

ЛУННАЯ БРЕКЧИЯ DHOFAR 1442: БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ, АЗОТ И УГЛЕРОД, ВЫДЕЛЕННЫЕ МЕТОДАМИ СТУПЕНЧАТОГО ОКИСЛЕНИЯ И ДРОБЛЕНИЯ

© 2022 г. Е. В. Корочанцева^{a, *}, А. Б. Верховский^b, А. В. Корочанцев^a

^aГЕОХИ РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^bSchool of Physical Sciences, The Open University, Milton Keynes, MK7 6AA, UK 6AA, UK

*e-mail: kpv-life@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 15.07.2022 г.

В работе представлены результаты изучения методами ступенчатого дробления и ступенчатого окисления богатой KREEP-компонентом лунной брекчии Dhofar 1442, обломочный материал которой сцементирован пористой матрицей. В процессе ступенчатого дробления из газовых полостей выделилось значительное количество газов внеземного происхождения. В ходе ступенчатого окисления при температуре 1100°C наблюдается совместный выход аргона, азота и углерода. Одновременная высокотемпературная дегазация аргона, азота и углерода, а также совпадение значений отношения C/N и содержаний азота и углерода в высокотемпературных ступенях при окислении с таковыми при дроблении указывают на то, что носителями этих газов являются полости высокотемпературных минеральных фаз, которые разрушаются при этих температурах. Гелий и неон из этих же позиций выделяются при более низких температурах. Изотопный состав неона, полученный при ступенчатом окислении и дроблении, соответствует составу фракционированного солнечного ветра. Доля аргона в самых доступных для дробления позициях выше, чем любого другого из исследованных газов. В захваченном лунном аргоне отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ составляет ~18, что не согласуется с эмпирической моделью, в которой ^{40}Ar имплантируется из лунной атмосферы (McKay et al., 1986; Eugster et al., 2001; Joy et al., 2011). Авторы связывают захват летучих в газовые полости метеорита Dhofar 1442 с перераспределением газов из одних структурных элементов в другие во время событий кратерообразования, в частности, с событием, приведшим к образованию ударно-расплавной брекчии Dhofar 1442. В состав захваченных газов метеорита Dhofar 1442 наряду с типичными летучими компонентами лунных брекчий (солнечным, радиогенным, космогенным, ре-имплантированным ^{40}Ar) могли попасть и азот с углеродом, образовавшиеся при окислении органики метаморфизованных хондритов, вещество которых присутствует в брекчии. При дроблении наблюдаются определенные тенденции в изменении элементных отношений с увеличением количества ударов и, как следствие, степени измельчения образца. Небольшое уменьшение отношения $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ в ходе дробления, вероятно, имеет отношение к разной диффузионной способности и проницаемости гелия по отношению к неону при температурном воздействии и/или связано с неоднородным распределением этих газов в разных по размеру полостях. Отношения $^4\text{He}/^{36}\text{Ar}$, $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$, $^{14}\text{N}/^{36}\text{Ar}$ и $^{12}\text{C}/^{36}\text{Ar}$ увеличиваются в десятки-сотни раз по мере дробления. Причиной этого может быть комбинация процессов с разной динамикой, приведших к фракционированию аргона относительно других газов и неравномерному распределению летучих во время перераспределения газов из разных позиций в отличающиеся по размеру полости в процессе ударного метаморфизма.

Ключевые слова: метеориты, лунная брекчия, реголит, благородные газы, азот, углерод, ступенчатое дробление и окисление

DOI: 10.31857/S0016752522120032

ВВЕДЕНИЕ

Метеориты, поступающие на Землю с Луны, являются ценным источником информации как о природных процессах в недрах нашего спутника, так и о процессах преобразования вещества в поверхностном слое их родительского тела. Изотопные составы летучих элементов служат важными

трассерами, которые позволяют расшифровывать условия образования внеземного вещества и среду, в которой оно эволюционировало. Недавно нами было проведено исследование изотопного состава и элементных соотношений благородных газов, азота и углерода в лунном метеорите Dhofar 1436 с применением методов ступенчатого отжига

и окисления, а также ступенчатого дробления, впервые выполненного для лунного метеорита (Korochantseva et al., 2021). В отличие от земных пород, внеземное вещество относительно редко анализируется последним методом ввиду того, что многие типы метеоритов обеднены летучими компонентами, которые могут быть выделены с помощью дробления из газовых полостей (газовых включений и пузырьков, космогенных и радиогенных треков и других дефектов в структуре минералов; далее по тексту — полости). Однако лунные брекчии могут содержать очень высокие концентрации газов, накопленных в полостях микроскопического размера, образующихся в ходе реголитовых процессов, как в случае с метеоритом Dhofar 1436 (Korochantseva et al., 2021), где удалось выявить изотопно-геохимические особенности газовой фазы, захваченной на Луне во время постударных процессов. Последние включают: изменение давления и температуры, образование трещин, дегазацию, плавление и испарение, диффузию газов, образование высокобарных фаз, термальный метаморфизм, вызванный нагревом вещества, и другие. Работа (Korochantseva et al., 2021) показала, что сочетание использованных методов является перспективным подходом для изучения высоколетучих элементов в лунном материале. Согласно предварительным результатам ^{40}Ar – ^{39}Ar датирования серии лунных метеоритов (Korochantseva et al., 2016a), богатая KREEP-компонентом реголитовая брекчия Dhofar 1442 с пористой матрицей (Weisberg et al., 2009; Korotev et al., 2009; Демидова и др., 2014) содержит высокие концентрации изотопов аргона, а значит, является хорошим кандидатом для дальнейшего изучения геохимического поведения и изотопных особенностей высоколетучих элементов и их соединений в процессах преобразования лунного грунта. С этой целью мы провели изотопные исследования легких благородных газов (He, Ne, Ar), азота и углерода в образцах Dhofar 1442 методами ступенчатого окисления и дробления и в настоящей работе представляем полученные результаты.

ОПИСАНИЕ МЕТЕОРИТА

Лунный метеорит Dhofar 1442 был обнаружен в пустыне провинции Дофар (Оман) в 2005 году (Weisberg et al., 2009). Пять его обломков находились на расстоянии не более двух метров друг от друга. Образцы не имели коры плавления. Степень выветривания метеорита незначительная (Weisberg et al., 2009).

Метеорит классифицирован как ударно-расплавная брекчия (Weisberg et al., 2009), некоторые части которой имеют признаки реголитовой брекчии (Demidova et al., 2012). Однако в работах (Korotev et al., 2009; Zeigler et al., 2011) отмечается,

что поскольку брекчия Dhofar 1442 содержит стеклянные сферулы, то она реголитовая по определению (Stöffler et al., 1980). Но все авторы единогласны в том, что это один из самых богатых KREEP-компонентом лунных метеоритов. Этот компонент характеризуется высокими содержаниями несовместимых элементов, что обусловлено присутствием фосфатов, цирконов, калиевых полевых шпатов. В Dhofar 1442 есть и материковый, и морской материал (Demidova et al., 2012; Yang et al., 2019). Такие лунные брекчии, содержащие смесь анортозитов, базальтов и/или KREEP-материала, относят к группе “смешанных” лунных метеоритов (Korotev et al., 2022a). По еще одной классификации Dhofar 1442 попадает в группу “богатых Th (>3.5 ppm), умеренно мафических брекчий” (Korotev et al., 2022b).

Dhofar 1442 содержит большое количество обломков пород (0.02–8 мм), минералов и стекол, сцементированных коричневатой-бурой стекловатой пористой ударно-расплавной матрицей (Weisberg et al., 2009; Демидова и др., 2014). Отношение матрица/обломочная компонента варьирует от образца к образцу, есть участки (до 0.5 мм) практически не содержащие обломочной компоненты (Weisberg et al., 2009; Демидова и др., 2014). Обломки пород включают фрагменты базальтов, гранофиоров, ударно-расплавных брекчий, гранулитов, габбро, оливинных габбро-норитов, габбро-норитов, норитов, агглютинатов, анортозитов (Weisberg et al., 2009; Zeigler et al., 2011). Обломки анортозитов, которые часто встречаются в материковых брекчиях, практически отсутствуют (Korotev et al., 2009). Наиболее распространены обломки пород состава норитов и габбро-норитов, содержащих KREEP-компонент (Демидова и др., 2014). Авторами этой работы также отмечается, что для метеорита Dhofar 1442 характерно наличие низкотитанистых базальтов, присутствие пород кислого состава и фрагментов ударно-расплавных брекчий. В последних обломки пород и минералов (<30%), по химическому составу схожие с таковыми в основной массе, сцементированы раскристаллизованной ударно-расплавной матрицей, которая отличается от матрицы самого метеорита по цвету и структуре. Обломки минералов главным образом представлены пироксеном и плагиоклазом, вариации химического состава которых шире, чем в изученных фрагментах пород. В подчиненном количестве присутствуют обломки ильменита, оливина, фазы кремнезема, калиевого полевого шпата, апатита, меррилита, минералов группы шпинели, срастания последних с ильменитом, в которых иногда встречаются тонкие ламели или клиновидные включения рутила, а также наблюдаются редкие выделения троилита, Fe–Ni металла и необычное срастание ильменита, Cr–Zr–Ca-армолколита, бадделеита, рутила и Al–Ti-хромита. Стекло или криптокристалличе-

ский материал присутствует в матрице метеорита или в виде отдельных обломков (Демидова и др., 2014). Химический состав стекол в метеорите чрезвычайно разнообразен: кислые (обломки размером 10–500 мкм), полевошпатовые (обломки размером 30–120 мкм), базальтовые двух типов, отличающиеся по химическому составу и по внешним признакам. В то время как стекла первого типа представлены обломками (50–200 мкм)/округлыми образованиями, в которых изредка встречаются пузырьки, включения и неоднородности, то стекла второго типа представлены матричным стеклом либо крупными обломками (70–300 мкм), для которых характерны структуры течения, неоднородности, большое количество включений и пузырьков. Многообразие обломков пород, минералов и стекол указывает на сильно выраженный полимиктовый состав брекчий. Отметим, что Dhofar 1442 имеет высокое содержание сидерофильных элементов, состав которых согласуется с металлом Н-хондритов (Korotev, 2012). Более подробное минералого-петрографическое описание породы можно найти в вышеупомянутых работах.

