РЕЗЮМЕ

Карпати — гірська система протяжністю 1,500 км, яка утворює ланцюг між Альпами і Балканами. Вони мають дуже комплексну геологічну структуру, в якій присутні утворення метаморфічних, магматичних і осадових порід віком від докембрійського до четвертинного. В Карпатах відомо близько 1200 мінеральних видів, з яких 60 були відкриті тут. Наведено короткий огляд видатних випадків, згідно головних генетичних типів.

РЕЗЮМЕ

Карпаты — горная система протяженностью 1,500 км, образующая цепь между Альпами и Балканами. Они имеют очень комплексную геологическую структуру, в которой присутствуют образования метаморфических, магматических и осадочных породвозрастомотдокембрийскогодочетвертичного. В Карпатах известно около 1200 минеральных видов, из которых 60 были открыты здесь. Дается краткий обзор выдающихся случаев, согласно главным генетическим типам.

University of Miskolc

УДК 523.681

В.П. СЕМЕНЕНКО

МІНЕРАЛОПЯ ДОСОНЯЧНИХ ЗЕРЕН

Наведено сучасні дані по мінералогії досонячних зерен, знайдених у метеоритах, кометах і міжпланетному пилу. Одним із відомих носіїв досонячних мінералів є український хондрит Кримка, особливо його тонкозерниста силікатна речовина. Зроблено припущення про спільне досонячне джерело зерен гібоніту, діагностованих у метеориті Кримка різними дослідницькими групами.

Одним із пріоритетних і потужних напрямків розвитку сучасної мінералогії є вивчення особливостей будови і складу досонячних зерен мінералів, знайдених у примітивних метеоритах, у міжпланетному пилу та кометах (див., напр., огляди [1-5] і наведені там посилання). Тобто тих пилових зерен, які породжені іншими зірками Галактики і потрапили в протосонячну газо-пилову туманність на самих ранніх етапах її еволюції. Переважна більшість досонячних зерен була повністю зруйнована процесами сонцеутворення і лише незначна їх кількість увійшла до складу материнських тіл примітивних метеоритів і комет у частково зміненому або незміненому вигляді.

Вперше відомості про ймовірну знахідку "зіркового праху" було отримано наприкінці 80-тих років минулого століття на основі аномального ізотопного складу інертних газів у метеоритному алмазі, муасаніті та графіті [1, 2]. Але вагомим підтвердженням формування їх ізотопного складу в процесі нуклеосинтезу в інших зірках стали результати вивчення ізотопного складу кисню, а потім і інших хімічних елементів, зокрема вуглецю й азоту, які суттєво відрізнялись від сонячних співвідношень, а для деяких елементів характеризувались екстремально широкими межами [3]. Ці результати були співзвучними з астрофізичними даними, згідно з якими зірки Галактики викидають у міжзірковий простір величезну кількість пилу. Пилові зерна конденсуються із газу в навколозіркових оболонках червоних гігантів, в асимптотичних гігантських гілках (*AGB*) або у викидах наднових. Було встановлено, що О-багаті (C/O < 1) червоні гіганти виробляють силікатний пил, оксиди і CO, а С-багаті (C/O > 1) - вуглецевий пил, зокрема SiC, C, і нітриди [3, 6]. Величезний об'єм мінерального пилу різного генезису, що викидається в міжзірковий простір, є основним джерелом для зародження твердих тіл, зокрема планетних.

На даний час у досонячних зернах діагностовані такі мінерали: алмаз, графіт, карбід кремнію (SiC), деякі оксиди, когеніт $(Fe, Ni)_3C$, нітрид кремнію (Si_3N4), Ti-, Zr-, Mo-багаті карбіди, камасит (Fe, Ni), елементне залізо та олівін. Всі досонячні мінерали, окрім алмазу, присутні в мізерних кількостях (від 3 чнб до 10 чнм) і мають розмір від нанометричного до субмікронного [3]. Лише окремі зерна графіту і муасаніту досягають 20 мкм. На відміну від метеоритних і земних аналогів, тобто від муасаніту (SiC з гексагональною структурою) і корунду (Al_2O_3 з тригональною структурою), досонячні зерна карбіду кремнію і оксиду алюмінію характеризуються структурним різноманіттям [5, 6].

Серед діагностованих досонячних мінералів найкраще вивчений карбід кремнію із вуглистого хондриту *Murchison*, що зумовлено великою масою цього метеориту, яка доступна для комплексного дослідження, а також відносно великим розміром зерен SiC. В той же час вміст SiC в хондритах незначний - 10 чнм. Більшість зерен SiC мають правильну кристалографічну форму і характеризуються в основному кубічною (β-SiC) і рідше (α-SiC) гексагональною або ромбічною структурою, що свідчить про низький тиск і температуру конденсації у витоках зіркової речовини [6]. Переважання кубічного над гексагональним політипом SiC відмічалось також астрофізиками у вуглецевих зірках.

