеоритів у земних умовах.

Ключові слова: метеорити, мінерали, нанорозмірні зерна, генетичні типи, походження.

Космічні успіхи 1970-х років сприяли інтенсивному розвитку електронно-мікроскопічних, рентгеноспектральних та ізотопних методів дослідження тонких зерен мінеральної речовини. З використанням нових інструментальних можливостей різко збільшилась кількість мінералів, діагностованих в акцесорних зернах мікронного розміру не лише в космічних, а й у земних зразках.

Сучасні мінералогічні та геохімічні методи дослідження дають змогу перейти до вивчення індивідуальних нанорозмірних зерен як проміжної сходинки поглибленого аналізу умов зародження мінералів і синтетичних сполук. Цей напрям досліджень є надзвичайно

© В.П. СЕМЕНЕНКО,
А.Л. ГІРІЧ,
С.Н. ШИРІНБЕКОВА,
К.О. ШКУРЕНКО,
Н.В. КИЧАНЬ,
Т.М. ГОРОВЕНКО, 2013

актуальним у матеріалознавстві, зокрема в синтезі матеріалів із заданими властивостями, а також у мінералогії космічних зразків, оскільки фізико-хімічні властивості нанорозмірних зерен і зерен більшого розміру суттєво відрізняються. Особливе значення при цьому набуває вивчення примітивної тонкозернистої речовини метеоритів, яка є реліктом первинного мінерального пилу протопланетної туманності і містить відомості про первісний склад та еволюцію планетозималей, а відповідно, і планет Сонячної системи. Серед відомих на цей час типів космічної речовини саме нерівноважні вуглисті, звичайні й енстатитові хондрити, а також хондрит Rumuruti є найціннішими метеоритами, тонкозерниста речовина яких складається з примітивного пилу [15, 17, 18, 34]. Еволюція цієї речовини надзвичайно складна, оскільки вона сформувалась у широкому діапазоні нерівноважних *PT*-умов, які частково або повністю знищили хімічні та мінералогічні характеристики первинної пилової компоненти як у протопланетній туманності, так і, особливо, в материнських тілах метеоритів.

У результаті складних процесів мінералоутворення, що відбувались у газопиловій туманності, в материнських тілах або на їх поверхні, а також на поверхні Землі, в метеоритах утворилися відмінні за походженням нанорозмірні зерна, які є продуктом початкового етапу структурного упорядкування твердої речовини. Аналіз літературних та оригінальних даних дав нам змогу виділити три основні генетичні типи нанорозмірних зерен мінералів в метеоритах: а) примітивний конденсаційний; б) метаморфогенний; в) екзогенний [9, 29], які сформувались за різних *PT*-умов на різних етапах еволюції космічної речовини.

Примітивний конденсаційний тип. Сучасні ізотопні дані свідчать про існування двох основних груп мінералів, які могли утворитись унаслідок конденсації як в досонячний, так і в сонячний період еволюції космічної речовини [22, 24, 34]. До першої групи належать мало поширені мінерали примітивних хондритів — алмаз, карбід і нітриди кремнію, Ti-, Zr-, Mo-багаті карбіди, оксиди алюмінію (рис. 1, 1) і титану, а також типові для метеоритів олівін і камасит. Згідно з даними електронно-мікроскопічних досліджень хімічно виділених для ізотопного аналізу зерен, їх розмір змінюється від нанометрового до десятків мікрометрів, а форма — від кулястої для графіту до уламкової для багатьох оксидів. Найбільшими серед них є субмікронні й мікронні зерна SiC і графіту, а розміри решти конденсатів переважно не перевищують декількох сотень нанометрів. Характерною особливістю нанокристалів алмазу є їх постійний розмір — 1—2 нм [34].

Цікаво зазначити, що розміри досонячних зерен оксидів — шпінелі, гібоніту (CaAl_2O_9), оксиду алюмінію, зокрема корунду, та оксиду титану, змінюються в межах 0,15—3 мкм [34]. Водночас результати наших досліджень свідчать про відмінності у розмірах зерен, які знайдені *in situ*, тобто в аншлифах, і хімічно виділених для ізотопного аналізу. Так, зерна гібоніту, які були діагностовані в аншлифі хондрита Кримка (LL3.1) (рис. 1, 2), мають округлу форму і розміри $\leq 20 \times 10$ мкм [27], а хімічно виділені із речовини того самого метеорита (рис. 1, 1) — уламкову форму і розміри $\leq 5,5 \times 2$ мкм [24]. Це може вказувати на певну некоректність в оцінці розмірів досонячних зерен, що зумовлено, найімовірніше, деструктивним характером хімічної підготовки зерен для ізотопного аналізу та підвищеною крихкістю космічних мінералів порівняно з їх земними аналогами. Проте такі фізично і хімічно стійкі фази, як алмаз і карбіди, могли не зазнати значної фрагментації і мінімізації розмірів зерен.

