

Э. М. Галимов

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА ЛУННОГО ГРУНТА И ВОЗМОЖНЫЕ ФАКТОРЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛУННОМ РЕГОЛИТЕ

Представлены результаты анализа изотопного состава углерода реголита, доставленного станциями «Луна-16» и «Луна-20». На основе полученных экспериментальных данных и с учетом имеющихся сведений по распространенности изотопов углерода, а также других элементов в исследованных лунных образцах, предложена адсорбционная модель фракционирования изотопов, объясняющая наблюдаемое явление обогащенности лунного реголита тяжелыми изотопами легких элементов.

Нами был определен изотопный состав и общее содержание углерода в образцах реголита, доставленного станциями «Луна-16» и «Луна-20». При автоматическом отборе лунного грунта трудно предотвратить углеродную контаминацию прежде всего по той причине, что место взятия пробы находится непосредственно в поле рассеяния отработанных газов тормозного двигателя спускаемого аппарата. Несмотря на применение методики, специально разработанной с учетом необходимости удаления возможных контаминантов, полностью устранить их, по-видимому, не удалось [1]. Однако это обстоятельство неожиданным образом подчеркнуло особые свойства лунного грунта и дало основание изложить здесь представление о возможных причинах обогащенности лунного реголита тяжелыми изотопами легких элементов (за исключением водорода, солнечное происхождение которого бесспорно).

Результаты изотопного анализа углерода лунного грунта

Исследовались следующие образцы лунного грунта: проба Л1603, фракция 0,083—0,127 мм, отобрана из зоны А колонки, глубина 0—8 см; проба Л1609, фракция 0,083—0,127 мм, отобрана из зоны В колонки, глубина 15—28 см;

проба Л2001, фракция 0,083—0,127 мм; отобрана из верхней зоны колонки, по лотку 5—14 см (интервал 0—5 см пустой). Описание мест отбора, а также петрологическая характеристика исследованных образцов приведена в работах [1—4].

Извлечение углерода производили в трубке из плавленного кварца в две стадии. На первой стадии кварцевую трубку через кварц-молибденовый переход и кварцевый фланец с вентилем из нержавеющей стали присоединяли к вакуумной системе, содержащей устройства для создания высокого вакуума, очистки и напуска кислорода, очистки полученной CO_2 от примесей SO_2 , N_2O , H_2O и измерения объема пробы. Реакционную трубку с помещенной в нее пустой кварцевой лодочкой промывали дважды спиртом, «хромпиком» и бидистиллированной водой. Затем трубку высушивали, присоединяли к вакуумной системе, откачивали, заполняли кислородом, обжигали при температуре 1050° С и вновь откачивали до высокого вакуума. После этого трубку отсоединяли от системы и в кварцевую лодочку засыпали порошок пентаоксида ванадия (V_2O_5) особой чистоты, который подвергали дополнительной очистке путем длительного прогрева в атмосфере кислорода при 600° С. В подготовленную таким образом трубку вводили образец лунного грунта, который в кварцевой лодочке перемешивали с V_2O_5 , взятым в избытке. Трубку присоединяли к вакуумной системе и помещали в печь. В течение 1 часа при температуре 150° С производилась дегазация и откачка образца. Затем в реакционную трубку напускали очищенный кислород 200 тор и образец в закрытом реакторе выдерживали в течение 1,5 часа при температуре 500° С с целью окисления несвязанных форм углерода, в том числе возможных контаминирующих при-

месей. Фракцию, окисленную при 500° С, собирали, анализировали изотопный состав выделенной двуокиси углерода.

Вторая стадия выделения углерода направлена на извлечение связанных форм углерода и производилась в отпаянной кварцевой ампуле при 1100° С. С этой целью реакционную трубку после удаления продуктов окисления при 500° С и откачки отпаявали в кварцевой части и ампулу с образцом, смешанным с V₂O₅ (без молекулярного кислорода) помещали в печь, где выдерживали в течение 8 часов при температуре 1100° С. Вскрытие ампулы производили в горячем состоянии в раскаленном и откачанном до высокого вакуума ампулоприемнике из нержавеющей стали. Продукты окисления улавливали в ловушках с жидким азотом. С целью удаления возможной примеси N₂O пробу пропускали через металлическую медь, нагретую до 500° С. Отделение SO₂ производили в ловушке, охлаждаемой хлористым бутилом при температуре его плавления.

