

Світлій пам'яті В. Г. Альошина — співробітника, друга, співавтора робот з дослідження місячного реголіту

УДК 523.34-835-36

Дослідження місячного реголіту

В. В. Немошканенко

Інститут металофізики НАН України, Київ

Надійшла до редакції 14.06.96

Розглядаються структурно-хімічні характеристики частинок реголіту (доставленого автоматичними станціями «Луна-16, 20, 24»), формулюється висновок про те, що їх поверхня вкрита аморфною плівкою, яка включає відновлені форми елементів.

Нині відомо, що на поверхні Місяця є шар сипкого поверхневого різновернистого матеріалу реголіту, характер якого змінюється від однієї провінції Місяця до іншої. Особливо різняться за своїми властивостями й складом реголіти з областей місячних морів і високогірних материкових областей Місяця. Вперше відбирання проби реголіту та повернення її на Землю здійснила у вересні 1970 р. радянська автоматична станція «Луна-16». Згодом зразки місячних порід (реголіту) були доставлені автоматичними станціями «Луна-20», «Луна-24» і американськими космічними кораблями «Аполлон».

Характер екзогенних процесів в умовах Місяця має зумовлювати специфічні зміни на поверхні частинок місячних порід, що зазнають тривалого впливу сонячного вітру і мікromетеоритного бомбардування. Саме тому доцільно для дослідження складу й хімічного стану атомів у тонких поверхневих шарах частинок місячного реголіту скористатись одним з найефективніших методів вивчення особливостей будови поверхневих (від часток моношару до кількох сотень нанометрів) шарів речовини методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) (Зигбан и др., 1971; Немошканенко, Алешин, 1983).

При дослідженні методом РФС хімічного стану елементів на поверхні частинок місячного реголіту, взятих з Моря Достатку за допомогою автоматич-

ної станції «Луна-16» і доставлених космічним кораблем «Аполлон-11» з Моря Спокою, було виявлено неоксидоване залізо (Виноградов и др., 1971).

На рис. 1 максимум у фотоелектронному спектрі при енергії близько 707 еВ відповідає неоксидованому залізу Fe^0 , а при 711 еВ — оксидам заліза. Спектри місячного реголіту з різних точок місячної поверхні якісно близькі один до одного. Інтенсивність лінії для металічного заліза становить величину, близьку до 10 % для оксидованого заліза. У нержавіючій сталі поверхневий шар повністю оксидований: у ньому металічне залізо відсутнє, а у фотоелектронному спектрі спостерігається лінія, яка відповідає тільки оксидованому залізу.

Після ретельного механічного зачищення зразка з нержавіючої сталі у фотоелектронному спектрі $\text{Fe}^{2p_{3/2}}$ -електронів з'являється лінія, що відповідає металічному залізу (час дії кисню повітря на зразок становив кілька хвилин).

Після 24 годин перебування на повітрі інтенсивність максимуму металічного заліза різко зменшувалась, а через три тижні він практично зникав. Оскільки в роботі Виноградова та ін. (1971) не проводилось травлення поверхні частинок реголіту іонами аргону Ar^+ , то залишилося нез'ясованим важливе питання про розподіл неоксидованого заліза Fe при переході від поверхні частинок углиб. У роботі Виноградова та ін. (1972) доводилося

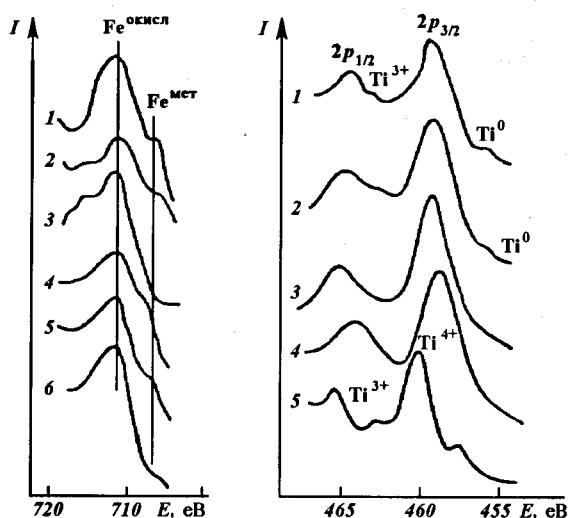


Рис. 1. Рентгенівські фотоелектронні спектри $\text{Fe } 2p_{3/2}$ -електронів у місячному реголіті та в нержавіючій сталі: 1 — «Луна-16»; 2 — «Аполлон-11»; 3 — «Луна-16» (ретельно розтертий зразок); 4 — нержавіюча сталь (зачищена на повітрі); 5 — нержавіюча сталь (після 24 годин перебування на повітрі); 6 — нержавіюча сталь (після трьох тижнів перебування на повітрі)

Рис. 2. Рентгенівські фотоелектронні спектри $\text{Ti } 2p$ -електронів у місячному реголіті «Луна-16», титаномагнетиті та керсугті: 1 — у реголіті на поверхні частинок; 2 — у реголіті після травлення на глибину 100 нм і 3 — на глибину 200 нм; 4 — у титаномагнетиті; 5 — у керсугті

тільки те, що металічне залізо Fe^0 зв'язане з поверхневими плівками, бо при розтиранні реголіту (це приводить до відновлення поверхні) максимум, який відповідає Fe^0 у фотоелектронному спектрі, зникає (див. рис. 1). Але для того, щоб оцінити глибину, на якій перебуває неоксидоване залізо Fe^0 , цього замало.

