

УДК 535.332

РАМАН-ГЕОТЕРМОМЕТР ДЛЯ УГЛИСТЫХ ХОНДРИТОВ

© 2023 г. С. А. Воропаев^{1,*}, А. П. Кривенко¹, Н. В. Душенко¹

Представлено академиком РАН М.Я. Маровым 21.02.2023 г.

Поступило 21.02.2023 г.

После доработки 21.02.2023 г.

Принято к публикации 07.05.2023 г.

Образцы метеорита Murchison (углистый хондрит, тип CM2) выдерживались изотермически в специально сконструированном приборе при температурах 200, 500 и 800°C. После остывания образцов в инертной атмосфере гелия снимались спектры комбинационного (Раман) рассеяния. Было обнаружено усиление интенсивности G- и D-линий графита в зависимости от величины нагрева. Показано, что по такому характерному параметру этих линий, как отношение площадей, S_D/S_G , можно построить геотермометр для определения максимальной температуры теплового метаморфизма родительских тел углистых хондритов. Проведено сравнение с известными данными для углистого хондрита Allende (CV3), испытавшего сильный тепловой метаморфизм.

Ключевые слова: углистые хондриты, дегазация, углерод, Луна, раман-спектры

DOI: 10.31857/S2686740023050139, **EDN:** HWLJXD

В настоящее время основными процессами накопления воды и летучих в лунном реголите считаются миграция вещества в ранней Солнечной системе [1] и дегазация лунной мантии через разрывы коры. В первом случае углистые хондриты являются наиболее ценными источниками, так как содержат значительное количество воды (до 6 вес. %), углерод-содержащих соединений (до 2 вес. %) и редкоземельных металлов (до 3 вес. %). Попадая на лунную поверхность после соударений, обломки углистых хондритов оказываются со временем захороненными в толще реголита и подвергаются изменяющемуся со временем нагреву. При этом происходит дегазация и тепловое преобразование вещества, индикатором которого может служить графитизация внеземной органики. Известно, что спектр комбинационного (Раман) рассеяния (КР) графита содержит две линии 1-го порядка – G (~1580 1/см) и D (~1350 1/см). Их интенсивности и форма зависят от многих факторов, главными из которых являются размер и упорядоченность доменов графита в общей углеродной матрице [2].

Эта особенность КР-спектров углерод-содержащих земных пород легла в основу целого ряда геотермометров, где за основу брались различные характеристики G/D линий: например, полуши-

рина или отношение интенсивностей. В частности, были предприняты попытки определять степень зрелости углей с помощью Рамановской спектроскопии [3]. Сложность такого подхода заключается в том, что структура графитизированного углерода зависит как от химической природы прекурсора, так и условий преобразования исходной органики. Поэтому Раман-геотермометр, разработанный для земных углей, может не работать для органического вещества углистых хондритов. Чтобы проверить это утверждение, мы использовали изотермический отжиг вещества Murchison как наименее преобразованного углистого хондрита (тип CM2) при температурах 200, 500 и 800°C. Все три навески предварительно прокаливались в гелии при температуре 100°C с контролем состава отходящих газов на газовом хроматографе, до исчезновения земных примесей. Данная методика была отработана нами в экспериментах по дегазации хондритов и детально описана [4].

Как известно, колебания кристаллической решетки минералов отражаются в их КР-спектрах. Эффект неупругого рассеяния внешней электромагнитной волны за счет гармоник собственных колебаний решетки был открыт Раманом в 1928 г. (Рамановский сдвиг) и широко используется для определения минеральной композиции хондритов [5]. КР-спектры углистого хондрита Murchison были получены в диапазоне 220–2500 1/см с помощью конфокального рамановского спектрометра Renishaw inVia, оснащенного твердотельным лазером с диодной накачкой с длиной волны