В холостом опыте количество выделенной CO₂ не превышало 0,05 μ кмоль. Правильность применения методики проверялась анализом земных базальтов, давших воспроизводимые результаты. Общая идея применения приведенной методики состояла в том, чтобы окислить возможные контаминанты при сравнительно низкой температуре (500° С), используя свойства V₂O₅ как катализатора, а затем выделить собственно лунный углерод при высокой температуре (1100° С), используя V₂O₅ как окислитель. Предварительные опыты показали, что подобная процедура позволяет избавиться от органических контаминантов, внесение которых в образец могло произойти при автоматическом отборе лунного грунта. Как оказалось, опасения в отношении контаминации не были напрасными. Об этом свидетельствует высокий выход углерода во фракции, окисленной при 500° С. Американские ученые [5], исследовавшие реголит, доставленный станциями «Луна-16» и «Луна-20» также обнаружили высокий выход углерода: 418 μ кг/г для образца «Луна-16» и 380 μ кг/г для образца «Луна-20», что существенно превышает установленные до этого значения содержания углерода в лунном грунте. Кроме того, в процессе пиролиза обнаружен ряд не встречавшихся ранее органических соединений: бензол, толуол, производные тефлона и силиконового масла. Как видно из табл. 1, изотопный состав углерода фракции, окисленной при 500° С, характеризуется значениями $\delta^{13}\text{C}$, свойственными земным источникам контаминации. Был проанализирован один

из вероятных источников контаминации, который показал изотопически легкий углерод $\delta^{13}\text{C} = -2,72\%$.

Углерод, извлеченный путем окисления (при температуре 1100° С) образца, предварительно обработанного при 500° С, оказался более изотопически тяжелым и дал меньший выход. Однако несмотря на жесткие условия предварительной обработки, по-видимому, не удалось полностью избавиться от контаминирующего углерода.

Итак можно сделать следующие выводы.

1. Обогащенность легким изотопом углерода фракции, окисленной при 500° С ($\delta^{13}\text{C}$ от $-2,10$ до $-2,47\%$) и высокий выход углерода (от 296 до 703 μ кг/г) на этой стадии указывает, что образцы, доставленные автоматическими станциями «Луна-16» и «Луна-20», загрязнены углеродом земного происхождения.

2. Контаминанты достаточно прочно удерживаются лунным грунтом, так что окисление при 500° С в присутствии катализатора не позволяет полностью их удалить.

3. Углерод, окисленный при 1100° С и содержащий значительную часть собственно лунного углерода, показывает отчетливую тенденцию к обогащению тяжелым изотопом, что можно рассматривать как подтверждение на образцах «Луны-16» и «Луны-20» установленного американскими исследователями явления обогащенности лунного реголита тяжелым изотопом углерода.

4. Исследованные образцы лунного реголита морского базальтового типа («Луна-16») и материкового анортозитового типа («Луна-20») характеризуются приблизительно одинаковыми выходами и изотопными составами углерода.

Таблица 1

Результаты изотопного анализа углерода реголита, доставленного станциями «Луна-16» и «Луна-20»

Образец	Содержание углерода, μ кг/г	$\delta^{13}\text{C}$, %
«Луна-16», проба 1603		
Фракция, окисленная при 500° С	407	$-2,30$
Фракция, окисленная при 1100° С	185	$-1,07$
«Луна-16», проба 1609		
Фракция, окисленная при 500° С	296	$-2,10$
Фракция, окисленная при 1100° С	222	$-1,90$
«Луна-20», проба 2001		
Фракция, окисленная при 500° С	703	$-2,47$
Фракция, окисленная при 1100° С	203	$-1,10$
Углерод вероятного контаминанта	—	$-2,72$

Механизм фракционирования изотопов в лунном реголите

Как нам кажется, обнаруженное в наших экспериментах явление неожиданно прочного удержания контаминантов лунным грунтом позволяет с большим основанием, чем это считалось возможным ранее, ввести в рассмотрение фактор адсорбции при объяснении содержания углерода и обогащенности его тяжелым изотопом в лунном грунте. Поэтому мы попытаемся обсудить в целом имеющуюся совокупность данных по изотопному составу и концентрации углерода в лунном материале. Прежде всего следует отметить, что обогащенность углерода лунного грунта изотопом ^{13}C , очевидно, феномен, в такой же степени отражающий специфичность условий лунной поверхности, в какой мере распространенность изотопически легкого углерода на земной поверхности отражает роль биологического фактора. Ни в том, ни в другом случае, однако, нет оснований отождествлять углерод, типичный для поверхностных условий, с углеродом планеты в целом. Углерод коренных лунных пород, очевидно, изотопически легкий и сравним как по концентрации, так и изотопному составу с углеродом земных из-

верженных пород. Имеющиеся данные показывают, что для тонкозернистой базальтической лунной породы характерно содержание углерода от 11 до 77 мкг/г и $\delta^{13}\text{C}$ от $-1,88$ до $-2,98\%$ [14]. Для земных изверженных пород отмечался тот же диапазон величин $\delta^{13}\text{C}$ [7—9], но несколько более высокими значениями определялось содержание углерода. Однако в одной из последних работ [10] показано, что содержание некарбонатного углерода в ультраосновных, основных и кислых породах в большинстве случаев составляет 60—80 мкг/г , а изотопный состав колеблется от $-1,97$ до $-2,66\%$.

