

УДК 523.68-36

ОСОБЕННОСТИ ДЕГАЗАЦИИ УГЛИСТОГО ХОНДРИТА MURCHISON (CM2) В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 200–800°C

© 2023 г. С. А. Воропаев^a, *, Н. В. Душенко^a, В. С. Федулов^a, А. В. Корочанцев^a

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

*e-mail: voropaev@geokhi.ru

Поступила в редакцию 29.07.2022 г.

После доработки 27.03.2023 г.

Принята к публикации 02.04.2023 г.

Изучена дегазация вещества углистого хондрита Murchison (тип CM2) 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 ИК-спектры метеорита Murchison после отжига при разных температурах, и на их основе прослежен ход тепловой деструкции. Проведено сравнение с результатами дегазации обыкновенного хондрита Челябинск (тип LL5) и показано существенное увеличение выделения углеродсодержащих газов для метеорита Murchison.

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

DOI: 10.31857/S0320930X23050067, **EDN:** OLCOBQ

ВВЕДЕНИЕ

Углистые хондриты выделяются в отдельный метеоритный класс на основе нескольких хорошо установленных критериев (Mason, 1963). Самым важным среди них является то, что в отличие от других метеоритов, которые также могут содержать много углерода, в углистых хондритах он присутствует в форме органических соединений. В них обнаружен почти весь спектр углеродистых веществ, известных на Земле. В углистых хондритах найдены алифатические и ароматические углеводороды, карбоксильные кислоты, спирты и карбонильные соединения, производные формальдегида: этиленгликоль, глицериновая кислота, дигидроксиацетон, амины и даже аминокислоты (Engel, Marko, 1997). Наконец, помимо этих легко извлекаемых соединений с низким молекулярным весом основная часть углерода этих метеоритов находится в форме нерастворимого макромолекулярного вещества неопределенной структуры. В зависимости от типа углистых хондритов, т.е. CI, CM, CV и др., это нерастворимое вещество может составлять от примерно 70% до практически всего метеоритного углерода (Hayes, 1967). Атомное отношение $C/(C + H + N + O)$ для нерастворимого органического вещества метеорита Orgueil (тип CI1) равно 0.505, а для хондрита Murchison (тип CM2) — 0.53.

Органические соединения в углистых хондритах не имеют ничего общего с живой материей. Ни одно из этих веществ не проявляет оптической активности. Все они существенно обогащены изотопами ^{13}C и ^{15}N по сравнению с земными биогенными аналогами (Epstein и др., 1987). Большинство ученых склоняется к тому, что часть этих веществ была синтезирована в солнечной небуле и/или в межзвездной среде. В качестве моделей происходивших там процессов предлагаются реакции Фишера–Тропша, пиролиз и ионно-молекулярные реакции. Затем эти первичные соединения видоизменялись в процессах водного и теплового преобразований. Не последнюю роль тут сыграло и прохождение ударных волн. Было показано, что ударное нагревание газовых смесей ($CH_4 + NH_3 + H_2O$) в лабораторных условиях дает высокий выход аминокислот (Bar-Nun, Shaviv, 1975), а ударное воздействие на CO_2 и H_2 приводит к синтезу легких углеводородов (Sugisaki и др., 1994). Из бензола при небольших ударных давлениях (до 0.6 ГПа) были получены полициклические ароматические углеводороды (ПАУВ) с атомными весами, охватывающими диапазон от 128 (нафталин) до 306 (тетрафенил). Подобными весами обладает большинство видов ПАУВ, зарегистрированных в углистых хондритах и частицах межпланетной пыли. Более того, количественные соотношения некоторых структурных изме-

ров ПАУВ, образовавшихся из бензола при ударной нагрузке, приблизительно соответствовали отношениям, обнаруженным в метеорите Murchison (Mimura, 1995).

Летучие элементы, которыми так богаты углистые хондриты и кометы, могли высвобождаться во время ударов метеоритов о Землю и входить в формирующуюся атмосферу нашей планеты. Например, хондриты группы CI содержат порядка 2.7–4.5 мас. % углерода, 0.12–0.18 мас. % азота и 0.6–0.8 мас. % водорода, что соответствует содержанию в метеорите 5–7 мас. % воды (Hayes, 1967; Nanon и др., 1998). В пользу гипотезы, что углерод и вода в верхней оболочке Земли происходят из источника, аналогичного веществу углистых хондритов, может свидетельствовать и изотопный состав углерода и других элементов углистых хондритов (Галимов и др., 1982; Turekjan, Clark, 1996). С метеоритами на Землю могли доставляться и некоторые предбиологические молекулы. В углистых хондритах зарегистрировано более пятидесяти аминокислот. В метеорите Murchison (CM2) обнаружены аланин, глутаминовая кислота, аспарагиновая кислота; в углистых метеоритах Orgueil (CI1), Murchison (CM2) и Murray (CM2) обнаружен аденин. При этом концентрация аминокислот в метеоритах может достигать 0.006% по массе (Shock, Schulte, 1990).