Детально вивчався місячний реголіт, доставлений автоматичними станціями «Луна-16, 20, 24» за допомогою методу РФС (Dikov et al., 1978; Dikov и др., 1980). Дослідження проводились на електронному спектрометрі VIEE-15 з використанням як джерела рентгенівських квантів лінії $\text{MgK}\alpha$. Для всіх досліджених зразків проводили травлення поверхні іонами аргону з енергією 0.7 кеВ при величині струму 6 мА, тискові аргону в камері для приготування зразків близько 19 Па. Визначення глибини травлення проводили на модельних зразках (Диков и др., 1977б).

Об'єктом дослідження в роботі Дикова та ін. (1977б) був зразок дрібної фракції реголіту, доставленого автоматичною станцією «Луна-16» (зразок № 1603-1, фракція менша за 83 мкм). На першому етапі виконання роботи одержувалися електронні

спектри $2p$ -електронів заліза. Виявилось, що більш як п'ять років, що минули після виконання роботи Виноградовим та ін. (1971), не спостерігалося зменшення інтенсивності максимуму від неоксидованого заліза. Таким чином, співвідношення між неоксидованим залізом і залізом, що входить до складу оксиду, залишилося незмінним з часу доставки проби.

Ретельно вивчалася структура фотоелектронних спектрів $2p$ -електронів титану. Енергії зв'язку $2p$ -електронів багаторазово вимірювалися для кожного зразка. Одержані спектри усереднювались (результативий спектр подано на рис. 2). Для структурно-хімічної оцінки стану атомів титану бралися фотоелектронні спектри $2p$ -електронів титану в різних титанатах і титаносилікатах. У цих сполуках положення титану при збереженні формального заряду +4 відзначаються значною координаційною різноманітністю, а в керсугті, крім того, поряд з чотиривалентним титаном (Ti^{4+}) наявний і тривалентний (Ti^{3+}).

Детальні дані про положення ліній $2p$ -електронів титану містяться в роботі Немошканенка та ін. (1977а). На рис. 2 наведено тільки деякі, найхарактерніші для титанатів і титансилікатів фотоелектронні спектри (спектри 4, 5).

У фотоелектронному спектрі зразка реголіту з низькоенергетичного боку від максимуму, що відповідає титану в стані Ti^{4+} , спостерігається максимум при енергії близько 455 еВ. Спеціальне дослідження на зразках металічного титану, що зазнали іонного травлення, дали змогу ототожнити цей максимум з максимумом металічного титану. Вміст його оцінюється величиною, що дорівнює приблизно 6 % від загального вмісту титану в даному зразку реголіту.

Розширення низькоенергетичної частини основного максимуму в спектрі, а також наявність напливу з енергією зв'язку 462.5 еВ дають підстави припустити наявність у реголіті тривалентного титану (приблизно 10 % від загального вмісту титану). Слід зазначити, що наявність Ti^{3+} неодноразово відзначалася у місячних піроксенах. Є підстави вважати, що в цих мінералах у тривалентному стані перебуває 30 % титану. Основна частка титану, що міститься у місячному реголіті, є чотиривалентною.

Дослідження еталонних титанів і титаносилікатів показало, що один і той же координаційний стан титану (октаедричний) у титанатах характеризується нижчими значеннями енергії зв'язку $2p_{3/2}$ -електронів (від 438.3 до 459.2 еВ), ніж у титансилікатах (459.5–460.7 еВ), як це видно на прикладі титаномагнетиту і керсугту. Разом з тим і для

титанатів, і для титаносилікатів спостерігається збільшення енергії зв'язку $2p$ -електронів при викривленні координаційного поліедра, а також при скороченні середньої довжини зв'язків $\text{Ti}-\text{O}$. Найбільше значення цієї енергії припадає на викривлення поліедра TiO_4^{4-} .

Оскільки $2p_{3/2}$ -електрони чотиривалентного титану мають енергію зв'язку 459.2 еВ, до того ж сама електронна лінія в спектрі реголіту має помітну ширину й асиметрію, можна припустити, що чотиривалентний титан розподіляється як по оксидах, так і по силікатних фазах цієї породи.

Після зняття непорушеній поверхні реголіту проводилося два травлення іонами аргону Ar^+ . Режим обирається таким, щоб за одне травлення знижалося приблизно 100 нм. Як видно з рис. 2, вміст відновленого титану (Ti^0) з глибиною різко зменшується і на глибині близько 200 нм від поверхні Ti^0 практично зникає. Поряд із зникненням металічного титану відбувається зміщення енергії зв'язку електронів у бік нижчих значень на 0.3 еВ, яке супроводиться і звуженням самого максимуму, що найімовірніше зв'язано із забагаченням внутрішніх областей частинок реголіту титаном, який перебуває в оксидній, а не в силікатній формі.

