

УДК 523.68-36

ОСОБЕННОСТИ ДЕГАЗАЦИИ УГЛИСТОГО ХОНДРИТА ALLENDE (CV3) В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 200–800°C

© 2023 г. С. А. Воропаев^а, *, Н. В. Душенко^а, А. П. Кривенко^а, В. С. Федулов^а,
К. М. Рязанцев^а, А. В. Корочанцев^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

*e-mail: voropaev@geokhi.ru

Поступила в редакцию 03.09.2022 г.

После доработки 27.03.2023 г.

Принята к публикации 02.04.2023 г.

Изучена дегазация вещества углистого хондрита Allende (тип CV3) на специально сконструированной для этих задач установке. Представлены результаты экспериментальных исследований по ступенчатому нагреву (без накопления газов) и изотермическому отжигу образцов метеорита с определением состава выделяемых газов методами газовой хроматографии в интервале температур от 200 до 800°C. Для учета сорбированной воды дополнительно изучена дегазация при 50 и 110°C. Получены КР- и ИК-спектры как первичного вещества Allende, так и вещества после его отжига при трех температурах: 200, 500 и 800°C. На их основе прослежен ход теплового преобразования вещества родительского тела метеорита и получена оценка максимальной температуры метаморфизма. Проведено сравнение с результатами дегазации углистого хондрита другого типа – Murchison (тип CM2).

Ключевые слова: метеориты, дегазация, углистые хондриты, Allende, Луна, углерод, ресурсы

DOI: 10.31857/S0320930X23050079, **EDN:** OLDUNC

ВВЕДЕНИЕ

С 1969 г., когда группа CV3 была выделена и описана после падения метеорита Allende в Мексике, хондриты типа CV3 сыграли важную роль в изучении метеоритов (Van Schmus, Wood, 1967). Получение в распоряжение геохимиков порядка 200 кг тугоплавких включений, богатых Са–Al (CAI) и около двух тонн, сопутствующих хондру и матричного материала, определили последующий 20-летний период химических, минералогических и изотопных исследований углистых хондритов (MacPherson и др., 1985). По окончании этого периода наши представления о процессах в солнечной туманности, происхождении хондритов и их компонентов, а также классификация метеоритов значительно изменились. Поскольку углистые хондриты менее изменены, чем другие хондриты, а также потому, что Allende содержит многочисленные крупные CAI и хондры (см. рис. 1), метеорит Allende быстро стал одним из наиболее полно изученных метеоритов к настоящему времени.

Вначале исследования CAI из Allende подтвердили разработанную ранее теорию равновесной конденсации минералов хондр из горячего околосолнечного газа (Larimer, Anders, 1967). Химические и минералогические исследования показали, что CAI действительно были первыми кон-

денсатами из горячей солнечной туманности (Grossman, 1972). Но последующие подробные минералогические и изотопные исследования опровергли этот вывод и показали, что применение модели равновесной конденсации для понимания генезиса хондритов более ограничено, чем первоначально предполагалось, и что большинство компонентов хондритов прошли сложную историю формирования. Целый ряд исследователей показали важность астероидных процессов в образовании углистых хондритов (Zolensky и др., 2008; Brearley, Krot, 2012). Разнообразие данных, особенно изотопных, в конечном итоге привело к общему мнению, что CAI и хондры являются продуктами завершённых локальных циклов кратковременных высокотемпературных процессов в солнечной туманности (Aleon и др., 2018). CAI представляют собой первые конденсаты этих сложных событий, в то время как хондры образовались позже в результате плавления ранее образовавшегося вещества (Asphaug и др., 2011). Происхождение материала матрицы метеоритов остается до конца неясным: второстепенные компоненты являются досолнечными, в то время как основная часть представляет собой сложную смесь материала, образующегося в результате как небулярных, так и астероидных процессов (Bizzarro и др., 2017).



Рис. 1. Срез метеорита Allende: внешний вид исследуемого образца.

McSween первый отметил значительное минералогическое, химическое и модальное разнообразие хондритов типа CV3 по сравнению с хондритами типа CO3 (McSween, 1977). Он разделил хондриты типа CV3 на окисленные и восстановленные подгруппы в соответствии с содержанием в них металлического Fe, Ni и магнетита. McSween предположил, что Allende, окисленный хондрит типа CV3, подвергся умеренному метаморфизму, но отметил, что метаморфизм сам по себе не может объяснить неоднородность хондритов типа CV3. Несколько особенностей отличают метеорит Allende от других хондритов типа CV3 окисленной подгруппы, включая очень низкое содержание филлосиликатов, высокое содержание крупнозернистого железистого матричного оливина и обильные фаялитовые оливиновые каймы вокруг зерен форстерита. Детальные петрографические и минералогические работы А. Крота показали, что родительское тело Allende было значительно разогрето и его вещество испытало ряд процессов теплового и водного метаморфизма (Krot и др., 1995; 2019).

В то время как основную массу углистых хондритов типов CI и CM составляют филлосиликаты и реликтовые силикатные хондры в матрице мелкодисперсной углистой пыли, для типа CV характерны преобразованные филлосиликаты и вторичные минералы, такие как высоко-кальциевые пироксены, нефелин, Fe-Ni сульфиды и другие продукты отложения из газового флюида. В связи с этим мы провели серию экспериментов по дегазации углистых хондритов различных типов (CM и CV), используя наработки, сделанные

при исследовании обыкновенных хондритов (Маров и др., 2019). Выбранные для сравнения метеориты Allende и Murchison хорошо изучены и характеризуются разной степенью теплового и гидротермального преобразования их родительских тел. Сравнение минералогического состава и продуктов дегазации этих углистых хондритов позволит лучше понять особенности их происхождения.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Несмотря на обилие расчетных моделей, непосредственно экспериментальных попыток воспроизвести дегазацию внесемного вещества при нагреве наблюдается достаточно скромное количество. В частности, это, конечно, связано с трудностью метеоритного вещества для деструктивных экспериментов и методов анализа. Из подобных исследований можно выделить работу (Gooding, Muenow, 1977), в которой производился, нагрев образца метеорита Holbrook класса H6, с выделением CO_2 , H_2O , CO, Ar, He, N_2 , S_2 и низкомолекулярных углеводородов (C_{6-7}). Нагрев до 1300°C проводился в ячейке Кнудсена с пониженным давлением при постоянном мониторинге состава летучих компонентов на масс-спектрометре. Аналогичным образом в работе (Muenow и др., 1995) были нагреты несколько образцов обыкновенных хондритов (типы L3, LL3 и H3) до температуры 1300°C . Среди выделившихся летучих компонентов были установлены H_2 , H_2O , CH_4 , CO, CO_2 и др. В настоящее время при дегазации метеоритов в основном используется ступенчатый нагрев одной навески с дискретным повышением температуры от 100 до 1300°C и задержкой 20–30 мин на каждом этапе (Mortimer и др., 2015; Верховский, 2017). Предварительный отжиг или иная очистка вещества, как правило, не проводится. Полагается, что газы, выделяющиеся в интервале температур 50– 150°C , содержат все земные загрязнения как слабо связанные и легко десорбируемые. При этом, в случае протекания обратимых химических реакций, на ранних стадиях нагрева возможно отложение химически устойчивых соединений (например, сажи) с их последующим разложением при более высоких температурах. Все это затрудняет корректную оценку содержания газов и кинетики их выделения.