Тем не менее, несмотря на особый интерес к внеземной органике углистых хондритов, общий весовой вклад ее в веществе незначителен. Так, для Murchison была определена следующая концентрация органических соединений по категориям (Botta, Bada, 2002): аминокислоты – 17–60 ppm; алифатические углеводороды $\approx$ 35 ppm; ароматические углеводороды – 3319 ppm; карбоновые кислоты $\approx$ 300 ppm; сульфокислоты – 68 ppm; спирты, гидрокарбоновые и фосфоновые кислоты $\approx$ 2–10 ppm. Основную массу вещества составляют преобразованные филлосиликаты, силикатные хондры в матрице мелкодисперсной пыли и вторичные минералы, такие как доломит, магнетит и сульфиды (Zolensky и др., 1993; Benedix и др., 2003). Данный состав в силу его рыхлости обуславливает слабую прочность, и, большей частью, углистые хондриты при прохождении плотных атмосфер планет земной группы разрушались и сгорали, выделяя летучие соединения. Впоследствии химическое выветривание изверженных пород газами первичной атмосферы фиксировало летучие в метаморфизованных породах. По всей видимости, другой механизм переноса работал при аккреции и более позднем выпадении углистых хондритов на раннюю Луну, обладавшую слабой транзитной атмосферой. Большинство астероидов достигало лунной поверхности не разрушаясь, вещество углистых хондритов при ударе испарялось и/или дегазиро-

вало, после чего сорбировалось частицами пыли и осаждалось на поверхность.

В связи с этим мы хотим провести серию экспериментов по дегазации углистых хондритов различных типов (CM, CV и CO), используя наработки, сделанные при исследовании обыкновенных хондритов (Маров и др., 2019). Выбранные типы метеоритов хорошо изучены и характеризуются разной степенью теплового и гидротермального преобразования их родительских тел. Сравнение минералогического состава, особенностей происхождения и продуктов дегазации углистых хондритов позволит лучше оценить общий состав и формы нахождения летучих в лунном реголите.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕГАЗАЦИИ

Несмотря на обилие расчетных моделей, непосредственно экспериментальных попыток воспроизвести дегазацию внеземного вещества при нагреве имеется 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 CO₂, H₂O, CO, Ar, He, N₂, S₂ 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 H₂, H₂O, CH₄, CO, CO₂ и др.

Дегазация углистого хондрита Murchison (CM2) использовалась при калибровке пиролитического масс-спектрометра VAPoR (NASA) для анализа *in situ* летучих в лунном реголите (Kate, Richardson, 2010). Нагрев до 1400°C проводился в ячейке Кнудсена в вакууме с анализом состава газов на масс-спектрометре, количество оценивалось косвенно по измерениям их парциальных давлений. Данный подход, наряду с очевидными преимуществами (изучение изотопного состава), содержит и существенные недостатки – в частности, невозможность разделить соединения с одинаковыми молекулярными массами, например, CO и N₂. Высокие температуры использовались для выделения кислорода и благородных газов из силикатов, что было показано на лунных образцах, доставленных КА Apollo-16.

Для точного анализа дегазации метеоритов лучше воспользоваться методами газовой хрома-

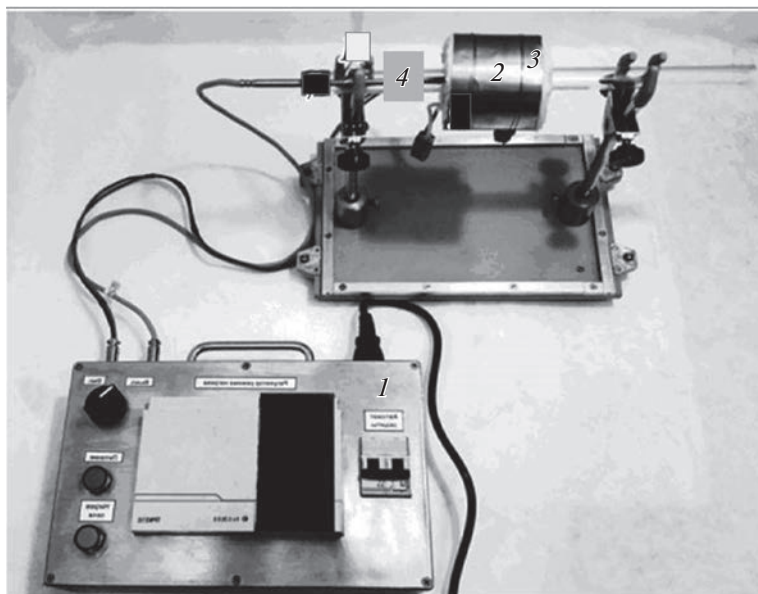


Рис. 1. Общий вид прибора: 1 — электронный блок управления; 2 — индукционный нагреватель (печь); 3 — защитный диск из теплоизоляционной ваты; 4 — кварцевая лодочка с загружаемым образцом.

тографии с пиролитической приставкой. 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 и высушенного вещества Murchison (при температурах 200, 500 и 800°C), так и ступенчатый нагрев при температурах от 50 до 800°C без накопления газов. Для изучения дегазации был сконструирован специальный прибор (Стенников и др., 2019), внешний вид показан на рис. 1. Подготовленный порошок хранился в эксикаторе, чтобы избежать дополнительной сорбции атмосферной воды и 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 исчезновения примесей земного воздуха. Впервые такой метод был нами успешно опробо-

ван для исследования дегазации метеоритов Челябинск (LL5), Aba Panu (L3) и других обыкновенных хондритов типов LL, L и H, соответственно (Маров и др., 2019). В случае ступенчатого нагрева высушенная измельченная проба бралась непосредственно из эксикатора, 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.

Прибор разработан для прокаливания небольшого объема вещества в цельном реакторе из кварцевого стекла, детальная принципиальная схема представлена на рис. 2. Для создания инертной атмосферы используется гелий, который также используется на хроматографе для собственной очистки между анализами проб. Перед проведением эксперимента реактор предварительно прогревается и продувается гелием.