Содержание углерода в лунном реголите существенно выше, чем в кристаллических породах [12—13]. В табл. 2 приведены результаты анализа содержания углерода в некоторых лунных образцах, доставленных экспедицией «Аполлон-16» [11].

В лунной почве и брекчиях концентрация углерода приблизительно одинакова и выше, чем в породах. Исключение составляет образец, доставленный «Аполлоном-17» (4 мкг/г углерода), относящийся к оранжевым землям, которые во многих других отношениях (в частности, по высокому содержанию цинка—292 мкг/г) отличаются от других почв [13].

Таблица 2

Углерод в образцах «Аполлона-16» [11]

Образец	Описание	Содержание, мкг/г
60016,59	Черный остеклованный шлак с белыми включениями	59
60015,61	Остеклованный апортозит	20
60026,82	Анортозитовая брекчия (светлая матрица, светлые обломки)	52
60051,23	Пыль <1 мм	110
60315,4	Метакластическая порода	6
61221,14	Пыль <1 мм	100
61241,13	То же	110
61281,10	"	150
61295,7	Полимиктовая брекчия	55
61501,2	Пыль <1 мм	150
61591,30	То же	125
62235,5	Метакластическая порода	2
64421,40	Пыль <1 мм	280
64801,31	То же	160
65701,20	"	190
65901,16	"	170
66041,2	"	175
66055,41	Светлый анортозитовый обломок из частично оплавленной брекчии	22
66180,8	Пыль <1 мм	170
67075,7	Анортозитовая брекчия (светлая матрица, светлые обломки)	5
67455,7	Анортозитовая брекчия (светлая матрица, темные обломки)	8

Таблица 3

Изотопный состав лунного углерода

Образец	Концентрация углерода, мкг/г	$\delta^{13}\text{C}$, %	Автор
Пыль			
10086 «Аполлон-11»	143	$-2,02$	[14]
10086 »	170	$-1,72$	[14]
10084 »	147	$-1,88$	[14]
10084 »	116	$-1,95$	[14]
10086 »	140—200	$+2,00$	[17]
10084 »	155,1	$+1,63$	[15]
10084 »	85	$-1,86$	[15]
12023 «Аполлон-12»	112	$+1,13$	[16]
12023 »	109	$-1,24$	[16]
Брекчия			
10002,54 «Аполлон-11»	198	$+0,84$	[14]
10002,54 »	181	$-0,92$	[14]
10060,22 »	137	$-0,16$	[14]
10060,22 »	132	$-0,27$	[14]
10061 »	262	$-1,08$	[15]
Порода			
10049 «Аполлон-11»	63	$-1,88$	[14]
10049 (тонкозернистые базальтовые породы)	77	$-2,14$	[14]
10057,40	21	$-2,56$	[14]
10057,40	11	$-2,98$	[14]

Наряду с увеличением концентрации углерода характерной чертой лунного реголита является, как уже отмечалось, повышенное содержание изотопа ^{13}C (табл. 3). Подобное обогащение изотопом ^{13}C , достигающее $+2,0\%$, редко встречается в земных условиях. Среди распространенных земных углеродсодержащих объектов морские карбонаты имеют $\delta^{13}\text{C}$ от $+0,5$ до $-0,5\%$, атмосферная CO_2 — $\delta^{13}\text{C} = -0,7\%$, изотопный состав углерода живых организмов и биолитов, включая нефть, колеблется в большинстве случаев от $-1,5$ до $-3,5\%$, природный метан имеет $\delta^{13}\text{C}$ от $-2,0$ до $-9,0\%$. Средний изотопный состав углерода земной коры определяется величиной $\delta^{13}\text{C} = -0,7\%$ [18, 19]. Однако в отдельных случаях отмечались земные образцы существенно обогащенные изотопом ^{13}C . Это — некоторые диагенетические кальциты ($\delta^{13}\text{C}$ до $+1,9\%$ [20]) сидериты ($\delta^{13}\text{C}$ до $+1,6\%$ [22]), вевелиты ($\delta^{13}\text{C}$ до $+0,8\%$ [21]). В перидотитовых дайках встречен карбонатный углерод с $\delta^{13}\text{C}$, достигающей $+2,4\%$ [23]. Обогащены тяжелым изотопом углерода и некоторые травертины ($\delta^{13}\text{C}$ до $+1,5\%$ [18]) и несквегониты ($\delta^{13}\text{C}$ до $+0,6\%$ [24]). Этими примерами мы хотим отметить тот факт, что одни только физико-химические процессы, без участия ядерных или космогенных факторов, способны вызывать заметную обогащенность углерода тяжелым изотопом.