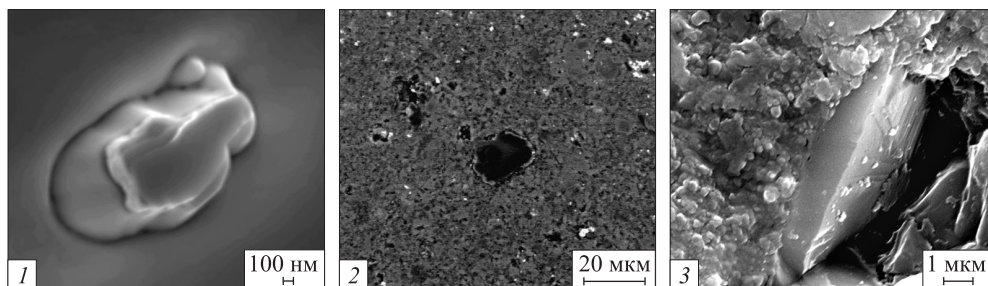


Рис. 1. Тонкі зерна конденсаційного типу в хондриті Кримка: 1 — електронно-мікроскопічне зображення у вторинних електронах (SEM) досонячного гібоніту, виділеного хімічним способом з метеорита для ізотопних досліджень; зерно розташоване на золотій пластинці; фото люб'язно надано Ларрі Ніттлером; 2 — електронно-мікроскопічне зображення у відбитих електронах (BSE) зерна гібоніту, яке знайдене *in situ* в тонкозернистому вуглистому ксеноліті BK13 хондрита Кримка [27]; полірований шліф метеорита; 3 — SEM-зображення складної глобулярної будови тонкозернистих силікатів і метал-сульфідних зростків у ксеноліті BK14 хондрита Кримка; на грані великого кристала олівіну — нанометрові включення хроміту (біле); поверхня сколу полірованого шліфа хондрита

Fig. 1. Fine grains of condensing type in the Krymka chondrite: 1 — secondary electron (SEM) image of presolar hibonite, chemically isolated from the meteorite for isotope studies. The grain is based on a gold plate. The image is kindly presented by Larry Nittler; 2 — back scattered electron (BSE) image of hibonite grain located *in situ* within the Krymka fine-grained carbonaceous xenolith BK13 [27]. A polished section of the meteorite; 3 — SEM image of complicated globular structure of fine-grained silicates and metal-sulfide intergrowths in the Krymka xenolith BK14. A face of large olivine crystal contains nanometer-sized inclusions of chromite (white). A broken surface of the chondrite polished section

До другої групи, тобто до можливих реліктів сонячних конденсатів, належить, певно, деяка частина тонкозернистої силікатної фракції примітивних метеоритів [17], а також окремі акцесорні високотемпературні мінерали [21]. Разом з тим зазначимо, що досі немає однозначних доказів саме конденсаційного походження тонкозернистої речовини примітивних метеоритів, оскільки в переважній більшості випадків вона тою чи іншою мірою змінена метаморфогенними процесами. Одним із важливих індикаторів примітивності та конденсаційного походження тонкозернистої речовини може бути її будова, яку надзвичайно важко схарактеризувати під час електронно-мікроскопічних досліджень полірованих шліфів через нанорозмірність та ксеноморфізм силікатних зерен.

Нам вдалося дослідити будову зламу тонкозернистої речовини на поверхні полірованого ксеноліта BK14 із метеорита Кримка [27]. Саме растрове електронно-мікроскопічне вивчення поверхні зламу дало змогу вперше отримати дані стосовно типової для продуктів конденсації глобулярної будови силікатів, нікелістого заліза і сульфідів заліза (рис. 1, 3). На межі можливостей електронно-мікроскопічних досліджень було встановлено, що мікронні та субмікронні глобули є агломератом глобул розміром ≤ 10 нм, що пояснює їх ксеноморфізм під час вивчення у шліфах. На підставі цих результатів можна припустити, що збільшення розміру мінеральних зерен було зумовлене агломерацією первинних наноглобул у пиловому середовищі протопланетної туманності. З нашої точки зору, саме підвищені акреційні властивості нанорозмірних зерен [2] сприяли утворенню складних глобул і загальній акреції тонкозернистої речовини. Не можна виключити і того, що первинні глобули перебували в аморфному стані. Помірний метаморфізм міг ініціювати їх роз-

кристалізацію на пізнішій стадії. Таким чином, специфічні фізичні властивості нанорозмірних зерен могли бути спусковим механізмом у масштабній акреції пилової компоненти протопланетної туманності з подальшим утворенням материнських тіл метеоритів і планетозималей.

Метаморфогенний тип. Нанорозмірні зерна мінералів поширені в метеоритах, які зазнали дії термального, ударного чи водного метаморфізму. Вони розвинені переважно в порах, по тріщинах, міжзернових межах або як включення всередині мінеральних фаз. Наприклад, нікелісте залізо та сульфіді ударнометаморфізованих хондритів Галків (Н4) і Грузьке (Н4) містять численні дрібні включення кремнезему (рис. 2, 1), хроміту, фосфідів, фосфатів або силікатів. Хоча механізм і умови утворення включень досить детально вивчені [13, 18, 33], нижче наводимо опис деяких рідкісних і генетично важливих нанорозмірних мінеральних зерен метаморфічного походження.