Измельченный образец метеорита в кварцевой лодочке (4) объемом 3 мл помещается в реактор объемом 80 мл в центр нагревателя (2), затем система запирается вакуумной пробкой из резины (5), которая позволяет без нарушения герметичности вводить иглу газоплотного шприца (14). Закрытая система затем продувается гелием до исчезновения следов атмосферных газов, что проверялось периодическим отбором газов через шприц с помощью хроматографа и занимало около трех часов. Подача гелия на вакуумный натекаль (13) из баллона осуществляется через редуктор и регулируется таким образом, чтобы давление внутри си-

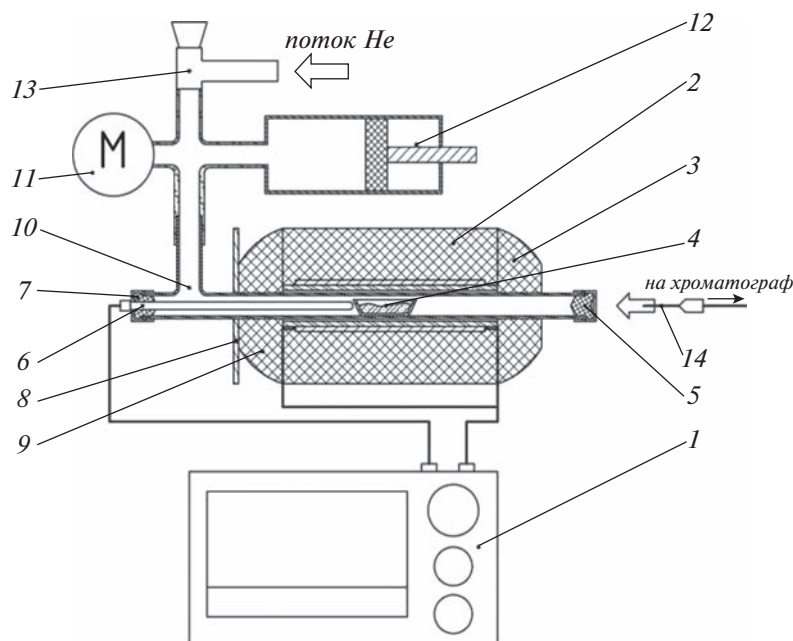


Рис. 2. Принципиальная схема прибора: 1 — электронный блок управления; 2 — индукционный нагреватель (печь); 3, 9 — защитный диск из теплоизоляционной ваты МКРР; 4 — кварцевая лодочка с загружаемым образцом; 5, 7 — вакуумная пробка из резины со стопором для отбора газа; 6 — термопара; 8 — теплоотражающий экран; 10 — основное тело кварцевого реактора; 11 — манометр; 12 — резервуар для выравнивания давления в замкнутом контуре с поршнем; 13 — вакуумный нагнетатель; 14 — игла газоплотного шприца.

стемы примерно равнялось атмосферному (1.1 ± 0.1 бар), что регистрируется по манометру (11). После того, как система оказывается очищенной от атмосферных газов и установлен фон, осуществляется нагрев образца до необходимой температуры. Скорость нагрева регулировалась с помощью блока управления (1) и составляла $4.5^\circ\text{C}/\text{с}$; температура внутри системы определялась термопарой из устойчивого к окислению при высоких температурах сплава Nicrobell D (6), находящейся в непосредственной близости рядом с кварцевой лодочкой. Благодаря высокой скорости нагрева, система доводилась до требуемой температуры не более чем за 3 мин.

После установления требуемого температурного режима к системе подсоединяется игла газоплотного шприца и происходит отбор газов (объем 500 мкл) либо через 15 мин (изотермический нагрев), либо через 30 мин (ступенчатый нагрев). Интервалы между отборами газов обусловлены скоростью работы хроматографа: 9 мин занимает время анализа и 6 мин — очистка хроматографа и подготовка к следующему анализу. В процессе ступенчатого нагрева отбор газов производится в конце интервала при фиксированной температуре, перед каждым последующим повышением температуры реактор полностью продувался гелием. В итоге, было получено 9 точек со значениями концентраций газов, выделенных порошком Murchison за 30 мин при фиксированной темпе-

ратуре, без накопления. Несмотря на то, что в реакторе создавалась атмосфера гелия без примесей, отбор газов через газоплотный шприц все же приносит некоторое загрязнение, так как атмосферный воздух в небольшом количестве находится в самой игле. Это было учтено во время градуировки хроматографа и при обработке результатов.

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 $\times$ 0.537 мм $\times$ 40.0 мкм (ПФД, ДТП-2); колонка СаА, молекулярные сита 2 м $\times$ 3 мм $\times$ 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 $30^\circ\text{C}/\text{мин}$ 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 (H_2S), ДТП-1 (H_2 , N_2 , CH_4 , CO) и ДТП-2 (CO_2 , H_2O).

Анализ содержания SO_2 , благородных газов и сложных углеводородов требует дополнительной насадочной колонки и будет произведен в последующих работах. Важно отметить, что в обычных хондритах много троилита (FeS), а в углистых хондритах еще и органических соединений с серой в качестве гетероатомов. При недостаточном прогреве разделительной колонки сера осаждается на сорбенте, и со временем постепенно меняются его рабочие свойства. Времена выхода различных газов начинают сближаться, а сигналы частично перекрываться. Все это со временем может привести к существенному уменьшению площадей сигналов, достаточных для уверенной обработки и, соответственно, к занижению количественных оценок. Чтобы устранить эту проблему, мы прокалили необходимый набор разделительных колонок при высокой температуре в муфельной печи (340°C , 4 ч) и продули гелием, чтобы убрать следы термического разложения серы с сорбента. Затем все колонки были проверены на стандартных поверочных газовых смесях, чтобы убедиться в полном восстановлении их пригодности. Во всех экспериментах с метеоритом Murchison (и, повторно, с Челябинским метеоритом) мы использовали “чистые” колонки только один раз, чтобы устранить возможные искажения, вносимые откладываемой серой.

