

ПЕРША ЗНАХІДКА САМОРОДНОГО СРІБЛА В МЕТЕОРИТАХ

Уперше в метеориті, а саме в хондриті Кримка, знайдено зерна самородного срібла. Відповідно до результатів електронно-мікроскопічних та енергодисперсійних досліджень, вони розміщуються у порожнині Fe,S,Ni-гідроксидів поруч з кристалами корунду, мають тонку глобулярну будову, не містять елементів-домішок. Припущено, що самородне срібло є продуктом вивітрювання Ag-вмісних первинних зерен металу і троїліту. Відповідно до ізотопних даних щодо досонячного походження кристалів корунду, які були хімічно виділені з метеорита Кримка раніше, не виключено, що корунд і Ag-вмісні первинні мінерали мають також досонячну природу.

У кам'яному метеориті Кримка є вуглисті ксеноліти, які за структурно-мінералогічними і хімічними характеристиками відрізняються від основної маси хондрита і класифікуються як новий різновид космічної речовини [2, 11, 12]. За оцінками астрофізиків [4], серед усіх відомих космічних зразків саме такого типу речовина є найближчою до мінеральної складової комет. Вуглисті ксеноліти містять мікрокристали графіту, органічних сполук [2, 12] і збагачені такими леткими компонентами, як Bi, Tl і Ag [5]. Визначення вмісту срібла за допомогою нейтронно-активаційного методу Г.М. Колесовим і А.Ю. Люль [2] показало збагачення ним ксеноліту від 16 до 400 ppm, що дало змогу зробити висновок про його дуже нерівномірний розподіл у речовині. Дані щодо нерівномірного розподілу Ag були також отримані на прикладі інших метеоритів [5, 8], однак питання про те, яка саме речовина збагачена сріблом, залишалось відкритим. При цьому слід відзначити, що самородне срібло, на відміну від золота, жодного разу не було знайдено в метеоритах. Лише в енстатитовому ахондриті Pena Blanca Spring в акцесорних кількостях були діагностовані рідкісні мінерали срібла — AgCrS_2 і AgCr_2S_4 , а також Ag-вмісні мінерали — Ag-алабандин — $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ag})\text{S}$, з вмістом 10,4 % Ag, і Ag-добрееліт — FeCr_2S_4 , який містить 0,75 % Ag [6].

У цій статті представлені результати щодо самородного срібла, яке вперше знайдено в метеориті [9]. Знахідка цього мінералу в нерівноважному хондриті Кримка (LL3.1) має важливе значення для з'ясування умов мінералоутворення як на заключних етапах низькотемпературної конденсації протопланетної туманності [5, 8], так і в результаті фізико-хімічних процесів перетворення

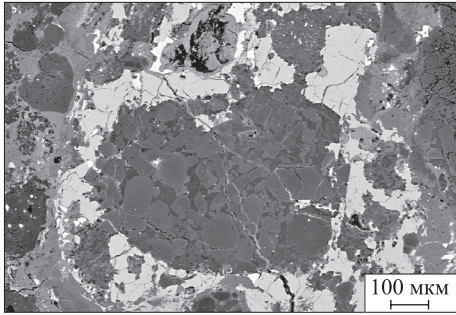


Рис. 1. Мікропорфірова олівін-піроксенова хондра, в метал-троїлітовій оболонці якої є підковоподібна порожнина (чорного кольору, вверху оболонки). Електронно-мікроскопічний знімок у відбитих електронах

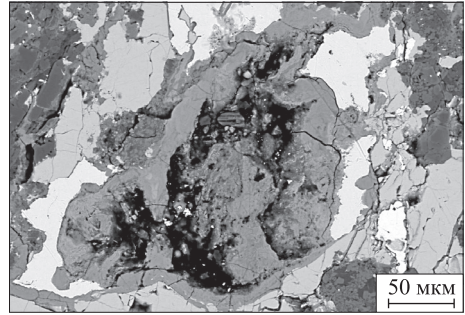


Рис. 2. Підковоподібна порожнина (чорне), на дні і стінках якої розташовані окремі зерна і дендритоподібні скупчення самородного срібла (яскраво біле). Порожнина має оболонку Fe,S,Ni-гідроксидів (сіре), які розвинуті в метал(біле)-троїлітовій (світло-сіре) оболонці хондри. Електронно-мікроскопічний знімок у відбитих електронах

первинної речовини в материнських тілах метеоритів. Вона також може дати пояснення нерівномірному розподілу Ag у валовій пробі вуглистих ксенолітів метеориту і вказати на прототип мінеральної фази-носія Ag.