Одним із них є піроксенова мікрохондра [29], що збіднена Са і містить рівномірно розподілені ідіоморфні нанокристали магnezіальної шпінелі (рис. 2, 2). Ця унікальна мікрохондра була знайдена в результаті електронно-мікроскопічних і енергодисперсійних (EDS) досліджень тонкозернистої оболонки мікропорфірової хондри метеорита Кримка. Згідно з мінералогічними і хімічними даними, ми припускаємо, що утворення шпінельвмісної мікрохондри безпосередньо пов'язане з високотемпературним процесом перетворення мінеральної речовини у пиловому середовищі протопланетної туманності. На цьому етапі досліджень важко визначити, які саме високоенергетичні процеси зумовили спонтанне переплавлення і, можливо, переконденсацію мінерального пилу, що акреціював на поверхню хондри. Втім саме вони були відповідальні за формування високотемпературної, збагаченої алюмінієм мікрохондри, а подальший помірний метаморфізм — за твердофазову дифузію елементів і зародження нанокристалів магnezіальної шпінелі в піроксені.

Значний науковий інтерес становлять також рідкісні нано- і мікрометрові кристали графіту, які асоціюють з органічними сполуками та С-збагаченою речовиною у вуглих ксенолітах хондрита Кримка [28, 30]. Вивчення таких унікальних асоціацій дає змогу з'ясувати механізм їх утворення, що сприяє кращому розумінню походження земної органічної речовини і покладів графіту. Мікро- та нанокристали графіту, які рівномірно розподілені серед тонкозернистих силікатів вуглих ксенолітів K1 і K3, мають правильну пластинчасту форму і розміри $\leq 3 \times 0,7$ мкм. Відповідно до результатів трансмісійних електронно-мікроскопічних досліджень [32], пластинки графіту завтовшки менше за 100 нм також характеризуються кристалічною будовою (рис. 2, 3).

З огляду на те що у вуглих ксенолітах вуглець спостерігається у трьох різних формах (як окремі кристали, органічні сполуки та С-збагачена речовина), було припущено генетичний зв'язок кристалів графіту з органічною речовиною [30]. За П.Р. Бусеком і Г. Бо-Джуном [19], утворення і упорядкування кристалічної структури графіту відбувається внаслідок помірного термального метаморфізму речовини, що містить органіку. Оскільки хондрит Кримка зазнав у космосі значного ударного метаморфізму [31], зроблено висновок щодо метаморфічного росту графіту із органічної речовини ксенолітів. Цей висновок підтверджується також збільшенням розмірів кристалів графіту у відповідності до зростання ступеня ударнометаморфічного перетворення ксенолітів Gr1 — Gr7 [28, 30]. Фактично графітвмісні ксеноліти є новим типом метеоритної речовини, який, як вважають американські астрофізики [20], може мати генетичний зв'язок з мінеральною складовою комет. Хоча на сучасному рівні знань питання взаємозв'язку між кометною та графітвмісною

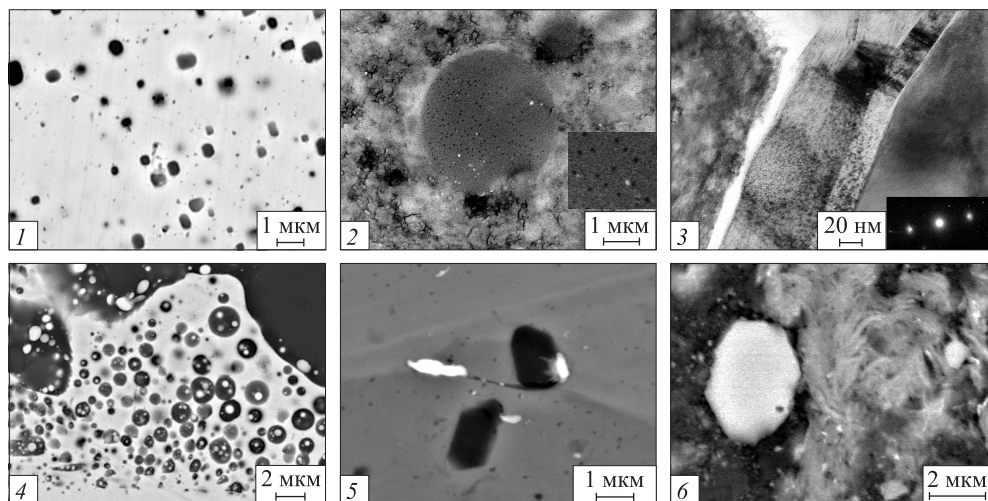


Рис. 2. BSE і трансмісійне (3) електронно-мікроскопічне (TEM) зображення нанометрових зерен метаморфічного типу в полірованих шліфах метеоритів: 1 — включення кремнезему (темно-сіре) в камаситі із хондрита Галків (H4); 2 — включення нанокристалів шпінелі у збагаченій Са-бідним піроксеном мікрохондрі, що розміщується в тонкозернистій силікатній оболонці хондри із метеорита Кримка; у правому куті — збільшена частина мікрохондри із шпінеллю (чотирикутні чорні точки); 3 — кристал графіту в ксеноліті K1 хондрита Кримка; чіткі плями на електронно-дифракційному зображенні вказують на кристалічну будову графіту; TEM-дослідження проведено І. Вебер (Ін-т Планетології, Мюнстер) [32]; 4 — ліофільна емульсія, яка складена тенітовими (біле) і збагаченими кремнеземом кульками (темно-сіре, чорне) в хондриті Княгиня (L5); 5 — унікальні включення самородного вольфраму (біле), які розміщуються у камаситовій (сіре) кульці всередині мікропорфірової хондри метеорита Кримка; ідіоморфні чорні включення складені хромітом; 6 — агрегати ниткоподібних кристалів філосилікатів (світло-сіре) та кристали магнетиту (біле) в тонкозернистому ксеноліті BK1 хондрита Кримка [1]