Высокое содержание несовместимых элементов (например, К, Th, U, REEs, Р) в метеорите в целом и характерное присутствие низкотитанистых базальтов с низким содержанием несовместимых элементов предполагают, что порода образовалась в районе границы материковых пород бассейна Океан Бурь — местность КРИП (Procellarum KREEP Terrane) и морских базальтов (Zeigler et al., 2011; Yang et al., 2019).

U-Pb датирование метеорита Dhofar 1442 выявило две группы цирконов с древним возрастом (~4.3 млрд лет) и более молодым (~3.9 млрд лет) (Zhou et al., 2012; Демидова и др., 2014), тогда как фосфаты зафиксировали возраста, варьирующие от ~3.2 до ~4.3 млрд лет с главным пиком около 3.8 млрд лет (Zhou et al., 2015). Соотнесение петрографического состава метеорита с результатами датирования цирконов позволило предположить, что состав продуктов KREEP магматизма в районе происхождения метеорита Dhofar 1442 изменялся от преимущественно кислого до KREEP габбро-норитового в период с 4.3 до 3.9 млрд лет, а образование брекчий произошло <3.8 млрд лет назад (Демидова и др., 2014).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ввиду того, что лунные брекчий обычно имеют полимиктовый состав, целесообразно проводить исследование отдельных кластов. Однако это не всегда возможно из-за ограниченного количества материала лунных метеоритов и/или отсутствия технического оснащения для локального анализа *in situ*. Однако наши предыдущие работы по метеоритам Dhofar 280 и Dhofar 1436

(Korochantseva et al., 2016b, 2021) показали, что значимая геохронологическая и геохимическая информация может быть получена и для валовых образцов ударно-расплавных лунных брекчий. Для этого исследования был доступен небольшой валовый образец метеорита Dhofar 1442, который был разделен на две примерно равные пробы для анализа методами ступенчатого окисления и дробления. Изотопный анализ благородных газов, азота и углерода в валовых образцах метеорита Dhofar 1442 проводился на высокочувствительном масс-спектрометрическом комплексе Finesse (единая система выделения и очистки газов, соединенная с тремя масс-спектрометрами, работающими в статическом режиме) в Открытом Университете (г. Милтон Кинс, Англия; Wright et al., 1988; Wright, Pillinger, 1989; Verchovsky et al., 1998; Верховский, 2017).

Один образец (7.25 мг), завернутый в высокочистую платиновую фольгу, нагревался в атмосфере кислорода в кварцевой печи с двойными стенками в температурном интервале от 200 до 1400°C с шагом 100°C (13 ступеней). Время выдержки при температуре на каждой ступени составляло 30 мин. После этого в течение 15 мин кислород сорбировался обратно на CuO, прежде чем выделенные из образца газы направлялись в систему разделения и очистки. Второй образец (7.50 мг) был изучен методом ступенчатого дробления с кумулятивным числом ударов 10300.

He и Ne анализировались на квадрупольном масс-спектрометре, тогда как N₂ и Ar — на секторном магнитном масс-спектрометре. Изотопный состав углерода был измерен на отдельном секторном магнитном масс-спектрометре. Содержание углерода (CO₂) в ступенях окисления и дробления было соизмеримо, однако изотопный анализ углерода удалось выполнить только для образца, изученного методом ступенчатого окисления.

Процедура очистки газов, выделенных ступенчатым дроблением и окислением, была идентична описанной в работе (Корочанцева и др., 2020). Содержание выделенного из образца углерода определялось по давлению CO₂ с помощью емкостного манометра MKS Baratron™. Концентрации азота и аргона определялись методом высоты пика с использованием калибровки масс-спектрометра с помощью известного количества стандартных газов. Весь процесс анализа комплекса Finesse полностью автоматизирован.

Для того чтобы уменьшить вклад дважды ионизированных масс (CO₂⁺⁺ и ⁴⁰Ar⁺⁺) на ²⁰Ne и ²²Ne, в источнике ионов квадрупольного масс-спектрометра было использовано низкое ионизационное напряжение (~40 В). В ходе изотопного анализа неона статический вакуумный режим в

камере масс-спектрометра поддерживался с помощью Ti–Al геттера.

Изотопные отношения выражены в промилле относительно стандартов (Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) для C и земной атмосферы (AIR) для N). Системные бланки для ступенчатого окисления определялись перед изучением образца путем анализа пустой чистой платиновой фольги при тех же температурах, что и образец. Значения бланка при ступенчатом окислении были $\sim 2\text{--}6$ нг для C, ~ 0.6 нг для N, $\sim 2 \times 10^{-7}$ см³ для ⁴He, $0.3\text{--}7.5 \times 10^{-10}$ см³ для ²⁰Ne, $\sim 3 \times 10^{-9}$ см³ для ⁴⁰Ar и $\sim 0.7 \times 10^{-11}$ см³ для ³⁶Ar. Зависимость от температуры наблюдалась только для C и Ne. При ступенчатом дроблении бланк системы контролировался несколько раз: перед началом дробления, затем после ступени, соответствующей больше 1000 кумулятивных ударов по образцу, и по окончании последней ступени дробления — путем закрытия соответствующих вентилей и выдержки закрытой системы с вакуумной ступкой в течение времени, соответствующего продолжительности дробления на каждом этапе. Значения бланка при ступенчатом дроблении были ~ 0.5 нг для C, ~ 0.25 нг для N, $1.8\text{--}2.5 \times 10^{-8}$ см³ для ⁴He, $\sim 1 \times 10^{-10}$ см³ для ²⁰Ne, $\sim 3 \times 10^{-9}$ см³ для ⁴⁰Ar и $\sim 1.3 \times 10^{-11}$ см³ для ³⁶Ar. Зависимость от времени накопления наблюдалась только для Ne.

Ошибки абсолютных концентраций газов составляют 5–10%, элементных отношений благородных газов — 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализов по легким благородным газам, углероду и азоту, полученные методами ступенчатого окисления и дробления исследованных образцов, приведены в табл. 1, 2.

Кинетика выделения газов

Большая часть благородных газов при ступенчатом окислении выделяется при температурах выше 600–700°C (рис. 1а), поэтому количество газов, захваченных из Земной атмосферы, относительно невелико, то есть доминируют газы внеземного происхождения. Гелий выделяется чуть раньше и/или одновременно с неоном при 800–900°C, а главный пик выхода изотопов аргона наблюдается при температуре 1100°C (рис. 1б). Высокотемпературное ($>1100^\circ\text{C}$) выделение аргона типично и для ранее исследованных нами лунных ударно-расплавных брекчий Dhofar 280 и Dhofar 1436 (Korochantseva et al., 2016b, 2021) и других типов метеоритов, испытывавших ударный метаморфизм (например, Kunz et al., 1997; Tieloff et al., 1994, 2018), что, вероятно, связано с изменением диффузионных характеристик аргона в изменен-

ных метаморфизмом структурах минералов, в частности, K-содержащих фаз. Одним из примеров может быть увеличение плотности полевого шпата при ударном сжатии (Ahrens et al., 1969), вследствие чего энергия активации газов в ударно-уплотненных структурах увеличивается. Другим примером, описанным нами в статье Tieloff et al. (2018), является образование высокобарного минерала жадеита по полевоому шпату. Как следствие, K–Ar система становится более устойчивой к воздействию последующих термальных событий, а захваченные газы надежно заперты в высокотемпературных минералах. Для сравнения, дегазация аргона из K-содержащих фаз метеоритов, не испытывавших заметного ударного метаморфизма, происходит при температуре $<1000^\circ\text{C}$ (Tieloff et al., 2003; 2018). В отличие от благородных газов большая часть бюджета азота и углерода определяется их низкотемпературными выходами, связанными с присутствием органики, атмосферных газов и карбонатов, образовавшихся в результате выветривания во время нахождения метеорита в пустыне. Примечательно, что высокотемпературный пик азота (1100°C) и основной пик выделения аргона совпадают, и при этой же температуре виден маленький пик выделения углерода. Подобная картина наблюдалась и в лунном метеорите Dhofar 1436: высокотемпературный и главный выход изотопов аргона (1200–1300°C), в составе которого доминируют захваченные газы лунного происхождения, совпадает с пиком азота, имеющим самый изотопно-легкий состав ($\delta^{15}\text{N} = -79\text{‰}$), в котором преобладает азот солнечного происхождения, и с небольшим пиком углерода (Korochantseva et al., 2021). Одновременная дегазация этих компонентов была объяснена выделением газов, перераспределенных в полости минеральных фаз в результате постударных процессов. Заметим, что она связана скорее не с декрипитацией, а с плавлением фаз-хозяев, судя по той же температуре пиков выделения изотопов аргона, образованных на ядрах пороодообразующих химических элементов K и Ca в потоке быстрых нейтронов при Ar–Ar датировании. Эти изотопы аргона выделяются из кристаллической решетки минералов (Korochantseva et al., 2021). Совместный выход ³⁶Ar, ⁴⁰Ar и N также наблюдается в лунных реголитовых образцах, доставленных миссиями Луна 16 и 24 (As-sonov et al., 2002). Авторы последней работы придерживались мнения, что единственным источником захваченного ⁴⁰Ar является ре-имплантационный ⁴⁰Ar из лунной атмосферы. Последний внедряется в зерна реголита с гораздо меньшей энергией (1–2 keV), чем солнечный ³⁶Ar (30–36 keV) (напр., Baur et al., 1972; Neymann, Kirsten, 1973; Manka, Michel, 1970), что должно приводить к разной глубине имплантации этих изотопов и разной температуре их дегазации. Ис-