Установлено, что углерод в лунном реголите присутствует в различных химических формах. Исследование обр. 120023 («Аполлон-12») показало, что из 110 мкг/г углерода приблизительно 2 мкг/г содержится в виде метана, $7-13 \text{ мкг/г}$ — в виде элементарного углерода или негидролизующих карбидов [16]. Содержание метана и гидролизующих карбидов (практически CD_4 , выделяющегося при гидролизе с DCI) сохраняет постоянство в разных образцах. Диапазоны колебаний концентраций CH_4 и CD_4 в образцах, доставленных экспедициями «Аполлон-11, 12, 14 и 16», составили $1,1-4,2$ и $3,1-18,6 \text{ мкг/г}$ соответственно [25]. Причем содержание метана и CD_4 тесно связано с содержанием свободного железа и увеличивается в тех фракциях, которые обнаруживают наибольшую магнитную восприимчивость [25].

Отличается и изотопный состав различных форм углерода. Так, гидролизующие карбиды в обр. 120023 характеризуются величиной $\delta^{13}\text{C} = +1,4\%$. В другом образце лунного реголита (15012; «Аполлон-15») раздельно проанализированы CO и CO_2 , выделенные путем пиролиза при температуре $1000-1170^\circ \text{C}$. Для CO получена величина $\delta^{13}\text{C} = +1,53\%$, а для

Таблица 4

Результаты анализа углеродсодержащих продуктов ступенчатого пиролиза образца лунного реголита «Аполлон-12» [16]

Фракция	Общий углерод		Продукты пиролиза, моль %		
	мкг/г	$\delta^{13}\text{C}$, %	CO	CO ₂	CH ₄
Опыт 1					
Пиролиз 500°C	25	-1,00	37	46	18
750° С	49	+1,36	98	0,08	0,7
1100° С	61	+1,26	94	6	0
Окисление остатка при 1100°C	—	—	—	—	—
Опыт 2					
Пиролиз 500°C	16	-1,77	15	68	17
750° С	27	+2,20	98	1,1	0,4
1100° С	73	+0,80	86	14	0
Окисление остатка при 1100°C	20	+0,70	—	—	—
Опыт 3					
Пиролиз 500°C	16	-1,65	32	38	30
750° С	24	+2,64	95	4	1
1100° С	69	+0,74	93	7	0
Окисление остатка при 1100°C	20	-0,70	—	—	—

CO_2 $\delta^{13}\text{C} = +3,49\%$. Содержание CO в 10 раз превышало содержание CO_2 [26]. Вообще в процессе пиролиза большая часть углерода выделяется в виде CO . В табл. 4 приведены результаты анализа углерода, высвобожденного в процессе ступенчатого пиролиза образца лунного реголита обр. 120023 («Аполлон-12»). Низкие значения $\delta^{13}\text{C}$, полученные при 500°C , возможно, являются результатом земной контаминации [16]. Пиролиз при 750 и 1100°C дает изотопически тяжелый углерод. Причем изотопный состав CO , выделяющийся на этих стадиях, различен. Максимальная концентрация изотопа ^{13}C приурочена к пиролитической стадии 750°C . Углерод, остающийся после завершения пиролиза при 1100°C и доокислившийся при этой температуре, изотопически заметно легче, а концентрация его составляет около 20 мкг/г . Кроме углерода и другие элементы: кислород, кремний [6, 27], азот [28, 29], сера [29, 30] — обогащены в тонкой фракции реголита тяжелыми изотопами. Исследования изотопного состава кислорода и кремния показали не только общую обогащенность тонкой фракции реголита изотопом ^{18}O и ^{30}Si по сравнению с кристаллическими породами (базальт, ильменит, микрогаббро), но и особую обогащенность тяжелыми изотопами повер-

Таблица 5

Углерод, сера, азот, гелий, водород и металлическое железо в реголите из буровой колонки «Аполлона-15» [29]

Образец	Глубина, см	C		S		N		He, мкг/г	H ₂ , мкг/г	Fe ⁰ , %
		мкг/г	$\delta^{13}\text{C}$, %	мкг/г	$\delta^{34}\text{S}$, %	мкг/г	$\delta^{15}\text{N}$, %			
15006	0—40	119	+0,74	685	+0,99	70	+1,67	12	34	0,61
15005	40—80	186	-2,88	576	+0,48	53	-1,47	9	—	0,46
15004	81—120	81	+0,11	1026	+0,90	36	-0,04	10	—	—
15003	120—160	74	-0,19	591	+0,62	40	-4,06	9	23	—
15002	160—200	95	-0,12	468	+0,73	38	-2,95	12	—	0,35
15001	200—240	91	-0,81	853	+0,43	25	-4,41	7	5	0,33

ности зерен: Поверхностный кислород и кремний оказались на +5,0 и +2,5% соответственно в составе реголита в целом [27]. По-видимому, и тяжелый углерод концентрируется преимущественно на поверхности частиц. В пользу этого свидетельствует тот факт, что содержание углерода, выделяющегося при пиролизе в форме CO, CO₂, CH₄ возрастает с увеличением степени дисперсности фракции, т. е. с увеличением удельной поверхности образца [31, 32].