У роботі Дикова та ін. (1977а) йдеється про вивчення кремнію методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії на зразках реголіту, доставлених автоматичними станціями «Луна-16, 20, 24». Для дослідження бралися фракції, менші від 83 мкм (зразок 1603—1 та 2001—1) і 74 мкм (зразок 24092, 4—1). Досліджувався енергетичний розподіл остаткових $2p$ -електронів кремнію як на поверхні частинок реголіту, так і за глибиною з допомогою травлення поверхні іонами Ar^+ .

На рис. 3 наведено фотоелектронні спектри $2p$ -електронів кремнію для зразків реголіту, доставлених автоматичними станціями «Луна-16» і «Луна-24». Основний максимум спектру кремнію в зовнішніх шарах реголітових частинок має енергію 102.8 еВ, що свідчить про досить високий ступінь полімеризації кремнекисневих тетраедрів, близький до кварцевих силікатів (Алешин і др., 1975). Поряд з основним максимумом відзначається поява напливу з низькоенергетичного боку. Розклад спектра, проведений у лоренцівському наближенні (див. рис. 3), дав змогу точніше визначити енергетичне положення цього компонента, яке виявилось близьким до 99.4 еВ, що відповідає кремнію, відновленому до елементарного стану (Диков і др., 1977а; Немошканенко і др., 1977б). У спектрах $2p$ -електронів кремнію місячного реголіту «Луна-20» наплив при 94.4 еВ менше виражений. Кількість відновленого кремнію по відношенню до за-

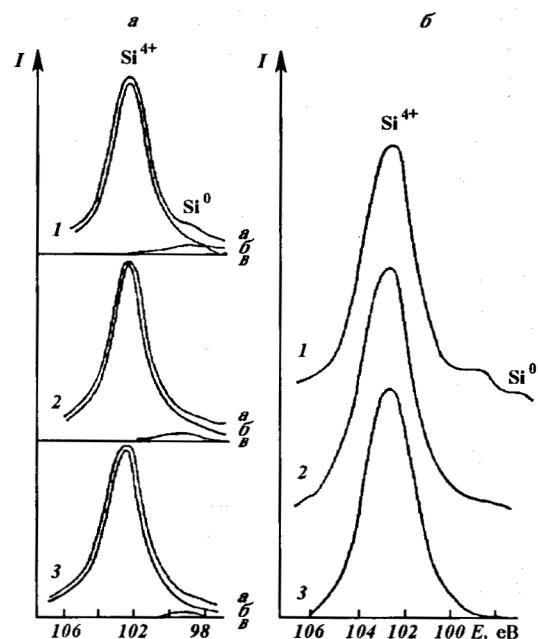


Рис. 3. Рентгенівські фотоелектронні спектри Si $2p$ -електронів у місячному реголіті: *a* — зразок 16031 (*a* — сумарний спектр; *b* — компонент Si^{4+} ; *c* — компонент Si^0): 1 — початкова поверхня; 2 — після травлення іонами Ar^+ на глибину 42 нм і 3 на глибину 85 нм; *b* — зразок 24092, 41: 1 — початкова поверхня; 2 — після травлення іонами Ar^+ на глибину 17 нм і 3 на глибину 34 нм

гальної кількості в зразках 1603—1 і 24092.4—1 складає 4 %, а в зразку 2001—1 — біля 3 %.

З переходом від поверхні частинок реголіту до глибших шарів спостерігається закономірне зменшення вмісту відновленої форми кремнію Si^0 до повного його зникнення. При іонному травленні одночасно із зникненням відновленої форми кремнію основний максимум звужується і зменшується в бік нижчих енергій до значення 102.4 еВ, що свідчить про зниження ступеня полімеризації кремнекисневих тетраедрів. Зразки місячного реголіту, доставленого автоматичними станціями «Луна-16» і «Луна-24», являють собою морський реголіт Місяця, утворений внаслідок екзогенної переробки високозалізистих базальтових порід з відносно невисоким вмістом кальцію. З цього погляду особливі характеристики властиві ґрунту, доставленому автоматичною станцією «Луна-20» з материкового району. Він чималою мірою складається з порід анортозитового складу і містить багато кальцію та алюмінію. Для досліджень бралася проба 2001—1 — тонка (менша від 83 мкм) фракція реголіту з верхньої зони колонки.

Таблиця 1. Вміст відновлених форм елементів (доля від загального вмісту елементу) і глибина, на якій зникають відновлені форми у тонкій фракції реголітових зразків

Зразок	Fe^0		Ti^0		Si^0	
	вміст, %	глибина, нм	вміст, %	глибина, нм	вміст, %	глибина, нм
1603—1	9	250	6	100	4	100
2001—1	7	100	—	—	3	70
24021, 27	16	—	10	—	5	—
24092, 4—1	11	60	8	50	4	35
24118, 4—1	10	40	6	40	4	20
24143, 4—1	6	40	—	—	3	20
24184, 4—1	3	20	—	—	2	15

Одержані результати (Немошканенко и др., 1978а) показують, що в зразках, доставлених автоматичною станцією «Луна-20», як і в раніше досліджених зразках «морського» походження, є відновлені до елементарного стану форми заліза, титану і кремнію, причому найсильніше цей ефект проявляється для заліза. Кількість відновленого кремнію Si^0 порівняно із зразками морського реголіту (див. табл. 1) нижча; що ж до відновленого титану Ti^0 , то його кількість не визначалась. Привертає увагу наявність значної асиметрії $\text{Si} 2p$ - і $\text{Ti} 2p_{3/2}$ -фотоелектронних ліній в реголіті, які за своїм енергетичним положенням відповідають елементам, що входять до складу оксидів. Це означає наявність проміжних форм оксидів титану й кремнію: поряд з чотиривалентним титаном наявний і тривалентний, поряд же з чотиривалентним кремнієм двовалентний.