Таблица 1. Данные по благородным газам (He, Ne и Ar), азоту и углероду, выделенным с помощью метода ступенчатого окисления из лунного метеорита Dhofar 1442 (7.25 мг)

T, °C	$^4\text{He} \times 10^{-8}$	$^{20}\text{Ne} \times 10^{-8}$	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{36}\text{Ar} \times 10^{-8}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$	$^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$	N, ppb	$\delta^{15}\text{N}, \text{‰}$	C, ppm	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$
200	10778	н. а.	н. а.	н. а.	1.3	282(1)	5.24(6)	н. а.	н. а.	938	−11(4)	69.0	−26.2(1)
300	1125	0.6	н. а.	н. а.	6.3	139(1)	5.32(8)	1899.8	0.09	19459	6(3)	184.5	−25.4(3)
400	1036	0.5	н. а.	н. а.	2.1	300(1)	2.85(2)	2024.3	0.25	9799	5(3)	194.2	−21.3(2)
500	962	1.8	н. а.	н. а.	4.3	124(1)	3.56(1)	540.3	0.42	3312	3(3)	127.1	−14.8(2)
600	2305	15.7	9.80(70)	0.0413(72)	33.5	48.8(2)	н. а.	146.5	0.47	4830	3(3)	448.4	−0.1(2)
700	22357	128.2	10.20(20)	0.0408(39)	133.7	29.9(1)	5.29(1)	174.4	0.96	6624	6(3)	259.2	0.6(2)
800	115374	1035.1	10.60(10)	0.0325(17)	273.3	24.2(1)	4.98(1)	111.5	3.79	4002	11(3)	53.1	−1.9(2)
900	140767	2290.9	10.80(7)	0.0330(11)	342.3	21.5(1)	5.21(1)	61.4	6.69	1656	3(4)	14.8	−3.9(2)
1000	35468	897.0	10.10(7)	0.0426(12)	415.4	19.3(1)	н. а.	39.5	2.16	1104	11(4)	10.5	−4.7(3)
1100	2512	270.5	н. а.	н. а.	2842.9	14.1(1)	н. а.	9.3	0.10	9108	−5(3)	20.6	5.2(2)
1200	2967	33.3	н. а.	н. а.	94.8	25.2(1)	4.78(1)	89.2	0.35	731	н. а.	5.5	−16.5(3)
1300	7	8.2	н. а.	н. а.	0.4	129(9)	4.67(14)	0.9	19.10	83	−18(14)	0.7	−26.0(1.4)
1400	125	н. а.	н. а.	н. а.	н. а.	н. а.	н. а.	н. а.	н. а.	55	−30(20)	0.9	−25.4(1.3)
Сумма	335784	4682	10.58(8)	0.0352(14)	4150.3	17.5(1)	5.07(1)	71.7	1.13	61703	4(3)	1388.5	−9.1(2)

Примечания. Содержания благородных газов даны в см³ STP/г.
Числа в скобках относятся к последним цифрам и являются аналитическими ошибками в пределах 1σ.
Ошибка абсолютных концентраций благородных газов составляет 5–10%.
н.а. — не анализировалось.

Таблица 2. Данные по благородным газам (He, Ne и Ar), азоту и углероду, выделенным с помощью метода ступенчатого дробления из лунного метеорита Dhovar 1442 (7.50 мг)

Кумулятивное число ударов	$^4\text{He} \times 10^{-8}$	$^{20}\text{Ne} \times 10^{-8}$	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{36}\text{Ar} \times 10^{-8}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$	$^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$	N, ppb	$\delta^{15}\text{N}$, ‰	C, ppm	$^{14}\text{N}/^{36}\text{Ar}^*$	$^{12}\text{C}/^{36}\text{Ar}^*$
10	1907	57.6	10.51(11)	0.0300(32)	404.1	18.5(1)	5.53(2)	33.1	0.14	627	-13 (2)	0.3	96.5	38.6
30	1097	37.7	11.55(9)	0.0294(22)	149.2	17.3(1)	5.52(3)	29.1	0.25	133	-21(3)	0.4	55.6	161.3
70	3773	107.1	10.09(10)	0.0294(35)	199.9	16.8(1)	5.51(2)	35.2	0.54	200	-23(2)	0.6	62.3	184.3
150	4547	144.0	10.55(9)	0.0316(32)	147.8	17.4(1)	5.42(8)	31.6	0.97	267	-18 (2)	1.3	112.3	542.2
310	4867	169.3	10.54(9)	0.0308(28)	110.8	16.9(9)	5.51(3)	28.7	1.53	347	-11(2)	3.7	194.7	2059.4
630	4520	181.3	10.53(10)	0.0294(28)	56.6	17.2(2)	5.48(6)	24.9	3.20	640	-1(2)	10.8	703.6	11901.9
1270	3867	180.0	10.26(8)	0.0313(26)	40.0	18.0(3)	5.43(7)	21.5	4.50	1213	4(1)	9.9	1888.5	15335.9
2550	2027	101.3	10.76(24)	0.0309(29)	27.4	22.1(3)	5.35(10)	20.0	3.70	1880	9(1)**	13.0	4267.1	29506.7
5110	861	69.3	11.34(6)	0.0357(16)	28.1	22.1(3)	5.24(15)	12.4	2.47	2947	15(1)	17.3	6524.4	38378.8
10300	475	46.7	11.86(11)	0.0346(19)	28.3	23.3(3)	5.27(9)	10.2	1.65	3520	19(1)	11.6	7731.2	25448.4
Сумма	27940	1094.4	10.60(10)	0.0310(28)	1192.2	18.0(2)	5.49(4)	25.5	0.92	11773	9(1)	68.8	614.5	3590.8

Примечания. Содержания благородных газов даны в $\text{см}^3 \text{ STP/g}$.

Числа в скобках относятся к последним цифрам и являются аналитическими ошибками в пределах 1σ.

Ошибка абсолютных концентраций благородных газов составляет 5–10%.

* Весовые.

** Значение, полученное путем интерполяции.

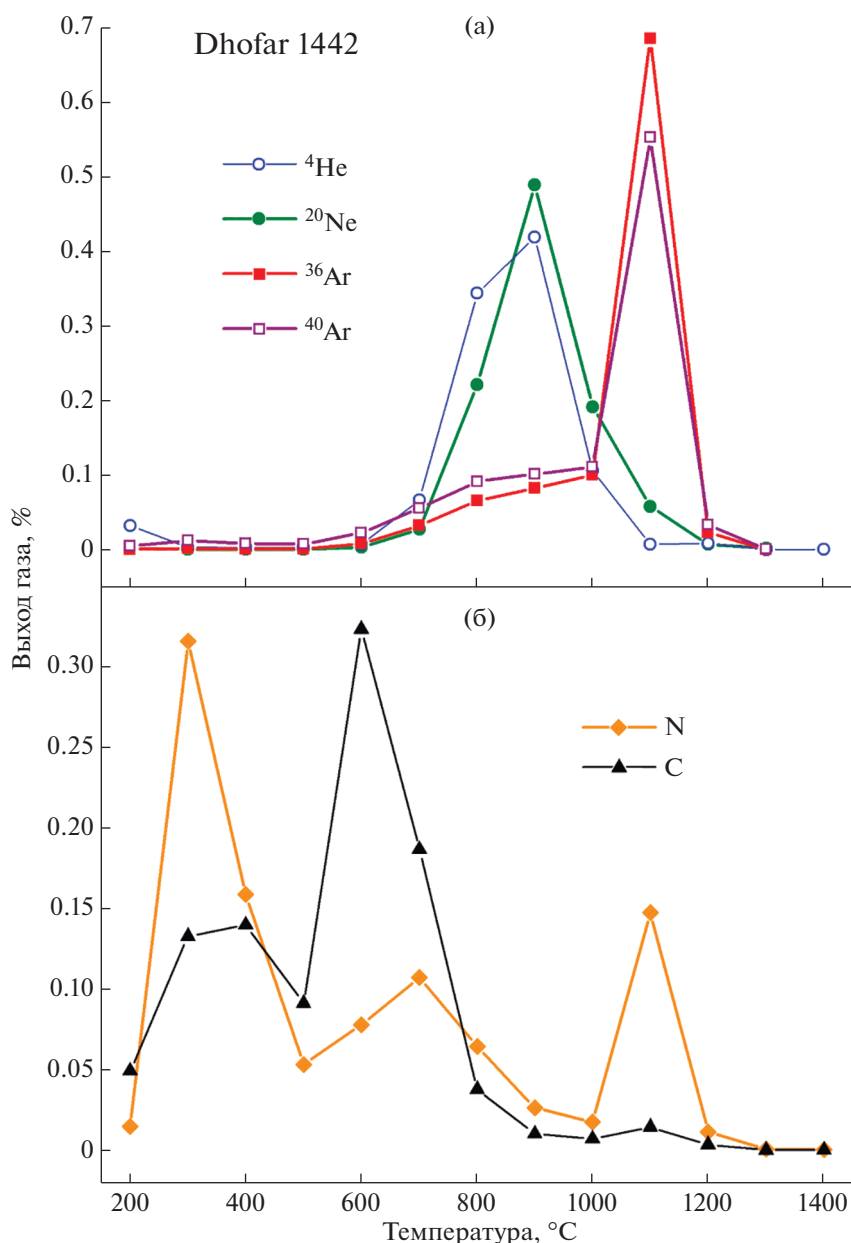


Рис. 1. Кинетика выделения изотопов благородных газов (а), азота и углерода (б) при ступенчатом окислении валового образца метеорита Dhofar 1442.