В табл. 5 приведены данные анализа изотопного состава углерода и других элементов и их содержание в реголите на различной глубине [29]. Концентрация исследованных элементов, за исключением серы, уменьшается с глубиной, уменьшаются также величины $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{15}\text{N}$. Особенно отчетливо эта закономерность наблюдается для азота. Для углерода она также достаточно ясно выражена, если принять во внимание, что обр. 15005, по мнению авторов работы, контаминирован. Таким образом, реголит содержит больше углерода, чем лунные породы, причем увеличение концентрации углерода сопровождается обогащением его тяжелым изотопом. В толще реголита наиболее обогащенным оказывается поверхностный слой, а в каждом отдельном образце наиболее тонкая фракция, имеющая наибольшую удельную поверхность.

Обогащенность лунной поверхности изотопом ¹³C может быть результатом либо потери легкого изотопа, либо следствием привноса тяжелого изотопа. Первую возможность связывают с различного рода кинетическими эффектами, приводящими к преимущественной утрате изотопа ¹²C в процессах, подобных испарению, диффузии и т. д. Вторую возможность связывают с поступлением углерода извне — за счет солнечного ветра и метеоритного вещества. Непосредственное внесение метеоритного угле-

рода в лунную почву не может привести к обогащению ее тяжелым изотопом. Обычные хондриты характеризуются величинами $\delta^{13}\text{C}$ около -2,5% [33, 34]. Приблизительно такой же изотопный состав, возможно несколько тяжелее, имеют железные метеориты [35]. В углистых хондритах углерод присутствует в различных формах, отличающихся изотопным составом [39], в том числе в карбонатной форме встречается очень тяжелый углерод с $\delta^{13}\text{C}$ от +3,0 до +7,0% [36, 37, 34], но в целом углерод углистых хондритов имеет $\delta^{13}\text{C}$ от -0,6 до -1,0% для I типа и еще более легкий углерод для II и III типов хондритов [38, 33].

Лунная почва может обогатиться изотопом ¹³C в результате преимущественной потери ¹²C, например, при локальном плавлении пород или при быстром контакте излившегося расплава с космическим вакуумом. Такого рода кинетические изотопные эффекты, обусловленные большей подвижностью ¹²C-форм по сравнению с ¹³C-формами, вполне реальны. Вероятно, именно подобный механизм в земных условиях, приводит к образованию изотопически тяжелых травертинов ($\delta^{13}\text{C} = +1,6\%$) при быстром выделении ¹²CO₂ из растворов [18]. Высказывалось предположение, что изотопно-легкий углерод так же как изотопно-легкая сера, могли быть потеряны в результате бомбардировки атомов углерода и серы протонами солнечного ветра, причем лунной поверхностью терялись преимущественно ¹²CH₄ и H₂³²S [14]. Однако слабость подобного подхода состоит в том, что в этих случаях обогащение тяжелым изотопом должно сопровождаться потерей углерода, в то время как лунный реголит характеризуется не только повышенным содержанием тяжелого изотопа, но и относительно высокой концентрацией углерода.

Наиболее распространена в настоящее время точка зрения, согласно которой причиной из-

быточного содержания углерода в лунном реголите является солнечный ветер. Проводились эксперименты, моделирующие имплантацию ионов солнечного ветра. На изотопном сепараторе мишень из растертого и спрессованного базальта облучалась ионами ^{13}C с энергией 15,3 кэВ при общей дозе $6 \cdot 10^7$ ионов; $(^{13}\text{CO})^+$ с энергией 30,03 кэВ при общей дозе $2,5 \cdot 10^{17}$ ионов, а также ионами N^{15+} и N_2^{16+} [25], после чего изучался характер газовой выделенности в процессе пиролиза. Оказалось, что атомы ^{13}C высвобождаются из минеральной матрицы в виде ^{13}CO и $^{13}\text{CO}_2$ в узком интервале температур 950—1150° С с максимумом при 1100° С. В другой работе [40] плавленый кварц облучался ионами $^{13}\text{C}^+$ и N_2^+ . Характеристика газовой выделенности при пиролизе бимодальна при температуре 1240 и 1380° С. Небольшие количества C^{13}O_2 и C^{13}D_4 были обнаружены также при 600 и 770° С соответственно [40].

