

А. П. Виноградов,
В. И. Нефедов,
В. С. Урусов,
Н. М. Жаворонков

РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛУННОГО РЕГОЛИТА ИЗ МОРЯ ИЗОБИЛИЯ И МОРЯ СПОКОЙСТВИЯ

На спектрометре *Вариан* *IEE-15* получены рентгеноэлектронные спектры *2p*-уровней *Fe*, *Ti*, *Si*, *Al* и *Mg* и *1s*-уровня в лунном реголите из Моря Изобилия («Луна-16») и Моря Спокойствия («Аполлон-11»). Спектры тех же элементов были сняты приблизительно для 30 породообразующих минералов, океанического габбро, метеорита-эвкриты и нескольких железных метеоритов. Анализ результатов по положениям линий (химическим сдвигам) показал, что все изученные элементы имеют обычные степени окисления, и в их ближайшем окружении находятся атомы кислорода. Преобладающее координационное число *Al* равно 4.

В спектре *Fe2p* реголита, наряду с линией окисных форм *Fe* (от различных железосодержащих минералов), имеется максимум, относящийся к металлическому железу и составляющий по интенсивности 10—15% от интенсивности окисленного *Fe*. Анализ и сравнение спектров *Fe2p* в реголитах, различных железных метеоритах и нержавеющей стали приводит к следующим выводам: металлическое железо в лунном реголите находится в высокодисперсном состоянии и необычно устойчиво по отношению к окислению кислородом земной атмосферы.

Введение. Метод электронной спектроскопии [1,2] позволяет получить данные о степени окисления исследуемого элемента в химическом соединении, его ближайших соседних атомах и другие характеристики. Полезную информацию можно получить также при исследовании минералов [3], поэтому вполне естественно было применить этот новый метод для исследования лунного реголита.

Суть рентгеноэлектронного эксперимента заключается в следующем. Рентгеновским квантом известной энергии $h\nu$ в исследуемом веществе выбивается электрон с одного из внутренних атомных уровней. Кинетическая энергия $E_{кин}$ выбитого электрона измеряется в спектрометре, в результате чего можно рассчитать энергию связи $E_{св}$ внутреннего электрона в атоме из равенства $E_{св} = h\nu - E_{кин} - \phi$, где ϕ — работа вы-

хода материала спектрометра. Величина $E_{св}$ непосредственно зависит от различных характеристик химической связи изучаемого соединения [1, 2]. Для этой величины принято следующее обозначение: сначала следует символ изучаемого элемента, а далее оптическое обозначение соответствующего уровня, например *O1s*, *Fe2p* и т. д.

Экспериментальная часть. Исследовались энергии связи внутренних электронов *O*, *Si*, *Al*, *Mg*, *Fe*, *Ti* в образцах лунного реголита из Моря Изобилия, доставленного автоматической станцией «Луна-16», и из Моря Спокойствия, доставленного космическим кораблем «Аполлон-11», в каменном метеорите — эвкрите Червоный Кут и в океаническом габбро (№ 12/4 из коллекции Л. В. Дмитриева)¹. Исследованы также энергии связи *O1s* в большинстве минералов, для которых нами ранее были определены энергии связи *Mg2p*, *Al2p*, *Si2p*, и энергии связи *Fe2p* в железных метеоритах, минералах и образцах стали. Большинство наиболее интересных спектров *Fe2p* показано на рис. 1—4.

Спектры снимались на спектрометре *Variac* *IEE-15*. Образцы приготовлены втиранием тонкоизмельченного порошка² в золотую сетку, одетую на металлический цилиндр, закрытый органической пленкой, не содержащей кислорода, или нанесением порошка на липкую органическую пленку. Для съемки спектров из металлических метеоритов (за исключением Сихота-Алинского метеорита) готовились опилки. Спектры Сихота-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 три, а из реголита

¹ Железистое габбро с титаномagnetитом. Срединно-Индийский хребет Индийского океана.

² Реголит из Моря Изобилия не измельчался, так как для анализа была взята самая мелкая фракция.

