

PACS numbers: 61.46.Hk, 68.37.Hk, 68.37.Lp, 91.60.Ed, 91.65.Sn, 91.67.fk, 91.67.gn

Генетические типы нанометровых зёрен минералов в метеоритах

**В. П. Семененко, А. Л. Гирич, С. Н. Ширинбекова, Т. Н. Горovenko,
Н. В. Кичань**

*Институт геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины,
просп. Акад. Палладина, 34^а,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

В метеоритах выделены три генетических типа нанометровых зёрен минералов — конденсационные, метаморфогенные и экзогенные. Первые образовались в результате конденсации в газопылевом облаке, как в досолнечный, так и в солнечный периоды развития космического вещества, вторые — при термальном, водном и ударном метаморфизме в родительских телах метеоритов, а третьи — в результате процессов земного выветривания метеоритов. Полученные результаты указывают на фундаментальность минералообразования в природе, в основе которого лежит наноразмерный уровень организации материи, начиная процессами конденсации звёздного вещества и заканчивая процессами выветривания минералов на Земле.

У метеоритах виділено три генетичні типи нанометрових зерен мінералів — конденсаційні, метаморфогенні та екзогенні. Перші утворилися в результаті конденсації в газопиловій хмарі, як у досонячний, так і в сонячний періоди розвитку космічної речовини, другі — під час термального, водяного і ударного метаморфізму в батьківських тілах метеоритів, а треті — в результаті процесів земного вивітрювання метеоритів. Одержані результати свідчать про фундаментальність мінералоутворення в природі, в основі якого лежить нанорозмірний рівень організації матерії, починаючи процесами конденсації зоряної речовини і закінчуючи процесами вивітрювання мінералів на Землі.

Three genetic types of nanometre mineral grains, namely, condensation, metamorphogene and exogenous ones, are revealed in meteorites. The first of them are formed as a result of condensation in a gas–dust cloud in both the presolar period and the solar one of evolution of a cosmic matter, the second-type grains are formed as a result of thermal, aqueous and shock metamorphism in the parental bodies of meteorites, and the third-type grains are formed as a result of earth terrestrial weathering of meteorites. The obtained data indicate to a fundamental character of formation of minerals based on

nanosize level of organization of matter, beginning with condensation of the stellar matter and finishing with earth terrestrial weathering of minerals.

Ключевые слова: первичная пыль, метеориты, минералы, нанозёрна, происхождение.

(Получено 18 октября 2010 г.)

Согласно современным данным астрофизики, межзвездные газопылевые туманности Вселенной являются субстратом для зарождения звездных систем. Пылевой компонент туманностей состоит из нанометровых аморфных и минеральных зерен [1–3], которые представляют собой интеграционный продукт деятельности миллиардов звезд, выбросивших в пространство огромные объемы пыли и газа. Процесс образования Солнца в одной из таких туманностей обусловил почти полное испарение межзвездной пыли с последующей конденсацией и минералообразованием, что описывается термодинамически обоснованной последовательностью зарождения минералов [4]. Из конденсированной пыли, то есть первичной по отношению к Солнечной системе пыли, образовались планеты и малые тела. При этом чрезвычайно малое количество досолнечной пыли в виде неизменных зерен вошло в состав примитивного вещества на периферии газопылевого диска, сохраняя черты первичной гетерогенности допланетной туманности.

Выяснение условий образования и эволюции планет невозможно без изучения досолнечной и первичной минеральной пыли. В отличие от других, доступных для исследования космических тел, недифференцированные метеориты, особенно углистые и неравновесные обыкновенные хондриты, являются единственными представителями ранних этапов развития протопланетной туманности. Они содержат реликты примитивной пыли в виде тонкозернистого вещества [3, 5]. Эволюционный путь этого вещества чрезвычайно сложный, так как связан с неравновесными и полихронными физико-химическими процессами, которые полностью или частично изменили его первичные характеристики особенно в родительских телах метеоритов.

Сравнение особенностей строения и состава примитивных метеоритов и земных пород, т.е. представителей самого раннего и позднего этапов развития Солнечной системы, свидетельствует о том, что размер минеральных зерен является одной из отличительных черт, обусловленных характером минералообразования в различных по РТ-параметрам средах. В метеоритных образцах диапазон размера зерен значительно уже, чем в земных породах, и тяготеет к нижней границе размерности кристаллического индивида. Длительная эволюция и неравновесность процессов космического минералооб-

разования как в газопылевой туманности, так и в родительских телах метеоритов, обусловили возникновение различных генетических типов нанометровых зерен минералов — конденсационных, метаморфогенных и экзогенных. Ниже остановимся более детально на их структурно-минералогических особенностях.