Для устранения отмеченных недостатков мы использовали как изотермический отжиг навесок перемолотого вещества Allende (при температурах 200, 500 и 800°C), так и ступенчатый нагрев при температурах от 50 до 800°C без накопления газов. В случае изотермического нагрева, проба вещества дополнительно прокаливалась длительное время (до двух часов) при температуре 100°C с продувкой гелием и контролем состава отходящих газов на газовом хроматографе — до исчезно-

вения примесей земного воздуха. Впервые такой метод был нами успешно опробован для исследования дегазации метеоритов Челябинск (LL5), Аба Рапу (L3) и других обыкновенных хондритов типов LL, L и H, соответственно. В случае ступенчатого нагрева измельченная проба использовалась непосредственно, без дополнительной начальной продувки. Максимальная температура нагрева в обоих случаях была 800°C, так как при более высоких температурах азот начинает реагировать с водородом и происходит спекание частиц, что затрудняет интерпретацию результатов измерений.

Для изучения дегазации углистых хондритов был сконструирован специальный прибор, внешний вид и схема устройства представлены в предыдущих работах (Маров и др., 2019). Прибор создан для прокаливания небольшого объема вещества в реакторе из цельного кварцевого стекла в инертной атмосфере гелия, который также используется в газовом хроматографе. Закрытая система продувается гелием до исчезновения следов атмосферных газов, что проверялось периодическим отбором газов через шприц с помощью хроматографа и занимало около двух часов. Скорость нагрева регулировалась с помощью блока управления и составляла 4.5°C/с; температура внутри системы определялась термопарой из устойчивого к окислению при высоких температурах сплава Nicobell D, находящейся в непосредственной близости рядом с кварцевой лодочкой. Благодаря высокой скорости нагрева система доводилась до требуемой температуры не более чем за 3 мин.

Анализ состава летучих компонентов происходил на газовом хроматографе “Кристал-Люкс 4000М”, который позволяет определять содержание веществ с точностью до миллионных долей (ppm) при установленной градуировке прибора. Использовались: капиллярная колонка HP-PLLOT/Q 30 м × 0.537 мм × 40.0 мкм (ПФД, ДТП-2); колонка СаА, молекулярные сита 2 м × 3 мм × 0.25–0.177 мм (ДТП-1); газ-носитель – гелий; давление на входе в колонку 1 атм., сброс – 5 мл/мин, поддув в детекторы – 20 мл/мин, температура испарителя – 110°C; температура детекторов – 210°C. Программируемый режим работы обеспечивал прогрев колонки при 40°C в течение 6 мин, с последующим нагревом со скоростью 30°C/мин до нужной температуры. В обоих вариантах измерений колонки находились в термостате при температуре 200°C. Объем каждой пробы составлял примерно 500 мкл. В работе использовались три различных детектора на основные газы – ПФД (H₂S), ДТП-1 (H₂, N₂, CH₄, CO) и ДТП-2 (CO₂, H₂O). Анализ содержания SO₂, благородных газов и сложных углеводородов требует дополнительной насадочной колонки и будет выполнен в последующих работах. Для устранения возможных

искажений откладываемой серой используемые колонки предварительно прокаливались в муфельной печи.

Для изучения десорбции летучих соединений с поверхности минералов нами был использован инфракрасный Фурье-спектрометр ФТ-801 с ИК-микроскопом МИКРАН-2 (НПО Симекс, Новосибирск). Интересной особенностью данного прибора является особенно ИК-микроскоп, который позволяет получать спектры поглощения с участка объекта исследования площадью не более 300 мкм, тем самым позволяя определять различный состав включений в матрице образца. Детали конструкции прибора приведены в нашей предыдущей работе. Используемый инфракрасный Фурье-спектрометр ФТ-801 укомплектован приставкой НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения), изготовленной из монокристалла селенида цинка (ZnSe CVD). Приставка предназначена для измерения методом нарушенного полного внутреннего отражения с одновременной визуализацией микрообъекта на встроенном и внешнем мониторах, а также методом зеркально-диффузного отражения с углом падения 45° при верхнем расположении образца. Высокое качество и повторяемость результатов достигаются благодаря отсутствию влияния толщины слоя вещества на форму спектра и интенсивность полос поглощения. Излучение при отражении от кристалла НПВО проникает в поверхностный слой образца на глубину около 10 мкм, не изменяя его исходные физико-химические свойства. Это особенно важно для исследований внеземного вещества метеоритов редких типов или лунного грунта.

Ценная информация о кристаллической структуре минералов может быть получена с помощью анализа их спектров комбинационного рассеяния (КР-спектры). Эффект неупругого рассеяния внешней электромагнитной волны за счет набора гармоник собственных колебаний решетки был открыт Раман в 1928 г. (Рамановский сдвиг) и широко используется при изучении минерального состава хондритов (Воропаев и др., 2013; Voropaev и др., 2022). КР-спектры углистого хондрита Allende (CV3) на ровном срезе (см. рис. 1) были получены в диапазоне 220–2500 1/см с помощью конфокального рамановского спектрометра Renishaw in Via, оснащенного твердотельным лазером с диодной накачкой с длиной волны 532 нм. Эталонная кремниевая пластина (520.7 ± 0.5 1/см) использовалась для калибровки прибора перед каждой серией измерений. Спектрометр оснащен микроскопом Leica DM2700 исследовательского класса с объективами ×5, ×20, ×50, ×100. Спектральное и пространственное разрешение составляли 1 1/см и 2 мкм, соответственно. Матрица детектора Renishaw Centrus 2945K7 (1040 × 256 пикселей) охлаждалась до –70°C с помощью модуля Пельтье.

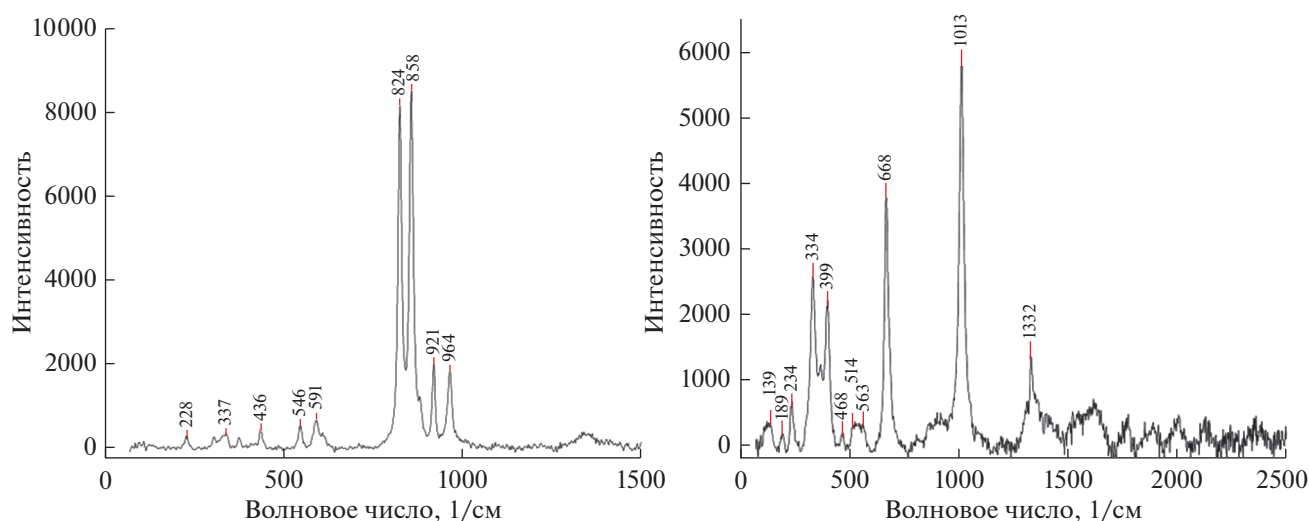


Рис. 2. КР-спектры первичных силикатов: оливин (слева), ортопироксен (справа).