По найбільших індивідуальних зернах SiC проведені ізотопні дослідження для основних і багатьох слідових елементів [3], тобто для N, Mg, Ca, Ti, інертних газів та важких тугоплавких елементів (Sr, Zr, Mo, Ba, Nd, Sm, Dy). Вивчені зерна класифіковані на основі ізотопного складу C, N, Si, а також значення відношень в них $^{26}Al/^{27}Al$. Цікаво, що близько 93 % зерен SiC за відношенням $^{12}C/^{13}C$, яке змінюється від 10 до 100, подібні до карбіду кремнію, зареєстрованому адсорбційними спектрометрами у вуглистих зірках. Водночас відношення $^{12}C/^{13}C$ в деяких екзотичних зернах SiC становить 10-104. Один із основних компонентів - кремній - характеризується збагаченням важкими ізотопами аж до 200 ‰ відносно сонячної розповсюдженості, що викликало активну наукову дискусію про специфіку еволюції зірок в Галактиці.

Досонячні зерна графіту були знайдені в 1990 р. завдяки присутності в них аномального Ne-E (*L*) [1].

Вміст їх у хондритах лише 1-2 чнм. Розмір зерен змінюється в межах 1-20 мкм, форма округла, щільність - 1,6-2,2 г/см^3. Між розмірами зерен та їх щільністю існує зворотна залежність. Більш щільні зерна різняться за ізотопним складом С й інертних газів. По морфології вони поділяються на 2 типи: щільні агрегати лусочок і зерна з гладкою або зональною пластинчатою поверхнею [3, 4]. Зерна першого типу складені погано розкристалізованим вуглецем, а другого - частково або повністю розкристалізованим графітом. Всередині більшості графітових кульок присутні зерна нанометричного розміру TiC, карбідів, збагачених Mo і Zr, когеніту, камаситу і заліза. Допускається, що в досонячний період пилові зерна цих мінералів були центрами кристалізації графіту.

Індивідуальні зерна графіту мають аналогічні з карбідом кремнію межі значення відношення $^{12}C/^{13}C$, хоча характер їх розподілу різний [3, 4]. В той же час у більшості зерен графіту ізотопні співвідношення N близькі до сонячного, що пояснюється змінами його складу в материнських тілах метеоритів або в лабораторних умовах. Численні дослідження ізотопного складу Si, Ti, Ca, O, Al, Zr, Mo, Ne свідчать про можливе утворення досонячного графіту як в червоних гігантах, так і в наднових зірках.

Кристали алмазу є найменшими за розміром (≤ 2,6 нм) і найбільш поширеними (1000 чнм) серед інших досонячних мінералів. Через нанометричний розмір провести дослідження індивідуальних зерен поки що неможливо, тому більшість отриманих результатів щодо ізотопного складу елементів у валовій пробі є складними, суперечливими і важкими для інтерпретації. Єдиним доказом досонячної природи наноалмазів є результати вивчення ізотопного складу Xe-H і Te, і частково - Sr та Ba. В той же час ізотопний склад С у валовій пробі наноалмазів аналогічний сонячному. Допускається [3], що саме наднові зірки породжують досонячні зерна алмазу.

Досонячні зерна нітриду кремнію - Si_3N_4 - надзвичайно рідкісними і були знайдені за допомогою автоматичного іонного зображення в SiC-збагаченому залишку хондриту *Murchison* завдяки високому вмісту в них ^{28}Si [3]. Значно більшу кількість зерен Si_3N_4 (~ 3 чнб) розміром 0,3-1 мкм діагностовано в енстатитових хондритах. Більшість з них характеризується звичайним для Сонячної системи ізотопним складом.

Серед оксидних мінералів відмічені шпінель, гібоніт ($CaAl_{12}O_{19}$), оксиди Al, зокрема корунд, і оксид Ti [3, 5]. Розмір цих зерен знаходиться в межах 0,15-3 мкм. Більшість із них утворились в межах сонячної туманності і лише незначна кількість (1 чнм) - в O-багатих зірках. На відміну від C-вмісних досонячних зерен оксидні мінерали не вміщують аномальні інертні гази. За ізотопним складом кисню, а відповідно і за зірковим генезисом, досонячні зерна оксидів класифіковано на 4 групи [7].

