

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

## РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА В ЛУННОМ РЕГОЛИТЕ

Рентгеноэлектронные исследования линии Fe $2p$  в лунном реголите из Морей Изобилия и Спокойствия показали, что наряду с окисленным железом в лунном реголите находится мелкодисперсное металлическое железо, которое лишь в незначительной степени окисляется кислородом земной атмосферы (<sup>1</sup>). В настоящей работе сообщаются результаты изучения линии Fe $2p$  в лунном реголите, доставленном космическим кораблем Аполлон-12 (район Океана Бурь, проба № 12028, 233, фракция < 0,083 $\mu$ ) и автоматической станцией Луна-20 (материковый район кратера «Аполлоновый С», проба № Л2002-1,8, фракция < 0,083 $\mu$ ). Излагаются также результаты некоторых опытов по моделированию процессов, приводящих к образованию металлического железа в реголите.

Спектры Fe $2p$  получены от образцов реголита, нанесенных на липкую органическую пленку. При приготовлении образцов мы старались избежать какого-либо разрушения первоначальной поверхности частиц. Спектры снимались на спектрометре VIEE-15. Возбуждающая линия AlK $\alpha$ . Вакуум 10<sup>-6</sup> тор. Режим трубки: 8 кв, 80 ма.

Экспериментальные данные представлены на рис. 1. Из сравнения профилей Fe $2p$ -линий в различных образцах реголита (см. (<sup>1</sup>) и рис. 1) видно, что доля неокисленного железа по сравнению с окисленным в реголите из пробы Луны-20 примерно в два раза выше, чем в реголите из Моря Изобилия (проба Луны-16). Если, однако, учесть, что общая доля окисленного железа в реголите из района кратера Аполлоновый С ~ 7% (<sup>2</sup>), т. е. в два-три раза меньше, чем в реголитах из других областей Луны (~ 15—20% FeO), то относительная поверхностная доля неокисленного железа в общем составе реголита оказывается примерно одинаковой для горных и морских областей Луны.

Необходимо учесть, что рентгеноэлектронные спектры дают представление о самом поверхностном слое вещества (~ 50 Å). Полученные результаты свидетельствуют, таким образом, о том, что поверхностная концентрация металлического железа не находится в простой линейной зависимости от весовой концентрации окисленного железа в реголите. Этот результат, как показано в (<sup>3</sup>), справедлив также и для других элементов: например, степень концентрации CaO на поверхности не зависит от концентрации CaO в объеме реголита.

Было получено также прямое экспериментальное доказательство того, что пик при ~ 708 эв (металлическое железо) связан именно с поверхностными пленками: при растирании реголита, которое приводит к обновлению поверхности, этот максимум в спектре исчезает (см. рис. 1, где кривая 6 дает типичный спектр Fe $2p$  растертого реголита Луны-16, ср. с кривой 5). В одном случае, когда растирание было не столь тщательным, был получен совершенно необычный спектр (кривая 7); в этом случае пик металлического железа тоже отсутствует, но появляется мощный максимум при ~ 716 эв (его природа не установлена, можно высказать лишь ряд предположений, например о необычно сильных характеристических потерях).

Нами проводился также ряд опытов с целью выяснения причин, приводящих к образованию металлического железа, сравнительно слабо окисляемого кислородом воздуха. При этом мы пытались моделировать различные естественные процессы, которые протекали (или в принципе могли протекать) на лунной поверхности: 1) испарение метеоритов в высоком вакууме (при падении метеоритов на Луну); 2) ионная очистка металлической поверхности (действие солнечного ветра); 3) возгонка базальта в высоком вакууме.

1. Напыление Сихотэ-Алиньского метеорита в вакууме  $\sim 10^{-8}$  тор на стеклянную подложку показало, что получающаяся пленка металла

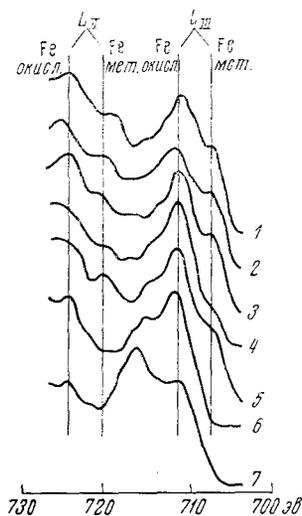


Рис. 1

Рис. 1. Fe2p-линии лунного реголита: 1—3 — Луна-20; 4 — Аполлон-12; 5 — Луна-16, образец нерастертый; 6 — то же, тщательно растертый образец, типичная кривая; 7 — то же, необычная кривая