Однако объяснение избыточного содержания углерода и обогащения его тяжелым изотопом в лунном реголите только за счет имплантации ионов солнечного ветра сталкивается с некоторыми трудностями. На некоторые из них указано в работе [30]. Можно добавить, что представление о том, что атомы солнечного ветра обогащены тяжелыми изотопами вообще является априорным. Кроме того, в количественном отношении увеличение концентрации углерода с 10—20 мкг/г в породе до 150—180 мкг/г в реголите только за счет солнечного ветра кажется труднообъяснимым. Содержание водорода, изотопный состав которого ($\delta\text{D} = 60—90\%$ [41]) несомненно свидетельствует о происхождении за счет солнечных протонов, относительно невелико (5—100 мкг/г [41, 29]). С другой стороны, должна была бы наблюдаться зависимость концентрации и изотопного состава от времени и условий экспозиции. Однако связь имеется скорее с удельной поверхностью и с глубиной, но не непосредственно с условиями экспозиции. В этой связи интересен результат сравнительного исследования двух соседних образцов реголита (63320 и 63340), доставленных экспедицией «Аполлон-16». Один из них (обр. 63320) хотя и отобран с поверхности, но находился в нише и был постоянно затенен. Однако сколько-нибудь заметного различия как в общем содержании углерода (72 и 79 мкг/г соответственно) и азота (55 и 65 мкг/г), так и в составе CH_4 и продуктов гидролиза с DCl (CD_4 , D_2S , дейтеро-углеводородов) обнаружено не было [41]. Хотя высвобождение углерода из лунного грунта при пиролизе протекает в интервале высоких температур, подобно угле-

роду, имплантированному в опытах с облучением мишеней ионами $^{13}\text{C}^+$, характеристики газовой выделенности в том и другом случае отличаются.

Определенные возможности для объяснения повышенной концентрации углерода в реголите и обогащения его тяжелым изотопом связаны с механизмом адсорбции в поверхностном слое. Однако развитию представлений в этом направлении препятствовали установленный в экспериментах по пиролизу факт, что изотопически тяжелый углерод весьма прочно связан с матрицей и выделяется при нагревании образца не менее чем до 750—1000° С, в то время как обычно адсорбированные соединения удаляются значительно раньше. Однако, как выяснилось в наших экспериментах с образцами, доставленными станциями «Луна-16» и «Луна-20», свойства лунного грунта, очевидно, таковы, что он может весьма прочно удерживать адсорбированный углерод, поскольку, несмотря на прогрев, окисление и откачку при 500° С не удалось полностью освободиться от коптаминантов. В связи с этим можно предположить механизм обогащения лунной поверхности изотопом ^{13}C без привлечения экстралунных источников углерода.

Локальные расплавления пород, вызванные ударами микрометеоритов или другими причинами, приводят к выделению летучих, в том числе углеродсодержащих, в атмосферу Луны. Частично это могут быть соединения углерода, высвободившиеся в результате расплавления метеоритного вещества при ударе. Летучие, оказавшиеся в приповерхностной зоне диссипируют в космическое пространство. Однако в условиях вакуума лунной «атмосферы» реализуются условия молекулярного истечения. При этом распределение изотопов в потоке будет смещено в сторону относительной концентрации тяжелых изотопов в приповерхностной зоне. Численно фракционирование изотопов в такой модели соответствует разделению изотопов при «перегонке с постоянным уровнем»:

$$\frac{\eta}{\alpha} = \ln \frac{(\alpha - 1)}{\alpha - 1 - \Delta^{13}\text{C}},$$

где α — коэффициент разделения; η — отношение количества газа, испарившегося с лунной поверхности к количеству удержанному в приповерхностном слое; $\Delta^{13}\text{C}$ — изотопическое смещение. При $\eta \rightarrow \infty$ величина $\Delta^{13}\text{C} \rightarrow \alpha - 1$. Значение коэффициента разделения изотопов определяется преимущественной диссипацией легкого изотопа в соответствии с отношением величин корней квадратных из

масс ($\Delta^{13}\text{C}_C = +4,1\%$, $\Delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_2} = +3,5\%$, $\Delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = +3,1\%$, $\Delta^{13}\text{C}_{\text{CO}} = +1,8\%$, $\Delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = +1,1\%$). Следовательно, в приповерхностной зоне углерод может быть обогащен на 3—4% изотопом ^{13}C по сравнению с углеродом, выделяющимся в процессе расплавления пород. Это отвечает диапазону величин $\delta^{13}\text{C}$, зафиксированных для углерода лунного реголита. То же касается других элементов.

Соединения, относительно обогащенные тяжелыми изотопами, удерживаются частицами лунного грунта, благодаря упомянутой способности поверхности частиц к прочной хемосорбции. Эта особенность лунного грунта совершенно естественна для условий лунной поверхности. В условиях космического вакуума и в отсутствие флюидов поверхность частицы должна иметь высокую концентрацию долгоживущих свободных валентностей (радикалов «стенки»). Известна химическая активность свежераздробленного сухого материала. Например, на свежей поверхности кварцевого порошка в вакууме обнаруживается до 10^{18} радикалов на 1 г вещества [42]. Эта активность сразу исчезает при погружении порошка в воду. В земных условиях поверхность всех твердых материалов и пород пассивирована присутствием флюидов. Этого не происходит в лунных условиях.