Конденсационный тип. Поиск и исследование минералов-конденсатов является самостоятельной и важной задачей космохимии и минералогии. Современные изотопные данные указывают на существование двух основных полихронных групп минералов-конденсатов, т.е. досолнечных и солнечных. К первым относится незначительное количество минералов, в частности алмаз, карбид и нитрид кремния, Ti-, Zr-, Mo-богатые карбиды, оксиды Al и Ti, размер зерен которых варьируется от нанометровых до субмикронных [3]. В отличие от большинства досолнечных минералов, в которых размеры изменяются в пределах 1–2 порядка, размеры зерен карбидов, камасита (Fe, Ni) и элементного железа не выходят за пределы первых сотен нанометров, а алмаза — демонстрируют исключительное постоянство, соответствующее 1–2 нм. Можно предположить, что крайне неравновесные процессы минералообразования в звездной среде обусловили постоянство размера зерен алмаза, а их твердость — сохранность в течение длительной эволюции космического вещества.

Оценивая размеры зерен остальных досолнечных минералов и относительно широкий диапазон их вариации, мы не исключаем некорректность данных по нижним значениям. Предварительная подготовка образцов к изотопной диагностике, т.е. к единственному идентификационному методу их досолнечной или солнечной природы, включает химическую сепарацию зерен, которая способствует их дроблению в связи с повышенной хрупкостью космических минералов по сравнению с земными аналогами. Доказательством этого могут служить данные по изучению редкостного космического минерала гибонита ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) из тонкозернистой фракции углистого ксенолита метеорита Крымка. Так, размер зерен гибонита, найденных нами непосредственно в полированном шлифе *in situ* (рис. 1, а), соответствует $\leq 20 \times 10$ мкм, а форма их округлая [6]. В то время как зерна гибонита (рис. 1б), выделенные из этого же метеорита химическим методом группой американских коллег для изотопных исследований [2], приобрели осколочную форму и размеры $\leq 5,5 \times 2$ мкм. Таким образом, можно с уверенностью говорить, что истинные нанометровые размеры характерны не для всех досолнечных минералов, а лишь для наиболее стойких по своим физическим характеристикам минералов — алмаза и карбидов, и для минералов с повышенными пластическими свойствами — камасита и элементного железа.

К вероятным и наиболее распространенным конденсационным продуктам солнечного происхождения, т.е. ко второй группе, отно-

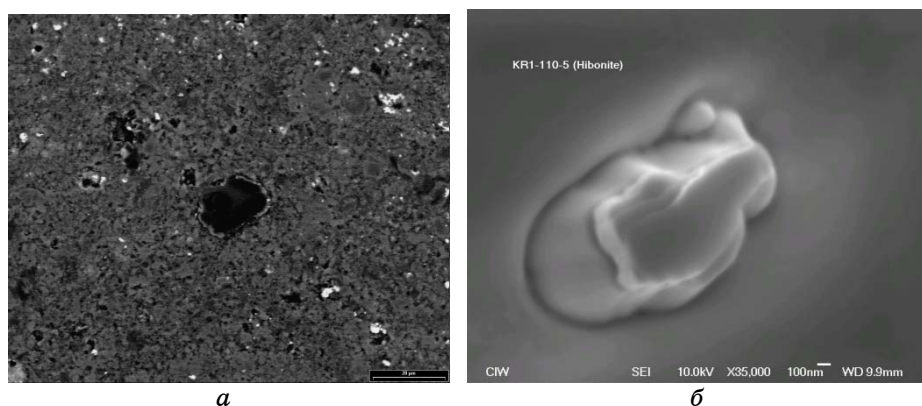


Рис. 1. Сканирующее электронно-микроскопическое (СЭМ) изображение гибонита из метеорита Крымка: *а*) зерно (черное), расположенное в силикатном веществе углистого ксенолита ВК-13 (полированный шлиф, отраженные электроны); *б*) досолнечное зерно, выделенное химическим методом из метеорита и расположенное на золотой пластинке. Фото для статьи любезно предоставлено Л. Ниттлером (Ин-т Карнеги, Вашингтон, США).