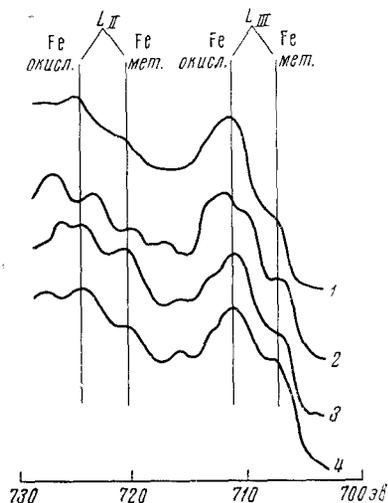


Рис. 2

Рис. 2. Fe2p-линии: 1 — Сихотэ-Алиньский метеорит, напыленный на стекло при вакууме  $10^{-5}$  тор; 2 — железо (С  $\sim 0,1\%$ ) после очистки ионами Ag<sup>+</sup> (ноябрь 1970; в кэв.  $0,2 \text{ а см}^2$ ); 3 — особо чистое железо (поверхность не обновлялась в течение  $\sim 1,5$  лет); 4 — напыленный в вакууме базальт

сравнительно слабо окислена лишь в первые недели (рис. 2), однако слой оксидов на поверхности постепенно приводит к уменьшению интенсивности пика от металлического железа. Была проведена серия опытов с варьированием материала подложки, толщины слоя напыления и т. д., однако ни в одном случае не удалось получить малоокисленного слоя. Этот результат в определенной степени свидетельствует о том, что малоокисляемое дисперсное металлическое железо не связано с процессом распыления метеоритов при их падении на лунную поверхность. Необходимо, однако, иметь в виду, что окисляемость определяется не только составом металла, но и свойствами его поверхности, и вполне возможно, что поверхностные свойства в наших опытах по напылению резко отличаются от поверхностных свойств (и размеров) пленок, получаемых при оседании метеоритных паров и пыли на реголит после падения метеорита на лунную поверхность.

Однако наши опыты выявили также существенную роль состава металла: в частности, железо высокой чистоты ( $\sim 99,9999\%$ , около 10 м. д. С и 10—20 м. д. О), полученное электролизом FeCl<sub>2</sub> и последующим восстановлением Fe в атмосфере водорода, поверхность которого не обновлялась в течение полутора лет, оказалось необычно устойчивым к поверхностному окислению (ср. рис. 2 и рис. 1 в (1)).

2. Поверхностная пленка металлического железа (независимо от способа его возникновения) в условиях Луны постоянно подвержена действию солнечного ветра и галактических космических лучей, что эквивалентно ионной очистке поверхности. Известно, что поверхность металлического железа, полученная после ионной очистки, обычно может быть быстро окислена (см., например (4)). Полученные нами результаты свидетельствуют, однако, также о том, что в ряде случаев проведение ионной очистки способствует ослаблению окисляемости обработанной поверхности. В частности, исследован ряд образцов малоуглеродистого железа (содержание углерода не выше 0,1%), поверхность которых около года тому назад подвергалась ионной очистке (см. в качестве примера кривую 2 на рис. 2). Как видно из приводимого спектра, пленка окислов на поверхности довольно тонкая. Интересно также отметить, что обработанная поверхность чисто визуальным образом отличалась от необработанной. Таким образом, солнечный ветер можно рассматривать как один из вспомогательных факторов, приводящих к понижению окисляемости лунного железа.

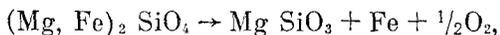
3. Нами получены также некоторые предварительные результаты по образованию металлического железа при возгонке базальта в высоком вакууме ( $10^{-6}$  тор). Проведение этих экспериментов без побочных явлений чрезвычайно затруднено, так как необходимо исключить восстановление железа за счет различных органических загрязнений или за счет водорода, получаемого в результате разложения воды. Для контроля состав откачиваемых газов анализировался при помощи масс-спектрометра РОМС-1. Предварительные результаты (см. рис. 2) свидетельствуют о принципиальной возможности образования конденсата, содержащего неокисленное железо на поверхности. Однако эта часть исследования требует еще тщательной перепроверки.

В заключение рассмотрим вопрос о характере металлического железа в лунном реголите, которое лишь в незначительной степени окисляется кислородом воздуха. Основные данные различных физико-химических методов, с помощью которых изучались свойства металлического железа, сводятся к следующему. Мелкие фракции реголита содержат в 5–10 раз больше металлического железа, чем лунные базальты (<sup>5–10</sup>), причем доля метеоритного железа, которую можно определить соотношению концентраций  $Co / Ni$  в металле, составляет 15% для крупных частиц и совершенно ничтожна для малых частиц. Большинство металлических частиц имеет размер 30–100 Å, металл ассоциирует обычно со стеклами (их поверхностями) (<sup>10</sup>). Это, самая мелкая, фракция составляет по объему от 30 до 50% всего Fe и представляет собой суперпарамагнитное железо (<sup>8</sup>). В лунном железе содержится в 100 раз больше W, чем в железных метеоритах и в несколько раз больше, чем в металле эвкритов (<sup>11</sup>). Кроме результатов рентгеноэлектронного метода, слабую окисляемость металлического железа косвенно подтверждают также спектры я.г.р. (<sup>9</sup>).