Під час дослідження полірованого аншлифа хондрита Кримка за допомогою сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) марки JEOL JSM-6490LV, який обладнаний енергодисперсійним спектрометром Penta FET×3 Oxford Instruments, в метал-сульфідній оболонці мікропорфірової хондри (рис. 1) діагностовано незвичайний об'єкт трикутної форми, розміром 0,26×0,14 мм, складений гідроксидами Fe, Ni і S. Всередині об'єкта наявна підковоподібна порожнина (рис. 2), на дні і стінках якої, а саме в порах (рис. 3) і тріщинах Fe,Ni,S-гідроксидів, розміщені мікрометричні зерна самородного срібла та їх скупчення.

Хондра розміром 0,85×0,6 мм має типову мікропорфірову будову, овальну форму і метал-троїлітову оболонку завтовшки від 0,05 до 0,4 мм. Усі мінерали хондри і оболонки характеризуються варіаціями хімічного складу, але наводимо лише середні його значення. Всередині хондри спостерігаються ідіоморфні зональні за складом кристали олівіну ($Fa_{27,6}$), піроксену ($Fs_{81,4}En_{16,2}Wo_{2,45}$), Са-піроксену ($Fs_{20,5}En_{44}Wo_{35,6}$), поодинокі ксеноморфні зерна або кульки троїліту і нікелістого заліза, а також слабзорозкристалізоване скло плагіоклазового складу ($Ab_{84,6}An_{7,61}Or_{7,75}$). У суцільній метал-троїлітовій оболонці у вигляді окремих ділянок розташовані силікатні утворення з мікропорфіровою будовою, що вказує на типову структуру незмішуваних метал-сульфід-силікатних розплавів. Кількість троїліту в оболонці значно вища, ніж металу, який представлений камаситом (масова частка, %: 93,1 Fe; 5,77 Ni; 1,69 Co) і меншою мірою тенітом (масова частка, %: 51,8 Fe; 47,3 Ni;

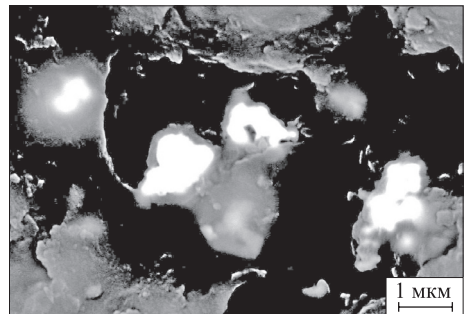


Рис. 3. Зерно самородного срібла, яке розміщується у порі Fe,S,Ni-гідроксидів. Електронно-мікроскопічний знімок у відбитих електронах

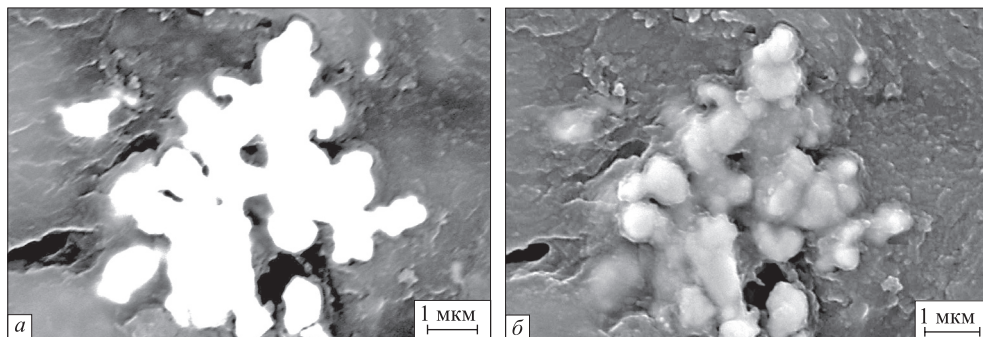


Рис. 4. Електронно-мікроскопічний знімок дендритоподібного агрегату самородного срібла у відбитих (а) і вторинних (б) електронах. У вторинних електронах чітко видно глобулярну структуру агрегату