Чтобы избежать нагрева, разрушения и даже сжигания вещества во время получения КР-спектров, мы использовали 5% от общей мощности лазера (~1 мВт, что соответствует плотности мощности лазера в ~0.625 мВт/мкм²). Такая величина лазерного воздействия на образец недостаточна, чтобы вызвать какие-либо термические изменения или повреждение образца. Время воздействия лазера составляло от 1 до 10 с, размер лазерного пятна около 2 мкм. В оптической части спектрометра использовалась дифракционная решетка 1200 линий/мм. Встроенное программное обеспечение Wire рамановского спектрометра Renishaw (версия Wire 5.2) использовалось для постобработки данных и оценки ширины на половине максимума (FWHM) для гармоник первого порядка.

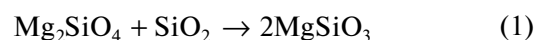
РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ

КР-спектры оливина легко распознать по характерному дублету пиков около 824 (DB1) и 858 (DB2) см⁻¹, соответственно. При этом в ударно преобразованном оливине эти полосы сместятся, например, к 820 и 852 см⁻¹ при нагрузке до 45 ГПа (Farrell-Turner и др., 2005). Также на положение этих пиков оказывает значительное влияние содержание железа в составе минерала, и существуют соответственные калибровки по Fa# (Kuebler и др., 2006). Вспомогательные линии в спектре оливина заметны при 877, а также при 920 и 963 см⁻¹, соответственно. Типичный КР-спектр для пироксена с низким содержанием Са (ортопироксены) показывает три характерных пика, называемых пиком А, с рамановским сдвигом в интервале 230–390 см⁻¹; пик В, в интервале 660–684 см⁻¹; и

пик С в интервале 990–1013 см⁻¹ (Huang и др., 2000). Указанный диапазон определен по конечным членам твердого расплава, энстатит (En)–ферросилит (Fs).

Рамановская спектроскопия в целом подтвердила, что метеорит Allende может быть описан как углистый хондрит, сохранивший в матрице реликтовые силикатные хондры, состоящие в основном из высокомагнезильного оливина, (FeMg)₂SiO₄, и низкокальциевого пироксена, (FeMgCa)SiO₃, см. рис. 2.

Оба минерала являются высокотемпературными представителями серии твердых расплавов магнезильного железистых силикатов различных структурных типов. Например, форстерит и фаялит являются конечными членами ряда оливинов Mg₂SiO₄–Fe₂SiO₄, а энстатит и ферросилит являются конечными членами ряда ортопироксенов MgSiO₃–FeSiO₃. Например, энстатит может быть получен из форстерита при избытке оксида кремния в следующей реакции



Вышеупомянутые силикаты являются типичными компонентами метеоритов и межзвездной пыли. Так, в 2005 г. форстерит был найден в кометной пыли, возвращенной с зондом Stardust (Lauretta и др., 2005). В 2011 г. мелкие кристаллы форстерита наблюдались с инфракрасным спектрографом космического телескопа Spitzer в облаках газа и пыли вокруг протозвезды HOPS-68 в созвездии Ориона (Potet и др., 2011).

КР-спектры показывают, что, помимо уцелевших силикатных хондр, основными минеральными фазами метеорита Allende являются вторичные силикаты – железистый оливин (Fa-оливин), высококальциевый (клино) пироксен и преобра-

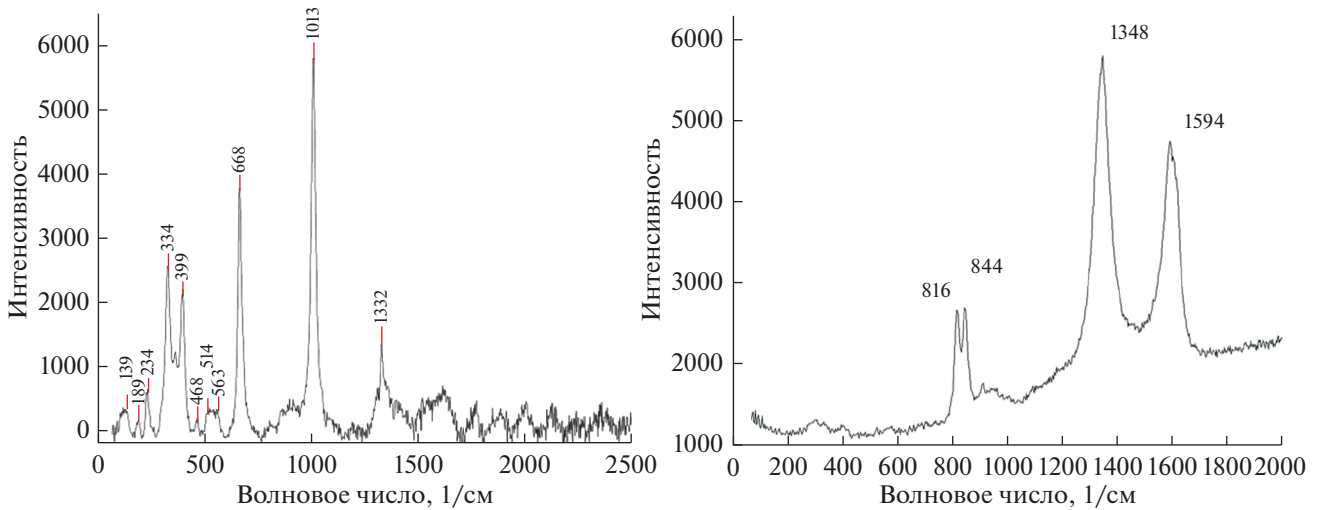
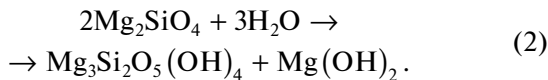
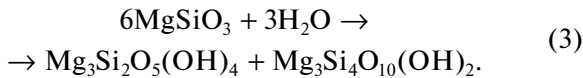


Рис. 3. КР-спектры вторичных минералов: филлосиликаты (слева), ПОВ (справа).