Процесс хемосорбции на свободных радикалах создает прочную связь углерода или других сорбированных элементов с кристаллической решеткой. Это явление способно объяснить, почему изотопически тяжелый углерод удерживается при пиролизе вплоть до наиболее высоких температур, что казалось невозможным совместить с представлением о каком-либо адсорбционном механизме включения углерода в лунный грунт. Заметим, что, помимо упомянутого механизма фракционирования, в процессе адсорбции возможен собственно адсорбционный гетерогенный изотопный эффект. Изотопный эффект такого рода наблюдался нами в опытах по эпитаксиальному наращиванию алмаза за счет углерода метана [43]. Углерод новообразованного алмаза при этом был на 2,5% изотопически тяжелее исходного метана. По-видимому, большинство известных фактов находится в согласии с изложенной выше моделью: а) смещение изотопного состава легких элементов в сторону обогащенности тяжелыми изотопами; б) одновременное с этим увеличение концентрации; в) связь изотопного состава и концентрации с поверхностью (дисперсностью) лунного грунта; г) локализация изотопически обогащенного материала на поверхности зерен,

в том числе для элементов, которые вследствие высокой распространенности (O, Si) не обнаруживают изотопный эффект в реголите в целом; д) независимость изотопного состава и концентрации от характера экспозиции к солнечному ветру.

Литература

1. А. П. Виноградов, Э. М. Галимов. Изотопный состав углерода в лунном грунте, доставленном космическими станциями «Луна-16» и «Луна-20». — V Всесоюз. симпозиум по стаб. изотопам. М., 1974.
2. А. П. Виноградов. Предварительные данные о лунном грунте, доставленном автоматической станцией «Луна-16». — Геохимия, 1971, № 3.
3. А. П. Виноградов. Предварительные данные о лунном грунте, доставленном автоматической станцией «Луна-20». — Геохимия, 1972, № 7, с. 763.
4. А. П. Vinogradov. Preliminary data of lunar soil collected by the Luna 20 unmanned spacecraft. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, 37, N 4, p. 179.
5. B. R. Simoneit, P. C. Wszolek, P. Christiansen, R. F. Jackson, A. L. Burlingame. Carbon chemistry of Luna 16 and Luna 20 samples. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, 37, p. 1063.
6. H. P. Taylor, S. Epstein. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of Apollo 11 lunar rocks and minerals. — Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf., 1970, 2, p. 1163.
7. А. П. Виноградов. Геохимия изотопов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1954, № 3.
8. Г. Крейг. Геохимия стабильных изотопов углерода. — В кн.: Изотопы углерода в геологии. М., ИЛ, 1956.
9. Э. М. Галимов. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М., «Недра», 1973.
10. A. N. Fues, D. R. Baker. Stable carbon isotopes in selected granitic, mafic and ultramafic igneous rocks. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, 37, N 23, p. 2509.
11. C. B. Moore, Ch. F. Lewis. Total carbon contents of Apollo 16 Lunar samples. — In: Lunar Science—IV, 1973, p. 534.
12. Apollo 15. Preliminary Examination Team. The Apollo 15 Lunar samples a preliminary description. — Science, 175, N 4020, p. 363.
13. Apollo 17 Lunar samples chemical and petrographic description. — Science, 1973, 182, N 4113, p. 659.
14. J. R. Kaplan, J. W. Smith. Concentration and isotopic composition of carbon in Apollo 11 lunar samples. — Science, 1970, 167, p. 541, N 3918.
15. S. Epstein, H. P. Taylor. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$, D/H, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ studies of lunar rocks and minerals. — Science, 1970, 167, p. 533, N 3918.
16. S. Chang, K. Kvenvolden, J. Lawless, C. Ponnampereuma. Carbon carbides and methane in Apollo 12 samples. — Science, 1971, 171, N 3970, p. 474.
17. C. Ponnampereuma, K. Kvenvolden, S. Chang, R. Johnson, G. Pollak, D. Philpott. Search for organic compound in the lunar dust from the Sea of Tranquility. — Science, 1970, 167, p. 760, N 3918.
18. Э. М. Галимов. Геохимия стабильных изотопов углерода. М., «Недра», 1968.
19. Э. М. Галимов. Об эволюции углерода Земли. Геохимия, 1967, № 5.
20. K. J. Murata, I. I. Friedman, B. M. Madsen. Carbon-13 rich diagenetic carbonates in Miocen forma-