Fig. 2. BSE and transmission (3) electron (TEM) image of nanometer-sized grains of metamorphic type in polished sections of meteorites: 1 — inclusions of silica (dark grey) within kamacite from the Galkiv (H4) chondrite; 2 — inclusions of spinel crystals in a Ca-low pyroxene-rich microchondrule embedded within a fine-grained silicate rim of chondrule from the Krymka meteorite. The enlarged part of the microchondrule with spinel (quadrangular black points) is presented in the right corner; 3 — graphite crystal within the Krymka xenolith K1. The discrete spots in the lower right corner indicate to crystalline character of the graphite. TEM-study was provided by I. Weber (Institute of Planetology, Muenster) [32]; 4 — lyophilic emulsion composed of taenite (white) and silicate-rich globules (dark grey, black) in the Knyahinya (L5) chondrite; 5 — unique inclusions of native tungsten (white) located within a kamacite globule (grey) of a porphyritic chondrule from Krymka. Euhedral black crystals are chromites; 6 — aggregates of fibrous crystals of phyllosilicates (light grey) and magnetite crystals (white) within the Krymka fine-grained xenolith BK1 [1]

метеоритною речовиною залишається відкритим, дослідники [30] не виключають подібності умов, за яких відбувалась акреція речовини ксенолітів і комет у протопланетному диску.

Одним із цікавих прикладів ударнометаморфічних нанорозмірних утворень у метеоритах є структури ударного плавлення, які представлені високотемпературними складними ліофільними емульсіями високоніккелістого заліза і силікатів у хондриті Княгиня (L5) (рис. 2, 4) [3]. Складна будова і надзвичайно дрібний розмір найменших кульок свідчать про те, що на окремих ділянках хондрита проходження інтенсивної ударної хвилі через материнське тіло супроводжувалося плавленням металу і силікатів за температур, близьких до

критичної температури їх змішування. На інших ділянках цього хондрита фонові ударнометаморфічні структури представлені лише планарними тріщинами і слабким мозаїчним погасанням в олівіні.

На жаль, не зовсім зрозумілими залишаються процеси утворення унікальних включень самородного вольфраму (рис. 2, 5), що були знайдені в хондриті Кримка в результаті електронно-мікроскопічних та енергодисперсійних досліджень [8]. Хоча W-вмісні тугоплавкі металеві сплави відомі у Са, Al-включеннях вуглистих хондритів [23], це є перша знахідка зерен хімічно чистого вольфраму в метеоритах. Включення розміщуються всередині камаситових кульок, особливо по тріщинах, порах і міжфазових межах, які знаходяться в мезостазісі мікропорфірової хондри. Розмір найменших зерен вольфраму відповідає 50 нм. Враховуючи асоціацію вольфраму лише з Fe, Ni-фазою, а саме з камаситом, а також характер його розподілу, ми вважаємо, що ці знахідки не є результатом забруднення, а утворились у метеориті в космічних умовах. Мінералогічні та хімічні особливості включень самородного вольфраму дають змогу зробити лише попередні припущення щодо процесів їх утворення. Асоціація самородного вольфраму з нікелістим залізом однозначно свідчить про їх генетичний зв'язок. Незважаючи на те що тугоплавкий вольфрам конденсується за вищих температур, ніж нікелісте залізо, ми не можемо виключити послідовне входження вольфраму, наприклад у вигляді нітридів або карбідів, до складу Fe, Ni-конденсатів. Оскільки W-вмісний Fe, Ni-метал є високотемпературним, він мав зберегтися під час плавлення в процесі хондротворення. Допускається [8], що подальший багаторазовий ударний метаморфізм материнського тіла метеорита Кримка [31] сприяв твердофазовій дифузії вольфраму та утворенню його включень по тріщинах, порах і міжфазових межах усередині камаситу.

До найцікавіших вторинних мінералів з нанометровими розмірами зерен, що утворилися внаслідок низькотемпературного водного метаморфізму материнських тіл метеоритів [35], належать скупчення численних кубічних кристалів магнетиту — фрамбоїди, а також агрегати ниткоподібних кристалів філосилікатів. Вони знайдені у багатьох CI і CM хондритах. Ниткоподібні кристали філосилікатів виявлені також у тонкозернистому ксеноліті BK1 метеорита Кримка (рис. 2, 6) і є настільки тонкими (≤ 10 нм), що нам не вдалося отримати прецизійних даних їх хімічного складу [1]. Згідно з мікрозондовими дослідженнями, вони містять Fe, Mg, Si та меншою мірою S. Хоча більшість філосилікатів виникли на поверхні материнських тіл метеоритів, окремі тонкозернисті продукти водного метаморфізму можуть мати доакреційне походження [14].