зованное органическое вещество (ПОВ), см. рис. 3. Обращает на себя внимание значительное смещение пика DB2 у Фа-оливина, от 858 до 874 см^{-1} . Это указывает на сложный характер образования минерала: первоначальный высокомагнезиальный оливин под действием воды и температуры превратился в филлосиликаты (серпентин, брусит и др.) по реакции серпентизации



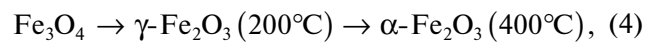
На это процесс также указывает преобразование ортопироксенов по схожей реакции с образованием серпентина и талька



Последующий нагрев привел к дегидратации филлосиликатов с удалением воды и миграцией в их структуру железа из газового флюида.

В предыдущей работе мы показали, что метеорит Murchison содержит большое количество органического вещества, в котором под действием нагрева идет возрастающее образование полиароматических соединений с последующей графитизацией. Структура графита характеризуется в его КР-спектре линиями G ($\approx 1600 \text{ см}^{-1}$) и D ($\approx 1350 \text{ см}^{-1}$), форма которых определяется степенью кристалличности (Busemann и др., 2007). В КР-спектрах Allende эти пики хорошо выражены, что свидетельствует о значительном нагреве его родительского тела.

Другим проявлением этого процесса может служить преобразование оксидов. Известно, что магнетит (Fe_3O_4) с повышением температуры претерпевает следующие фазовые переходы (DeBoer, Selwood, 1954)



где маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) превращается в гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), начиная с 400°C . Полученный при заведомо слабом нагревании лазером КР-спектр одного из зерен показал присутствие гематита, см. рис. 4. Это означает, что температура родительского тела Allende заведомо превышала 400°C .

Что касается гидратированных оксидов железа, то в КР-спектрах гетита ($\alpha\text{-FeOOH}$) всегда присутствуют линии 299, 385, 479, 550 и 685 см^{-1} (Faria и др., 1997). Спектр комбинационного рассеяния лепидокрокита ($\gamma\text{-FeOOH}$) также был ранее тщательно исследован, и существует консенсус в отношении его наиболее важных линий 245, 373, 493 (плечо), 522 и 650 см^{-1} (плечо). Гетит и лепидокрокит образуются в корках выветривания

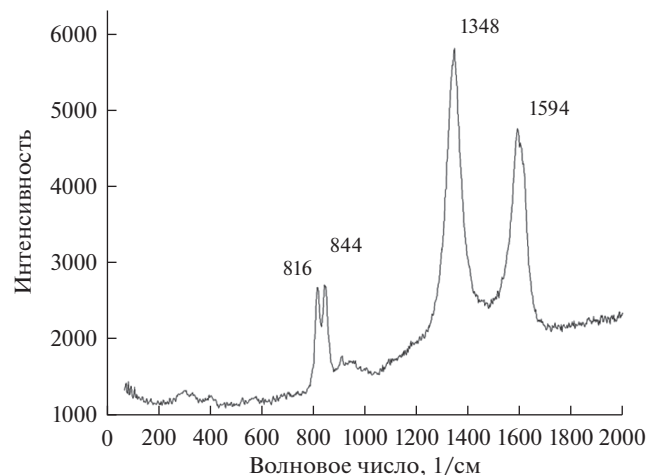


Рис. 4. КР-спектр гематита.

Таблица 1. Содержание газов при изотермическом отжиге Allende (после 15 мин)

Газ	Удельное содержание основных выделяемых газов, мкг/г		
	$T = 200^{\circ}\text{C}$	$T = 500^{\circ}\text{C}$	$T = 800^{\circ}\text{C}$
H ₂	0	26.1 ± 0.2	68.8 ± 0.6
N ₂	148 ± 1	38.6 ± 0.3	236 ± 2
CH ₄	0	15.4 ± 0.1	31.1 ± 0.3
CO	0	90.3 ± 0.9	1420 ± 10
CO ₂	114 ± 1	1420 ± 10	2040 ± 20
H ₂ S	0	0	18.8 ± 0.1
COS	0.013 ± 0.001	0.019 ± 0.002	1.88 ± 0.01
H ₂ O	1080 ± 10	1280 ± 10	1490 ± 10

основных и ультрамафитовых пород, зонах окисления (железных шляпках) в результате гидролиза Fe-содержащих минералов в ходе гидротермального низкотемпературного процесса. Эти линии не были обнаружены в спектре метеорита Allende, что свидетельствует о его слабом загрязнении после падения в земных условиях.

СОСТАВ И ДИНАМИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ

В первом варианте дегазации с углистым хондритом Allende были проведены три серии экспериментов с изотермической выдержкой при различных температурах T : 200, 500 и 800°C. В каждой серии использовался раздробленный (зерна 2–3 мм, в керамической ступке) и перетертый на шаровой мельнице (зерна ~100 мкм) порошок вещества Allende. Отбор газа для анализа осуществлялся через 15 мин после двух часов отжига при температуре 100°C до исчезновения примесей сорбированных атмосферных газов. При статическом методе коэффициент диффузии газов из зерен, $D(T)$, является постоянной величиной, что упрощает анализ результатов. Ниже, в табл. 1, приведено удельное содержание (мкг/г) основных выделяемых газов при изотермической выдержке метеорита на 15-й мин. Настройка и калибровка прибора позволяют определять содержание веществ с точностью до миллионных долей (ppm) с показателем точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике измерений) $\pm \delta = 1\%$.

При температурах отжига 200 и 500°C основными выделяемыми газами являются H₂O и CO₂ (~98%), в то время как азота, угарного газа и других фиксируется существенно меньше (~2%). Но, содержание газов резко меняется при температуре отжига 800°C: угарный газ составляет почти 1/3 от общего количества выделяемых газов и существенно возрастает доля N₂, H₂ и CH₄.

Во втором варианте дегазации углистый хондрит Allende (CV3) подвергался ступенчатому нагреву от 50 до 800°C, с шагом в 100°C. Также использовался раздробленный (зерна 2–3 мм, в керамической ступке) и перетертый на шаровой мельнице (зерна ~100 мкм) порошок. Предварительный отжиг и продувка гелием вещества Allende не делались, чтобы избежать дополнительного разложения филлосиликатов и оценить содержание сорбированной воды из атмосферы. Отбор газа для анализа осуществлялся через 30 мин после подъема температуры до установленной величины. После анализа, перед каждым подъемом температуры, реактор продувался гелием, чтобы избежать эффекта накопления газов и химического преобразования минералов. Ниже, в табл. 2, приведено удельное содержание (мкг/г) основных выделяемых газов при ступенчатом нагреве вещества метеорита Allende на 30-й мин.