Из всей совокупности имеющихся данных можно с определенностью сделать вывод, что малоокисляемое железо связано с мелкой фракцией собственно лунного железа, причем существенную (или основную) долю должно составлять суперпарамагнитное железо. Действительно, если частицы размером менее 50 Å регистрируются другими методами как металлические, то окисная пленка на них настолько тонкая или несплошная, что и рентгеноэлектронный метод также будет регистрировать их как металлические, причем на полную толщину.

Происхождение этой мельчайшей фракции металла в лунном реголите, вероятнее всего, связано с восстановлением окисленных форм в процессах частичного расплавления и испарения и в условиях очень низких активностей кислорода. Ряд методов прямого определения кислорода в лунном реголите (<sup>12, 13</sup>), а также окисление его при нагревании на воздухе (<sup>14</sup>) обнаружил недостаток кислорода против стехиометрического количества: около 1–1,5% кислорода не хватает для перевода всех металлических ато-

мов в окисную форму. Особенно обеднены кислородом поверхностные слои частиц реголита, как было показано масс-спектрометрическим методом<sup>(15)</sup>. Этот недостаток кислорода связывается с частичной диссипацией  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  в космическое пространство, которая может быть следствием реакций разложения типа:



с выделением самородного Fe. Действительно, ассоциация Fe с силикатными стеклами, с троилитом FeS весьма обычно. Наблюдалась также структура распада ульвешпинели  $Fe_2TiO_4$  на ильменит  $FeTiO_3$  и металлическое Fe. Возможно также, что восстановление железа на поверхности частиц связано с воздействием водорода солнечного ветра.

Однако в трактовке необычных свойств лунного металлического железа сейчас трудно однозначно выяснить роль размера частиц, свойств подложки, суперпарамагнитного состояния, степени чистоты. По-видимому, необходимо учитывать некоторую совокупность всех или некоторых из этих факторов. В настоящее время можно сделать также вывод, что лунное железо метеоритного происхождения сконцентрировано преимущественно на поверхности частиц реголита, причем поверхностная концентрация металла мало зависит от объемной концентрации окисленного железа. Вследствие этого вопрос о происхождении лунного железа и причинах его накопления в поверхностном слое необходимо решать с учетом других свойств поверхностных слоев частиц реголита.

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

Поступило  
11 VIII 1972

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

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. П. Виноградов, В. И. Нефедов и др., ДАН, 201, № 4 (1971). <sup>2</sup> А. П. Виноградов, Геохимия, № 7 (1972). <sup>3</sup> В. И. Нефедов, В. С. Урусов, Н. М. Жаворонков, ДАН, 207, № 1 (1972). <sup>4</sup> H. Fishmeister, I. Olefjord, Monatsh. Chem., 102, 1486 (1971). <sup>5</sup> R. Brett et al., Proc. II Lunar Sci. Conf., 1, 1971, p. 301. <sup>6</sup> S. S. Haggerty, H. O. A. Meyer, Earth Planet. Sci. Lett., 9, 379 (1970). <sup>7</sup> J. H. Goldstein, H. Jakowitz, Proc. II Lunar Sci. Conf., 1, 1971, p. 177. <sup>8</sup> R. M. Hoursley et al., ibid., 3, 1971, p. 2125. <sup>9</sup> R. M. Hoursley et al., Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf., 3, 1970, p. 2251. <sup>10</sup> R. M. Hoursley, R. W. Grant, Abstr. III Lunar Sci. Conf., 1972, p. 347. <sup>11</sup> H. Wänke et al., Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf., 1, 1970, p. 931; Proc. II Lunar Sci. Conf., 2, 1971, p. 1187. <sup>12</sup> W. D. Ehmann, D. E. Gillum, Abstr. III Lunar Sci. Conf., 1972, p. 192. <sup>13</sup> F. Cattita et al., Proc. II Lunar Sci. Conf., 2, 1971, p. 1217. <sup>14</sup> B. W. Hapke et al., ibid., 2, 1971, p. 1421. <sup>15</sup> S. Epstein, H. P. Taylor, Abstr. III Lunar Sci. Conf., 1972, p. 212.