Екзогенний тип. У метеоритах поширені нанорозмірні зерна вторинних мінералів, які утворились переважно внаслідок земного вивітрювання. За результатами наших електронно-мікроскопічних та енергодисперсійних досліджень, на поверхні зламу вивітрених метеоритів усіх типів широко розвинуті вторинні продукти, передусім різні морфологічні типи кристалів гідроксидів заліза. Здебільшого вони представлені скупченнями глобул (рис. 3, 1), ниткоподібними, голчастими (рис. 3, 2) та пластинчастими кристалами гетиту або акаганеїту (рис. 3, 3), а також їх дендритоподібними (рис. 3, 4) й ажурними утвореннями (рис. 3, 5) та складними переплетіннями (рис. 3, 6) [7, 11, 12]. На поверхні зерна олівіну з паласиту Омолон були знайдені нанорозмірні гексагональні пластинки, ймовірно гематиту, які орієнтовані уздовж деформацій зсуву (рис. 3, 3) [10]. Моніторинг продуктів вивітрювання у зразках метеоритів різних типів [11] свідчить, що серед них переважають ниткоподібні

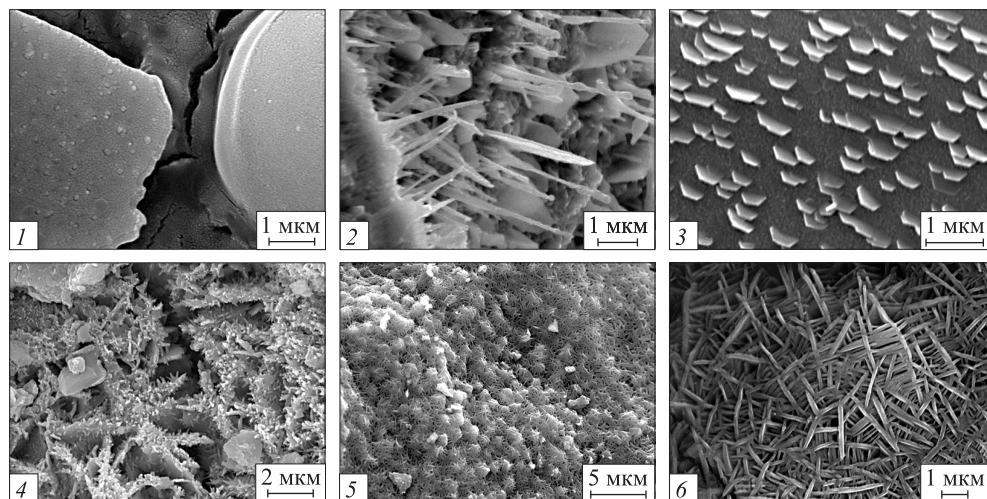


Рис. 3. SEM-зображення нанометрових зерен екзогенного типу на поверхні сколу метеоритів: 1 — глобулярна будова плівок гідроксиду заліза на поверхні зламу хондрита Кулішівка (L6); 2 — тонкі ниткоподібні голочки гетиту в хондриті Галків (H4); 3 — гексагональні пластинки гематиту (?), розміщені, ймовірно, вздовж деформацій зсуву на поверхні зерна олівіну із паласиту Омолон; 4 — дендритоподібна будова гідроксидів заліза на поверхні зерна олівіну із паласиту Омолон; 5 — ажурні утворення гідроксидів заліза на поверхні зламу хондрита Кулішівка (L6); 6 — складне переплетіння пластинчастих кристалів Ni-вмісних гідроксидів заліза на поверхні нікелістого заліза атакситу Чінге

Fig. 3. SEM images of nanometer-sized grains of weathered type on the fractured surface of the meteorites: 1 — globule structure of the iron hydroxide films at the fractured surface of the Kulishivka (L6) chondrite; 2 — fine fibrous needles of goethite in the Galkiv (H4) chondrite; 3 — hexagonal plates likely of hematite probably located along shear deformations at the surface of olivine grain from the pallasite Omolon; 4 — dendritic structure of iron hydroxides at the surface of olivine grain from the pallasite Omolon; 5 — delicate formations of iron hydroxides at the fractured surface of the Kuleshivka (L6) chondrite; 6 — complicated wicker of the lamellar crystals of Ni-bearing iron hydroxides at the surface of the nickel iron from the ataxite Chinga

та пластинчасті нанокристали з великою активною поверхнею. Оскільки такі нанокристали характеризуються підвищеною адсорбційною здатністю, саме морфологічні особливості зерен вторинних мінералів зумовлюють активну адсорбцію води, хлору і фтору з повітря та подальше інтенсивне руйнування метеоритної речовини.