Досонячні зерна олівіну ідентифіковані лише в міжпланетному пилу [3]. Їх розмір - 0,2-1 мкм. Не виключено, що такі малі зерна присутні також у метеоритах, але пошуки їх поки що проводились лише серед зерен розміром ≥ 1 мкм.

Таким чином, сучасні дані з мінералогії і космохімії досонячних зерен [1-5] свідчать про великий об'єм надзвичайно складних і тонких досліджень, результати яких хоч і суперечливі, але наближають нас до розгадки таємниць походження нашої Галактики. Вони дозволяють отримати відомості про хімічну еволюцію галактик, природу зірок, про фізико-хімічні процеси в міжзірковому середовищі, в сонячній протопланетній туманності, а також у материнських тілах метеоритів. Суперечливість отриманих даних не є недоліком досліджень, а вказує на великі масштаби непізнаного в процесах еволюції речовини Всесвіту.

Аналізуючи досягнення у вивченні досонячних зерен, необхідно відмітити, що одним із носіїв таких зерен є відомий український хондрит Кримка (*LL* 3.1), в якому присутні релікти пилової компоненти протопланетної туманності у вигляді тонкозернистої речовини матриці, ксенолітів і оболонок хондр [8, 9]. Саме така речовина є найбільш перспективною для пошуку досонячних зерен. Перші знахідки досонячних наноалмазів в хондриті Кримка були відмічені співробітниками ГЕОХІ ще на початку 1990-х років [10]. Проведені нами дослідження одного із унікальних за своєю структурою (з прикметами первісної акреції) тонкозернистого вуглистого ксеноліту ВК13 дозволили діагностувати наявність Ca, Al-збагачених високотемпературних мінералів - шпінелі і гібоніту [8], які можуть бути реліктами досонячних зерен, частково зміненими в протопланетній туманності. Особливості їх хімічного складу і будови однозначно вказують на незначні метаморфічні зміни первісного складу найімовірніше в материнському тілі хондриту Кримка. Серед цих мінералів найбільший інтерес викликають зерна гібоніту (84,7 % Al_2O_3; 7,94 CaO; 1,58 TiO_2; 0,96 FeO; 0,80 MgO; 0,03 SiO_2; сума - 96 мас. %), які мають в аншліфі округлу форму і розмір до 20 мкм (рис. 1). В подальшому зерна гібоніту були виділені в тонкій фракції метеориту Кримка в Інституті Карнегі (Вашингтон) методом хімічної сепарації і діагностовані завдяки ізотопним дослідженням як досонячні зерна [5]. На відміну від вивченого нами гібоніту, ці зерна значно менші за розміром (< 5 мкм) і мають уламкову форму (рис. 2), що вказує на їх високу крихкість і дроблення в процесі підготовки до ізотопних досліджень. На жаль, у нас нема ізотопних даних для великих зерен, знайдених *in situ*, але рідкісність гібоніту, а також відмінності у розмірах і формі зерен, вивчених різними методами в хондриті Кримка, дозволяє зробити припу-

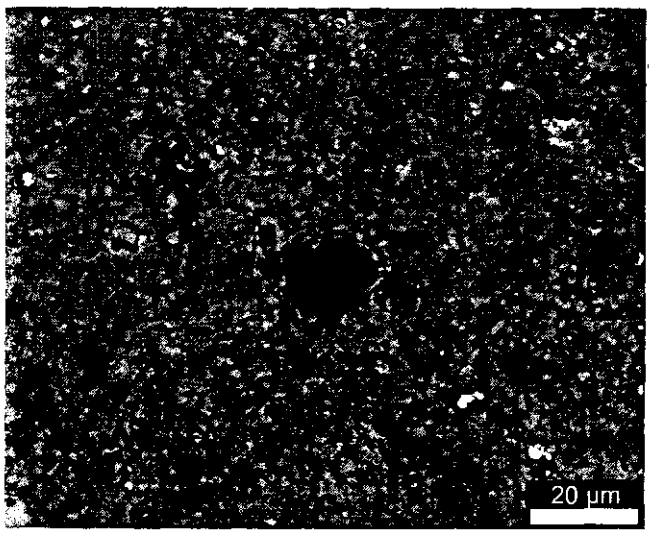

Рис. 1. **Сканувальне електронномікроскопічне зображення у відбитих електронах зерна гібоніту (по центру), розташованого в тонкозернистій силікатній речовині вуглистого ксеноліту ВК13. На периферії зерна гібоніту видно тоненьку оболонку Fe-шпінелі. Аншліф хондриту Кримка [8]**

Рис. 2. **Сканувальне електронномікроскопічне зображення досонячного зерна гібоніту, яке виділеного хімічним методом із хондриту Кримка і діагностованого завдяки вимірюванням на іонному мікрозонді. Зерно розташоване на золотій пластинці. Фото для статті люб'язно представлено Л. Ніттлером (Ін-т Карнегі, Вашингтон, США)**

щення про їх походження зі спільного досонячного джерела. Таким чином, можна констатувати, що в метеоритній колекції НАН України присутні метеорити, які, як носії досонячних зерен, є безцінним матеріалом для проведення сучасних досліджень в області мінералогії зірок.