Положення основного максимуму фотоелектронної лінії $\text{Si} 2p$ -електронів змінюється від 103.1 еВ на непорушений поверхні реголітових частинок до 102.7 еВ на глибині 17 нм, далі вглиб частинки положення максимуму залишається незмінним. Порівняння наведених значень енергії зв'язку $\text{Si} 2p$ -електронів з енергією зв'язку цих же електронів у різних силікатах свідчить про те, що в порушених шарах реголітових частинок характер з'єднування кремнекисневих тетраедрів близький до каркасних силікатів. Водночас для внутрішніх шарів таких частинок характерний нижчий ступінь асоціації цих тетраедрів, що відповідає ланцюжковим та острівним силікатам.

Технологія буріння, якою скористалися при взятті колонки реголіту автоматичною станцією «Луна-24», істотно відрізнялася від застосованої при відборі зразків автоматичними станціями «Луна-16» і «Луна-20», що допомогло зберегти особливості стратифікації місячного реголіту в місці посадки.

Це дає можливість дослідити речовини з різних горизонтів, що різняться морфологічними, гранулометричними та іншими параметрами (Іванов и др., 1977). З цією метою використовувалась тонка фракція (менше від 74 мкм) зразків з чотирьох базових проб (24092, 4—1; 24118, 4—1; 24143, 4—1; 24184, 4—1) (Диков и др., 1977б), а також тонкий пил, зібраний зі стрічечок ґруntonosa з верхньої частини колонки в інтервалі глибин 2127 см (зразок 24021, 27) (Dikov et al., 1978; Диков и др., 1980).

Для всіх зразків одержувалися рентгенівські фотоелектронні спектри остаточних електронів заліза, титану, кальцію, калію, кремнію, алюмінію, натрію, магнію та кисню. В усіх зразках в поверхневих шарах було виявлено в різних кількостях неоксидовані форми заліза, титану й кремнію. Наявність цих форм у місячному реголіті свідчить про велику інтенсивність процесів відновлення, що відбуваються на Місяці. Значний інтерес становлять особливості розподілу неоксидованих форм елементів як у різних пробах по глибині колонки, так і по глибині частинок для окремих проб.

Відносний вміст відновлених форм елементів спадає в послідовності Fe^0 , Ti^0 , Si^0 , що відповідає збільшенню енергії зв'язку цих елементів з киснем. Глибина від поверхні частинок реголіту, в якій локалізовані відновлені форми, як правило, різна для Fe^0 , Ti^0 , Si^0 і спадає в тій самій послідовності. У частинках реголіту, доставленого автоматичною станцією «Луна-24», вміст відновлених форм спадає із збільшенням глибини від поверхні Місяця, з якої було взято пробу.

Особливу увагу привертала різко виражена асиметрія лінії $\text{Al} 2p$, зумовлена напливом з низькоенергетичного боку. Його характер дає змогу припустити у цій області спектра суперпозицію двох ліній. Розділення спектрів показало наявність двох максимумів: основного з енергією зв'язку 74.4—75.0 еВ і додаткового з енергією зв'язку 72.8—73.0 еВ, причому останні значення близькі до енергії зв'язку $2p$ -електронів неоксидованого алюмінію — 72.8 еВ (Нефедов, 1984). Відносний вміст неоксидованого алюмінію близький до такого ж для кремнію.

Слід відзначити, що глибина розміщення відновлених форм залежить, як правило, від кількості їх на поверхні реголітових частинок. Разом з тим порівняно грубе травлення іонами Ar^+ (з кроком 17 нм) показало її одноманітність у розподілі відновлених форм: їх вміст монотонно зменшується від поверхні до центра реголітових частинок. У зв'язку з цим чималий інтерес викликає деталізація картини зменшення кількості відновлених

форм з глибиною частинок з допомогою травлення з меншим кроком. З цією метою й було обрано зразок 24021, 27, який характеризується найвищим ступенем зрілості серед усіх досліджених зразків реголіту (Диков і др., 1977; Dikov et al., 1978; Диков і др., 1980). Цей зразок піддавався послідовному травленню з кроком близько 2 нм до глибини порядку 30 нм.