Одним із найцікавіших і рідкісних продуктів вивітрювання є самородне срібло, яке утворилося, найімовірніше, в земних умовах [6, 8]. Воно було знайдено у вигляді окремих дрібних зерен (рис. 4, 1) і дендритоподібних агрегатів (рис. 4, 2) у полірованому шліфі хондрита Кримка серед продуктів вивітрювання [26]. У більшості випадків зерна срібла складені наноглобулами розміром ≤ 100 нм (рис. 4, 2) і знаходяться всередині Fe,Ni,S-гідроксидів, що заміщують переплавлену метал-троїлітову оболонку навколо хондри. За даними енергодисперсійного аналізу найбільший вміст Ag відповідає 95,6 %, а інші діагностовані елементи є результатом забруднення Fe,Ni,S-гідроксидами.

За аналогією із зонами окиснення земних сульфідів [4, 16], наявність асоціації самородного срібла з Fe,Ni,S-гідроксидами дала змогу припустити його утворення в результаті вивітрювання гіпотетичних Ag-вмісних метал-сульфідів [6, 26]. Процес земного вивітрювання включає дві основні стадії: 1) перехід Fe^0 і Fe^{2+} в Fe^{3+} ; 2) твердофазову дифузію Ag і утворення включень

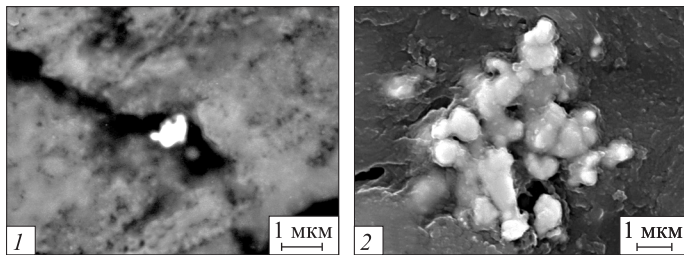


Рис. 4. Нанометрові зерна самородного срібла в полірованому шліфі хондрита Кримка: 1 — BSE-зображення окремого зерна самородного срібла у тріщині Fe, Ni, S-гідроксидів, які є продуктом вивітрювання метал-троїліту; 2 — SEM-зображення складної глобулярної структури агломерату самородного срібла в гідроксидах заліза

S-гідроксидів, які є продуктом вивітрювання метал-троїліту; 2 — SEM-зображення складної глобулярної структури агломерату самородного срібла в гідроксидах заліза

Fig. 4. Nanometer-sized grains of native silver in the polished section of the Krymka chondrite: 1 — BSE image of native silver located within a crack of Fe, Ni, S-hydroxides which belong to weathering products of metal-troilite; 2 — SEM image of complicated globular structure of an agglomerate of native silver within iron hydroxides

самородного срібла в гідроксидах унаслідок різниці між його атомним радіусом та іонним радіусом Fe^{3+} . Структурно-мінералогічні та хімічні особливості зерен самородного срібла в хондриті Кримка свідчать про можливість конденсаційного походження гіпотетичних Ag-вмісних метал-сульфідів [25] з подальшою їх акрецією на поверхню хондри з пилового середовища протопланетної туманності.

За результатами оригінальних досліджень і літературних даних зроблено такі висновки щодо особливостей нанорозмірних зерен у метеоритах та їх генетичних типів.

1. Нанорозмірні мінеральні зерна є звичайною складовою кам'яних, залізних і залізокам'яних метеоритів і належать, головним чином, до конденсаційного, метаморфогенного та екзогенного типів. Конденсаційні нанорозмірні зерна домінують у тонкозернистій силікатній речовині примітивних хондритів, метаморфогенні — поширені переважно в ударнометаморфозованих хондритах і диференційованих метеоритах, а екзогенні — у вивітрених метеоритах.

2. Нанорозмірні зерна конденсаційного типу характеризуються переважно поліглобулярною формою, а продуктів вивітрювання — ниткоподібною і пластинчастою формою.

3. Підвищена акреційна здатність нанорозмірних зерен пилової компоненти могла бути відповідальною за масштабну акрецію первинних сконденсованих наноглобул у протопланетній туманності.

4. Морфологічні особливості продуктів вивітрювання спричиняють подальше інтенсивне руйнування метеоритної речовини внаслідок їх підвищених адсорбційних властивостей.

5. На цей час лише примітивні метеорити містять різні генетичні типи нанорозмірних зерен, що є наслідком структурного упорядкування консолідованої речовини як фундаментального процесу мінералоутворення в зірках, газопилових туманностях і твердих тілах Всесвіту.