Для изучения десорбции летучих соединений с поверхности минералов нами был использован инфракрасный Фурье-спектрометр ФТ-801 с инфракрасным микроскопом МИКРАН-2 (НПО Симекс, Новосибирск). Интересной особенностью данного прибора является собственно ИК-микроскоп, который позволяет снимать спектры отражения с участка объекта исследования площадью не более 300 мкм, тем самым позволяя определять различный состав включений в матрице образца. Также, используемый нами инфракрасный Фурье-спектрометр ФТ-801 укомплектован приставкой НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения), изготовленной из монокристалла селенида цинка (ZnSe CVD). Приставка позволяет успешно проводить неразрушающие экспресс-исследования мономинеральных частиц, фрагментов горных пород, а также различных жидкостей и пастообразных образцов. Приставка предназначена для измерения методом нарушенного полного внутреннего отражения с одновременной визуализацией микрообъекта на встроенном и на внешнем мониторах, а также методом зеркально-диффузного отражения с углом падения 45° при верхнем расположении образца. Приставка позволяет регистрировать спектры без трудоемкой подготовки проб, а система визуального контроля исследуемой поверхности с встроенным минимонитором высокой четкости повышает эффективность при работе с малоразмерными образцами — фрагментами

тонких волокон, микрочастицами и т.п. Высокое качество и повторяемость результатов достигается благодаря отсутствию влияния толщины слоя вещества на форму спектра и интенсивность 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.

СОСТАВ И ДИНАМИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ

В первом варианте дегазации с углистым хондритом Murchison 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 Murchison. После предварительной продувки отбор газа для анализа осуществлялся через 15 мин после подъема температуры до установленной величины. 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 изотермическом отжиге 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 N_2 , H_2O и CO_2 ($\approx 98\%$), в то время как содержание метана, угарного газа и других фиксируется существенно меньше ($\approx 2\%$). Но содержание газов резко меняется при температуре отжига 800°C : угарный газ составляет почти $2/3$ от общего количества выделяемых газов и существенно возрастают доли H_2 и H_2S .

Во втором варианте дегазации углистый хондрит Murchison подвергался ступенчатому нагреву от 50 до 800°C , с шагом в 100°C . В каждой серии использовался раздробленный (зерна 2–3 мм, в керамической ступке) и перетертый на шаровой мельнице (зерна ~ 100 мкм) порошок. Предварительный отжиг и продувка гелием вещества Murchison не делались, чтобы избежать разложения филлосиликатов и оценить содержание сорбированной воды из атмосферы. Отбор газа для анализа осуществлялся через 30 мин после подъема температуры до установленной величины. После

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

Газ	Удельное содержание газа, мкг/г		
	$T = 200^{\circ}\text{C}$	$T = 500^{\circ}\text{C}$	$T = 800^{\circ}\text{C}$
H ₂	4.98 ± 0.05	58.9 ± 0.5	372 ± 3
N ₂	352 ± 3	92.8 ± 0.9	503 ± 5
CH ₄	8.19 ± 0.08	284 ± 2	197 ± 2
CO	109 ± 1	327 ± 3	10200 ± 100
CO ₂	4640 ± 40	6730 ± 60	4040 ± 40
H ₂ S	8.46 ± 0.08	199 ± 2	543 ± 5
COS	10.9 ± 0.1	2.13 ± 0.02	7.39 ± 0.07
H ₂ O	2890 ± 20	3230 ± 30	3350 ± 30

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

Газ	Удельное содержание газа, мкг/г									Всего, $T = 200\text{--}800^{\circ}\text{C}$
	$T = 50^{\circ}\text{C}$	$T = 110^{\circ}\text{C}$	$T = 200^{\circ}\text{C}$	$T = 300^{\circ}\text{C}$	$T = 400^{\circ}\text{C}$	$T = 500^{\circ}\text{C}$	$T = 600^{\circ}\text{C}$	$T = 700^{\circ}\text{C}$	$T = 800^{\circ}\text{C}$	
H ₂	0	0	0	2.61 ± 0.02	2.23 ± 0.02	6.07 ± 0.06	5.58 ± 0.05	31.1 ± 0.3	22.7 ± 0.2	70.4 ± 0.7
N ₂	199 ± 2	177 ± 1	765 ± 7	448 ± 4	449 ± 4	649 ± 6	247 ± 2	253 ± 2	251 ± 2	3060 ± 30
CH ₄	0	0	29.5 ± 0.3	7.17 ± 0.07	115 ± 1	64.9 ± 0.6	12.2 ± 0.1	8.51 ± 0.08	1.12 ± 0.01	238 ± 2
CO	0	0	0	12.9 ± 0.1	39.8 ± 0.4	65.8 ± 0.6	65.1 ± 0.6	1290 ± 10	4630 ± 40	6110 ± 60
CO ₂	0	0	1440 ± 10	3910 ± 30	5250 ± 50	5260 ± 50	4660 ± 40	5910 ± 60	3370 ± 30	29800 ± 300
H ₂ S	0	0	0	0	2.06 ± 0.02	7.53 ± 0.07	6.87 ± 0.06	7.47 ± 0.07	3.55 ± 0.03	27.5 ± 0.2
COS	0	0.063 ± 0.001	0.92 ± 0.01	1.77 ± 0.01	0.51 ± 0.01	0.22 ± 0.01	0.41 ± 0.01	1.59 ± 0.01	2.1 ± 0.02	7.53 ± 0.07
H ₂ O	588 ± 5	3140 ± 30	3440 ± 30	3450 ± 30	3540 ± 30	3190 ± 30	3640 ± 30	1950 ± 20	422 ± 4	19600 ± 200

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 метеорита на 30-й мин. выдержки вещества Murchison при указанной температуре.

