

УДК 541.53

ГЕОХИМИЯ

Академик А. П. ВИНОГРАДОВ, В. И. НЕФЕДОВ, В. С. УРУСОВ,
академик Н. М. ЖАВОРОНКОВ

РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛУННОГО РЕГОЛИТА ИЗ МОРЕЙ ИЗОБИЛИЯ И СПОКОЙСТВИЯ

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии (1^{-3}) нами было проведено изучение лунного реголита.

Исследовались энергии связи внутренних электронов O, Si, Al, Mg, Fe, Ti в образцах лунного реголита из Моря Изобилия (4), доставленного автоматической станцией «Луна-16», и из Моря Спокойствия, доставленного космическим кораблем «Аполлон-11», в каменном метеорите-эвкрите Червоный Кут (5) и в океаническом габбро (№ 12/4 из коллекции Л. В. Дмитриева) *. Исследованы также энергии связи $01s$ в большинстве минералов, для которых нами ранее были определены энергии связи $Mg2p$, $Al2p$, $Si2p$ (3), и энергии связи $Fe2p$ в железных метеоритах, минералах и образцах стали (рис. 1, 2).

Спектры снимались на спектрометре VIEE-15. Образцы приготовлены втиранием тонкоизмельченного ** порошка в золотую сетку, одетую на металлический цилиндр, закрытый органической пленкой, не содержащей кислорода, или нанесением порошка на липкую органическую пленку. Для съемки спектров металлических метеоритов (за исключением Сихотэ-Алинского) готовились опилки. Спектры Сихотэ-Алинского метеорита, как и разных марок стали, снимались от цельных образцов, выточенных в виде цилиндра. Все спектры получены от нескольких независимых образцов. В частности, из реголита Моря Изобилия было приготовлено 3, а из реголита Моря Спокойствия 2 независимых образца.

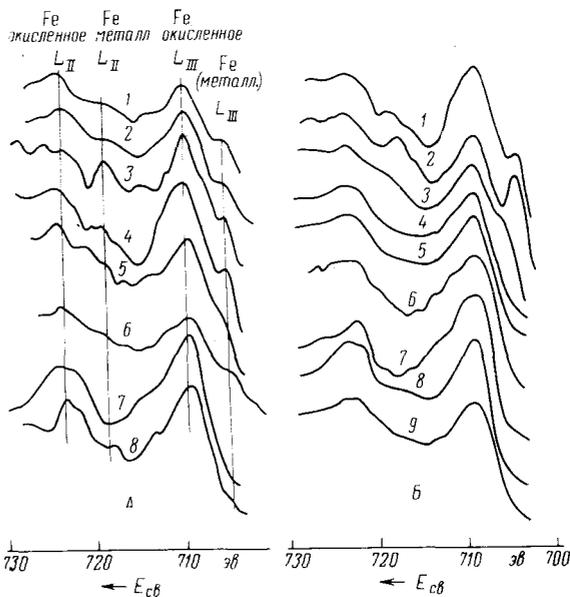


Рис. 1. А. $Fe2p$ -линии. 1, 2 — реголит из Моря Спокойствия, 3—6 — реголит из Моря Изобилия, 7 — океаническое габбро, 8 — эвкрит Червоный Кут. Б. 1 — реголит из Моря Изобилия, 2 — пирит FeS_2 , 3 — пирротин $Fe_{1-x}S$, 4 — троилит FeS , 5 — ильменит $FeTiO_3$, 6 — оливин $(Mg, Fe)_2SiO_4$, 7 — биотит $K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{20}](OH)_2$, 8 — гематит Fe_2O_3 , 9 — магнетит Fe_3O_4

* Железистое габбро с титаномагнетитом, Срединно-Индийский хребет Индийского океана.

** Реголит из Моря Изобилия не измельчался, так как для анализа была взята самая мелкая фракция.

Экспериментальная методика в целом была близка к методике, описанной ранее (3).

Спектры лунного реголита из разных точек лунной поверхности качественно близки друг другу, хотя в реголите из Моря Спокойствия содержание Ti (как следует из спектра и в согласии с данными в работе (4)) существенно выше. Спектры $01s$, $Si2p$, $Al2p$, $Mg2p$ в лунном реголите весьма близки к соответствующим спектрам каменного метеорита из