Ми щиро вдячні Ларрі Ніттлеру за люб'язно наданий для статті електронно-мікроскопічний знімок досонячного зерна гібоніту з хондрита Кримка.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гіріч А.Л., Семененко В.П. Мінералогія магнетитвмісних ксенолітів у кам'яному метеориті Крымка (LL3.1) // Доп. НАН України. — 2004. — № 9. — С. 105—113.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2009. — 416 с.
3. Кичань Н.В. Особливості структур ударного метаморфізму в карпатському метеориті Княгиня // Мінерал. зб. Львів. ун-ту. — 2009. — Вип. 1, № 59. — С. 45—51.
4. Латыш И.К. Серебро в природе. — Киев: Артек, 1997. — 134 с.
5. Семененко В.П. Мінералогія досонячних зерен // Геохімія та рудоутворення. — 2009. — Вип. 27. — С. 92—94.
6. Семененко В.П. Перша знахідка самородного срібла в метеоритах // Зап. Укр. мінерал. тов-ва. — 2010. — Т. 7. — С. 58—63.
7. Семененко В.П., Гірич А.Л. Природа екзотических объектов в метеоритах // Минерал. журн. — 1996. — Т. 18, № 6. — С. 14—21.
8. Семененко В.П., Гіріч А.Л. Перші знахідки самородних вольфраму і срібла в метеоритах // Мінерал. зб. Львів. ун-ту. — 2012. — Вип. 1, № 62. — С. 119—127.
9. Семененко В.П., Гірич А.Л., Ширинбекова С.Н., Горovenko Т.Н. Генетические типы нанометрических зерен минералов в метеоритах // Междунар. науч. конф. «Наноструктурные материалы — 2010: Белоруссия — Россия — Украина»: Тез. докл. — Киев, 2010. — С. 183.
10. Семененко В.П., Горovenko Т.М. Скульптура поверхні та хімічний склад мінеральних зерен паласиту Омолон // Зап. Укр. мінерал. тов-ва. — 2009. — Т. 6. — С. 63—69.
11. Ширинбекова С.Н. Порівняльна характеристика ступеня вивітрювання хондритів з метеоритної колекції Національного науково-природничого музею НАН України // Там само. — 2008. — Т. 5. — С. 96—104.
12. Ширинбекова С.Н., Семененко В.П. Особливості селективного вивітрювання атакситу Чінге // Там само. — 2006. — Т. 3. — С. 196—199.
13. Barber D.J. Matrix phyllosilicates and associated minerals in C2M carbonaceous chondrites // Geochim. Cosmochim. Acta. — 1981. — V. 45. — P. 945—970.
14. Bischoff A. Aqueous alteration of carbonaceous chondrites: Evidence for preaccretionary alteration — a review // Meteoritics & Planetary Sci. — 1998. — V. 33. — P. 1113—1122.
15. Bischoff A., Vogel N., Roszjar J. The Rumuruti chondrite group — Invited Review // Chemie der Erde. — 2011. — V. 71. — P. 101—134.
16. Boyle R.W. The geochemistry of silver and its deposits // Bull. Geol. Surv. Can. — 1968. — V. 160, N 6. — P. 264.
17. 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: Cambr. Univ. Press, 1996. — P. 137—151.
18. Brearley A.J., Jones R.H. Chondritic meteorites // Planetary Materials, Reviews in Mineralogy / Ed. J.J. Papike. — Washington: Mineral. Soc. America, DC, 1998. — V. 36. — P. 3.1—3.398.
19. Buseck P.R., Bo-Jun H. Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphism // Geochim. Cosmochim. Acta. — 1985. — V. 49. — P. 2003—2016.
20. Campins H., Swindle T.D. Expected characteristics of cometary meteorites // Meteoritics & Planetary Sci. — 1998. — V. 33, N 6. — P. 1201—1211.
21. Larimer J.W. The cosmochemical classification of the elements // Meteorites and the early Solar system / Eds. J.F. Kerridge, M.S. Matthews. — Tucson: The Univ. Arizona Press, 1988. — P. 375—389.
22. Lodders K., Amari S. Presolar grains from meteorites: Remnants from the early times of the solar system // Chemie der Erde. — 2005. — V. 65, N 2. — P. 93—166.
23. MacPherson G.J., Wark D.A., Armstrong J.T. Primitive materials surviving in chondrites: refractory inclusions / Meteorites and the early Solar system / Eds. J.F. Kerridge, M.S. Matthews. — Tucson: The Univ. Arizona Press, 1988. — P. 746—807.
24. Nittler L.R., Alexander C.M.O.D., Gallino R. et al. Aluminum–calcium- and titanium-rich oxide stardust in ordinary chondrite meteorites // The Astrophys. J. — 2008. — V. 682, N 2. — P. 1450—1478.