Результати дослідження досонячних зерен астрофізичними, мінералогічними та космохімічними методами однозначно свідчать, що зародження і еволюція твердих тіл Галактики тісно пов'язана з процесами мінералоутворення. Якщо врахувати, що кількість досонячних мінералів на даний час відповідає першим десяткам, метеоритних - першим сотням, а земних (планетних) - тисячам одиниць, то можна зробити висновок, що розвиток твердих тіл Галактики від нанометричного пилу до планет розміром в тисячі кілометрів супроводжується збільшенням мінеральних видів і їх кількості. Фактично мінералоутворення, яке відбувається в діапазоні температур нижче 2000 °К, є одним із фундаментальних і наскрізних процесів структуризації і функціонування баріонної матерії Всесвіту.

Автор вдячна Ларрі Ніттлеру з Інституту Карнегі (США, Вашингтон) за надане для публікації фото досонячного зерна гібоніту із метеориту Кримка.

ЛІТЕРАТУРА

1. Survival of presolar material in meteorites // Meteorites and the early Solar system / Eds.: *J.F. Kerridge, M.S. Matthews.* - The Univ. of Arizona press. Tucson. - 1988. - P. 13, 927-994.

2. *Anders E., Zinner E.K.* Interstellar grains in primitive meteorites: diamond, silicon carbide, and graphite // Meteoritics. - 1993. - 28. - P. 490-514.

3. *Zinner E.K.* Presolar graines // Treatise on geochemistry. Meteorites, comets and planets / Ed.: A.M. Davis. - Elsevier. Pergamon, 2004. - P. 17-39.

4. *Lodders K., Amari S.* Presolar graines from meteorites: Remnants from the early times of the solar system // Chemie der Erde. - 2005. - 65. - P. 93-166.

5. *Nittler L.R., C.M. O'D. Alexander, Gallino R. et al.* Aluminum-calcium- and titanium-rich oxide stardust in ordinary chondrite meteorites // Astrophys. J. - 2008. - 682. - P. 1450-1478.

6. *Speck A.K., Barlow M.J., Skinner C.J.* The nature of silicon carbide: Astronomical observations versus meteoritic evidences // Met. Planet. Sciences. - 1997. - 33. - P. 703-712.

7. *Nittler L.R., C.M. O'D. Alexander, Gao X. et al.* Stellar sapphires: The properties and origins of presolar Al2O3 in meteorites // Astrophys. J. - 1997. - 483. - P. 475-495.

8. *Semenenko V.P., Bischoff A., Weber I. et al.* Mineralogy of fine-grained material in the Krymka (LL 3.1) chondrite // Met. Planet. Sciences. - 2001. - 36. - P. 1067-1085.

9. *Semenenko V.P., Jessberger E.K., Chaussidon M. et al.* Carbonaceous xenoliths in the Krymka LL 3.1 chondrites: Mysteries and established facts // Geochim. Cosmochim. acta. - 2005. - 69. - P. 2165-2182.

10. *Фисенко А.В., Таций В.Ф., Семенова Л.Ф., Большева Л.Н.* Определение кинетических параметров процесса окисления межзвездного алмаза // XXII метеор. конф. (Черноголовка). - 1994. - С. 86-87.

РЕЗЮМЕ

Приведены современные данные по минералогии досолнечных зерен, найденных в метеоритах, кометах и межпланетной пыли. Одним из известных носителей досолнечных минералов является украинский хондрит Крымка, особенно его тонкозернистое силикатное вещество. Сделано предположение об общем досолнечном источнике зерен гибонита, диагностированных в метеорите Крымка разными исследовательскими группами.

SUMMARY

The modern data on a mineralogy of presolar grains found in meteorites, comets and interplanetary dust are given. The Ukrainian Krymka chondrite, especially its fine-grained silicate material is one of the famous carriers of the presolar minerals. It is supposed that grains of hibonite, determined in the Krymka meteorite by different research groups have a common presolar source.

Інститут геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України, м. Київ