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: voropaev@geokhi.ru

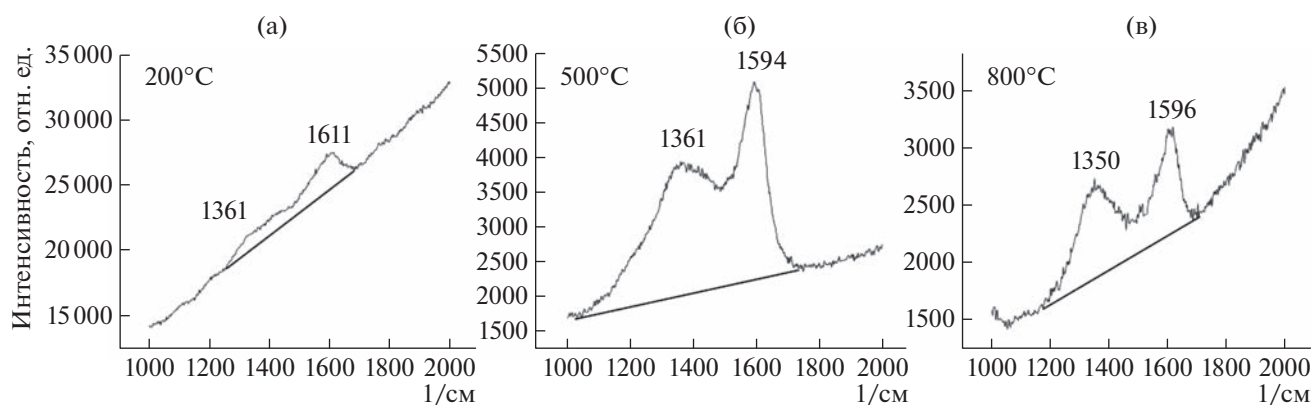


Рис. 1. КР-спектры Murchison после отжига при 200 (а), 500 (б) и 800°C (в).

532 нм. Эталонная кремниевая пластина ($520.7 \pm \pm 0.5$ 1/см) использовалась для калибровки прибора перед каждой серией измерений. Спектральное и пространственное разрешение составляли 1 1/см и 2 мкм соответственно. Матрица детектора Renishaw Centrus 2945K7 (1040×256 пикселей) охлаждалась до -70°C с помощью модуля Пельтье. Чтобы избежать нагрева и сжигания вещества во время получения КР-спектров, мы использовали 5% от общей мощности лазера (~ 1 мВт, что соответствует плотности мощности лазера в ~ 0.625 мВт/мкм²). Такая величина лазерного воздействия на образец недостаточна, чтобы вызвать какие-либо термические изменения или повреждение вещества. Время воздействия лазера составляло от 1 до 10 с, размер лазерного пятна около 2 мкм. В оптической части спектрометра использовалась дифракционная решетка 1200 линий/мм. Встроенное программное обеспечение Wire Рамановского спектрометра Renishaw (версия Wire 5.2) использовалось для постобработки

данных и оценки ширины на половине максимума (FWHM) для гармоник первого порядка.

В свое время в метеорите Murchison (CM2) было найдено множество сложных органических соединений внеземного происхождения: описаны аланин, аденин, глутаминовая кислота, аспарагиновая кислота и др. 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 [6]: аминокислоты — 17–60 ppm; алифатические углеводороды ≈ 35 ppm; ароматические углеводороды — 3319 ppm; карбоновые кислоты ≈ 300 ppm; сульфокислоты — 68 ppm; спирты, гидрокарбоновые и фосфоновые кислоты ≈ 2 –10 ppm. Основную массу вещества составляют преобразованные филлосиликаты, силикатные хондры в матрице мелкодисперсной пыли и вторичные минералы, такие как доломит, магнетит и сульфиды [7]. Большую часть органики Murchison составляют полиароматические углеводороды (ПАУВ), которые под действием нагрева образуют сложную полимерную сетку с ее последующей графитизацией. В КР-спектрах образцов (снятых после их остывания в инертной атмосфере гелия) заметно усиление интенсивности G- и D-линий графита в зависимости от температуры нагрева (см. рис. 1).

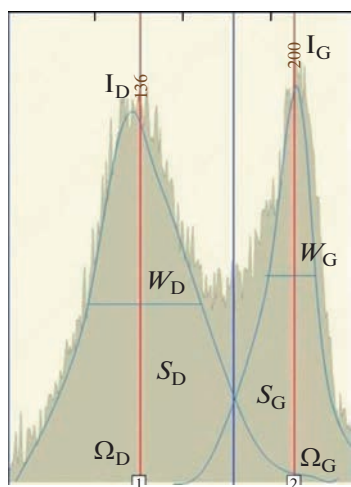


Рис. 2. Основные характеристики линий G и D в КР-спектре Murchison после отжига.

Люминесценция, возникающая при облучении лазером слабо-кристаллизованного вещества Murchison, вызывает заметный дрейф базовой линии. После линейной коррекции спектр принимает стандартный вид (см. рис. 2), который позволяет сделать количественные оценки таких величин, как полуширина линии, отношение интенсивностей и др. Современные пакеты обработки спектров, например, Origin 12, имеют встроенные функции для автоматического вычисления необходимых характеристик линий.