25. *Palme H., Larimer J.W., Lipschutz M.E.* Moderately volatile elements // *Meteorites and the early Solar system* / Eds. J.F. Kerridge, M.S. Matthews. — Tucson: The Univ. Arizona press, 1988. — P. 436—471.
26. *Semenenko V.P.* Native silver in a meteorite // *Meteoritics & Planetary Sci. Supplement.* — 2010. — V. 45. — P. A187.
27. *Semenenko V.P., Bischoff A., Weber I. et. al.* Mineralogy of fine-grained material in the Krymka (LL3.1) chondrite // *Meteoritics & Planetary Sci.* — 2001. — V. 36, — N 8. — P. 1067—1085.
28. *Semenenko V.P., Girich A.L., Nittler L.R.* An exotic kind of cosmic material: Graphite-containing xenoliths from the Krymka (LL3.1) chondrite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 2004. — V. 68, N 3. — P. 455—475.
29. *Semenenko V.P., Girich A.L., Shkurenko K.O. et. al.* Nanometer-sized mineral grains and their genetic types in meteorites // *Meteorites.* — 2011. — V.1, N 1. — P. 13—19.
30. *Semenenko V.P., Jessberger E.K., Chaussidon M. et. al.* Carbonaceous xenoliths in the Krymka LL3.1 chondrite: Mysteries and established facts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 2005. — V. 69, N 8. — P. 2165—2182.
31. *Semenenko V.P., Perron C.* Shock-melted material in the Krymka LL3.1 chondrite: Behavior of the opaque minerals // *Meteoritics & Planetary Sci.* — 2005. — V. 40, N 2. — P. 173—185.
32. *Weber I., Semenenko V.P., Stephan T., Jessberger E.K.* TEM investigation of a «mysterite» inclusion from the Krymka LL-chondrite: Preliminary results // *Lunar and Planet. Sci.* — 2003. — V. 34. — P. 1535.
33. *Zanda B., Bourot-Denise M., Perron C., Hewins R.H.* Origin and metamorphic redistribution of silicon, chromium, and phosphorus in the metal of chondrites // *Science.* — 1994. — V. 265, N 9. — P. 1846—1849.
34. *Zinner E.K.* Presolar grains // *Treatise on geochemistry. Meteorites, comets and planets* / Ed. A.M. Davis. — Elsevier: Pergamon, 2004. — P. 17—39.
35. *Zolensky M., McSween H.Y.Jr.* Aqueous alteration // *Meteorites and the early Solar system* / Eds. J.F. Kerridge, M.S. Matthews. — Tucson: The Univ. Arizona Press, 1988. — P. 114—143.

Надійшла 04.04.2013

*В.П. Семененко, А.Л. Гіріч, С.Н. Ширінбекова,
К.А. Шкуренко, Н.В. Кичань, Т.Н. Горovenko*

ПРИРОДА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЗЕРЕН МИНЕРАЛОВ В МЕТЕОРИТАХ

Изучены структурно-минералогические особенности наноразмерных зерен в метеоритах, которые впервые классифицированы на три генетических типа — конденсационный, метаморфогенный и экзогенный. Зерна первого типа образовались при конденсации в газопылевой туманности и могут иметь как солнечную, так и досолнечную природу. Зерна второго типа сформировались в результате термального, ударного или водного метаморфизма главным образом в родительских телах метеоритов. Зерна третьего типа принадлежат к продуктам земного выветривания. Конденсационные наноразмерные зерна доминируют в тонкозернистом силикатном веществе примитивных метеоритов, метаморфогенные — в ударнометаморфизированных хондритах и дифференцированных метеоритах, а экзогенные — в выветренных метеоритах.

Обсуждается природа редких нановключений самородного вольфрама и самородного серебра в никелистом железе, а также влияние физических свойств наноразмерных зерен на эволюцию минерального вещества метеоритов в космических и земных условиях. Предполагается, что повышенные аккреционные свойства наноразмерных зерен пылевой компоненты обусловили первичную аккрецию конденсированных наноглобул в протопланетной туманности, а высокая адсорбционная способность продуктов выветривания с большой активной поверхностью нанокристаллов — ускоренное разрушение метеоритов в земных условиях.

Ключевые слова: метеориты, минералы, наноразмерные зерна, генетические типы, происхождение.

*V.P. Semenenko, A.L. Girich, S.N. Shyrinbekova,
K.O. Shkurenko, N.V. Kychan, T.M. Gorovenko*

NATURE OF NANOMETER-SIZED MINERAL GRAINS IN METEORITES

Mineralogical features of nanometer-sized grains in meteorites, which are classified on the basis of literature and original data to three genetic types: condensing, metamorphic, and weathered, are given. The first type grains were formed by condensation in a gas-dust nebula and are of solar or extremely rarely presolar nature. The second type ones were formed as a result of thermal, shock or aqueous metamorphism mainly on the meteorite parent bodies. The third type grains belong to terrestrial weathering products. Condensing nanometer-sized grains predominate within a fine-grained silicate material of primitive meteorites, the metamorphic ones do in the shock metamorphic chondrites and differentiated meteorites, and the weathered ones prevail in the weathered meteorites. Nanometer-sized grains of the condensing type are mainly characterized by polyglobular morphology, whereas the weathered products do by fibrous and lamellar one. Morphological features of the nanometer-sized grains in meteorites indicate to a predominance of unequilibrated over equilibrated processes of their formation.

The nature of unique nanometer-sized inclusions of native tungsten and native silver within nickel iron originally discovered in the Krymka chondrite, and influence of physical properties of nanometer-sized grains on evolution of mineral matter in the cosmic and terrestrial environments are discussed. We suppose, that enhanced accretional features of nanometer-sized mineral dust, especially of condensed nanoglobules, initiated their primary accretion within the protoplanetary nebula. The enhanced adsorptional properties of the weathered products with a high active surface of nanocrystals caused intensive degradation of meteorites in the terrestrial conditions. As for now, only primitive meteorites contain different genetic types of nanometer-sized grains that is a result of structural ordering of solid matter as fundamental process of formation of minerals in different environments.

Key words: meteorites, minerals, nanometer-sized grains, genetic types, origin.