Ступенчатый нагрев позволяет лучше оценить динамику выделения отдельных газов, особенно слабо взаимодействующих между собой или с минералами. Например, для азота (N₂) выделяются два пика концентрации при температурах 200 и 500°C. В первом случае это связано с разложением органики, а во втором с дегидратацией филлосиликатов (Gilmour и др., 2019). Также, обращает на себя внимание пик концентрации углекислого газа (CO₂) при температуре 700°C, что связано с термическим разложением карбонатов. Существенный рост концентрации угарного газа (CO) при температуре 700–800°C указывает на протекание реакции Белла–Будуара



В химической термодинамике для выяснения направления реакций в заданных условиях используют уравнение изотермы Вант-Гоффа, связывающее изменение свободной энергии системы (энергии Гиббса) в ходе реакции с температурой и значениями фактических и равновесных соотношений концентраций реагирующих веществ:

$$\Delta G_T = R \times T \times [\ln(\Pi_{\text{ф}}) - \ln(K_p)],$$

где ΔG_T – изменение энергии Гиббса при протекании реакции, Дж; R – газовая постоянная, равная 8.314 Дж (моль К); T – температура, К; $\Pi_{\text{ф}}$, K_p – произведения фактических и равновесных концентраций реагирующих веществ. Применительно к реакции (1) K_p имеет следующий вид

$$\lg(K_p) = -9001/T + 9.28. \quad (2)$$

В области высоких температур (>700°C) реакция протекает необратимо в сторону образования монооксида углерода ($K_p > 1$), а при низких температурах (<600°C) – в противоположном направлении ($K_p < 1$). Особенностью данной реакции является то, что границы обратимости реакции располагаются в сравнительно узком температур-

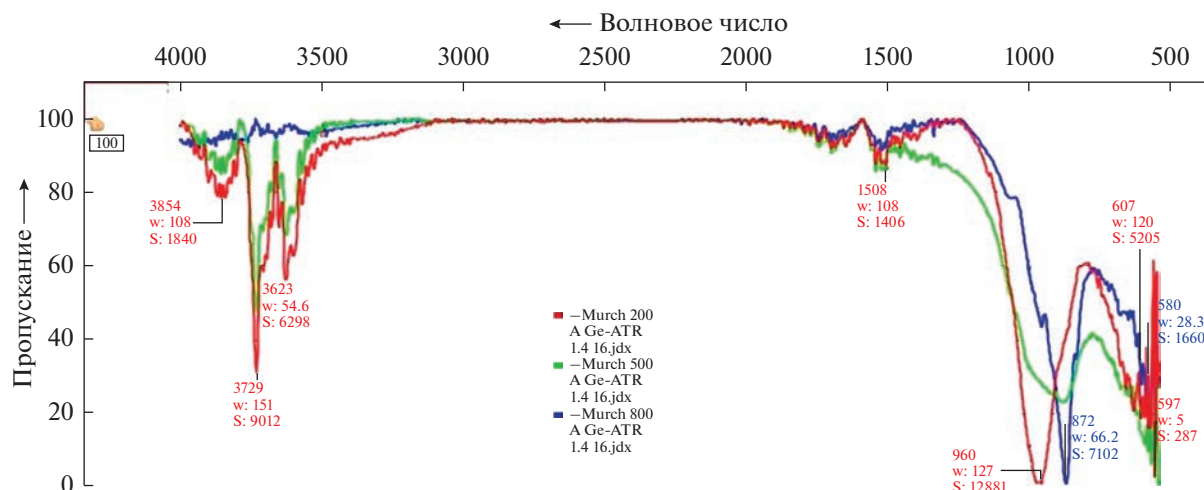
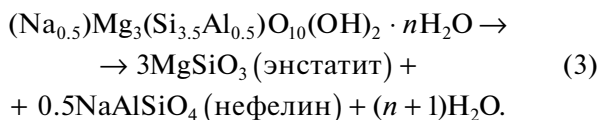


Рис. 3. Нормированные ИК-спектры метеорита Murchison на пропускание после отжига при различных температурах: красный — 200°C; зеленый — 500°C; синий — 800°C.

ном диапазоне (600–700°C), реализуемом в экспериментах по дегазации, поэтому это необходимо учитывать. В нашем варианте ступенчатого отжига с продувкой реактора перед каждым повышением температуры мы существенно уменьшаем возможность отложения сажи при низких температурах и ее повторной дегазации при высоких.

Ступенчатый нагрев позволяет отдельно оценить содержание слабо- и сильно связанной воды — H_2O^- и H_2O^+ , соответственно. В химическом анализе метеоритов H_2O^- высвобождается при нагреве до 110°C и, в основном, является физически сорбированной водой на поверхности частиц. H_2O^+ выделяется при высоких температурах и представляет собой более сильно химически связанную воду в виде —ОН групп гидратированных минералов и молекулярной воды, находящейся в кристаллической решетке силикатов между плоскостями (Breger, Chandler, 1969). В табл. 2, в итоговом столбце указано содержание именно H_2O^+ , которое составляет почти 2 вес. %. По-видимому, это связано с высоким содержанием филлосиликатов в Murchison — около 70% по массе (Zolensky и др., 1993). В таком случае выделение воды может происходить по реакции дегидратации сапонита, типичного представителя филлосиликатов углистых хондритов



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 ВЕЩЕСТВА

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. 3). Съемка выполнялась в диапазоне 4000–400 cm^{-1} (2.5–25 μm) с разрешением 2 cm^{-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.