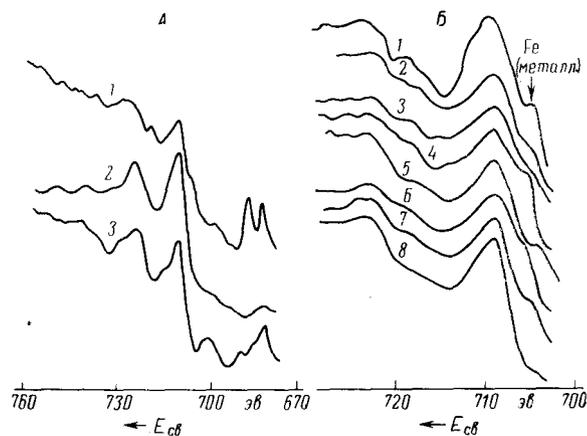


Рис. 2. А. $Fe2p$ -линии (большой спектральный участок). 1 — реголит из Моря Изобилия, 2 — океаническое габбро, 3 — эвкрит Червоный Кут. Б. $Fe2p$ -линии. 1 — реголит из Моря Изобилия, 2 — камасит, метеорит Санта-Катарина, 3 — тэнит, метеорит Гресск, 4 — камасит, метеорит Сихотэ-Алинь (защипен на воздухе), 5 — камасит, метеорит Сихотэ-Алинь, после 2 дней пребывания на воздухе, 6 — нержавеющая сталь, зачищена на воздухе, 7 — нержавеющая сталь, после 24 час. пребывания на воздухе, 8 — нержавеющая сталь, после 3 недель пребывания на воздухе

Червоного Кута и океанического габбро, а также к спектрам ряда земных минералов (3). Из этого следует, в частности, что элементы Mg, Al, Si имеют в реголите обычную степень окисления, а ближайшими соседями этих атомов являются атомы кислорода.

Сдвиги линий $Al2p$ и $Si2p$ позволяют сделать некоторые качественные выводы о минералогическом составе реголита. Так как сдвиг линии $Al2p$ в реголите равен 2,3 эв (относительно металлического алюминия), то на основании результатов работы (3) можно прийти к выводу, что в большинстве минералов, образующих реголит, координационное число атома алюминия равно 4.

Сдвиг линии $Si2p$ (относительно элементарного кремния) равен 3,4 эв. Если учесть (3), что сдвиг этой линии в силикатах изменяется от 4,0 эв в SiO_2 до 3,0 эв в нефелине $NaAlSi_3O_8$, то отсюда следует, что в реголите практически отсутствуют крайние кислые и щелочные минеральные компоненты. Полученные значения сдвигов хорошо согласуются с данными других методов (4), что основными минералами в реголите являются плагиоклаз, пироксен, оливин, в которых сдвиги линий $Al2p$ и $Si2p$ близки к сдвигам этих линий в реголите (3).

Наибольший интерес представляет сравнение спектров $Fe2p$ в лунных и земных образцах.

Всего было получено 3 независимых $Fe2p$ -спектра от двух образцов лунного реголита из Моря Спокойствия и 7 независимых $Fe2p$ — спектров от 3 образцов из Моря Изобилия.

Во всех спектрах реголита наряду с окисленным железом наблюдались линии металлического железа. Линии, соответствующие металлическому железу, отсутствуют в каменном метеорите, океаническом габбро и в кислородсодержащих земных минералах (рис. 1, 2).

В пирите FeS_2 и пирротине $Fe_{1-x}S$ наблюдается линия $Fe2p$ от FeS_2 (в $Fe_{1-x}S$ благодаря, вероятно, наличию FeS_2 в поверхностном слое), так как в стехиометрическом FeS , троилите, этот максимум отсутствует (рис. 1Б). Эта линия по своему положению близка к линии металлического железа. Однако дополнительный максимум в лунных образцах связан именно с металлическим железом, а не с FeS_2 . Действительно, содержание серы в лунном реголите мало (десятые процента, см. (4)).

FeS_2 и Fe_{1-x}S также не обнаружены с помощью других методов (⁴). Не отмечалось также существенного увеличения интенсивности $\text{S}2p$ -линии. Следовательно, наблюдаемый максимум соответствует металлическому железу.

Наличие металлического Fe в лунном реголите подтверждается и другими методами (⁴). Рентгеноэлектронные спектры позволяют выявить некоторые не совсем обычные свойства этого железа. Согласно (⁴), из мёсбауэровских спектров реголита следует, что содержание металлического железа составляет приблизительно 2—5% от всего железа. В то же время из наших спектров (рис. 1, 2) следует, что интенсивность линии от металлического Fe составляет не менее 10% от окисленного Fe. Необходимо учитывать, что рентгеноэлектронные спектры получаются только с поверхностного слоя (глубиной до 100 Å) образца, поэтому относительная поверхность металлического железа составляет около 10% от поверхности окисленного железа, хотя весовое содержание его заметно меньше. Нужно к тому же учесть, что какая-то доля поверхности металлических частиц все-таки окислена. Из этого следует, что металлическое железо находится в мелкодисперсном состоянии (по сравнению с другими железосодержащими минералами).

Другое необычное свойство лунного железа заключается в его устойчивости относительно кислорода земной атмосферы. Например, из линии $\text{Fe}2p$ в нержавеющей стали следует, что поверхностный слой полностью окислен: в нем отсутствует металлическое железо и в спектре наблюдается только линия окисленного железа (рис. 2Б, 8). Только после тщательной зачистки образца из нержавеющей стали в спектре появляется линия металлического железа (рис. 2Б, 6); время воздействия кислорода воздуха на образец составляло несколько минут. После 24 час. пребывания образца на воздухе интенсивность максимума металлического железа резко уменьшается (рис. 2Б, 7), а через ~ 3 недели практически исчезает (рис. 2Б, 8). Аналогично ведет себя также обычное углеродистое железо (спектры не приводятся).