Ступенчатый нагрев позволяет лучше оценить динамику выделения отдельных газов, особенно слабо взаимодействующих между собой или с минералами. Например, для азота и воды выделяется пик концентрации при температуре 300°C. По-видимому, это связано с разложением вторичных филлосиликатов и/или серпентита. Также обращает на себя внимание отсутствие существенного роста концентрации угарного газа (CO) при температуре 700–800°C, характерного для метеорита Murchison. Это свидетельствует о значительных потерях углерода при прогреве родительского тела метеорита Allende. Ступенчатый нагрев позволяет отдельно оценить содержание слабо- и сильносвязанной воды (H₂O⁻ и H₂O⁺), соответственно. В химическом анализе метеоритов, H₂O⁻ высвобождается при нагреве до 110°C и, в основном, является физически сорбированной водой на поверхности частиц. H₂O⁺ выделяется при высоких температурах и представляет собой более сильно химически связанную воду в виде –ОН групп гидратированных минералов и моле-

Таблица 2. Содержание газов при ступенчатом нагреве Allende (после 30 мин)

Газ	Удельное содержание основных выделяемых газов, мкг/г									
	$T = 50^{\circ}\text{C}$	$T = 110^{\circ}\text{C}$	$T = 200^{\circ}\text{C}$	$T = 300^{\circ}\text{C}$	$T = 400^{\circ}\text{C}$	$T = 500^{\circ}\text{C}$	$T = 600^{\circ}\text{C}$	$T = 700^{\circ}\text{C}$	$T = 800^{\circ}\text{C}$	всего, $T = 200\text{--}800^{\circ}\text{C}$
H ₂	0	0	0.619 ± 0.006	0.161 ± 0.001	0.471 ± 0.004	0.621 ± 0.006	0.083 ± 0.001	0.191 ± 0.002	0.406 ± 0.04	2.55 ± 0.02
N ₂	74.7 ± 0.7	0	215 ± 2	293 ± 2	215 ± 2	212 ± 2	157 ± 1	127 ± 1	182 ± 1	1410 ± 10
CH ₄	0	0	3.54 ± 0.03	0.73 ± 0.01	1.23 ± 0.01	1.51 ± 0.01	0	0	0	7.09 ± 0.07
CO	0	0	0	33.2 ± 0.3	49.2 ± 0.5	28.1 ± 0.2	61.3 ± 0.6	146 ± 1	451 ± 4	768 ± 7
CO ₂	7.51 ± 0.07	0	86.1 ± 0.8	383 ± 3	459 ± 4	317 ± 3	531 ± 5	288 ± 2	437 ± 4	2510 ± 20
H ₂ S	0	0	0	0.011 ± 0.001	0	0	0	0	0	0.011 ± 0.001
COS	0	6.13 ± 0.06 × 10 ⁻⁴	4.12 ± 0.04 × 10 ⁻³	1.61 ± 0.01 × 10 ⁻³	6.83 ± 0.06 × 10 ⁻³	8.91 ± 0.08 × 10 ⁻³	0.018 ± 0.001	0.039 ± 0.001	0.032 ± 0.001	0.41 ± 0.01
H ₂ O	81.6 ± 0.8	218 ± 2	316 ± 3	428 ± 4	332 ± 3	101 ± 1	54.3 ± 0.5	46.6 ± 0.4	46.1 ± 0.4	1320 ± 10

кулярной воды, находящейся в кристаллической решетке силикатов между плоскостями (Breger, Chandler, 1969). В табл. 2, в итоговом столбце указано содержание именно H₂O⁺, которое составляет около 0.13 вес. %. По-видимому, это связано с очень низким содержанием филлосиликатов в Allende после интенсивного метасоматизма (Krot и др., 1995).

Использованный нами вариант дегазации при ступенчатом нагреве без накопления может служить примером открытой системы — а именно, относительно медленного нагрева хондритов в сильно трещиноватой и пористой среде, когда выделяемые газы покидают зону реакции.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

В ГЕОХИ РАН на инфракрасном Фурье-спектрометре ФТ-801 с помощью НПВО приставки

были получены спектры пропускания сухих остатков вещества Murchison после отжига (см. рис. 5). Съемка производилась в диапазоне 4000–400 см⁻¹ (2.5–25 мкм) с разрешением 2 см⁻¹. Для измерения порошки измельченных образцов помещались в камеру приставки в горизонтальном положении на зеркальную пластинку селенида цинка. Воздух в камере очищался от паров воды и углекислого газа, при этом, перед каждым измерением снимался опорный ИК-спектр фона для последующего вычитания.

Обращает на себя внимание тот факт, что ИК-спектры веществ Allende после нагрева до 200 и 500°C практически идентичны. Изменения возникают лишь после нагрева до 800°C, что еще раз свидетельствует о значительном разогреве родительского тела.

До отжига мы сняли ИК-спектры отдельных зерен Allende с целью получения дополнительной

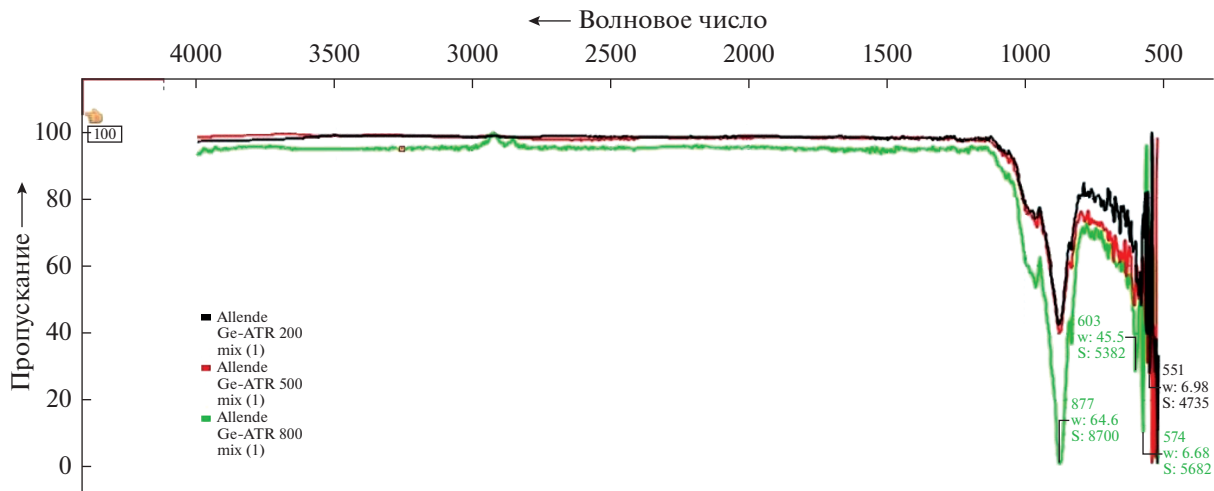


Рис. 5. Нормированные ИК-спектры метеорита Allende на пропускание после отжига при различных температурах: черный — 200°C; красный — 500°C; зеленый — 800°C.