ходя из этих соображений, Ассонов и др. (Assonov et al., 2002) объяснили одновременный выход ^{40}Ar и ^{36}Ar их перераспределением и гомогенизацией в результате переработки реголитового материала. Это объяснение по своей сути схоже с вышеупомянутой интерпретацией. Однако надо иметь в виду, что ре-имплантированный ^{40}Ar — не единственный источник захваченного ^{40}Ar в лунных породах, что обсуждалось еще в 70-х годах прошлого века (Heymann et al., 1970; Manka, Michel, 1971; Baur et al., 1972) и подробно рассматривается в статье (Korochantseva et al., 2021). В послед-

ней констатируется, что при мобилизации газов и их перераспределении могут участвовать все компоненты, накопленные в веществе до этого.

Рисунок 2 демонстрирует характер выделения летучих, определяемый как выход газа в % за один удар, что дает представление о доле выхода конкретного газа по мере дробления. Доля выхода всех газов снижается по мере дробления, что обычно наблюдается при таком виде экстракции газов (например, Korochantseva et al., 2018; Корочанцева и др., 2020), хотя для гелия, неона и углерода это снижение имеет нерегулярный характер

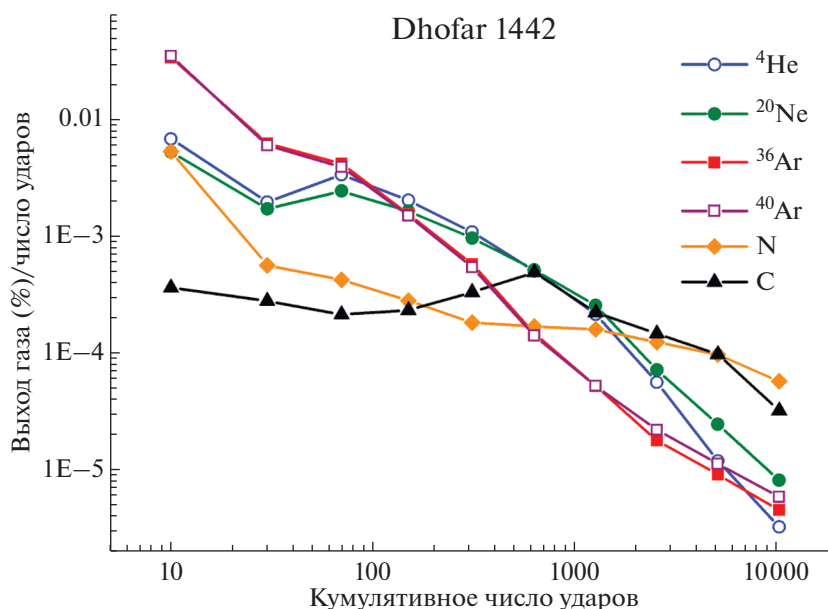


Рис. 2. Характер выделения летучих, определяемый как выход газа в % за один удар, при дроблении образца лунной брексии Dhofar 1442.

(рис. 2). Примечательно, что на начальных ступенях, в которых газы выделяются из самых доступных для дробления позиций (механически непрочных фаз и относительно больших полостей), доля аргона выше, чем любого другого газа, и в последующих ступенях наблюдается относительно быстрое падение выделенного количества аргона от числа ударов (на рис. 2 линия аргона пересекает все остальные), а спектры гелия и неона, коррелирующие между собой, не скоррелированы со спектром аргона. Это наблюдение будет использовано при обсуждении изменения элементной распространенности благородных газов при дроблении (см. ниже раздел “Элементные отношения благородных газов”). Как и при ступенчатом отжиге, ^{36}Ar и ^{40}Ar показывают схожий характер выделения.

Содержание и изотопный состав благородных газов

Во время ступенчатого окисления и дробления было выделено ^4He : 3357.8 и 279.4, ^{20}Ne : 46.8 и 10.9, ^{36}Ar : 41.5 и 11.9 ($\times 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ STP/г}$), соответственно. При дроблении выделилось 8% ^4He , 23% ^{20}Ne , 29% ^{36}Ar от содержаний, полученных методом ступенчатого окисления, но, учитывая гетерогенность полимиктовой брексии, правильнее рассчитывать процент выделившихся газов при дроблении от общего содержания газов в конкретном образце, если известны концентрации газов в оставшейся после дробления пудре. Так, при дроблении двух образцов ударно-расплавной брексии Dhofar 1436 выделилось 569 и 34

^4He , 48 и 19 ^{20}Ne , 44 и 11 ^{36}Ar ($\times 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ STP/г}$), что составляет 76–98% их общего количества в первом из двух указанных образцов (Korochantseva et al., 2021). Сравнивая данные этих двух метеоритов, можно сказать, что в целом, концентрации газов в полостях метеорита Dhofar 1442 сравнимы с таковыми в Dhofar 1436. Однако в материале KREEP-содержащего метеорита Dhofar 1442 значительно больше ^4He , что может быть связано с повышенными концентрациями Th и U в нем. Очевидно, что в Dhofar 1436 большая часть газов находится в полостях, в то время как для Dhofar 1442 по имеющимся данным этого утверждать нельзя.

На трехизотопной диаграмме неона в координатах $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ – $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ экспериментальные значения располагаются вдоль линии фракционирования солнечного ветра (рис. 3). Вклад космогенного компонента (если он вообще имеется), в изотопный состав Ne в исследованных образцах полимиктовой брексии Dhofar 1442 меньше, чем в богатом солнечными газами Dhofar 1436.

В ступенях дробления отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ постоянное по сравнению с таковым в образце, изученном ступенчатым окислением (рис. 4; табл. 1, 2). В первых семи ступенях дробления, где выделяется большая часть Ar, оно варьирует в пределах 17–19, в последних трех поднимается до 22–23. В эксперименте по окислению первые ступени показывают отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \sim 300$, что указывает на контаминацию атмосферным аргоном. В последующих ступенях отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ постепенно уменьшается и достигает минимальных значений 14–22 при температурах 900–1100°C,

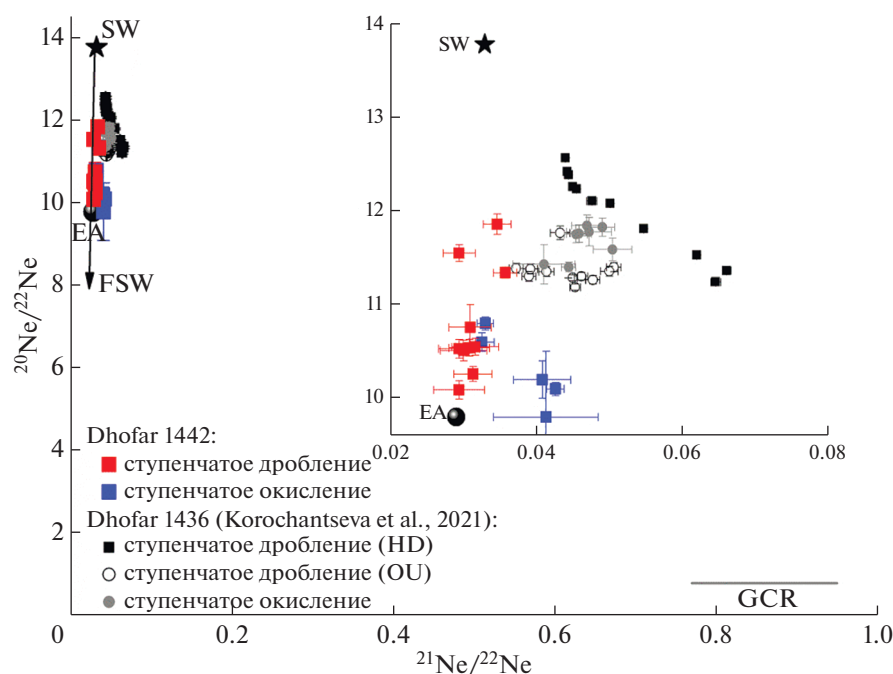


Рис. 3. Вариации изотопного состава неона при ступенчатом окислении и дроблении образцов метеорита Dhofar 1442. Для сравнения показаны данные по изотопному составу неона, выделенного теми же методами из валовых проб ударно-расплавной лунной breccia Dhofar 1436 (Korochantseva et al., 2021). Ступенчатое дробление образцов Dhofar 1436 было выполнено в лаборатории Хайдельбергского университета, Германия (HD) и в лаборатории Открытого Университета, Англия (OU). Нанесены составы солнечного ветра (SW; Heber et al., 2009) и Земной атмосферы (EA; Eberhardt et al., 1965). Диапазон значений отношений космогенных изотопов неона, образованных в веществе при облучении галактическими космическими лучами (GCR) дан согласно работе (Korochantseva et al., 2021). Состав солнечного ветра, фракционированный при имплантации изотопов с разной массой на различную глубину (FSW), показан согласно работе (Grimberg et al., 2006).