В результаті цього дослідження вдалося простежити зміну відношення $Fe^0/Fe_{\text{зар}}$ і $Si^0/Si_{\text{зар}}$ з глибиною від поверхні частинок реголіту (рис. 4). Визначення відносного вмісту відновленого титану утруднювалось розмитим характером слабкої лінії від 2p-електронів титану в цьому зразку. Оцінці ж вмісту відновленого алюмінію Al перешкоджала близькість енергетичного положення ліній відновленого й оксидованого металу. Однак на прикладі

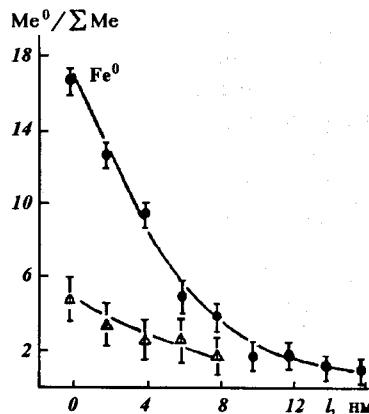


Рис. 4. Залежність відносного вмісту відновлених форм заліза Fe^0 та кремнію Si^0 від глибини травлення поверхні частинок реголіту зразка 24021, 27

відновлених форм Fe^0 і Si^0 можна бачити, що вміст абсолютнох кількостей відновлених форм від поверхні до центра реголітових частинок досить різко зменшується, так що основна частка відновлених Fe^0 і Si^0 виявляється зосередженою в межах шару завтовшки близько 10 нм. Загальний характер зменшення кількості відновлених форм елементів близький до експоненціального.

У роботі Дикова та ін. (1980) вивчалися також деякі літологічні типи частинок, відібрани вручну під бінокулярним мікроскопом: фрагменти реголітових брекчій з фракції 0.37—0.9 мм базової проби 24143, 4 і фрагменти чорних стекол, відібрани з фракції 0.37—0.9 мм базової проби 24184, 4 і з більшої від 0.2 мм фракції стратиграфічної проби 24189, 1.

Зразки реголітових брекчій і чорних стекол досліджувалися за тією самою схемою, за якою конструктувалось вивчення тонкої фракції з тією лише різницею, що після знімання непорушеної поверхні та дворазового її стравлювання з кроком 2 нм зразки розтерли, що дало змогу провести порівняльний аналіз стану на поверхні та в об'ємі частинок. Положення максимумів ліній остаточних фотоелектронів для зразків брекчій та скла дано в табл. 2, де для порівняння наведено також положення максимумів цих ліній у зразках тонкої фракції реголіту. Профілі деяких ліній наведено на рис. 5—7.

На непорушеній поверхні і скла, і брекчії чітко відзначається наявність відновленого заліза, яке зникає вже на глибині 2 нм. Іншою особливістю поверхні літологічних частинок, що розглядаються, є різка перевага інтенсивності ліній 2p-електронів Mg над Fe 3p (рис. 6, 7) на відміну від усіх без

Таблиця 2. Енергія зв'язку остаточних електронів основних елементів у різних зразках з колонки реголіту «Луна-24» (в еВ)

Тип частинок	Рівень									
	O 1s	Na 1s	Mg 2p	Al 2p	Si 2p	Ca 2p1/2	Ti 2p3/2	Fe 2p3/2	Fe 3p	
Брекчії										
поверхня	533.1	—	51.9	75.8	103.7	352.9	—	713.1	57.4	
об'єм	532.6	—	51.4	75.6	103.6	352.6	460.1	712.1	56.5	
Чорні стекла										
поверхня	532.9	1072.0	51.9	75.7	103.6	352.2	460.8	711.4	—	
об'єм	532.8	1072.7	52.2	75.6	103.8	352.3	460.6	712.7	56.6	
Тонка фракція 24021, 27										
поверхня	532.4	—	—	75.0	103.0	351.8	460.0	711.1	55.1	
глибина 14 нм	532.1	1072.7	51.6	74.8	102.8	351.6	459.4	711.1, 55.7		
Тонка фракція 24143, 4—1										
поверхня	532.1	1072.2	50.8	74.8	102.8	351.5	459.1	711.3	55.8	
глибина 34 нм	531.8	1072.7	51.0	74.9	102.8	351.8	459.3	711.1	56.0	
Тонка фракція 24184, 4—1										
поверхня	531.8	1072.0	50.6	74.2	102.6	351.5	458.6	711.3	55.5	
глибина 17 нм	531.5	1072.0	50.9	74.6	102.4	351.0	458.6	711.1	55.4	

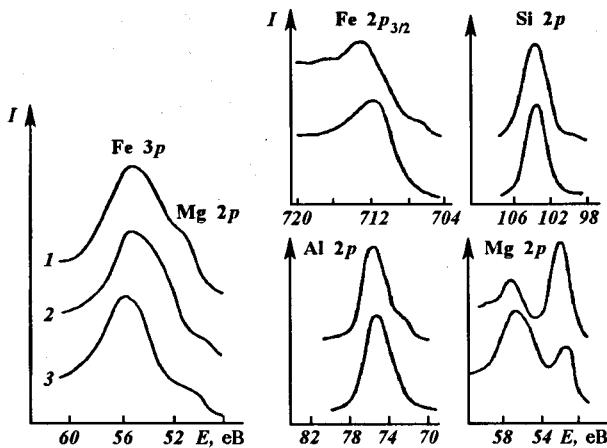


Рис. 5. Рентгенівські фотоелектронні спектри Mg 2p-електронів і Fe 3p-електронів у зразку 24021, 27: 1 — на поверхні частинок; 2 — на глибині 2 нм; 3 — на глибині 14 нм

Рис. 6. Рентгенівські фотоелектронні спектри 2p_{3/2}-електронів Fe, 2p-електронів Si, Al та Mg у зразках реголітової брекчії. Верхня лінія непорушені поверхні, нижня речовина після подрібнення

винятку зразків тонкої фракції реголіту, доставленого автоматичною станцією «Луна-24», де співвідношення інтенсивностей обернене (рис. 5).