Используемый нами рамановский спектрометр Renishaw inVia позволяет снять карту спек-

Таблица 1. Средние данные КР-спектров Murchison после отжига

$t, ^\circ\text{C}$	$\Omega_D, 1/\text{см}$	$\Omega_G, 1/\text{см}$	I_G/I_D	S_G/S_D	S_D/S_G	$W_D, 1/\text{см}$	$W_G, 1/\text{см}$
800	1369	1604	1.083527	0.614207	1.628115	138	84
500	1351	1592	1.478019	0.746294	1.339954	180	100
200	1390	1601	1.84898	1.126919	0.887375	148	92

тров по точкам матрицы размером 100×100 , с шагом 10 мкм. Это особенно удобно для статистического анализа, когда образец неоднороден по степени теплового метаморфизма. После обработки набора КР-спектров, содержащих линии графитизированной органики (для каждой температуры порядка 1000 спектров), мы получили средние данные (см. табл. 1).

Корреляционный анализ величин в табл. 1 показал эмпирическую нелинейную зависимость t ($^\circ\text{C}$) от соотношения площадей:

$$S_D/S_G = \sqrt{t/[b \cdot (1 + a(t - 500))]}, \quad (1)$$

где $a = 1/6000$, $b = 16.688$.

График правой части как функции t ($^\circ\text{C}$) приведен на рис. 3. Отклонения от данной зависимости укладываются в интервал погрешностей измерения спектров и вычисления параметров G- и D-линий графитизированной органики.

Для проверки зависимости (1) в качестве Раман-геотермометра мы рассмотрели вещество другого углистого хондрита — Allende (тип CV3), испытывавшего значительный тепловой метаморфизм [8]. КР-спектр Allende представлен на рис. 4, где заметен оливин (дублет линий 816 и 844 $1/\text{см}$) совместно с G- и D-линиями преобразованного органического вещества (ПОВ).

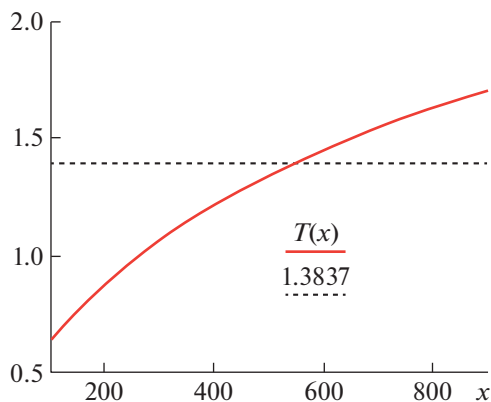
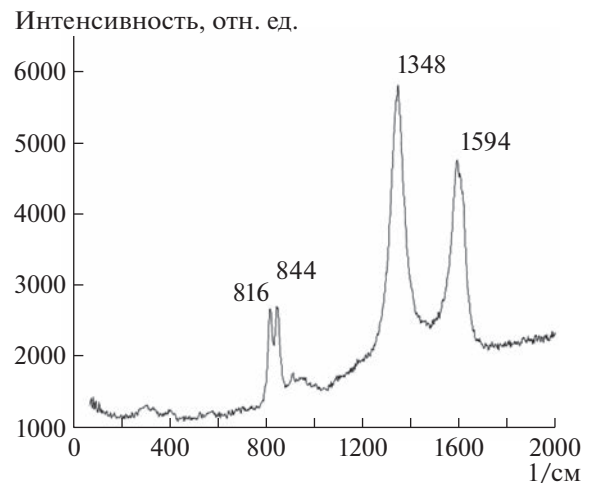
Численная оценка параметров G- и D-линий ПОВ Allende дает величину $S_D/S_G \approx 1.3837$, что по зависимости (1) отвечает максимальной температуре теплового метаморфизма родительского тела

(PMT) — $t_M \approx 540^\circ\text{C}$. Существует ряд других моделей, использующих частоты Ω_G и Ω_D , их полуширины W_G и W_D , отношение интенсивности линий I_D/I_G и другие параметры спектра. Наиболее простая модель [9] связывает PMT и W_D соотношением

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

Используя среднее значение $W_D \approx 80$, полученное из КР-спектров Allende, его PMT по (2) оценивается как $t_M \approx 580^\circ\text{C}$. Здесь необходимо отметить, что на полуширину линии КР-спектра значительное влияние оказывает несовершенство кристаллической решетки. Поэтому привязка геотермометра (2) к W_D позволяет сравнивать между собой только “отстоявшиеся” структуры, когда их кристаллические решетки освободились от всевозможных дефектов. В случае геотермометра (1) эти ограничения снимаются, поскольку мы используем такие характеристики, как площадь линий, более устойчивые к несовершенству решетки.