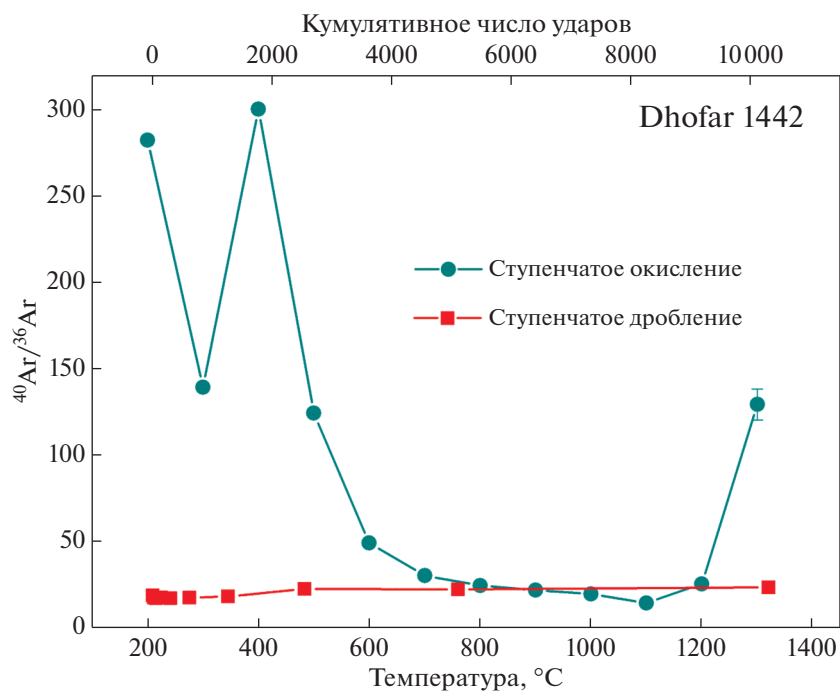


Рис. 4. Вариации отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в ступенях при окислении и дроблении в образцах метеорита Dhofar 1442.

соответствующих главному пику выделения аргона (на максимуме значение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ минимальное, равное 14). Эти значения аналогичны таковым, полученным при дроблении. Следовательно, захваченный лунный аргон с отношением $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \sim 18$ находится в полостях высокотемпературных фаз. Такой вывод о локализации внеземного захваченного аргона с изотопным составом отличным от солнечного/первичного был сделан и для других метеоритов, измененных ударным метаморфизмом и исследованных методами ступенчатого дробления, окисления и пиролиза – лунной брекчии Dhofar 1436 и L-хондрита Ghubara (Korochantseva et al., 2018, 2021). Также подобное мнение высказали японские исследователи (Такаока et al., 1996) на основании экспериментов дробления энстатитового хондрита, предположившие захват газов в микропузырьки во время ударного плавления вещества. Авторы работ (Korochantseva et al., 2018, 2021) связывают происхождение захваченных газов в брекчиях хондритов с мобилизацией солнечного, космогенного, радиогенного, а в лунных образцах и ре-имплантированного ^{40}Ar , накопленных в материале до ударных событий, и их частичным перераспределением из одних структурных позиций (в частности, радиогенный компонент из кристаллической решетки) в другие – в полости в той же породе (остывающем расплаве), откуда они могут быть выделены дроблением. Один из возможных механизмов образования полостей с запертыми в них захваченными газами, реализующийся во время спекания и агглютинации вдоль границ зерен в результате термальных событий, сопровождающих импактное кратерообразование, описан в работе Korochantseva et al. (2021). Отметим также, что изотопный состав захваченного аргона Dhofar 1442 с отношением $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} \sim 18$ не согласуется с эмпирической моделью, в которой присутствие ^{40}Ar в реголите обусловлено его имплантацией из лунной атмосферы (McKay et al., 1986; Eugster et al., 2001; Joy et al., 2011) и ошибочно рассматривающей этот компонент в качестве единственного источника захваченного ^{40}Ar (см. выше), поскольку возрасту образования брекчии Dhofar 1442 < 3.8 млрд лет (Демидова и др., 2014) соответствует модельное значение $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{захв}} < 15$. Ранее в литературе уже сообщалось об идентификации внеземного захваченного аргона в лунных метеоритах и образцах, привезенных миссиями Аполлон, с отношением $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ выше значений, рассматриваемых вышеупомянутой моделью (Huneke et al., 1973; Bogard et al., 1975; Schaeffer and Schaeffer, 1977; Korochantseva et al., 2016b,c). Некоторые другие возражения против правомерности этой модели приведены в работах (Korochantseva et al., 2016b, 2021).

Отношение $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ в ступенях дробления больше 5.24, что указывает на высокую долю за-

хваченного компонента в составе газов, выделенных из Dhofar 1442, и относительно низкий вклад космогенного компонента. В других случаях, где вклад космогенного Ar выше, имеется тенденция уменьшения отношения $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ в ходе дробления, т.е. увеличения вклада космогенного компонента, что обычно наблюдается при использовании этого метода для выделения газов из метеоритов (Buikin et al., 2013, 2015; Korochantseva et al., 2018, 2021), а также при отжиге и травлении (например, Wieler et al., 1986; Eugster et al., 1992, 1996).

Углерод и азот

Результаты по углероду и азоту, описанные в данной главе, неоднократно сравниваются с таковыми, полученными нами для лунного метеорита Dhofar 1436 и опубликованными в работе (Korochantseva et al., 2021). Поэтому здесь при упоминании брекчии Dhofar 1436 ссылка на эту статью будет автоматически подразумеваться.

Количество азота (12 ppm), выделенного при дроблении, составляет $\sim 20\%$ от количества азота (62 ppm), выделенного при окислении. Примерно в таком же соотношении ($\sim 15\%$) находятся количества азота, выделенные при дроблении и окислении и в лунной брекчии Dhofar 1436. Содержание углерода (69 ppm) при дроблении составляет около 5% от такового, выделенного при окислении (1388 ppm). Получается, что доля углерода, находящегося в химически связанном состоянии, больше, чем азота. С другой стороны, большая часть бюджета азота и углерода определяется их выделением при низких температурах, связанным главным образом с земной контаминацией. В температурном интервале 900–1400°C, в котором происходит одновременный выход внеземного азота, углерода и большей части аргона (рис. 1а, 1б), выделяется 20.6% азота и 3.8% углерода от их общего количества, что сравнимо с их содержанием при выделении методом ступенчатого дробления. Кроме того, при окислении образца метеорита Dhofar 1442 в температурном интервале 900–1300°C, отношение C/N составляет 2.3–9.5 (рис. 5). Большая часть ступеней дробления показывает такой же диапазон значений, характеризующий соотношение углерода и азота в газовой фазе полостей. В целом, по результатам дробления брекчии Dhofar 1442 валовое отношение C/N = 5.8. Такие низкие отношения C/N ближе к солнечному (Anders, Grevesse, 1989), чем к значениям, характерным для органики метаморфизованных хондритов (Alexander et al., 2007). Но одновременная высокотемпературная дегазация аргона, азота и углерода, а также совпадение значений отношения C/N и содержаний азота и углерода в высокотемпературных ступенях при окислении с таковыми при дроблении указывают на то, что носителями этих газов являются полости высокотемпературных

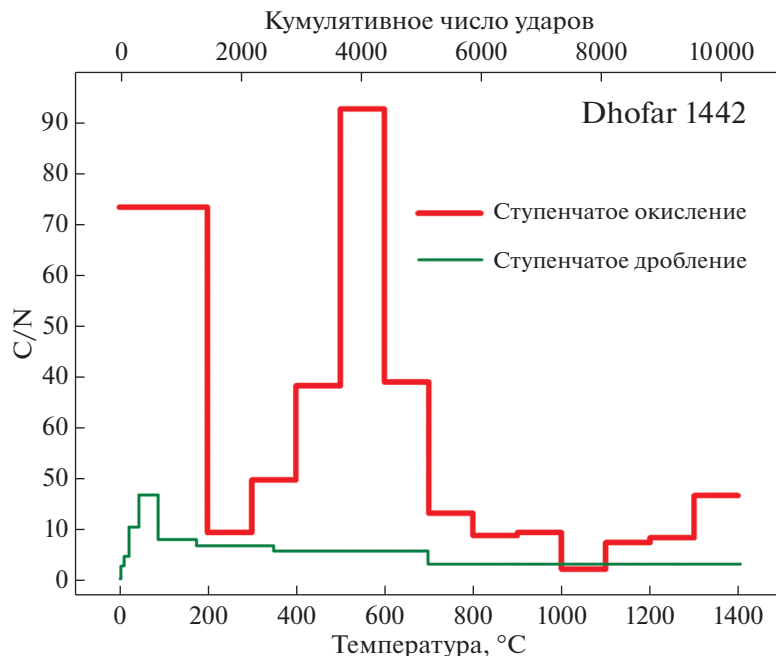


Рис. 5. Вариации отношения C/N (вес.) в ступенях при окислении и дроблении в образцах Dhofar 1442.

минеральных фаз, которые разрушаются при этих температурах. Можно предположить, что в полости попало существенное количество азота и углерода, накопленного в веществе до ударного события, приведшего к перераспределению газов. Примечательно, что ступени 1200–1460°C лунного метеорита Dhofar 1436, богатого солнечными газами, демонстрируют такие же отношения C/N = 4–9. Кроме того, эти значения также сравнимы со значениями, сообщенными для образцов лунных реголитов (Assonov et al., 2002), а также лунных базальтов и энстатитовых хондритов (Mortimer et al., 2015, и ссылки в этой работе). В состав захваченных газов метеорита Dhofar 1442 могли войти, кроме солнечных, также и азот с углеродом, образовавшиеся при окислении органики метаморфизованных хондритов, вещество которых присутствует в брекчии (Korotev, 2012), т.е. за счет взаимодействия органики с содержащими кислород минералами.