Перехід від поверхні до об'єму призводить до збільшення відношення концентрацій заліза й магнію. Для брекчії воно наближається до значень, що спостерігаються для тонких фракцій. У випадку чорних стекол для внутрішніх шарів відношення інтенсивності ліній Fe 3p-електронів і Mg 2p-електронів залишається меншим від одиниці. Зазначені відмінності у співвідношенні концентрацій заліза й магнію в тонких фракціях і різних літологічних типах частинок можуть свідчити про істотно різне їх походження.

Цікавою є й поведінка натрію у зразках, що вивчалися. Для поверхні стекол і брекчій, як і для тонких фракцій реголіту, характерна надзвичайно низька інтенсивність ліній 1s-електронів натрію. Для внутрішніх шарів частинок тонких фракцій і фрагментів брекчії вміст натрію збільшується незначно. Різко відмінна картина спостерігається для фрагментів чорних стекол: вміст натрію в глибині частинок зростає майже на порядок (рис. 8).

Для поверхні стекол і брекчій відзначається аномально велика порівняно з тонкими фракціями широта Si 2p- та Al 2p-фотоелектронних ліній (див. рис. 6, 7). Так, для скла широта Si 2p-фотоелектронної лінії досягає 4 еВ, тоді як для тонкої фракції вона не перевищує 2.5 еВ. Істотно, що розширення в обох випадках відбувається за рахун-

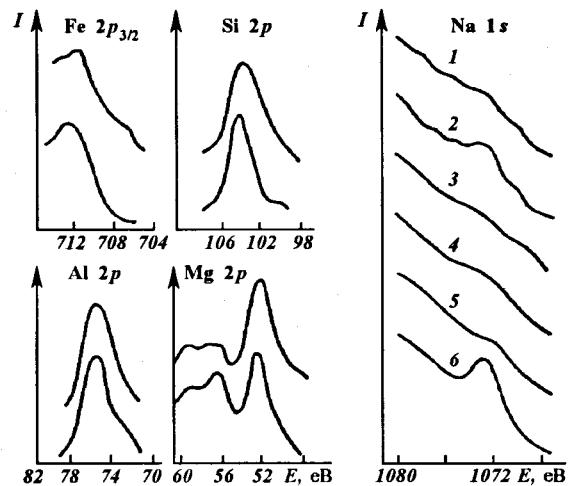


Рис. 7. Рентгенівські фотоелектронні спектри 2p_{3/2}-електронів Fe, 2p-електронів Si, Al та Mg у зразку стекол. Верхня лінія непорушені поверхні, нижня речовина після подрібнення

Рис. 8. Рентгенівські фотоелектронні спектри 1s-електронів Na: 1 — проба реголіту 24021, 27, поверхня; 2 — те ж саме, глибина 14 нм; 3 — реголітові брекчії, непорушені поверхні; 4 — та сама речовина після подрібнення; 5 — скло, непорушені поверхні; 6 — та сама речовина після подрібнення.

нок низькоенергетичної частини лінії. Для внутрішніх шарів брекчій і стекол ці аномалії зникають.

Енергетичне положення ліній для поверхні стекол і брекчій досить близьке між собою і помітно відрізняється від положення для тонких фракцій. Ці відмінності зводяться в основному до зміщення O 1s-, Fe 2p_{3/2}-, Ti 2p_{3/2}- і Al 2p-фотоелектронних ліній у бік більших енергій зв'язку (E_{zv}) на величини від кількох десятих еВ до величин, що перевищують 1 еВ. Найпомітнішим щодо цього є зсув Ti 2p_{3/2}- і Si 2p-фотоелектронних ліній. При цьому значення енергії зв'язку 2p-електронів кремнію характерні для SiO_2 , а значення енергії зв'язку 2p_{3/2}-електронів титану найближче відповідають значенням для 4-координованого титану в силікатах (Немошканенко и др., 1977а).

Для проб реголіту 24092, 24118, 24143, доставлених автоматичною станцією «Луна-24», характерна близькість енергії зв'язку остаточних електронів основних елементів у оксидованому стані (Диков і др., 1977б; Диков та ін., 1980). Ці значення близькі до вимірюваних для силікатних стекол, які відповідають за складом корінним породам. Це вказує на високу гомогенність і переважно аморфний стан речовин у поверхневих шарах частинок цих проб.