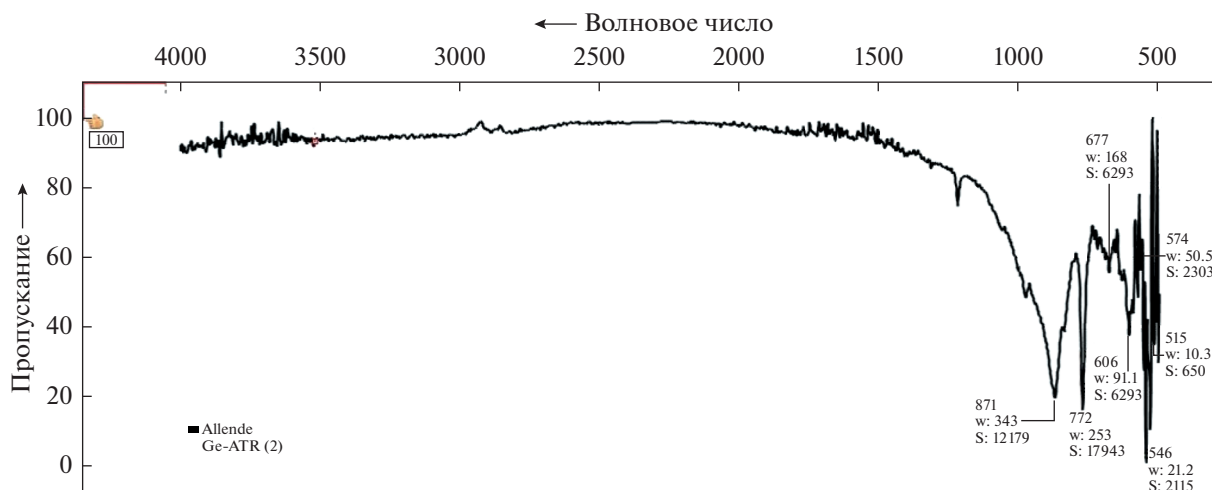


Рис. 6. ИК-спектр высокомагнезиального оливина.

информации недоступной методами КР-спектроскопии. Под воздействием инфракрасного излучения в молекулах адсорбированных соединений и некоторых групп атомов в кристаллической решетке минералов возникают вращательно-колебательные движения атомов, которые вызывают поглощение энергии в разных частях ИК-области спектра. В случае с простыми (неорганическими) соединениями, полосы поглощения на их спектрах могут быть приписаны конкретным колебаниям связей в их молекулах. Например, для высокомагнезиального оливина (см. рис. 6) можно отнести полосу высокой интенсивности, наблюдаемую при 1230 см^{-1} , к связи Si-O в нефелине, что указывает на частичное гидротермальное преобразование оливина. Также, смектиты и серпентин ранее были обнаружены при анализе углистого хондрита Murchison (тип CM2).

Для ИК-спектров оливинов и пироксенов как силикатов, структурно сложенных из тетраэдров SiO_4 различной степени упорядоченности, характерен вклад от колебаний связей в этой группе атомов. Максимум полосы поглощения возникает из-за основного колебания (сжатия–растяжения) связи Si–O при 871 см^{-1} и имеет много полос-сателлитов с волновым числом при 837, 974 и 606 см^{-1} (рис. 6 и 7). Сильная полоса поглощения дополнительно возникает в ИК-спектре пироксена при 1075 см^{-1} и три дополнительные полосы были зарегистрированы при 995, 1145 и 1160 см^{-1} для плагиоклаза (Lunning и др., 2016).

Полосы растяжения для воды и структурной группы OH наблюдались при 1645 и 3667 см^{-1} , соответственно (рис. 6 и 7). Более того, относительно широкий полосовой профиль с несколькими пиками, сосредоточенными около 1420 см^{-1} , может быть приписан карбонатному компоненту.

Пики алифатических углеводородов при 2831 и 2884 см^{-1} могут быть отнесены к симметричным модам растяжения связей CH_3 и CH_2 , тогда как пик 2997 см^{-1} характерен для асимметричных мод колебаний. Заметная полоса при 1693 см^{-1} соответствует моде растяжения связи C=O, которая может быть связана с кетоном или соединением карбоновой кислоты. Поскольку эта полоса является слабой/широкой и плохо разрешенной, мы можем предположить, что соединений, несущих эту функциональную группу, присутствует в небольшом количестве. Более того, поскольку у нас отсутствуют полосы около 3030 и 880 см^{-1} , характерные для ароматических соединений, можно предположить, что углистый хондрит Allende (тип CV3) не содержит ароматических соединений, что подтверждается и другими работами.

Более сложные органические соединения (углеводороды) показывают в своем ИК-спектре ряд характерных полос с возможным наложением и смещением, связанным с межатомным взаимодействием C, H, N, S и других гетероатомов. В этом случае можно выделить группы полос, которые возникли преимущественно за счет колебаний связей, типичных для алифатических, ароматических и других связей. Обзор таких мод проведен нами в предыдущей работе, посвященной органическому веществу углистого хондрита Murchison (тип CM2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структурные изменения, произошедшие с веществом родительского тела углистого хондрита Allende, нашли свое отражение в смене спектральных характеристик при экспериментах с отжигом его образцов. Инфракрасные спектры пропускания двух остатков Allende, изученных

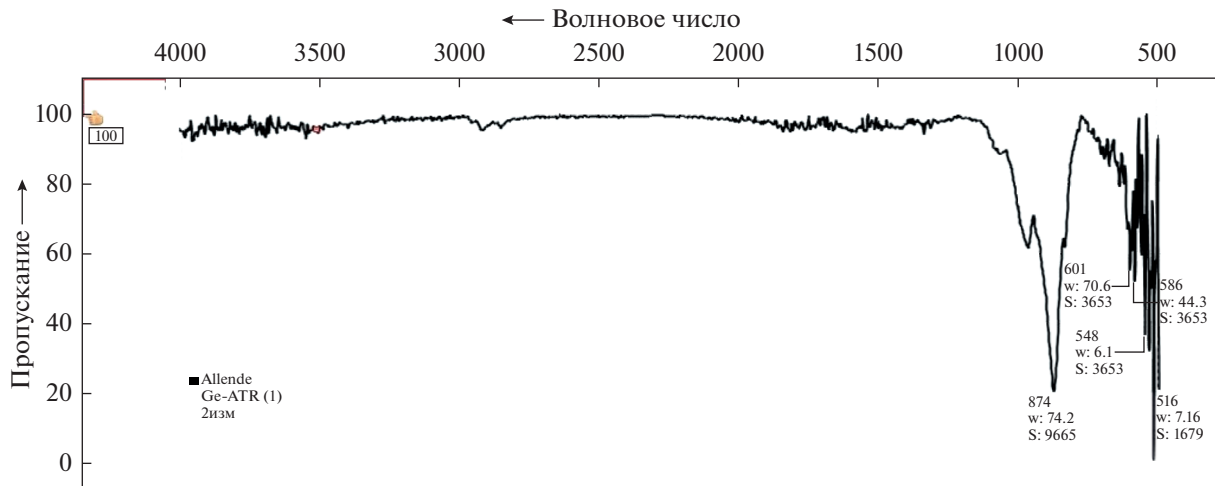


Рис. 7. ИК-спектр ортопироксена.

после нагрева при 200 и 500°C, практически идентичны и характеризуются присутствием только полос поглощения, обусловленных колебаниями связей Si–O в силикатных минералах. На наличие устойчивых к нагреву оливинов и пироксенов указывает наиболее интенсивная линия поглощения – около 871 см⁻¹, обусловленная колебаниями сжатия-растяжения связей. Заметные изменения в ИК-спектре Allende наступают после нагрева до 800°C, причем возникают дополнительные полосы в области 2800–2990 см⁻¹, характерной для колебаний в CH₃ и CH₂ группах алифатических структур. Это может свидетельствовать о начавшемся преобразовании керогеноподобного органического вещества Allende, устойчивого при более низких температурах.