Моря Спокойствия два независимых образца. Возбуждение спектра проводилось изучением AlK_{α} при режиме нагрузки рентгеновской трубки 8 кВ, 80 мА и вакууме 10^{-8} торр. Кинетическая энергия электронов $E_{кин}$, поступающих в анализатор, в большинстве случаев была равна 100 эВ, что обеспечивало максимальную интенсивность спектра. Экспериментальная методика близка к методике, описанной ранее [3]. Результаты приведены в таблице.

Обсуждение. 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 табл.) существенно выше. Спектры $O1s$, $Si2p$, $Al2p$, $Mg2p$ в лунном рего-

Состав лунных реголитов, эвкрита и океанического габбро (в вес.%)

Компоненты	Реголит из Моря Изобилия [4]	Реголит из Моря Спокойствия [4]	Эвкрит Червоный Кут [5]	Океаническое габбро
SiO_2	41,7	43	48,8	26,4
Al_2O_3	15,3	13	13,4	11,9
Fe_2O_3	—	—	—	14,1
FeO	16,8	16	18,7	17,5
CaO	12,2	12	11,5	4,9
MgO	8,7	8	7,0	10,3
TiO_2	3,4	7	0,7	7,9
Na_2O	0,37	0,5	0,5	0,6
K_2O	0,10	0,12	0,12	0,9
S	0,19	—	—	—
Ni	0,01	0,007	Не обн.	—

лите весьма близки к соответствующим спектрам каменного метеорита из Червоного Кута и океанического базальта, 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 $NaAlSiO_4$, 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 реголита из Моря Спокойствия и 7 независимых $Fe2p$ -спектров от 3 образцов реголита из Моря Изобилия.

Во всех спектрах реголита наряду с окисленным железом наблюдались линии металлического железа (см. рис. 1, 2, где приведены некоторые спектры). Это линии отсутствуют в спектрах каменного метеорита, океанического габбро (см. рис. 1, 2) и в кислородсодержащих земных минералах (рис. 3).