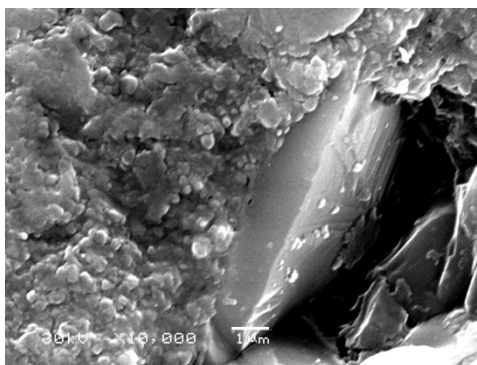


Рис. 2. СЭМ-изображение во вторичных электронах поверхности излома тонкозернистого вещества со сложным многоуровневым глобулярным строением силикатных минералов в метеорите Крымка. На грани крупного кристалла оливина (справа) расположены нанокристаллы хромита (белое) метаморфического происхождения.

сятся силикатные и металлические минералы тонкозернистой фракции примитивных метеоритов, а также отдельные акцессорные зерна высокотемпературных минералов, список которых приведен в схеме конденсационной последовательности их образования [5].

Сканирующее электронно-микроскопическое исследование поверхности излома тонкозернистого вещества (рис. 2) в примитивном ксенолите метеорита.

Крымка [6] свидетельствует о сложном многоуровневом глобулярном строении минералов, в котором размеры видимых при данном методе исследования глобул соответствуют ≤ 10 нм. При этом необходимо отметить, что в полированном шлифе детали строения тонких силикатных (полупрозрачных) минералов, в отличие от металлических (камасита и тэнита), полностью нивелируются. Многоуровневое глобулярное строение зерен никелистого железа проявляется в полированных шлифах благодаря их сложной амебовидной форме. Такое строение силикатов и металла в тонкозернистой фракции примитивных метеоритов свидетельствует о нахождении зародышей минералов в глобулярной форме на самых ранних этапах их образования и высокой аккреционной способности. К сожалению, современные данные не позволяют определить фазовое состояние, а также степень кристалличности металл-силикатного вещества в период конденсации и аккреции нанометровых глобул в газопылевой протопланетной туманности. Не исключено, что вначале сконденсированные наноглобулы находились в аморфном состоянии, а затем вследствие незначительного повторного нагрева последовала их раскристаллизация.

Метаморфогенный тип. В метеоритах, родительские тела которых претерпели термальный, водный и ударный метаморфизм в поясе астероидов, довольно широко распространены нанометровые зерна минералов, которые образовались преимущественно в порах, трещинах и по межфазовым границам (рис. 2), реже внутри минеральных фаз как включения, в результате твердофазовой диффузии.

Среди метаморфогенных образований наибольший интерес вызывают чрезвычайно редкостные кристаллы графита, генетически связанные с органическим веществом [7, 8]. Поскольку выяснение механизма их образования в космосе позволяет понять происхождение земной органики и графитовых месторождений. Тончайшие пластинки графита (рис. 3, а) были впервые обнаружены нами по межфазовым границам силикатных зерен внутри углистых ксенолитов хондрита Крымка, которые представлены новой разновидностью метеоритного вещества [7, 8]. В соответствии с предположением астрофизиков [9] это вещество по своим структурно-минералогическим характеристикам наиболее близко к минеральному компоненту комет. Кроме графита, в ксенолитах присутствуют обогащенные углеродом участки и органические соединения. Пространственная взаимосвязь нанометровых пластинчатых кристаллов графита с обогащенными углеродом участками позволила предположить их генетическую связь с органическим компонентом ксенолитов. Трансмиссионные электронно-микроскопические исследования показали, что графитовые кристаллы толщиной в 100 нм (рис. 3, б) характеризуются четко выраженным кристаллическим строением [8]. В соответствии с современными данными [10] упорядочивание кристалличе-