Под воздействием ИК-излучения в молекулах адсорбированных соединений 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. Более сложные (органические) соединения имеют в спектре полосы с возможным наложением и смещением, связанным с межатомным взаимодействием. В этом случае можно выделить группы полос, которые возникли преимущественно за счет колебаний связей в участках структуры сходного строения. Вклад остальной части молекулы в эти сигналы относительно мал и им можно пренебречь. Такие узкие интервалы длин волн называются характеристическими или групповыми.

При колебаниях атомов в молекулах могут изменяться преимущественно или длины связей, или углы между связями. Первый тип колебаний называется валентным, второй — деформационным. Четкое разделение на валентные и деформационные колебания применимо только для линейных молекул. В нелинейных молекулах в каждом колебании принимают участие соседние связи и прилежащие углы, т.е. чисто валентных или чисто деформационных колебаний не существует. В табл. 3 перечислены основные сигналы, характерные для ИК-спектров связей О—Н, С—Н и других часто встречающихся групп. При их интерпретации использовались работы (Fysh и др., 1984; Cloutis, 1989).

Положительной особенностью метода ИК-спектроскопии является то, что полосы поглощения одного и того же вида колебаний атомной группы различных веществ располагаются в определенном диапазоне ИК-спектра (например, 3720–3550 см^{-1} — диапазон валентных колебаний групп —ОН; 3050–2850 см^{-1} — групп —СН, —СН₂, —СН₃ органических веществ). Точное положение максимума полосы поглощения атомной группы в пределах этого диапазона указывает на природу вещества (так, максимум 3710 см^{-1} свидетельствует о наличии групп —ОН, а максимум 3030 см^{-1} — о присутствии групп =С—Н ароматических структур).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структурные изменения, происходящие с веществом углистого хондрита при отжиге с возрастанием температуры, находят свое отражение в закономерной смене его спектральных характеристик. Инфракрасные спектры пропускания всех трех остатков Murchison характеризуются присутствием полос поглощения, вызванных колебаниями связей между атомами в алифатических и ароматических структурах, а также кислородсодержащих группах. На наличие в этих веществах алифатических структур указывают наиболее интенсивные линии в области 1460–1375 см^{-1} , вызванные деформационными колебаниями связей. При этом маятниковые колебания СН₂ групп в открытых длинных углеводородных цепях приводят к поглощению в области 720–730 см^{-1} . Ароматические структуры на спектрах представлены полосой поглощения в области 1600 см^{-1} (валентные колебания С=С связей) и достаточно интенсивной полосой в области 960–850 см^{-1} . Последний сигнал вызван деформационными колебаниями связей С—Н в ароматических кольцах с различным количеством замещенных атомов водорода. Выделение значительного количества водорода при 500 и 800°C хорошо прослеживается по смещению данной полосы в ИК-спектре.

Среди кислородсодержащих групп в веществе Murchison присутствуют гидроксильные (3600–3100 см^{-1}), карбоксильные и карбонильные (1710–1695 см^{-1}) группы. В целом, отоженное вещество метеорита 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 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 спектре узкие полосы, а связанные группы — интенсивные широкие полосы поглощения при более низких частотах. Величина сдвига частот определяется прочностью водородной связи. По ИК-спектру заметно, что даже при температуре отжига 500°C вещество Murchison сохраняет значительное количество гидроксильных групп, и только при 800°C они полностью уходят. Данные по дегазации Н₂О подтверждают это наблюдение.

Интересно сравнить содержание выделяющихся газов у разных типов метеоритов, например, обыкновенных и углистых хондритов, при одинаковой температуре отжига. Мы свели вместе данные дегазации хорошо изученного метеорита Челябинск (обыкновенный хондрит, тип LL5) (см. Галимов и др., 2013; Воропаев и др., 2013) и наших исследований метеорита Murchison (углистый хондрит, тип CM2) в общей табл. 4.

Известно, что филлосиликаты, типичные для углистых хондритов, легко теряют сорбированную воду при нагреве до 100°C (Yokoyama и др., 2022) и структурную при более высоких температурах. По-видимому, то, что количество выделяемых воды и азота при дегазации двух типов хондритов при быстром нагреве сопоставимо, определяется минеральным составом более устойчивых к нагреву силикатов, т.е. Н₂О, удерживаемой в кристаллической решетке. Содержание же газов, выделяющихся при разложении сложных органических соединений у метеорита Murchison, на 1–2 порядка выше, что особенно заметно для угарного газа, СО.

Использованный нами вариант изотермической дегазации может служить примером закрытой системы — например, резкого нагрева хон-