Полученные КР-спектры минералов зерен и матрицы Allende также свидетельствуют о сложном многоэтапном процессе гидротермального преобразования родительского тела. Реликтовые силикатные хондры, состоящие в основном из высокомагнезиального оливина (Fo-оливин, форстерит) и низкокальциевого пироксена (пижонит), окружены каймами высокожелезистого оливина (Fa-оливин) и высококальциевого пироксена (диопсид). Эти вторичные минералы были образованы из филлосиликатов в ходе серпентизации хондр с их последующей дегидратацией. В ряде случаев КР-спектры прямо указывают на прекурсоры Fa-оливинов в силу значительного смещения второй линии DV2 (850 → 870 см⁻¹), характерного дублета для оливинов. Примерную оценку максимальной температуры теплового метаморфизма (PMT), испытанного родительским телом Allende, можно получить с помощью рамановской термометрии линий G и D графитизированного органического вещества. Существует ряд моделей, использующих частоты Ω_G и Ω_D , их по-

луширины W_G и W_D , отношение интенсивностей линий I_D/I_G и другие параметры спектра. Наиболее простая модель (Busemann и др., 2007) связывает PMT и W_D соотношением

$$PMT(^{\circ}C) = 931 - 5.1W_D + 0.009 (W_D)^2. \quad (5)$$

Используя среднее значение $W_D \approx 65$, полученное из КР-спектров зерен Allende, его PMT по (5) можно оценить как 638°C.

Углеродное вещество родительского тела Allende (CV3) до разогрева было схожим по составу с менее преобразованным углистым хондритом Murchison (CM2), родительское тело которого было разогрето не больше 200°C. В ИК-спектрах Murchison среди полос кислородсодержащих групп присутствуют гидроксильные (3600–3100 см⁻¹), карбоксильные и карбонильные (1710–1695 см⁻¹) линии. В целом, отожженное вещество Murchison отличается высокой отражательной способностью и прозрачностью в средней ИК-области спектра (3000–2000 см⁻¹), что, по-видимому, связано с относительно высоким содержанием водорода (особенно алифатических групп) и структурной неупорядоченностью. При переходе отжига от 200 к 800°C спектральные характеристики Murchison, в отличие от Allende, меняются довольно сильно. В первую очередь, это заметно для интервала 4000–3500 см⁻¹, где находятся линии поглощения хемосорбированной воды, а точнее, гидроксильной группы –ОН, способной сильно поглощать излучение в данной ИК-области спектра. Вследствие своей полярности эти группы обычно взаимодействуют друг с другом или с другими полярными группами, образуя внутримолекулярные и межмолекулярные водородные связи. Гидроксильные группы, не участвующие в образовании водородных связей, обычно дают в спек-

Таблица 3. Сравнение содержаний газов в метеоритах Murchison и Allende при изотермическом отжиге 800°C (после 15 мин)

Газ	Содержание газа, мкг/г	
	Allende	Murchison
H ₂	68.8 ± 0.6	372 ± 3
N ₂	236 ± 2	503 ± 5
CH ₄	31.1 ± 0.3	197 ± 2
CO	1420 ± 10	10200 ± 100
CO ₂	2040 ± 20	4040 ± 40
H ₂ S	18.9 ± 0.1	543 ± 5
COS	1.88 ± 0.01	7.39 ± 0.07
H ₂ O	1490 ± 10	3350 ± 30

тре узкие полосы, а связанные группы – интенсивные широкие полосы поглощения при более низких частотах. Величина сдвига частот определяется прочностью водородной связи. По ИК-спектру Allende заметно, что даже при температуре отжига 500°C его вещество сохраняет значительное количество гидроксильных групп, и только при 800°C они полностью уходят.

Интересно сравнить содержание выделяющихся газов у столь различных по степени нагрева углистых хондритов при одинаковой температуре отжига, например, 800°C. Мы свели вместе данные по дегазации ранее изученного метеорита Murchison (тип CM2) и наши исследования метеорита Allende (тип CV3) в общей табл. 3.

Заметно существенно меньшее количество выделяемых газов в Allende по сравнению с Murchison из-за теплового и химического метасоматизма пород его родительского тела. Окислительная литология CV3, наблюдаемая в Allende, содержит большое количество пироксенов и андрадита, богатых Ca-Fe, но практически не содержит фаялита или филлосиликатов. Вместо этого распространены нефелин, содалит и различные типы фаялитового оливина с текстурой (Krot и др., 1998). Различие между восстановительными и окислительными литологиями отражается в содержании водорода, метана и серосодержащих газов, таких как H₂S и COS.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты анализа содержания и состава отдельных выделяемых газов при изотермическом отжиге и ступенчатом нагреве углистого хондрита Allende (тип CV3) от 200 до 800°C без накопления. Данный способ дегазации пока-

зал ряд преимуществ по сравнению с известным методом сжигания в кислороде со ступенчатым повышением температуры, где все углеродсодержащие соединения переводятся в CO₂. Нам удалось отдельно измерить содержание ряда газов, таких как CO₂, CO, CH₄, COS, N₂, H₂O и H₂S, при различных температурах – 200, 500 и 800°C. Сравнение с изученным нами ранее углистым хондритом типа CM2 (Murchison) выявило уменьшение содержания выделяемых из Allende углеродсодержащих газов в 2–10 раз. Например, для CO₂ дегазация уменьшилась от 4042 до 2044 мкг/г, а для CO – от 10218 до 1425 мкг/г (при температуре 800°C). Значительно уменьшилась количество выделяемых Allende серосодержащих газов: для H₂S от 543 до 18.9 мкг/г, а для COS – от 7.4 до 1.88 мкг/г (при температуре 800°C). Очевидно, это обусловлено значительным нагревом родительского тела Allende (до 600°C) и выносом летучих серосодержащих соединений возникшим газовой-жидкостным флюидом. Отсутствие данных по SO₂, Ag, Xe и углеводородным соединениям не означает, что эти летучие не выделяются при дегазации Allende. Технически, в силу своих сорбционных особенностей, они требуют другой тип хроматографических колонок для разделения. Поэтому анализ SO₂ и благородных газов запланирован после установки насадочных колонок в последующих работах.

Преобразованное органическое вещество (ПОВ) в измененных нагревом и/или ударными воздействиями углистых хондритах типов CM и CV является распространенным соединением в их мелкозернистой матрице. Количественное понимание процессов метаморфизма, связанных с ПОВ, дает дополнительную информацию об истории эволюции их родительских тел. Рамановская спектроскопия показала себя как минимально разрушающий метод для определения степени полимеризации и графитизации органического вещества. Характеристики КР-спектров ПОВ полезны для количественной оценки максимальной температуры метаморфизма (PMT), что дополняет подходы, основанные на минералогии и петрологии. В данной работе мы провели общее исследование методами рамановской и ИК-спектроскопии ряда минеральных зерен и матрицы Allende для оценки структурных преобразований в ходе нагрева его родительского тела и оценили величину PMT как 638°C. КР-спектры оксидов косвенно подтверждают эту оценку PMT, поскольку их фазовые переходы зависят от температуры. ИК-спектроскопия незаменима в определении состава аморфных веществ, углеводородов и сорбированных соединений (де)гидратирован-

ных минералов, т.е. там, где методы рамановской спектроскопии плохо применимы.