Были исследованы также $\text{Fe}2p$ -спектры нескольких железных метеоритов (рис. 2Б). В свежеприготовленных опилках камасита метеорита Гресск (5,8% Ni) и тэнита метеорита Санта-Катарина (32% Ni), свежезачищенном камасите (6% Ni) из Сихоте-Алиньского метеорита наблюдается линия металлического железа. Интенсивность этой линии в Сихоте-Алиньском метеорите после двух дней пребывания образца на воздухе резко уменьшилась (рис. 2Б, 4, 5), однако даже после 3 недель пребывания на воздухе никакого заметного дальнейшего уменьшения ее интенсивности не наблюдалось.

Для тэнита Санта-Катарина относительная интенсивность максимума металлического Fe после 10 дней пребывания образца на воздухе также практически не изменилась. Оба эти факта свидетельствуют о том, что метеоритное железо сравнительно устойчиво к окислению кислородом атмосферы (хотя поверхность образцов была далеко не идеальной, вследствие зачистки или в результате получения опилок).

Исследованные образцы реголита из Моря Изобилия в течение примерно полугода находились в земной атмосфере. Тем не менее соотношения максимумов интенсивности металлического и окисленного железа в лунных образцах такое же, как и в образцах, состоящих практически из одного железа (рис. 2Б), хотя металлическое железо в реголите составляет ничтожную часть окисленного. Можно показать, что эти факты совместимы лишь в том случае, если лунное металлическое железо особо устойчиво к окислению кислородом земной атмосферы.

В самом деле, если предположить, что лунное металлическое железо заметно окисляется, то наблюдаемое соотношение интенсивностей максимумов окисленного и металлического железа при ничтожной относительной весовой доле металлического железа возможно лишь в том случае, если дисперсность металлического железа в реголите столь велика,

что поверхность металлического железа заметно больше поверхности окисленного железа. Однако в этом случае следовало бы ожидать резкий рост относительной интенсивности линии Fe2p от окисных форм железа в лунных образцах, например, относительно линии Si2p, по сравнению с каменным метеоритом или океаническим габбро, а это не наблюдается экспериментально. Таким образом, степень поверхностного окисления лунного металлического железа должна быть невелика.

Высокая устойчивость лунного железа по отношению к кислороду атмосферы обеспечивается, по-видимому, тонкой прочной окисной пленкой, образовавшейся на поверхности металлических частиц, что возможно лишь в случае отсутствия каких-либо поверхностных дефектов. Образованию достаточно тонкой пленки может также способствовать наличие металлического никеля в железе, как, например, в метеоритах (см. выше). Приведенные нами исследования показали, что содержание Ni в реголите ниже чувствительности метода. По-видимому, содержание Ni в металлическом Fe невелико (так как высокая дисперсность металлической фазы позволяла ожидать относительного повышения интенсивности линии Ni). Этот вывод согласуется с результатами мессбауэровских исследований железа в реголите (6).

Всякие предположения о причинах образования металлического железа в лунном реголите должны согласоваться с отмеченными выше его свойствами. В частности, гипотезу о метеоритном происхождении лунного железа следует рассмотреть с учетом свойств железа в реголите. Действительно, испарение металлических метеоритов, упавших на лунную поверхность и испытывавших тепловой взрыв, в условиях Луны привело бы к образованию в результате последующей равновесной конденсации тонкой пленки Fe, обладающей большой поверхностью. Не исключено, что эта пленка (или мелкие шарики, если в процессе конденсации железо проходило через жидкую фазу) могла легироваться своеобразной гаммой сидерофильных примесей (Ni, Co и др.), что приводило к образованию исключительно стойкого против окисления сплава. Впрочем, было показано (6), что железо высокой чистоты обладает исключительной коррозионной устойчивостью. Отсутствие углерода также способствует устойчивости пленки по отношению к окислению кислородом земной атмосферы. Однако в рамках экспериментального материала настоящей работы решить однозначно вопрос о происхождении лунного железа не представляется возможным.

В связи с этим возникает задача провести экспериментальное моделирование конденсации мелкодисперсного Fe с различными легирующими присадками и в условиях высокого вакуума в бескислородной среде с последующим всесторонним изучением свойств такого Fe.

Авторы благодарят Е. Л. Кривоно и Л. Г. Квашу (Комитет по метеоритам АН СССР) за предоставление образцов метеоритов, Л. В. Дмитриева за предоставление пробы океанического габбро и Л. М. Митина за помощь в проведении эксперимента.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
17 VII 1971

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Siegbahn et al., Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsala, Ser. IV, 20 (1967).
² K. Siegbahn et al., ESCA Applied to the Free Molecules — North — Holland, Amsterdam, 1969. ³ В. И. Нефедов, В. С. Урусов, М. М. Кахана, Геохимия, № 1 (1972). ⁴ А. П. Виноградов, Геохимия, № 3, 1971. ⁵ П. Н. Чирвинский, А. И. Соколова, Метеоритика, в. 3, 1946. ⁶ D. J. Maughth, Prod. Eng., 24 (11) (1953).