Таблица 3. Характерные полосы поглощения связей в ИК-спектрах основных групп

Положение сигнала, см ⁻¹	Интерпретация полос поглощения
Сигналы обертоновые и комбинационные, вызванные растяжениями и изгибами связей	
4650–4600	Комбинационный сигнал растяжения ароматических связей C–H и C=C
4397	Комбинационный сигнал асимметричного растяжения и симметричного изгиба связей C–H в CH ₂ группах
4334–4328	Комбинационный сигнал асимметричного растяжения и симметричной деформации связей C–H в CH ₃ группах
4257–4254	Комбинационный сигнал симметричного растяжения и симметричного изгиба связей C–H в CH ₃ группах
4169, 4067–4062	Связан с колебаниями связей C–H в CH ₂ группах
Валентные колебания связей O–H	
3610, 3550–3520	В свободных молекулах H ₂ O и не связанных водородными связями OH группах
3460–3425	В фенольных, спиртовых и карбоксильных группах, ассоциированных водородными связями, а также связанных молекулах H ₂ O. Возможно влияние колебания N–H
3290–3280	В карбоксильных группах, связанных водородными связями
3190–3170	В карбоксильных гидроксильных группах, связанных водородными связями
Валентные колебания связей C–H	
3055–3043	В ароматических структурах
2960–2950	Асимметричные в конечных CH ₃ группах алифатических структур
2932–2920	Асимметричные в группах CH ₂ и группах CH ₃ , связанных с ароматическими кольцами
2870–2860	Симметричные в конечных CH ₃ группах алифатических структур
2857–2854	Симметричные в CH ₂ группах
2730–2725	В Ag ₃ CH или альдегидных группах (RCHO)
Валентные колебания связей C=O и C–C	
1715–1695	Валентные колебания связей C=O карбоксильных и карбонильных групп в структурах типа альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и сложных ароматических эфиров
1675	Валентные колебания не связанных водородными связями C=O групп хиноидных структур
1604–1596	Валентные колебания C=C связей в ароматических структурах и их гетероциклических аналогах, а также в непредельных (олефиновых) структурах. Не исключены колебания C=O групп, сопряженных с ароматическим кольцом и ассоциированных водородной связью
1466–1440	Асимметричные деформации групп CH ₂ и CH ₃ . Возможен вклад колебаний связей C=C ароматических структур, поскольку для простых ароматических соединений известна полоса на 1500 см ⁻¹

Таблица 3. Окончание

Положение сигнала, см ⁻¹	Интерпретация полос поглощения
1379—1374	Деформационные симметричные (плоскостные) колебания конечных групп CH ₃ . На сигнал также могут влиять деформация OH групп и растяжение связей C—O
Неоднозначное отнесение	
1320—1310	Полосы вызваны наложением сигналов от валентных колебаний C—O (карбок-сила) и C—C связей, от деформационных изгибов OH групп в структурах типа фенолов, эфиров и спиртов, а также от плоскостных деформационных колебаний связей C—H ароматических структур
1270	
1170—1150	
1035—1020	
975—936	
Внеплоскостные деформационные колебания связей C—H ароматических структур с различной степенью замещения	
873—861	С одним изолированным атомом H
852—851, 835—831, 815—804	С двумя соседними незамещенными атомами H
759—741	С четырьмя соседними незамещенными атомами H
727—720	Маятниковые колебания групп CH ₂ в открытых алифатических цепях — (CH ₂) <i>n</i> -, где <i>n</i> > 4

Таблица 4. Изотермическая дегазация метеоритов Murchison и Челябинск (800°C, после 15 мин)

Газ	Содержание газа, мкг/г	
	Челябинск	Murchison
H ₂	17.6 ± 0.1	372 ± 3
N ₂	699 ± 7	503 ± 5
CH ₄	11.7 ± 0.1	197 ± 2
CO	32.3 ± 0.3	10200 ± 100
CO ₂	544 ± 5	4040 ± 40
H ₂ S	8.82 ± 0.08	543 ± 5
COS	0	7.39 ± 0.07
H ₂ O	2030 ± 20	3350 ± 30

дритов, захороненных в реголите, при ударном воздействии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты анализа содержания и состава отдельных выделяемых газов при изотермическом отжиге и ступенчатом нагреве углестого хондрита Murchison (CM2) от 200 до 800°C без накопления. Данный способ дегазации показал ряд преимуществ по сравнению с известным методом сжигания в кислороде со ступенчатым повышением температуры, где все углеродсодержащие соединения переводятся в CO₂. Нам уда-

лось отдельно измерить содержание ряда газов, таких как CO₂, CO, CH₄, COS, N₂, H₂O и H₂S, при различных температурах от 200 до 800°C. Сравнение с изученным нами ранее обыкновенным хондритом типа LL5 (Челябинск) выявило увеличение содержания выделяемых из метеорита Murchison углеродсодержащих газов в 10–300 раз. Например, для CO₂ дегазация увеличилась от 544 до 4045 мкг/г, а для CO – от 32 до 10218 мкг/г (при температуре 800°C). Это связано, очевидно, как с общим увеличением содержания углерода – от 300 ppm до 2 мас. % – так и с увеличением доли сложных органических соединений. Детальное исследование протекания пиролиза внеземной органики Murchison, включающее изотопный анализ углерода и кислорода выделяющихся газов, является предметом другой работы. Отсутствие данных по SO₂, Ar, Xe и углеводородным соединениям не означает, что эти летучие не выделяются при дегазации Murchison. 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.

Показательной оценкой масштабов аккумуляции воды и летучих на Луне являются результаты уникального эксперимента NASA, проведенного в 2009 г. космическим зондом LCROSS (Schultz и др., 2010). Разгонный блок ракеты был направлен на поверхность Луны в кратер Кабеус, находящийся примерно в 100 км от ее Южного полю-

са. Аппарат пролетел через выброшенное облако газа и пыли, анализируя его химический состав. Одновременно наблюдения велись с радиометром DLR с борта лунного орбитального спутника LRO. Совместными усилиями было определено наличие порядка 143–167 кг воды в виде пара и льда, что позволило оценить массовую долю водного льда в реголите от 3 до 8%. В целом, спектроскопические данные, полученные с приборами LRO, выявили наличие 570 кг угарного газа, 140 кг молекулярного водорода, 160 кг кальция, 120 кг ртути и 40 кг магния. По данным зонда LCROSS в поднятом облаке обнаружили также следы натрия, аммиака, гидроксильных групп, углекислого газа и серебра.