Товщина аморфного склистого шару для всіх трьох проб перевищує 34 нм. Для всіх проб тонкої фракції реголіту, доставлених автоматичною станцією «Луна-24», характерна наявність на поверхні частинок, відновлених до елементарного стану форм заліза, титану, кремнію й алюмінію, причому їх вміст найбільший у верхній пробі 24021 і зменшується вниз по колонці. Найтовщий шар, що містить відновлені форми, виявлено для проби 24092, найменший для проби 24184. Важливо, що для всіх досліджених випадків сталим зберігається порядок відносного вмісту відновлених форм різних елементів $\text{Fe}^0 > \text{Ti}^0 > \text{Si}^0$. Це відповідає зростанню енергії зв'язку $\text{Me}-\text{O}$. Слід відзначити також, що інтенсивність зміни досліджуваних параметрів на поверхні реголітових частинок досить добре корелює з багатьма іншими параметрами місячного реголіту, зв'язаними з процесами його екзогенної переробки, зокрема з вмістом аглютинатів, рідкісних та деяких інших газів (Задорожний, Иванов, 1980; Родз и др., 1977).

Вивчення структурних особливостей оксидованого стану основних елементів свідчить про формування на поверхні реголітових частинок аморфізованого (метаміктизованого) шару, до якого і входять відновлені форми елементів. Можна гадати, що аморфізація й відновлення є різними стадіями процесу руйнування кристалічної силікатної речовини.

Розглянуті закономірності у зміні поверхневих характеристик реголітових частинок однозначно вказують на екзогенне походження таких змін. У цьому плані можна виділити два комплекси процесів екзогенної переробки речовини місячної поверхні. До першого з них належать і явища, зв'язані з постійною метеоритною і мікрометеоритною переробкою місячної поверхні: процеси плавлення, випаровування і конденсації речовини місячних порід та метеоритних тіл і зв'язана з ними дисоціація елементів в області вибуху.

Широкий розвиток процесів селективного випаровування на Місяці нині досить відомий. Знаємо і приклади прояву на поверхні частинок конденсатних плівок. масштаб явищ, що спостерігаються в багатьох випадках, збідненість крупних частинок у цілому елементами, що розглядаються, досить товсті плівки конденсатного походження незаперечно свідчить про те, що їхнім джерелом був процес метеоритного бомбардування.

Друга сукупність процесів зв'язана з постійним потоком космічних променів, що діють на місячну поверхню. Результатом дії цих променів є проникнення протонів і більш важких частинок сонячного вітру в місячну речовину, супроводжуване пору-

шенням кристалічних граток мінералів, абляція поверхні місячних зерен.

Інтенсивність прояву процесів метеоритного бомбардування і космічного опромінювання функція експозиційного віку реголіту. Обидва комплекси згаданих процесів можуть певною мірою відповісти за спостережувані ефекти. Проте багаторазово повторювана конденсація речовини з хмарі пари, що виникає при метеоритному вибухові, має зумовлювати виникнення поверхневої плівки, що характеризується скоріше нерегулярною зміною складу. З другого боку, ефект імплантациї іонів сонячного вітру повинен щонайбільше проявлятися на зовнішній поверхні зерен і поступово зменшуватися з глибиною. Очевидно, монотонне зменшення відновлених форм різних елементів з глибиною частинок тонких фракцій реголіту свідчить про те, що процес відновлення елементів у поверхневих шарах частинок зв'язаний переважно з дією космічних променів.

Аморфний стан поверхні частинок реголіту та ж можна пояснити імплантациєю частинок сонячного вітру, яка викликає порушення кристалічних граток. З цим узгоджується й значно менша, порівняно з іншими вивченими пробами, аморфізація поверхні проби 24184, яка за рядом параметрів характеризується меншим ступенем зрілості (Нефедов и др., 1977).

Істотно інший характер зміни вмісту відновлених форм та структурно-хімічних параметрів з глибиною у вивчених реголітових брекчіях і чорних стеклах, локалізація всіх аномалій у поверхневому шарі дають підстави зв'язати їх виникнення з одноактним процесом конденсації речовини з метеоритної вибухової хмари.

Збільшення віку експозиції реголіту призводить до збільшення вмісту неоксидованого заліза Fe, зокрема суперпарамагнітного. Дослідження заліза, що міститься в реголіті, доставленому автоматичною станцією «Луна-24», також свідчить про зменшення вмісту суперпарамагнітного заліза з глибиною (Нефедов и др., 1977). Це підтверджує припущення (Виноградов и др., 1972), що неоксидоване залізо істотно зв'язується з фракцією суперпарамагнітного заліза, розміри однодоменних частинок якого становлять від 3 до 10 нм. Можливе і комбінування факторів, наприклад, сонячний вітер спричиняє накопичення водню, а мікрометеоритний удар дає тепло для проведення реакцій відновлення.

Таким чином, поверхня частинок місячних порід містить інформацію про характер екзогенних процесів, які відбуваються на Місяці. У земних умовах немає можливості повністю відтворити дію різно-

мінітних космічних факторів, які протягом тривалого часу формують склад і структуру поверхневих шарів частинок реголіту. Бомбардування поверхні частинок місячного реголіту протонами з енергією ~1 кеВ приводить до відновлення заліза й титану, відновлення ж кремнію при цих енергіях протонів не спостерігалось. Можливо, це пов'язане з тим, що в сонячному вітрі протони мають помітно більшу енергію, а енергії 1 кеВ недостатньо для відновлення кремнію.