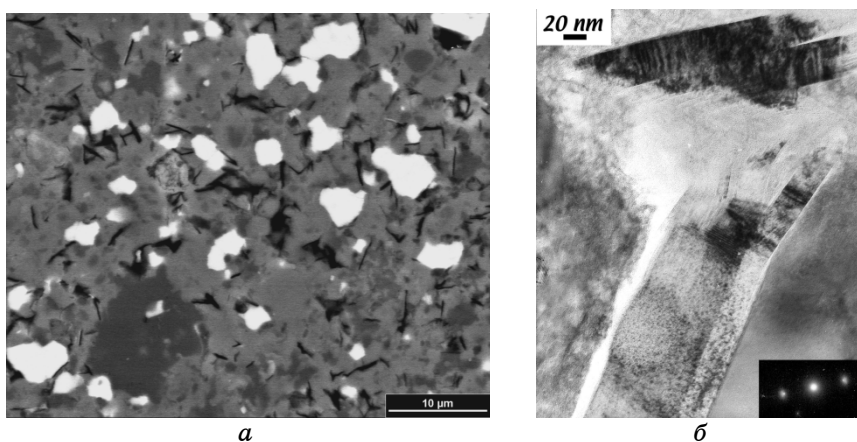


Рис. 3. Кристаллы графита в углистых ксенолитах хондрита Крымка: *а)* СЭМ-изображение в отраженных электронах кристаллов графита (черное), которые расположены по межфазовым границам зерен (белое — троилит, серое — силикаты); *б)* трансмиссионное ЭМ-фото кристалла графита. Четкие пятна на электронно-дифракционном изображении указывают на кристаллическое строение графита. ТЭМ-исследование выполнено И. Вебер (Ин-т планетологии, Мюнстер, ФРГ) [8].

ской структуры графита обусловлено умеренным термальным метаморфизмом, возможно спровоцированным соударением родительских тел метеоритов в космосе. Ударнометаморфическая природа графита в изученных ксенолитах подтверждается также укрупнением размеров его кристаллов от нанометровых до десятков микрон в соответствии с увеличением степени метаморфического воздействия на исходное вещество ксенолитов [7, 8].

К ударнометаморфическим нанообразованиям относятся структуры ударного плавления, представленные высокотемпературными сложными лиофильными эмульсиями высоконикелистого железа (тэнита) и силикатов, которые присутствуют в обычном хондрите Княгиня (рис. 4).

К сожалению, не совсем понятен механизм образования уникальных включений самородного вольфрама (рис. 5, *а*), которые обнаружены нами внутри микропорфировых хондр метеорита Крымка. При этом необходимо отметить, что это первая находка минерала в метеоритах вообще. Включения расположены в трещинах, порах и по межфазовым границам в шариках низконикелистого железа (камасита), их размеры варьируются от 50 нм до $1,8 \times 0,4$ мкм, форма — от округлой до удлиненной. Структурно-минералогические особенности позволяют предположить высокотемпературную конденсационную природу первичного W-содержащего металла, а также определяющую роль процессов переплавления, хондрообразования и

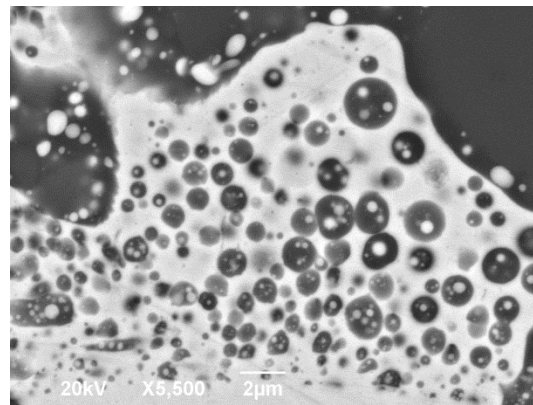


Рис. 4. СЭМ-изображение в отраженных электронах сложной лиофильной эмульсии тенита (белое) и силикатов, образованной в результате ударного плавления в хондрите Княгиня.

ударного метаморфизма в формировании метаморфогенных включений самородного вольфрама в никелистом железе.

Среди вторичных минералов, которые возникли вследствие низкотемпературного водного метаморфизма [11] родительских тел метеоритов в периферийной области протопланетной туманности, наиболее интересны уникальные образования — фрамбоиды (скопления нанометровых кубических кристаллов магнетита), а также