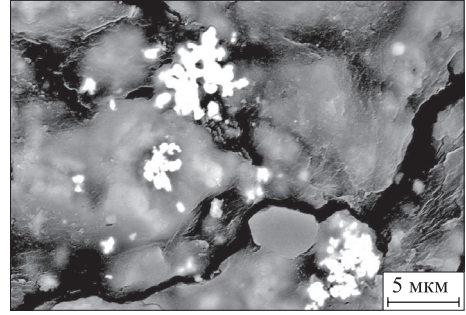
0,54 Co). Силікатні утворення складені переважно мікропорфіровими кристалами олівіну ($\text{Fa}_{36,8}$), піроксену ($\text{Fs}_{32,2}\text{En}_{62,9}\text{Wo}_{4,84}$), Са-піроксену ($\text{Fs}_{16,8}\text{En}_{58,5}\text{Wo}_{24,8}$), і нормативним плагіоклазом ($\text{Ab}_{86,6}\text{An}_{7,95}\text{Or}_{5,47}$). Оболонка пронизана окремими прожилками гідроксидів заліза.

Відповідно до земного аналогу, самородне срібло в метеориті характеризується екстремально високою відбивною здатністю за результатами як оптично-, так і електронно-мікроскопічного дослідження. Срібло представлене окремими зернами, дендритоподібними агрегатами, а також пластинками. Під час дослідження у відбитих електронах видно, що індивідуальні зерна мають переважно округлу, інколи близьку до кубічної форму, дендритоподібні агрегати — гілчасту (рис. 4, а), а тонкі пластинки характеризуються незначною пластичною деформацією. Розмір зерен ≤ 3 мкм, агрегатів ≤ 7 , а пластинок $\leq 5 \times 3$ мкм. Водночас у вторинних електронах і за пониженої яскравості чітко видно, що не лише агрегати (рис. 4, б), а й окремі зерна і пластинки мають тонку глобулярну структуру з розміром глобул $\leq 0,1$ мкм. Таким чином, розподіл самородного срібла за формою зерен є умовним, тому що по суті вони є скупченнями суб-мікронних глобул і відрізняються лише за розмірами і характером розміщення глобул.

Хімічний склад срібла дуже чистий, в ньому відсутні типові для земного срібла домішки Au, Zn, Pb, Bi, Sb, As і Hg [1, 3]. Відповідно до даних енергодисперсійних досліджень, найвищі значення масової частки срібла не перевищують 95,6 %, а вміст решти хімічних елементів (Fe, Ni, S, в окремих точках Cu) пов'язаний із забрудненням аналізу Fe, Ni, S-гідроксидами, в яких міститься самородне срібло. Середній склад гідроксидів, отриманий у 18 точках аналізу по периферії порожнини, такий, %: 86 FeO; 6,76 SO_3 ; 4,78 NiO; 1,54 CoO; 0,27 SiO_2 ; 0,18 Na_2O ; 0,06 MgO. Знахідка самородного срібла лише в порожнині гідроксидів стимулювала проведення тонких досліджень з метою пошуку їх зерен навколо порожнини, а саме в площині аншлифа. Виявлено надзвичайно малі включення самородного срібла розміром менше 0,1 мкм лише в Fe, Ni, S-гідроксидній оболонці навкруги порожнини. В асоціюючому нікелістому залізі і в трійліті включень цього мінералу або домішок Ag, які здатний зареєструвати прилад, не виявлено.

Крім самородного срібла в порожнині є окремі зерна олівіну ($\text{Fa}_{23,8}$), піроксену ($\text{Fs}_{33}\text{En}_{60}\text{Wo}_{6,99}$), Са-піроксену ($\text{Fs}_{37,2}\text{En}_{46,6}\text{Wo}_{16,2}$), а також 3 гексагональні кристали корунду (99,5 % Al_2O_3 ; 0,5 % CaO) розміром ≤ 5 мкм (рис. 5). Знахідка останніх є першою знахідкою корунду в метеориті Кримка in situ. Раніше

Рис. 5. Гексагональний кристал корунду, який розміщується поруч із зернами і агрегатами самородного срібла. Електронно-мікроскопічний знімок у відбитих електронах



цей мінерал було виявлено під час хімічної сепарації речовини метеорита і подальших ізотопних досліджень [7]. Результати цих робіт дали змогу діагностувати Al_2O_3 у хондриті Кримка як зерна мінералу досонячного походження. При цьому зазначимо, що на відміну від земного Al_2O_3 , який відомий лише в гексагональній сингонії як мінерал корунд, досонячні зерна оксиду алюмінію наявні і в гексагональній, і в тетрагональній сингоніях [7], причому останній назву як мінерал ще не отримав.