- tions of California and Oregon. *Science*, 1967, 156, № 3781, p. 1484.
21. *J. Hoeffs*. Natural calcium oxalate with heavy carbon.— *Nature*, 1969, 233, N 5204, p. 396.
 22. *E. M. Galimov*. Biogenic intermolecular and intramolecular carbon isotope effects. Method of isotopic number of binding. Biochemical and geochemical application.— *Proc. Internat. Meet. on Isotope Effect Phys. Chem.*, Cluj, 1973.
 23. *Deines P.* The carbon and oxygen composition of carbonates from micaperidotite dike near Dixonville, Pennsylvania.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1968, 32, N 6, p. 613.
 24. *J. O. Neil, I. Barnes*. ^{13}C and ^{18}O compositions in some freshwater carbonates associated with ultramafic rocks and serpentinites: Western United States.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1971, 35, N 7, p. 687.
 25. *P. H. Caboyan, G. Eglinton, A. J. T. Jull, J. R. Maxwell, B. J. Mays, C. T. Pillinger*. Location of CH_4 and carbide in Apollo 11 and 16 lunar fines.— *In: Lunar Science — IV*, 1973, p. 112.
 26. *S. Chang, K. A. Kvenvolden, E. K. Gibson*. Simulated solar wind implantation of carbon and nitrogen containing ions into an analogue of lunar fines.— *In: Lunar Science — IV*, 1973, p. 124.
 27. *S. Epstein, H. P. Taylor, Jr.* $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{30}\text{Si}/^{29}\text{Si}$, D/H and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in lunar samples.— *Proc. II Lunar Sci. Conf.*, 1971.
 28. *C. B. Moore, E. K. Gibson, J. V. V. Larimer, C. F. Lewis, W. Nichiporuk*. Total carbon and nitrogen abundances in Apollo 11 lunar samples and selected achondrites and basalts.— *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.*, 1970, 2, p. 1375.
 29. *I. P. Kaplan, Ch. Petrowski*. Carbon, sulfur, nitrogen, helium and metallic iron in Apollo 15 drill cores and breccias.— *In: Lunar Science — IV*, 1973, p. 426.
 30. *I. R. Kaplan, J. W. Smith, E. Ruth*. Carbon and sulfur concentration and isotopic composition in Apollo 11 Lunar samples.— *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.*, 1970, 2.
 31. *D. J. Des Marais, J. M. Hayes, W. G. Meinschein*. The distribution in lunar soil of carbon released by pyrolysis.— *In: Lunar Science IV*, 1973, p. 178.
 32. *D. A. Flory, J. Oro, S. A. Wikstorm, D. A. Beaman, A. Lovett*. Analysis of thermal and acid released organogenic compounds in Apollo 16 lunar samples.— *In: Lunar Science — IV*, 1973, p. 254.
 33. *T. Belsky, I. R. Kaplan*. Light hydrocarbon gases ^{13}C and origin of organic matter in carbonaceous chondrites.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1970, 34, N 3, p. 257.
 34. *H. R. Krouse, V. E. Modzeleski*. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ abundances in components of carbonaceous chondrites and terrestrial samples.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1970, 34, p. 459.
 35. *A. В. Трофимов*. Соотношение изотопов углерода в метеоритах.— *Докл. АН СССР*, 1950, 72, № 4, с. 666.
 36. *R. Clayton*. Carbon isotope abundance in meteoritic carbonates.— *Science*, 1963, 140, p. 192.
 37. *J. W. Smith, I. R. Kaplan*. Endogenous carbon in carbonaceous meteorites.— *Science*, 1970, 167, N 3923, p. 1367.
 38. *G. Voato*. The isotopic composition of hydrogen and carbon in the carbonaceous chondrites.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1954, 6, p. 201.
 39. *А. П. Виноградов, О. И. Кропотова, Г. П. Вдовыкин, В. А. Гриненко*. Изотопный состав углерода различных фаз высокоуглеродных хондритов.— *Геохимия*, 1967, № 3.
 40. *P. C. Wszolek, R. F. Jackson, A. L. Burlingame, M. Mauretty*. Carbon chemistry of Apollo 15 and 16 samples and solar wind ion implantation studies.— *In: Lunar Science — IV*, 1973, p. 801.
 41. *I. Friedman, J. R. O'Neil, L. H. Adami, J. D. Gleason, K. Hardcastle*. Water hydrogen, deuterium, carbon, carbon-13 and oxygen-18 content of selected lunar material.— *Science*, 1970, 167, p. 538, N 3948.
 42. *Н. Н. Семенов*. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
 43. *Э. М. Галимов, В. С. Прохоров, Д. В. Федосеев, В. П. Варнин*. Гетерогенный изотопный эффект по углероду при синтезе алмаза и графита из метана.— *Геохимия*, 1973, № 3.

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