В ступенях окисления $\delta^{13}\text{C}$ варьирует от -26.2 до 5.2‰ с валовым значением -9.1‰ (рис. 6; табл. 1). Такой же диапазон вариаций изотопного состава углерода определен и для лунного метеорита Dhofar 1436 ($-28...+11\text{‰}$), хотя валовый изотопный состав углерода этого метеорита изотопно легче ($\delta^{13}\text{C} = -15.8\text{‰}$), чем таковой в Dhofar 1442. Кроме того, в этих двух метеоритах схожи и «двугорбые» вариации $\delta^{13}\text{C}$ в зависимости от температуры, а углерод с самым изотопно-тяжелым составом в них выделяется при температуре главного

выхода захваченного аргона и высокотемпературного пика азота.

Изотопный состав азота, выделенный ступенчатым окислением из образца метеорита Dhofar 1442, варьирует от -30 до $+11\text{‰}$ с валовым значением $+4\text{‰}$ (рис. 6; табл. 1). Изотопный состав азота метеорита Dhofar 1442 существенно тяжелее, чем ударно-расплавной брекчии Dhofar 1436 ($\delta^{15}\text{N}_{\text{валовое}} = -25.3\text{‰}$ при ступенчатом окислении и $\delta^{15}\text{N}_{\text{валовое}} = -28.4\text{‰}$ при ступенчатом дроблении). Учитывая, что оба метеорита обогащены солнечными газами, а доля космогенных благородных газов (Ne, Ar) в исследованном образце Dhofar 1442 очень низкая, более тяжелый изотопный состав азота реголитовой брекчии Dhofar 1442 по сравнению с таковым в Dhofar 1436 связан с добавкой азота из хондритового(ых) ударника(ов) ($\delta^{15}\text{N}_{\text{обыкн. хондритов}}$ находится в интервале от -20 до $+100$ по Grady, Wright, 2003), вещество которого(ых) присутствует в Dhofar 1442 (см. выше раздел «Описание метеорита») и/или с меньшей пропорцией солнечных газов, что могло бы объяснить и более тяжелый изотопный состав углерода. В лунной брекчии Dhofar 1442 после первой ступени дробления, которая, по-видимому, загрязнена атмосферным/органическим азотом, значение $\delta^{15}\text{N}$ увеличивается от ступени к ступени с -23 до $+19\text{‰}$ (рис. 6; табл. 2). Маловероятно, что это связано с увеличением вклада изотопно-тяжелого космогенного азота по мере дробления, поскольку для благородных газов такой тенденции не наблюдается. Скорее, с уменьшением доли захваченного компонента в

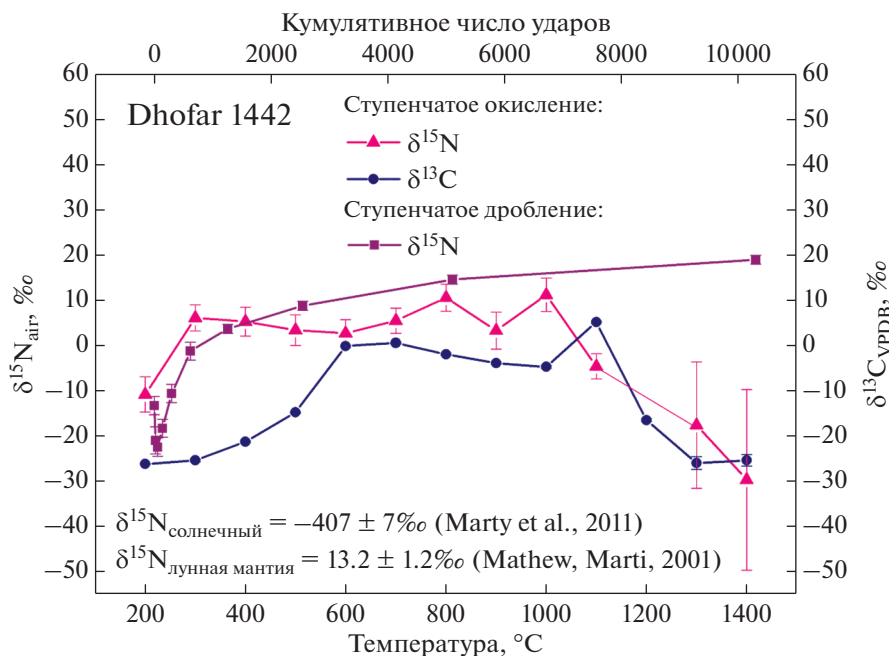


Рис. 6. Вариации изотопного состава азота и углерода в ступенях при окислении и дроблении в образцах лунной брекчии Dhofar 1442.

ходе ступенчатого дробления, вскрывающем в каждой последующей ступени все меньшие по размеру полости. Валовое значение $\delta^{15}\text{N} = +9\text{‰}$, полученное при ступенчатом дроблении Dhofar 1442, близко к таковому при ступенчатом окислении, как это имеет место быть в Dhofar 1436 (см. выше), хотя сами значения существенно изотопно более легкие. Это могло бы означать, что в среднем изотопный состав азота, находящийся в полостях соответствует изотопному составу химически связанного азота и могло бы быть подтверждением происхождения первого в результате перераспределения второго в полости в постударный период. Однако большая часть азота при окислении связана с земной контаминацией, поэтому совпадение валовых значений изотопного состава азота при окислении и дроблении, скорее всего, случайность.

Элементные отношения

Элементные отношения благородных газов, полученные ступенчатым дроблением образца лунного метеорита Dhofar 1442, сильно фракционированы относительно таковых в солнечном ветре (Heber et al., 2009; табл. 2). Главным образом это происходило за счет фракционирования вследствие ударного события и последующих постударных процессов, которые привели к переходу ранее накопленных газов в полости: большая часть преимущественно легких газов была потеряна из породы в окружающее пространство, после

чего оставшиеся газы, уже обогащенные тяжелыми компонентами, частично были захвачены в полости. Но диффузионные потери легких изотопов относительно более тяжелых, вызванные многократным нагреванием вещества ударными событиями и/или солнечным светом, могли происходить на всем протяжении лунной истории вещества — как до этого события, так и после. Хотя наиболее явными и эффективными механизмами выхода газов из полостей являются декрипитация и плавление кристаллической решетки, и в гораздо меньшей степени — растворение газа в твердом веществе с последующей диффузией, нельзя исключить возможность непосредственной диффузии газов из полостей на примере данных по лунному метеориту Dhofar 1436. Во время дробления было дегазировано 93% ^4He , 86% ^{20}Ne , и 76% ^{36}Ar от общего количества газа, выделенного методами дробления и последующего окисления оставшейся пудры (Korochantseva et al., 2021), т.е. в этом метеорите газы преимущественно находятся в полостях. В той же работе показано, что при окислении валового образца Dhofar 1436 пик выделения гелия приходится на 900°C, а неона и аргона — на 1200–1300°C, когда происходит плавление фаз-хозяев (см. выше). Более раннее выделение гелия из полостей по сравнению с неонам и аргоном, вероятно, связано с его более высокой скоростью перехода из полостей в кристаллическую решетку минералов при нагревании и последующей диффузией. Присутствие космогенного компонента с гораздо более низкими элементными

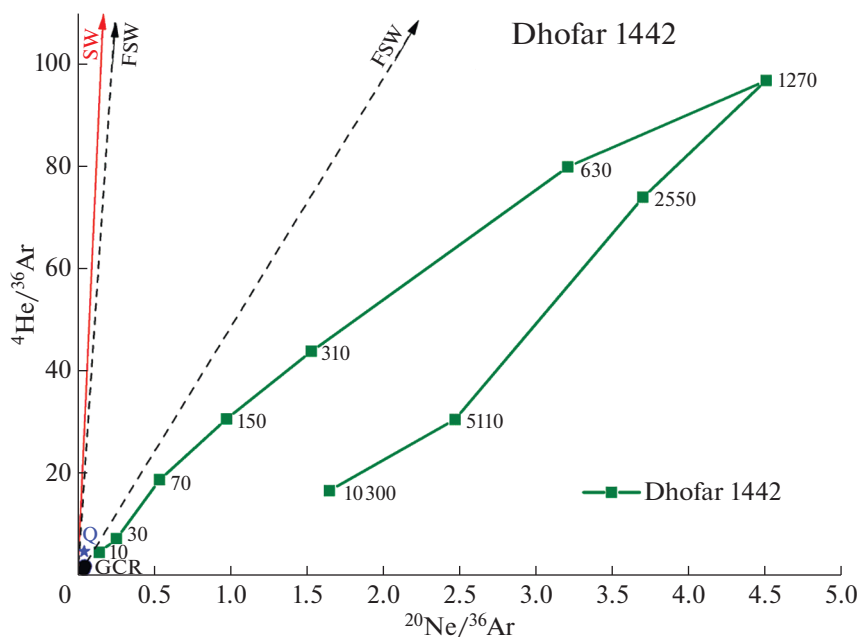


Рис. 7. Диаграмма в координатах $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$ — $^4\text{He}/^{36}\text{Ar}$ по данным ступенчатого дробления образца лунной брекчии Dhofar 1442. Показаны составы солнечного ветра (SW; Heber et al., 2009), фракционированного солнечного ветра (FSW; Benkert et al., 1993; диапазон показан по данным 16-ой ступени травления образца ильменита 79035/3 и 13-ой ступени образца пироксена 71501/1), планетарного компонента (Q; Ott, 2002) и космогенного компонента (GCR), образующегося под воздействием галактических космических лучей (изотопный состав рассчитан для химического состава Dhofar 1442 и метеороида радиусом 150 см с учетом разной глубины экранирования согласно модели Leya, Masarik, 2009).

ми отношениями относительно солнечных, едва ли влияет на элементную распространенность благородных газов в Dhofar 1442. Влияние планетарного компонента возможно в некоторой степени.