Здатність місячного реголіту до відновлення значно вища (Немошканенко и др., 1978б), ніж у земного аналога місячної речовини — гідроанортозиту. Мікрокопічне бомбардування здатне привести до конденсації на поверхні реголіту плівок з відновленими елементами. Всередині місячних мінералів відновлені форми елементів у локальних ділянках можуть утворюватися в результаті впливу водневого середовища при формуванні магматичних мінералів. Виявлений у глибині місячних частинок вуглець свідчить, мабуть, про захоплення кристалами вуглеводнів у процесі їх формування з місячної магми.

Відкриття існування на поверхні часток місячного реголіту відновлених форм заліза, титану й кремнію, які не взаємодіють з киснем, привело до розробки методу захисту поверхні металевих покривів від корозії. Факт, що на поверхні частинок місячного реголіту знаходяться аморфні плівки з відновлених форм заліза, титану й кремнію, оптичні властивості яких відрізняються від оптичних властивостей основних місячних порід, потрібно враховувати при складанні карт розміщення цих порід на поверхні Місяця.

Алешин В. Г., Диков Ю. П., Немошканенко В. В. и др. Некоторые результаты рентгеноэлектронного исследования силикатов // Металлофизика.—1975.—№ 60.—С. 39—44.
Виноградов А. Н., Нефедов В. И., Урусов В. С., Жаворонков Н. М. Рентгеноэлектронное исследование лунного реголита из Морей Изобилия и Спокойствия // Докл. АН СССР.—1971.—201, № 4.—С. 957—960.

Виноградов А. Н., Нефедов В. И., Урусов В. С., Жаворонков Н. М. Рентгеноэлектронные исследования металлического железа в лунном реголите // Докл. АН СССР.—1972.—207, № 2.—С. 433—436.

Диков Ю. П., Богатиков О. А., Алешин В. Г. и др. Восстановленный кремний в лунном реголите // Докл. АН СССР.—1977а.—235, № 6.—С. 1410—1412.

Диков Ю. П., Богатиков О. А., Барсуков В. Л. и др. Исследование образцов «Луны-24» методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Лунный грунт из Моря Кризисов.

- М.: Наука, 1980.—С. 309—317.
Диков Ю. П., Богатиков О. А., Немошканенко В. В. и др. Особенности состояния породообразующих элементов в поверхностных слоях реголитовых частиц «Луны-24» // Геохимия.—1977б.—№ 10.—С. 1524—1533.
Диков Ю. П., Немошканенко В. В., Алешин В. Г. и др. Восстановленный титан в лунном реголите // Докл. АН СССР.—1977в.—234, № 1.—С. 176—179.
Задорожный И. К., Иванов А. В. Содержание и изотопный состав инертных газов в базовых пробах реголита «Луны-24» // Лунный грунт из Моря Кризисов. — М.: Наука, 1980.—С. 287—299.
Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. Электронная спектроскопия. — М.: Мир, 1971.—493 с.
Иванов А. В., Назаров М. А., Родз О. Д. и др. Предварительное описание колонки лунного реголита из Моря Кризисов // Докл. АН СССР.—1977.—234, № 5.—С. 928—931.
Немошканенко В. В., Алешин В. Г. Электронная спектроскопия кристаллов. — Киев: Наук. думка, 1983.—287 с.
Немошканенко В. В., Алешин В. Г., Диков Ю. П. и др. Исследование реголита, доставленного автоматической лунной станцией «Луна-20» // Докл. АН СССР.—1978а.—238, № 5.—С. 1079—1082.
Немошканенко В. В., Алешин В. Г., Чудинов М. Г. и др. Восстановление Fe, Ti и Si в лунном реголите при нагреве в атмосфере водорода // Докл. АН СССР.—1978б.—239, № 4.—С. 804—806.
Немошканенко В. В., Диков Ю. П., Алешин В. Г., Сенкевич А. И. Зарядовое состояние титана в титанатах и титаносиликатах // Докл. АН УССР.—1977а.—№ 6.—С. 543—545.
Немошканенко В. В., Захаров А. И., Алешин В. Г., Матвеев Ю. А. Исследование электронной структуры некоторых силицидов переходных металлов методом рентгеновской фотоЭлектронной спектроскопии // Теорет. и эксперим. химия.—1977.—14, № 5.—С. 696—700.
Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. — М.: Химия, 1984.—255 с.
Нефедов В. И., Сергушин Н. П., Салынь Я. В. и др. Рентгеноэлектронные исследования железа и поверхностных характеристик лунного реголита из Моря Кризисов // Геохимия.—1977.—№ 10.—С. 1516—1523.
Родз О. Д., Иванов А. В., Тарасов Л. С., Корина М. И. Общая литологоморфологическая характеристика колонки реголита «Луны-24» // Геохимия.—1977.—№ 10.—С. 1465—1476.
Dikov Yu. P., Bogatikov O. A., Barsukov V. L. Some features of the main element conditions in surface layer of the regolith particles of the Lunar automatic station samples: X-ray photoelectronic spectroscopy studies // Proc. Lunar Sci. Conf. 9th. 1978. P. 2111—2124.

INVESTIGATION OF THE LUNAR REGOLITH

V. V. Nemoshkalenko

We discuss the structural and chemical parameters of the lunar regolith particles brought by the “Luna-16, -20, -24” automatic stations. We infer that the amorphous surface layer of the particles contains reduced forms of elements.