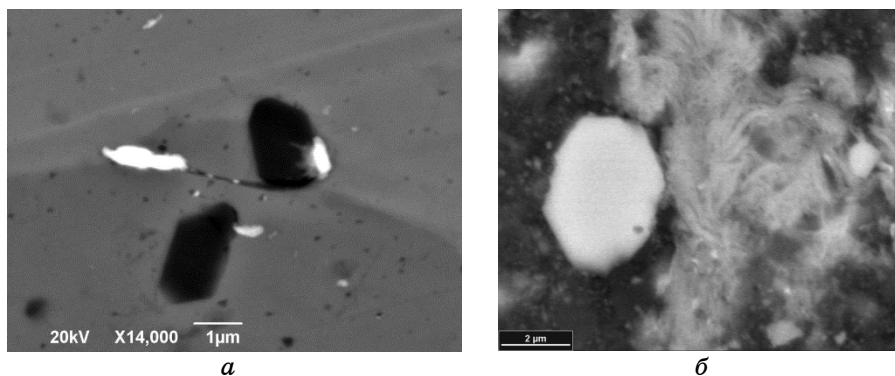


Рис. 5. СЭМ-изображение в отраженных электронах метаморфогенных минералов в полированных шлифах метеорита Крымка: *а*) уникальные включения самородного вольфрама (белое) в металлическом шарике (серое) одной из хондр (нанозерна вольфрама расположены по трещинам и межфазовым границам, темно-серые пятна — вероятно фосфиды, черное — кристаллы хромита); *б*) агрегат тончайших нитей филлосиликатов (светло-серые), белое — кристалл магнетита, темно-серое — силикаты.

агрегаты нитевидных кристаллов филлосиликатов (рис. 5, б). Эти нити настолько тонкие (≤ 10 нм), что нам не удалось получить прецизионные данные по их химическому составу в тонкозернистом ксенолите метеорита Крымка при помощи микросонда. В соответствии с энергодисперсионными исследованиями они содержат Fe, Mg, Si и незначительные количества S. Точный химический состав и детальное строение филлосиликатов можно получить лишь при помощи трансмиссионной электронной микроскопии, однако, учитывая мизерные количества примитивного вещества в хондритах и его уникальность, возможность таких исследований крайне ограничена.

Экзогенный тип. В метеоритах широко развиты нанометровые зерна вторичных минералов, возникшие вследствие земного выветрива-

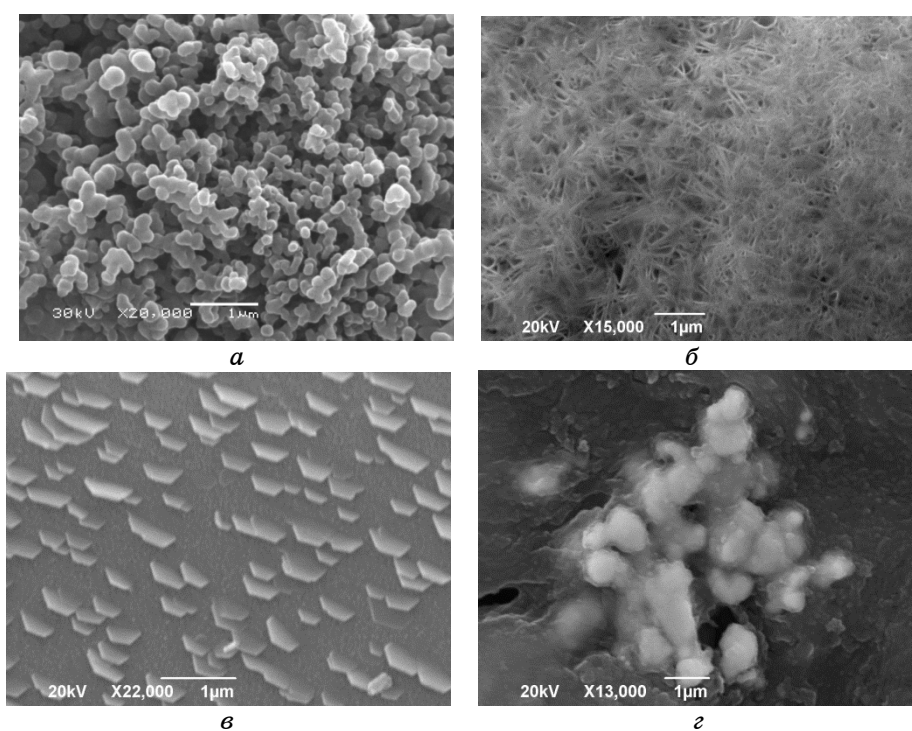


Рис. 6. СЭМ-изображение во вторичных электронах продуктов земного выветривания в метеоритах: а) сотовидные агрегаты глобул гидроксидов железа, развитые на поверхности скола углистого хондрита Allende; б) скопленные игольчатых кристаллов гетита на полированной поверхности хондрита Крымка; в) гексагональные пластинки гематита (?), расположенные закономерно на поверхности силикатного зерна из палласита Омолон; г) многоуровневое глобулярное строение агрегата самородного серебра, которое ассоциирует с Fe, Ni, S-гидроксидами в хондрите Крымка.