В настоящее время предполагаются два основных источника воды, газов и летучих соединений на Луне – миграция вещества в ранней Солнечной системе (Маров, Ипатов, 2023) и дегазация лунной мантии (Li и др., 2021). При этом механизмы накопления и удержания газов в лунном реголите сложны и до конца не выяснены. Предложенная модель “ловушек холода” для углекислого газа и воды (температура сублимации CO₂ – 78°C, водяного льда – 15°C), вызывает сомнения для случая угарного газа (температура кипения CO – 191°C). Ответ на эти вопросы могут дать совместный изотопный/газовый анализ и оценка величины кинетических изотопных эффектов при дегазации. Таким образом, мы хотели бы подчеркнуть важность наших экспериментов для лучшего понимания возможных источников летучих на Луне и корректной оценки валового содержания и состава летучих в реголите.

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.
- Галимов Э.М., Банникова Л.А., Барсуков В.Л. О веществе, сформировавшем верхнюю оболочку Земли // Геохимия. 1982. Т. 32. № 4. С. 473–489.
- Галимов Э.М., Колотов В.П., Костицын Ю.А., Кононкова Н.А. Результаты вещественного анализа метеорита Челябинск // Геохимия. 2013. Т. 51. № 7. С. 580–601.
- Маров М.Я., Воропаев С.А., Ипатов С.И., Слюта Е.Н. Формирование Луны и ранняя эволюция Земли: М.: Изд. 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.
- Стенников А., Воропаев С., Федулов В., Душенко Н., Наймушин С. Экспериментальное исследование состава продуктов дегазации метеорита Челябинск (LL5) // Астрон. вестн. 2019. Т. 53. № 3. С. 214–223. (Stennikov A., Voropaev S., Fedulov V., Dushenko N., Naimushin S. Experimental study of the product composition of the Chelyabinsk meteorite (LL5) // Sol. Syst. Res. 2019. V. 53. № 3. P. 199–207.)
- Bar-Nun A., Shaviv A. Dynamics of the chemical evolution of Earth's primitive atmosphere // Icarus. 1975. V. 24. № 2. P. 197–210.
- Benedix G.K., Leshin L.A., Farquhar J., Jackson T., Thiemens M.H. Carbonates in CM2 chondrites: Constraints on alteration conditions from oxygen isotopic compositions and petrographic observations // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. № 8. P. 1577–1588.
- Botta O., Bada J. Extraterrestrial organic compounds in meteorites // Surv. Geophys. 2002. V. 23. № 1. P. 411–467.
- Breger I.A., Chandler J.C. Determination of fixed water in rocks by infrared absorption // Anal. Chem. 1969. V. 41. № 3. P. 506–510.
- Cloutis E.A. Spectral reflectance properties of hydrocarbons: Remote sensing implications // Science. 1989. V. 245. № 4. P. 165–168.
- Engel M.H., Marko S.A. Isotopic evidence for extraterrestrial non-racemic amino acids in the Murchison meteorite // Nature. 1997. V. 389. № 2. P. 265–268.
- Epstein E., Krishnamurthy R.V., Yuen G.U. Unusual stable isotope ratios in amino acid and carboxylic acid extracts from the Murchison meteorite // Nature. 1987. V. 326. № 1. P. 477–479.
- Fysh S.A., Swinkels D.A.J., Fredericks P.M. Near-Infrared diffuse reflectance spectroscopy of coal // Appl. Spectroscopy. 1984. V. 39. № 1. P. 354–357.
- Gilmour C.M., Herd C.D., Beck P. Water abundance in the Tagish Lake meteorite from TGA and IR spectroscopy: Evaluation of aqueous alteration // Meteoritics and Planet. Sci. 2019. V. 54. № 9. P. 1951–1972.
- Gooding J.L., Muenow D.W. Experimental vaporization of the Holbrook chondrite // Meteoritics. 1977. V. 12. № 4. P. 401–408.
- Hanon P., Robert F., Chaussidon M. High carbon concentrations in meteoritic chondrules: A record of metal-silicate differentiation // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1998. V. 62. № 1. P. 903–913.
- Hayes J.M. Organic constituents of meteorites – a review // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1967. V. 31. № 11. P. 1395–1440.
- Kate L.L., Richardson M.N. VAPoR – Volatile Analysis by Pyrolysis of Regolith – an instrument for in situ detection of water, noble gases, and organics on the Moon // Planet. and Space Sci. 2010. V. 58. № 6. P. 1007–1017.
- Li Q., Zhou K., Xiao Z., Lin Y., Tang Q. Two-billion-year-old volcanism on the Moon from Chang'e-5 basalts // Nature. 2021. V. 600. № 1. P. 54–58.
- Mason B. The carbonaceous chondrites // Space Sci. Rev. 1963. V. 1. № 4. P. 621–646.

- Mimura K.* Synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons from benzene by impact shock: Its reaction mechanism and cosmochemical significance // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. № 5. P. 579–591.
- 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.
- Schultz P.H., Thompson R.G., Chen M.N.* The LCROSS cratering experiment // *Science*. 2010. V. 330. № 6003. P. 468–472.
- Shock E.I., Schulte M.D.* Summary and implications of reported amino acid concentrations in the Murchison meteorite // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1990. V. 54. № 13. P. 3159–3173.
- Sugisaki R., Mimura K., Kato M.* Shock synthesis of light hydrocarbon gases from H₂ and CO: Its role in astrophysical processes // *Geophys. Res. Lett.* 1994. V. 21. № 12. P. 1031–1034.
- Turekjan K.K., Clark S.P.* Inhomogeneous accumulation of the Earth from the primitive solar nebula // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1996. V. 6. № 5. P. 346–348.
- Yokoyama T., Nagashima K., Nakai I., Young E.* Samples returned from the asteroid Ryugu are similar to Ivuna-type carbonaceous meteorites // *Science*. 2022. V. 379. № 6634. P. 123–127.
- Zolensky M., Barrett R., Browning L.* Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1993. V. 57. № 14. P. 3123–3148.