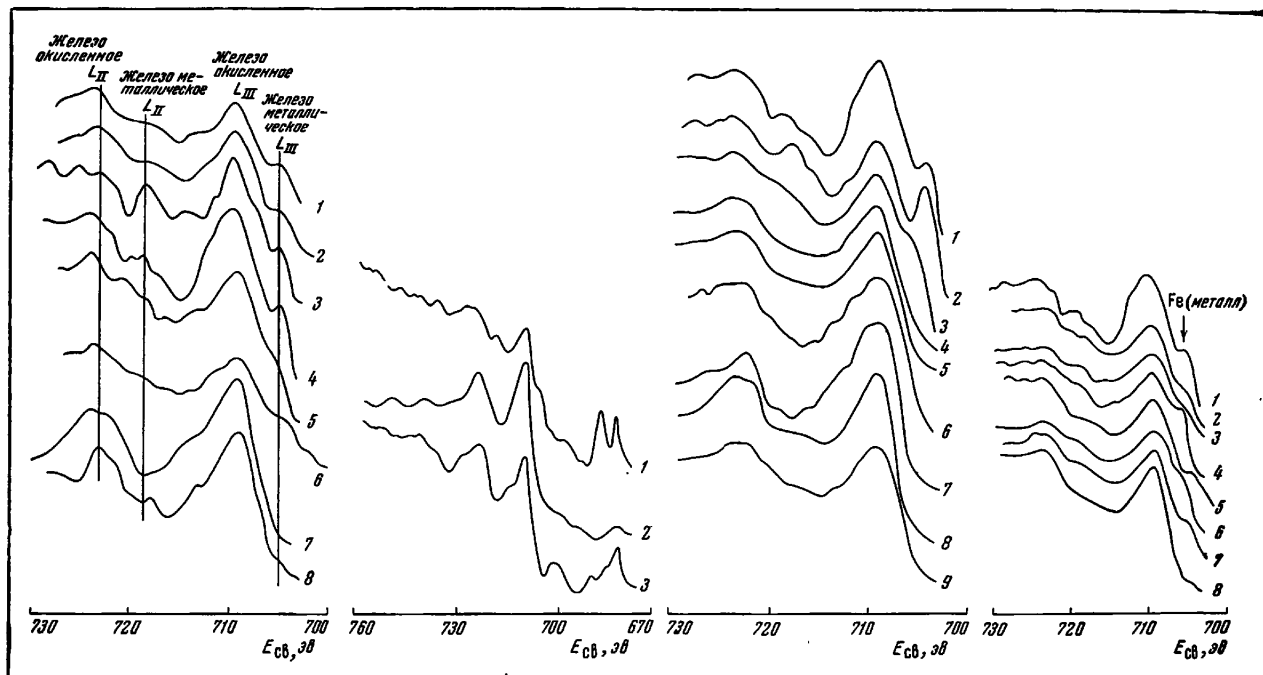
В пирите FeS_2 и пирротине $Fe_{1-x}S$ наблюдается линия $Fe2p$ от FeS_2 . В $Fe_{1-x}S$ она обязана, вероятно, наличию FeS_2 в поверхностном слое, так как в стехиометрическом FeS , троилите (как в синтетическом, так и в извлеченном из материала Сихотэ-Алинского метеорита), этот максимум отсутствует (см. рис. 3). Эта линия по своему положению близка к линии металлического железа (см. рис. 3). Однако дополнительный максимум в лунных образцах связан именно с металлическим железом, а не с FeS_2 . Действительно, содержание серы в лунном реголите мало (десятые доли процента, см. таблицу). FeS_2 и FeS также не обнаружены с помощью других методов [4]. Не отмечалось также существенное увеличение интенсивности $S2p$ -линии. Следовательно, по-видимому, 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], на основании данных мессбауэровских спектров реголита следует, что содержание металлического железа составляет приблизительно 2—5% от всего железа. В то же время из спектров (см. 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 атомов железа — металла 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. Если, например, исследовать линию $Fe2p$ в нержавеющей стали,

то окажется, что поверхностный слой полностью окислен: в нем отсутствует металлическое железо и в спектре наблюдается только линия окисленного железа (кривая 8 на рис. 4). Только после тщательной зачистки образца из нержавеющей стали в спектре появляется линия металлического железа (кривая 6 на рис. 4); время воздействия кислорода воздуха на образец несколько минут. После 24 час пребывания образца на воздухе интенсивность максимума металлического железа резко уменьшается



Р и с. 1. $Fe2p$ -линии

1, 2 — реголит из Моря Спокойствия; 3—6 — реголит из Моря Изобилия; 7 — океаническое габбро; 8 — эвкрит Червоный Кут

Р и с. 2. $Fe2p$ -линии (большой спектральный участок)

1 — реголит из Моря Изобилия; 2 — океаническое габбро; 3 — эвкрит Червоный Кут

Р и с. 3. $Fe2p$ -линии

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 К $(MgFe)_3[AlSiO_4](OH)_2$; 8 — гематит Fe_2O_3 ; 9 — магнетит Fe_3O_4

Р и с. 4. $Fe2p$ -линии

1 — реголит из Моря Изобилия; 2 — камасит, метеорит Санта Катарина; 3 — тэнит, метеорит Гресск; 4 — камасит, метеорит Сихотэ-Алинь (защищен на воздухе); 5 — камасит, метеорит Сихотэ-Алинь, после двух дней пребывания на воздухе; 6 — нержавеющая сталь (защищена на воздухе); 7 — нержавеющая сталь, после 24 час пребывания на воздухе; 8 — нержавеющая сталь, после трех недель пребывания на воздухе

(кривая 7 на рис. 4), а через три недели практически исчезает (кривая 8 на рис. 4). Аналогично ведет себя также обычное углеродистое железо (спектры не приводятся).