Показательным примером значимости углистых хондритов для запасов летучих на Луне являются результаты эксперимента NASA, проведенного в 2009 г. космическим зондом LCROSS [10]. Разгонный блок ракеты был направлен на поверхность Луны в кратер Кабеус, находящийся примерно в 100 км от ее Южного полюса. Аппарат

**Рис. 3.** Зависимость S_D/S_G от температуры для Раман-геотермометра.**Рис. 4.** КР-спектр Allende (CV3): оливин + ПОВ.

пролетел через выброшенное облако газа и пыли, анализируя его химический состав. Одновременно наблюдения велись 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 приборами LRO, выявили наличие 570 кг угарного газа, 140 кг молекулярного водорода, 160 кг кальция, 120 кг ртути и 40 кг магния. Также, по данным зонда LCROSS, в поднятом облаке обнаружили следы натрия, аммиака, гидроксильных групп, углекислого газа и серебра.

Наличие большого количества угарного газа указывает на существенные запасы углерода и/или сложных углеродных соединений в лунном реголите, в том числе от углистых хондритов. Использование Раман-геотермометра *in situ* позволит не только качественно определить наличие ПОВ в окрестности метапосадки, но и корректно оценить тепловой режим в лунном реголите.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-17-00120).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маров М.Я., Инамов С.И. Процессы миграции в Солнечной системе и их роль в эволюции Земли и планет // УФН. 2023. Т. 193. С. 2–32.
2. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite // J. Chemical Physics. 1970. V. 53. P. 1126–1130.
3. Wopenka B., Pasteris J.D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy // American Mineralogist. 1993. V. 78. P. 533–557.
4. Воробаев С.А., Душенко Н.В., Федюлов В.С., Сенин В.Г. Особенности дегазации азота хондрита Dhajala (H3.8) // Доклады РАН. Физика, технические науки. 2023. Т. 509. № 2. С. 20–26.
5. Voropaev S., Boettger U., Pavlov S., Hanke F., Petukhov D. Raman spectra of the Markovka chondrite (H4) // J. Raman spectroscopy. 2021. P. 1–9. <https://doi.org/10.1002/jrs.6147>
6. Botta O., Bada J. Extraterrestrial organic compounds in meteorites // Surveys in Geophysics. 2002. V. 23. P. 411–467.
7. Zolensky M., Barrett R., and Browning L. Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites // Geochim. Cosmochim. Acta. 1993. V. 57. P. 3123–3148.
8. Krot A.N., Scott E.R.D., Zolensky M.E. Mineralogic and chemical variations among CV3 chondrites and their components: Nebular and asteroidal processing // Meteoritics. 1995. V. 30. P. 748–775.
9. Busemann H., Alexander C., Nittler L. Characterization of insoluble organic matter in primitive meteorites by micro Raman spectroscopy // Meteoritics & Planetary Science. 2007. V. 42 (7/8). P. 1387–1416.
10. Schultz P.H. et al. The LCROSS Cratering Experiment // Science. 2010. V. 330. P. 468–472.

RAMAN-GEOTHERMOMETER FOR CARBONACEOUS CHONDRITES

S. A. Voropaev^a, A. P. Krivenko^a, and N. V. Dushenko^a

^aVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Presented by Academician of the RAS M.Ya. Marov

Samples of the Murchison meteorite (carbonaceous chondrite, type CM2) were kept isothermally in a specially designed device at temperatures of 200, 500 and 800°C. After the samples cooled down in an inert helium atmosphere, Raman scattering spectra were taken. An increase in the intensity of the G- and D-lines of graphite was detected depending on the degree of heating. It is shown that using such a characteristic parameter of these lines as the area ratio, S_D/S_G , it is possible to define a geothermometer to determine the maximum temperature of thermal metamorphism of the parent bodies of carbonaceous chondrites. A comparison with the known data for carbonaceous chondrite Allende (CM3), which has experienced a significant thermal metamorphism, is carried out.

Keywords: carbonaceous chondrites, degassing, carbon, Moon, Raman spectra