ния. Преимущественное развитие среди них имеют различные морфологические типы кристаллов гидроксидов железа, которые представлены в основном скоплениями глобул (рис. 6, *a*), тончайших иголок (рис. 6, *б*) или пластинок гетита и акаганеита на поверхности зерен минералов различных типов метеоритов. В единичных случаях отмечены гексагональные пластинки вероятно гематита (рис. 6, *в*), закономерно расположенные по структурам линейных деформаций на поверхности зерен оливина из палласита Омолон. Лабораторный мониторинг продуктов выветривания в коллекционных образцах свидетельствует о том, что развитие в метеоритах нитевидных и пластинчатых нанокристаллов с высокой адсорбционной способностью поверхности способствует интенсивной деградации космического вещества как в космосе, так и на Земле.

К уникальным продуктам выветривания, впервые найденным в метеоритах, относятся многоуровневые глобулы самородного серебра размером ≤ 100 нм, а также их дендритоподобные скопления (рис. 6, *г*), которые были диагностированы в порах и трещинах Fe, Ni, S-гидроксидов в хондрите Крымка [12]. В соответствии с энергодисперсионными исследованиями они не содержат типичные для земного серебра примеси и характеризуются очень чистым химическим составом. Особенности строения и химического состава указывают на вторичное происхождение серебра предположительно из первичных зерен Ag-содержащего металла вследствие твердофазовой диффузии, обусловленной, главным образом, процессами выветривания на Земле. Ассоциация самородного серебра с редкостными субмикронными кристаллами корунда, которые в метеорите Крымка имеют досолнечную природу [2], может быть свидетельством конденсационного происхождения Ag-содержащего первичного металла, возможно, в досолнечный период эволюции космического вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отличие от нитевидных и пластинчатых форм нанометровых зерен, которые имеют высокоактивную поверхность и возникли преимущественно в низкотемпературных окислительных условиях, кристаллические и многоуровневые глобулярные формы минералов образовались при различных физико-химических процессах в течение длительной космической истории метеоритов. Высокая аккреционная способность глобулярных конденсатов обусловила, по видимому, масштабную аккрецию пылевого вещества в протопланетной туманности. Узкий диапазон размера зерен, стремящийся к нижней границе размерности кристаллического индивида, обусловлен преобладанием в космосе крайне неравновесных процессов минералообразования над равновесными. Наличие в метеоритах различных генетических типов нанометровых зерен указывает на

фундаментальность процесса минералообразования в природе. В основе его лежит наноразмерный уровень организации материи, начиная процессами конденсации звездного вещества и заканчивая процессами выветривания минералов на Земле.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. K. Lodders and S. Amari, *Chemie der Erde*, **65**: 93 (2005).
2. L. R. Nittler, C. M. O'D. Alexander, R. Gallino et al., *The Astrophys. Journal*, **682**: 1450 (2008).
3. E. K. Zinner, *Treatise on Geochemistry. Meteorites, Comets and Planets* (Ed. A. M. Davis) (Oxford: Elsevier–Pergamon: 2004), p. 17.
4. J. W. Larimer, *Meteorites and the Early Solar System* (Eds. J. F. Kerridge and M. S. Matthews) (Tucson: The Univ. of Arizona Press: 1988), p. 375.
5. A. J. Brearley, *Chondrules and the Protoplanetary Disk* (Eds. R. H. Hewins et al.) (Cambridge: Cambridge University Press: 1996), p. 137.
6. V. P. Semenenko, A. Bischoff, I. Weber, C. Perron, and A. L. Girich, *Meteoritics and Planet. Sci.*, **36**: 1067 (2001).
7. V. P. Semenenko, A. L. Girich, and L. R. Nittler, *Geochim. Cosmochim. A*, **68**: 455 (2004).
8. V. P. Semenenko, E. K. Jessberger, M. Chaussidon et al., *Geochim. Cosmochim. A*, **69**: 2165 (2005).
9. H. Campins and T. D. Swindle, *Meteoritics and Planet. Sci.*, **33**: 1201 (1998).
10. P. R. Buseck and H. Bo-Jun, *Geochim. Cosmochim. A*, **49**: 2003 (1985).
11. M. Zolensky and H. Y. Jr. McSween, *Meteorites and the Early Solar System* (Eds. J. F. Kerridge and M. S. Matthews) (Tucson: The Univ. of Arizona Press: 1988), p. 114.
12. V. P. Semenenko, *Meteoritics and Planet. Sci.*, **45**: A187 (2010).