Отже, характерними особливостями самородного срібла в хондриті Кримка є його тісна асоціація з Fe,S,Ni-гідроксидами, розміщення в порах і тріщинках, глобулярна будова різних за формою зерен, субмікронні розміри глобул, залежність розміру і форми зерен від можливості росту в просторі, дуже чистий хімічний склад, тобто відсутність типових елементів-домішок, а також асоціація в одній порожнині з надзвичайно рідкісним мінералом — корундом, який зазвичай у метеоритах має високотемпературну природу. Оскільки це перша знахідка самородного срібла в метеоритах, слід оцінити не лише його характерні особливості та умови формування, а й відомі механізми утворення в земних породах.

Відповідно до літературних даних [1, 3], у земних породах самородне срібло міститься переважно в низько- і середньотемпературних гідротермальних родовищах, у зоні вторинного збагачення руд, у зоні окиснення сульфідних родовищ, інколи в осадових породах і в розсипищах. Причому встановлено, що, відповідно до вищої міграційної здатності срібла стосовно золота, чим тривалішим був процес метаморфізму мантіїних порід, тим вищий ступінь їх диференціації [3].

Враховуючи тісну асоціацію срібла в метеориті з Fe,S,Ni-гідроксидами, які відповідно до свого складу є продуктом окиснення метал-сульфідних фаз, а також відсутність домішок інших хімічних елементів у самородному сріблі, можна зробити припущення про його утворення в результаті процесів вивітрювання Ag-вмісних нікелістого заліза і троїліту, які увійшли до складу хондрита під час агломерації його материнського тіла.

Кристалохімічні властивості та йонні радіуси срібла і двовалентного заліза приблизно подібні, тому ці хімічні елементи можуть ізоморфно замішувати один одного [3]. Однак у процесі вивітрювання двовалентне залізо легко переходить у тривалентне, що зумовлює витіснення атомів срібла із кристалічної ґратки мінералу, в цьому випадку із нікелістого заліза і троїліту. Фактично твердофазова дифузія срібла під час окиснення цих мінералів привела до формування субмікронних глобул та їх скупчень у зонах розвантаження (скиду), тобто в порах і тріщинках Fe,S,Ni-гідроксидів. Чим більший був простір для акреції глобул, тим більші за розмірами і складніші за формою утворились агрегати самородного срібла.

При цьому слід також відзначити, що не лише в газопиловій протопланетній туманності, а й усередині материнського тіла метеорита Ag-вмісний первинний метал і троїліт неодноразово пройшли етап метаморфічних змін, пов'язаних

передусім з ударним метаморфізмом [13]. Тривала космічна історія речовини метеорита є відповідальною за утворення рафінованого самородного срібла без елементів-домішок.

Асоціація самородного срібла з кристалами корунду, які, за ізотопними даними мають у метеориті Кримка досонячну природу [7], може бути свідченням конденсаційного походження Ag-вмісних первинних мінералів. Так, згідно з термодинамічними розрахунками Дж. Вассона [8], 50 % Ag конденсується у вигляді твердого розчину в металі за температури 952 К. Не виключено, що саме такі конденсати налипши на поверхню мікропорфірової хондри ще в до- або в агломераційний період формування материнського тіла метеорита. Подальші процеси термального та ударнометаморфічного перетворення, а також вивітрювання металу і трюліту сприяли твердофазовій дифузії Ag у них з утворенням зерен самородного срібла.

Згадана знахідка самородного срібла в метеориті є першою, і тому подальші дослідження чутливішими методами хімічного складу нікелістого заліза, трюліту і особливо продуктів їх вивітрювання, а також, можливо, нових асоціацій мінералів дадуть змогу наблизитись до точніших термодинамічних параметрів конденсації речовини газопилової туманності в діапазоні середніх і низьких температур, а отже, до істинної історії формування цього рідкісного мінералу і материнських тіл метеоритів у цілому.