Отношение $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ в начальных ступенях дробления примерно одинаковое, а затем в ходе дробления уменьшается в ~ 3 раза, в частности, резкое падение отношения происходит только в последних двух фракциях, с которыми ассоциирована очень незначительная часть общего количества He и Ne (табл. 2). В лунной брекчии Dhofar 1436 и в брекчии L-хондрита Ghubara отмечалась противоположная тенденция, которая не может быть объяснена примесью радиогенного или космогенного ^4He на поздних ступенях дробления, а, скорее, отражает разную элементную распространенность газов в отличающихся по размеру полостях (Korochantseva et al., 2018, 2021), что также, скорее всего, относится и к Dhofar 1442. В дополнение, принимая во внимание высокую проницаемость гелия по сравнению с другими благородными газами, уменьшение отношения $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ в процессе дробления можно объяснить следующими причинами: i) во время термальных воздействий на породу доля диффундировавших газов из полостей увеличивается с уменьшением радиуса полости (т.е. пропорциональна $1/R$, где R —радиус), т.к. при прочих равных условиях потери пропорциональны площади поверхности (R^2), а

количество газа во включении пропорционально объему (R^3); ii) Хотя во время дробления температура в ступке не превышает 70°C (Moreira, Madueira, 2005), она, вероятно, может значительно повышаться локально в веществе в результате столкновения зерен и способствовать уходу гелия из полостей (см. выше), а непосредственная близость вновь образованных трещин существенно облегчать его более ранний выход из породы по сравнению с более крупными атомами газов.

С другой стороны, в первых семи ступенях отношение $^4\text{He}/^{36}\text{Ar}$, как и $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$, постоянно увеличиваются (в 20 и 32 раза, соответственно, и увеличение этих отношений гораздо значительнее, чем уменьшение отношения $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$), и только в последних трех наблюдается обратная тенденция (рис. 7, табл. 2). Отношения $^{14}\text{N}/^{36}\text{Ar}$ и $^{12}\text{C}/^{36}\text{Ar}$ также сильно растут по мере дробления — в ~ 100 и ~ 1000 раз, соответственно (рис. 8, табл. 2). Избыток аргона в первых ступенях дробления нельзя объяснить атмосферной контаминацией, т. к. отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в этих ступенях постоянное в пределах 17–19 (рис. 4; табл. 2), хотя в изотопном составе азота начальной ступени есть намек на примесь атмосферного/органического азота (см. главу “Углерод и азот”, рис. 6). Рост отношения $^4\text{He}/^{36}\text{Ar}$, как и $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$ по мере дробления наблюдался и в лунном метеорите Dhofar 1436 (рис. 10 в работе Korochantseva et al., 2021) и был объяснен

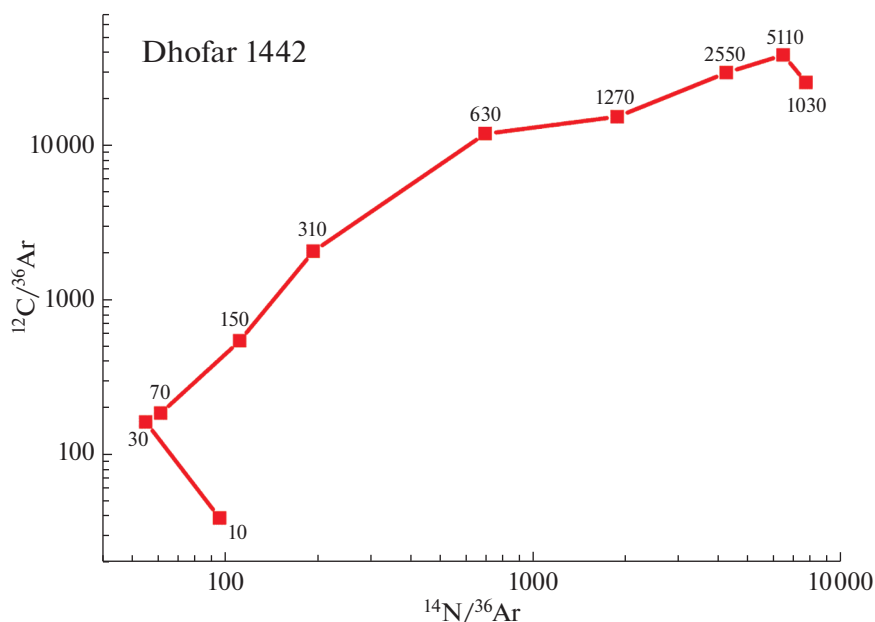


Рис. 8. Диаграмма в координатах $^{12}\text{C}/^{36}\text{Ar}$ — $^{14}\text{N}/^{36}\text{Ar}$ (вес.) по данным ступенчатого дробления образца лунной брекчии Dhofar 1442. Около точек указано кумулятивное число ударов.

увеличением вклада космогенного компонента по мере дробления. Но в случае Dhofar 1442 причина должна быть иная, в том числе, связанная с вышеупомянутым фактом, что в первых ступенях дробления — в самых доступных для дробления позициях — доля выделенного аргона выше, чем любого другого газа, а кинетика выделения гелия и неона не скоррелированы с кинетикой выделения аргона (рис. 2).

Большие вариации элементных отношений $^4\text{He}/^{36}\text{Ar}$, $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$, $^{14}\text{N}/^{36}\text{Ar}$ и $^{12}\text{C}/^{36}\text{Ar}$ отражают крайне неравномерное распределение газов между разными по размерам полостями. Аргон оказался преимущественно в крупных полостях, гелий и неон — в средних по размеру, а углерод и особенно азот — в мелких. Возможный сценарий, который мог бы объяснить наблюдаемое, предполагает сложную динамику выделения и перераспределения газов из разных источников наряду с такой же сложной динамикой образования полостей во время ударного метаморфизма. Неравномерное распределение газов в полостях подразумевает, что в ударном процессе разные газы мобилизовались по-разному, а не выделялись из своих фаз-носителей одновременно, создав промежуточную однородную атмосферу, которая была захвачена во все полости. Можно предположить, что Ar, показывающий постоянство отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ во всех ступенях дробления, оказался наиболее мобильным или даже находился в крупных полостях до удара и там и остался. Потом мобилизовались солнечные He и Ne и, в последнюю очередь — уг-

лерод и азот. Кроме того, разные по размеру полости, по-видимому, образовывались не одновременно, также как и выделение газов, а последовательно — от более крупных к мелким. Можно допустить, что все основные процессы перераспределения происходили быстро, на коротком временном интервале, но после этого могли продолжаться какое-то время, пока температура оставалась достаточно высокой для диффузии. Таким образом, мы считаем, что неравномерное распределение газов в полостях, в результате чего наблюдается сильное увеличение отношений $^4\text{He}/^{36}\text{Ar}$, $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$, $^{14}\text{N}/^{36}\text{Ar}$ и $^{12}\text{C}/^{36}\text{Ar}$ в ходе дробления, связано с динамикой разных процессов во время перераспределения газов из разных источников/позиций в отличающиеся по размеру полости в процессе ударного метаморфизма.

ВЫВОДЫ

В лунной реголитовой брекчии Dhofar 1442, найденной в пустыне и имеющей пористую матрицу, благородные газы выделяются преимущественно при температурах $\geq 800^\circ\text{C}$, т.е. в их составе доминируют газы внеземного происхождения. При этом результаты дробления указывают на то, что существенная доля благородных газов в этой брекчии находится в полостях. Для Dhofar 1442 присуще высокотемпературное ($>1100^\circ\text{C}$) выделение аргона, типичное для метеоритов, испытавших ударный метаморфизм (Kunz et al., 1997; Trieloff et al., 1994, 2018; Korochantseva et al., 2016b, 2021), что, по-видимому, связано со структур-

ными изменениями минералов под действием метаморфизма. Одновременная высокотемпературная дегазация аргона, азота и углерода, находящихся в полостях высокотемпературных минералов, происходит вследствие плавления последних.

Изотопный состав неона соответствует составу фракционированного солнечного ветра. При ступенчатом дроблении отношение $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ в газе, выделившемся из полостей, выше 10. В исследованных образцах вклад космогенного компонента в изотопный состав неона совсем не большой, как и в случае с аргоном.

Результаты по дроблению и окислению демонстрируют, что в захваченном лунном аргоне, находящемся в газовых полостях высокотемпературных фаз, отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ составляет ~ 18 . Учитывая возраст образования брекчии (< 3.8 млрд лет по Демидовой и др., 2014), данный изотопный состав захваченного аргона не согласуется с эмпирической моделью, которая связывает состав захваченного (состоящего из имплантированного ^{40}Ar лунной атмосферы и солнечного ^{36}Ar) с возрастом образования лунных брекчий (McKay et al., 1986; Eugster et al., 2001; Joy et al., 2011). Мы считаем, что аргон и другие летучие, находящиеся в полостях брекчии Dhofar 1442 — это результат перераспределения газов, сопровождающийся их значительным фракционированием, из одних структурных элементов в другие во время термальных/ударных событий, в частности, события, приведшего к образованию брекчии, а не имплантации из лунной атмосферы. В частности, в состав захваченных газов метеорита Dhofar 1442, помимо солнечных, космогенных, радиогенных, ре-имплантированного ^{40}Ar , могли попасть и азот с углеродом, образовавшиеся при окислении органики метаморфизованных хондритов, вещество которых присутствует в брекчии (Korotev, 2012).