Одним из источников воды, газов и летучих соединений для ранней Луны была миграция вещества в Солнечной системе (Маров, Ипатов, 2023). Наличие большого количества угарного газа, обнаруженного в эксперименте LCROSS (Schultz и др., 2010), указывает на участие в этих процессах углистых хондритов. При этом спорными остаются предложенные механизмы удержания газов и воды в лунном реголите при значительном нагреве поверхности в отсутствие атмосферы. Ответ на этот вопрос потребует расширения используемых методов за счет привлечения исследований изотопного состава углерода, азота и D/H, что позволит выделить вклад мантийного источника летучих для Луны.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-17-00120, <https://rscf.ru/project/21-17-00120/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Верховский А.Б.* Происхождение изотопно-легкого азота в метеоритах // *Геохимия*. 2017. Т. 55. № 11. С. 969–983.
- Воропаев С.А., Севастьянов В.С., Елисеев А.А., Петухов Д.И.* Идентификация зерен кальцита в метеорите Челябинск методами рамановской спектроскопии // *Геохимия*. 2013. Т. 51. № 7. С. 654–663.
- Маров М.Я., Воропаев С.А., Ипатов С.И., Слюта Е.Н.* Формирование Луны и ранняя эволюция Земли. М.: Изд-во URSS, 2019. 314 с.
- Маров М.Я., Ипатов С.И.* Процессы миграции в Солнечной системе и их роль в эволюции Земли и планет // *УФН*. 2023. Т. 193. № 1. С. 2–32.
- Aleon J., Marin-Carbonne J., McKeegan K.D., El Goresy A.* O, Mg, and Si isotope distributions in the complex ultrarefractory CAI Efremovka: Assimilation of ultrarefractory, FUN, and regular CAI precursor // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2018. V. 81. № 1. P. 48–81.
- Asphaug E., Jutzi M., Movshovitz M.* Chondrule formation during planetesimal accretion // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2011. V. 308. № 3. P. 369–379.
- Bizzarro M., Connelly J.A., Krot A.N.* Chondrules – Ubiquitous chondritic solids tracking the evolution of the solar protoplanetary disk // *Formation, evolution, and dynamics of young solar systems*. Astrophysics and Space Science Library. Cham, Switzerland: Springer Int. Publishing AG, 2017. P. 161–195.
- Brearley A.J., Krot A.N.* Metasomatism in the early Solar System: The record from chondritic meteorites // *Metasomatism and the chemical transformation of rock – Lecture notes in Earth system sciences / Eds Harlov D.E., Austrheim H.* Dordrecht, the Netherlands: Springer, 2012. P. 659–789.
- Breger I.A., Chandler J.C.* Determination of fixed water in rocks by infrared absorption // *Anal. Chem.* 1969. V. 41. № 3. P. 506–510.
- Busemann H., Alexander C., Nittler L.* Characterization of insoluble organic matter in primitive meteorites by microRaman spectroscopy // *Meteoritics and Planet. Sci.* 2007. V. 42. № 7. P. 1387–1416.
- DeBoer F.E., Selwood P.W.* The activation energy for the solid state reaction $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. V. 76. № 12. P. 3365–3367.
- Farrell-Turner S., Reimold W.U., Nieuwoudt M., Erasmus R.M.* Raman spectroscopy of olivine in dunite experimentally shocked to pressures between 5 and 59 GPa // *Meteoritics and Planet. Sci.* 2005. V. 40. № 9. P. 1311–1327.
- Faria D.L.A., Silva V., Oliveira M.T.* Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides // *J. Raman Spectroscopy*. 1997. V. 28. № 3. P. 873–878.
- Gooding J.L., Muenow D.W.* Experimental vaporization of the Holbrook chondrite // *Meteoritics*. 1977. V. 12. № 4. P. 401–408.
- Grossman L.* Condensation in the primitive solar nebula // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1972. V. 36. № 2. P. 597–619.
- Huang E., Chen C.H., Huang T., Lin E.H., Xu J.* Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes // *Am. Mineralogist*. 2000. V. 85. № 2. P. 473–479.
- Krot A.N., Scott E.R.D., Zolensky M.E.* Mineralogic and chemical variations among CV3 chondrites and their components: Nebular and asteroidal processing // *Meteoritics*. 1995. V. 30. № 3. P. 748–775.
- Krot A.N., Petaev M.I., Scott E.R.D., Choi B.-G., Zolensky M., Keil K.* Progressive alteration in CV3 chondrites: More evidence for asteroidal alteration // *Meteoritics*. 1998. V. 33. № 9. P. 1065–1085.
- Krot A.N.* Refractory inclusions in carbonaceous chondrites: Records of early Solar System processes // *Meteoritics and Planet. Sci.* 2019. V. 50. № 1. P. 1–45.
- Kuebler K.E., Jolliff Bradley L., Wang Alian, Haskin Larry A.* Extracting olivine (Fo–Fa) compositions from Raman spectral peak positions // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2016. V. 70. № 11. P. 6201–6222.
- Larimer J.W., Anders E.* Chemical fractionation of meteorites. 11. Abundance patterns and their interpretation // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1967. V. 31. № 9. P. 1239–1270.
- Lauretta D., Keller L.P., Messenger S.* Interstellar dust and its analysis // *Science*. 2005. V. 309. № 6. P. 737–740.
- Lunning N., Corrigan K., McSween H.* CV and CM chondrite impact melts // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2016. V. 189. № 2. P. 338–358.
- MacSween H.Y.* Petrographic variations among carbonaceous chondrites of the Vigarano type // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1977. V. 41. № 12. P. 1777–1790.
- MacPherson G.J., Hashimoto A., Grossman L.* Accretionary rims on inclusions in the Allende meteorite // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1985. V. 49. № 14. P. 2261–2279.

- Mortimer J., Verchovsky A.B., Anand M., Gilmour I., Pillinger C.T.* Simultaneous analysis of abundance and isotopic composition of nitrogen, carbon, and noble gases in lunar basalts: Insights into interior and surface processes on the Moon // *Icarus*. 2015. V. 255. № 1. P. 3–17.
- Muenow D., Keil K., McCoy T.J.* Volatiles in unequilibrated ordinary chondrites: Abundances, sources and implications for explosive volcanism on differentiated asteroids // *Meteoritics*. 1995. V. 30. № 1. P. 639–645.
- Poteet C.A., Megeath S.T., Watson D.M.* Spitzer Space Telescope Infrared Spectrograph observations // *Astrophys. J. Lett.* 2011. V. 32. № 3. P. 733–736.
- Schultz P.H., Thompson R.G., Chen M.N.* The LCROSS cratering experiment // *Science*. 2010. V. 330. № 6003. P. 468–472.
- Van Schmus W.R., Wood J.A.* A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1967. V. 31. № 7. P. 747–765.
- Voropaev S., Boettger U., Pavlov S., Hanke F., Petukhov D.* Raman spectra of the Markovka chondrite (H4) // *J. Raman Spectroscopy*. 2022. V. 53. № 3. P. 463–471.
- Zolensky M.E., Krot A.N., Benedix G.* Record of low-temperature alteration in asteroids // *Rev. Mineralogy and Geochemistry*. 2008. V. 68. № 4. P. 429–463.