Глибока вдячність В.М. Сливінському за технічну допомогу під час проведення енергодисперсійних досліджень, а також В.М. Квасниці за доброзичливе обговорення результатів і запрошення опублікувати статтю в "Записках Українського мінералогічного товариства".

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Латыш И.К.* Серебро в природе. — Киев: АртЭк, 1997. — 134 с.
2. *Семененко В.П., Колесов Г.М., Самойлович Л.Г. и др.* Угlistые включения в хондрите Крымка (LL3) // Геохимия. — 1991. — № 8. — С. 1111—1121.
3. *Серебро.* Геология, минералогия, генезис, закономерности размещения месторождений / Отв. ред. Н.А. Шило. — М.: Наука, 1989. — 240 с.
4. *Campins H., Swindle T.D.* Expected characteristics of cometary meteorites // Meteoritics. — 1998. — **33**. — P. 1201—1211.
5. *Laul J.C., Ganapathy R., Anders E., and Morgan J.W.* Chemical fractionations in meteorites — VI. Accretion temperatures of H-, LL- and E-chondrites, from abundance of volatile trace elements // Geochim. Cosmochim. A. — 1973. — **36**. — P. 329—357.
6. *Lin Y.T., El Goresy A., Hutcheon I.D.* The first meteoritic silver minerals in Peña Blanca Springs enstatite achondrite: assemblages, compositions and silver isotopes // LPSC. — 1989. — **20**. — P. 572—573.
7. *Nittler L.R., Alexander C.M. O'D., Gallino R. et al.* Aluminum-calcium- and titanium-rich oxide stardust in ordinary chondrite meteorites // Astrophys. J. — 2008. — **682**. — P. 1450—1478.
8. *Palme H., Larimer J.W., Lipschutz M.E.* Moderately volatile elements // In: Meteorites and the Early Solar System / Eds. J.F. Kerridge, M.S. Matthews. — Tucson: The Univ. of Arizona Press. — 1988. — P. 436—471.
9. *Semenenko V.P.* Native silver in a meteorite // Meteorit. Planet. Sci., Suppl. — 2010. — **45**. — P. 167.
10. *Semenenko V.P., Bischoff A., Weber I. et al.* Mineralogy of fine-grained material in the Krymka LL3.1 chondrite // Meteorit. Planet. Sci. — 2001. — **36**. — P. 1067—1085.
11. *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. A. — 2004. — **68**. — P. 455—475.

12. *Semenenko V.P., Jessberger E.K., Chaussidon M. et al.* Carbonaceous xenoliths in the Krymka LL3.1 chondrite: Mysteries and established facts // *Ibid.* — 2005. — **69**. — P. 2165—2182.
13. *Semenenko V.P., Perron C.* Shock-melted material in the Krymka LL3.1 chondrite: Behavior of the opaque minerals // *Meteorit. Planet. Sci.* — 2005. — **40**. — P. 173—185.

Надійшла 28.05.2010

V.P. Semenenko

THE FIRST FINDING OF NATIVE SILVER IN METEORITES

Grains of a native silver are found for the first time in a meteorite, namely in the Krymka chondrite. According to the data of electron-microscopic and energy-dispersive studies they are located within a cavity of Fe,S,Ni-hydroxides behind corundum crystals, they have a fine globular structure, and they do not contain minor elements. It is suggested that the native silver was formed as a result of weathering of primary Ag-bearing pristine metal and troilite. Taking into account that presolar corundum has been chemically separated from Krymka and isotopically characterized earlier, the presolar nature of both the corundum and Ag-bearing precursor of the native silver in the cavity is not excluded.

В.П. Семененко

ПЕРВАЯ НАХОДКА САМОРОДНОГО СЕРЕБРА В МЕТЕОРИТАХ

Впервые в метеорите, а именно в хондрите Крымка, найдены зерна самородного серебра. В соответствии с результатами электронно-микроскопических и энергодисперсионных исследований, они расположены в полости Fe,S,Ni-гидроксидов рядом с кристаллами корунда, имеют тонкое глобулярное строение, не содержат элементов-примесей. Предполагается, что самородное серебро является продуктом выветривания Ag-содержащих первичных зерен металла и троилита. Согласно изотопным данным о досолнечном происхождении кристаллов корунда, которые были химически выделены из метеорита Крымка ранее, не исключено, что корунд и Ag-содержащие первичные минералы имеют также досолнечную природу.