Были исследованы также $Fe2p$ -спектры нескольких железных метеоритов (см. рис. 4). В свежеприготовленных опилках камасита метеорита Гресск (5,8% Ni) и тэнита метеорита Санта Катарина (32% Ni), свежезачищенном камасите (6% Ni) из Сихотэ-Алинского метеорита наблюдается линия металлического железа. Интенсивность этой линии в Сихотэ-Алинском метеорите после двух дней пребывания образца на воздухе резко уменьшилась (кривые 4 и 5 на рис. 4), однако даже после трех недель пребывания на воздухе никакого заметного дальнейшего уменьшения ее интенсивности не наблюдалось.

Для тэнита Санта Катарина получены ана-

логичные результаты: относительная интенсивность максимума металлического Fe после 10 дней пребывания образца на воздухе 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).

Исследованные образцы реголита из Моря Изобилия в течение примерно полугода находились в земной атмосфере. Тем не менее соотношение максимумов интенсивности металлического и окисленного железа в лунных образцах такое же, как и в образцах, состоящих практически из одного железа (см. рис. 4), 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 степень дисперсности 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.

Литература

1. Siegbahn K. et al. Electron spectroscopy for chemical analysis.—Nova Acta reg. Soc. Sci. Uppsaliensis, ser. IV, 1967, 20.
2. Зубан К. и др. Электронная спектроскопия. Изд-во «Мир», 1971.
3. Siegbahn K. et al. ESCA applied to the free molecules. North-Holland, Amsterdam, 1969.
4. Нефедов В. И., Урусов В. С., Казана М. М. Рентгеноэлектронное исследование химической связи в минералах Na, Mg, Al и Si.—Геохимия, 1972, № 1, 11.
5. Виноградов А. П. Предварительные данные о лунном грунте, доставленном автоматической станцией «Луна-16».—Геохимия, 1971, № 3.

Ордена Ленина Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР, Москва

Высокая устойчивость лунного железа по отношению к кислороду атмосферы обеспечивается, по-видимому, тонкой прочной окисной пленкой, образовавшейся на поверхности металлических частиц. Образование тонкой и прочной пленки возможно лишь в случае отсутствия каких-либо поверхностных дефектов. Образованию достаточно тонкой пленки может также способствовать наличие металлического никеля в железе, как это, например, имеет место для метеоритов. Проведенные нами исследования содержания Ni в реголите показали, что они ниже чувствительности метода. По-видимому, можно сделать вывод, что содержание Ni в металлическом Fe невелико (так как высокая дисперсность металлической фазы позволяла ожидать относительного повышения интенсивности линии Ni). Вывод согласуется с месбауэровскими исследованиями железа в реголите [5].

Итак, наши исследования показали присутствие в реголите очень мелкодисперсной и устойчивой против коррозии фракции металлического железа, сконцентрированной, по-видимому, на поверхности частиц реголита (см. также [8]). Для выяснения происхождения металлического железа этого типа нами проводится экспериментальное моделирование конденсации мелкодисперсного Fe с различными легирующими присадками и в условиях высокого вакуума, в бескислородной среде, с всесторонним изучением свойств такого Fe [9].

Авторы благодарят Е. Л. Кривова и Л. Г. Квашу (Комитет по метеоритам АН СССР) за предоставление образцов метеоритов, а Л. В. Дмитриева за пробу океанического габбро. Пользуемся случаем выразить нашу признательность Л. М. Митину за помощь в проведении эксперимента.

6. Чирвинский П. Н., Соколова А. И. Петрографическая и химическая характеристика эвкрита Червоный Кут падения 23 июня 1939 года.—Метеоритика, 1946, вып. 3.
7. Maughth D. J. Product Engineering, 1953, 24 (11), 188.
8. Маров И. Н., Дубров Ю. Н., Ермаков А. Н. Электронный парамагнитный резонанс некоторых образцов лунной породы.—Наст. сборник, стр. 323.
9. Виноградов А. П., Нефедов В. И., Урусов В. С., Жаворонков Н. М. Рентгеноэлектронные исследования металлического железа в лунном реголите.—Докл. АН СССР, 1972, 207, № 2, 433.