Изотопные составы углерода и азота, выделенных методом ступенчатого окисления из образца метеорита Dhofar 1442, варьируют от -26.2 до $+5.2\text{‰}$ и от -30 до $+11\text{‰}$, соответственно. Диапазон изменения $\delta^{15}\text{N}$ при ступенчатом дроблении от -23 до $+19\text{‰}$. Валовые значения ^{15}N при ступенчатом окислении и дроблении близки. Это указывает на то, что в среднем изотопный состав азота, находящийся в полостях соответствует изотопному составу химически связанного азота, т.е. это может быть подтверждением происхождения первого в результате перераспределения второго в полости в постударный период. Хотя совпадение валовых значений может быть и случайностью, поскольку большая часть азота при окислении связана с земной контаминацией.

При дроблении наблюдаются определенные тенденции в изменении элементных отношений. Небольшое уменьшение отношения $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ в ходе дробления, вероятно, может отражать рас-

пределение этих газов в разных по размеру полостях и/или быть результатом различия диффузионных свойств и проницаемости гелия и неона (показывающих сходный характер выделения из полостей), проявляющихся в природных термальных процессах и при нагревании в экспериментах. Иначе обстоит дело с отношениями $^4\text{He}/^{36}\text{Ar}$, $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$, $^{14}\text{N}/^{36}\text{Ar}$ и $^{12}\text{C}/^{36}\text{Ar}$, которые увеличиваются в десятки-сотни раз по мере дробления. Это связано с тем, что доля аргона в самых доступных для дробления позициях выше, чем любого другого газа, а характер выделения аргона отличается от такового для гелия и неона.

Причиной сильного увеличения элементных отношений в ходе дробления образца метеорита Dhofar 1442 может быть специфическая комбинация процессов с разной динамикой во время перераспределения газов из разных позиций/источников в отличающиеся по размеру полости в процессе ударного метаморфизма, результатом которых явилось неравномерное распределение летучих и фракционирование аргона относительно других газов.

Авторы выражают благодарность А.И. Буйкину за плодотворную дискуссию, а также рецензентам А.Т. Базилевскому и С.С. Асонову за комментарии, которые помогли улучшить статью. Работа была выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Верховский А.Б. (2017) Происхождение изотопно-легкого азота в метеоритах. *Геохимия* **11**, 969-983.
- Verchovsky A.B. (2017) Origin of isotopically light nitrogen in meteorites. *Geochem. Int.* **55**(11), 957-970.
- Демидова С.И., Назаров М.А., Аносова О.М., Костицын Ю.А., Нтафлос Т., Брандштеттер Ф. (2014) U-Pb датирование циркона лунного метеорита Dhofar 1442. *Петрология* **22**(1), 3-20.
- Demidova S.I., Nazarov M.A., Anosova M.O., Kostitsyn Yu.A., Ntaflos Th., Brandstätter F. (2014) U-Pb zircon dating of the lunar meteorite Dhofar 1442. *Petrology* **22**(1), 1-16.
- Корочанцева Е.В., Буйкин А.И., Верховский А.Б., Лоренц К.А., Корочанцев А.В. (2020) Изотопный состав благородных газов, азота и углерода в новом L-хондрите Озерки. *Геохимия* **65**(11), 1092-1109.
- Korochantseva E.V., Buikin A.I., Verchovsky A.B., Lorenz C.A., Korochantsev A.V. (2020) Isotopic composition of noble gases, nitrogen, and carbon in the Ozerki new L chondrite. *Geochem. Int.* **58**(11), 1239-1256.
- Ahrens T.J., Petersen C.F., Rosenberg J.T. (1969) Shock compression of feldspars. *J. Geophys. Res.* **74**(10), 2727-2746.
- Alexander C.M.O'D., Fogel M., Yabita H., Cody G.D. (2007) The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 4380-4403.

- Assonov S.S., Franchi I.A., Pillinger C.T., Semenova C.S., Shukolyukov Yu.A., Verchovsky A.B., Iassevitch A.N. (2002) Nitrogen and argon release profiles in Luna 16 and Luna 24 regolith samples: The effects of regolith reworking. *Meteorit. Planet. Sci.* **37**(1), 27–48.
- Anders E., Grevesse N. (1989) Abundance of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **53**, 197–214.
- Baur H., Frick U., Funk H., Schultz L., and Signer P. 1972. Thermal release of helium, neon, and argon from lunar fines and minerals. *Proceedings, 3rd Lunar Science Conference 1947–1966*.
- Benkert J.-P., Baur H., Signer P., Wieler R. (1993) He, Ne, and Ar from the solar wind and solar energetic particles in lunar ilmenites and pyroxenes. *J. Geophys. Res.* **98**(E7), 13147–13162.
- Bogard D.D., Nyquist L.E., Bansal B.M., Wiesmann H., Shih C.Y. 1975. 76535: An old lunar rock. *Earth and Planetary Science Letters.* **26**, 69–80.
- Buikin A.I., Verchovsky A.B., Lorenz C.A., Skripnik A.Ya., Korochantseva E.V. (2013) Noble gases and nitrogen released by crushing from Pesyanoe aubrite. 44th Lunar and Planetary Science Conference, abstract #1141.
- Buikin A.I., Hopp J., Lorenz C.A., Trierloff M. (2015) Noble gas isotope composition and elemental ratios in Pesyanoe aubrite: Stepwise crushing data. *Meteorit. Planet. Sci.* **50**, abstract #5110.
- Demidova S.I., Nazarov M.A., Anosova M.O., Kostitsyn Y.A., Brandstätter F., Ntaflos Th. (2012) U–Pb dating of zircons from the Dhofar 1442 lunar meteorite. 43rd Lunar and Planetary Science Conference, abstract #1090.
- Eberhardt P., Eugster O., Marti K. (1965) A redetermination of the isotopic composition of atmospheric neon. *Z. Naturforsch.* **20a**, 623–624.
- Eugster O., Michel Th., Niedermann S. (1992) Solar wind and cosmic ray exposure history of lunar meteorite Yamato-793274. Proceedings of the National Institute for Polar Research Symposium on Antarctic Meteorites. **5**, 23–35.
- Eugster O., Terribilini D., Polnau E., Kramers J. (2001) The antiquity indicator argon-40/argon-36 for lunar surface samples calibrated by uranium-235-xenon-136 dating. *Meteorit. Planet. Sci.* **36**(8), 1097–1115.
- Eugster O., Thalmann Ch., Albrecht A., Herzog G.F., Delaney J.S., Klein J., Middleton R. (1996) Exposure history of glass and breccia phases of lunar meteorite EET87521. *Meteorit. Planet. Sci.* **31**(2), 299–304.
- Grady M.M., Wright I.P. (2003) Elemental and isotopic abundances of carbon and nitrogen in meteorites. *Space Sci. Rev.* **106**(1), 231–248.
- Grimberg A., Baur H., Bochsler P., Bühler F., Burnett D.S., Hays C.C., Heber V.S., Jurewicz A.J.G., Wieler R. (2006) Solar wind neon from Genesis: Implications for the lunar noble gas record. *Science.* **314**(5802), 1133–1135.
- Heber V.S., Wieler R., Baur H., Olinger C., Friedmann T.A., Burnett D.S. (2009) Noble gas composition of the solar wind as collected by the Genesis mission. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **73**(24), 7414–7432.
- Heymann D., Yaniv A., Adams J. A. S., and Fryer G. E. 1970. Inert gases in lunar samples. *Science* **167**, 555–558.
- Heymann D., and Kirsten T. 1973. Argon systematics in lunar fines (abstract). *4th Lunar and Planetary Science* 362–364.
- Huneke J.C., Podosek F.A., Wasrburg G.J. (1973) An argon bouillabaisse including ages from the Luna 20 site (abstract). *4th Lunar and Planetary Science*, 403–405.
- Joy K.H., Kring D.A., Bogard D.D., McKay D.S., Zolensky M.E. (2011) Re-examination of the formation ages of the Apollo 16 regolith breccias. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **75**(22), 7208–7225.
- Korochantseva E.V., Buikin A.I., Verchovsky A.B., Lorenz C.A., Korochantsev A.V. (2018) Noble gases, nitrogen and carbon isotopic compositions of the Ghubara meteorite, revealed by stepwise combustion and crushing methods. *Geochem. Int.* **56**(13), 1384–1397.
- Korochantseva E.V., Buikin A.I., Hopp J., Verchovsky A.B., Korochantsev A.V., Anand M., Trierloff M. (2021) The lunar Dhofar 1436 meteorite: ^{40}Ar – ^{39}Ar chronology and volatiles, revealed by stepwise combustion and crushing methods. *Meteorit. Planet. Sci.* **56**(3), 455–481.
- Korochantseva E.V., Buikin A.I., Hopp J., Korochantsev A.V., Trierloff M. (2016a) ^{40}Ar – ^{39}Ar results of lunar meteorites Dhofar 025, 280, 309, 730, 733, 1436, 1442, SAU 449, NWA 6888. *Meteorit. Planet. Sci.* **51**, abstract #6317.
- Korochantseva E.V., Buikin A.I., Hopp J., Lorenz C.A., Korochantsev A.V., Ott U., Trierloff M. (2016b) Thermal and irradiation history of lunar meteorite Dhofar 280. *Meteorit. Planet. Sci.* **51**(12), 2334–2346.
- Korochantseva E.V., Buikin A.I., Hopp J., Korochantsev A.V., Trierloff M. (2016c) ^{40}Ar – ^{39}Ar dating of lunar meteorites Dhofar 309 and 730. 47th Lunar and Planetary Science Conference, abstract #2305.
- Korotev R.L. (2012) Lunar meteorites from Oman. *Meteorit. Planet. Sci.* **47**(8), 1365–1402.
- Korotev R.L. (2022b) List of lunar meteorites. http://meteorites.wustl.edu/lunar/moon_meteorites_list_alumina.htm Accessed 25 January, 2022.
- Korotev R.L. (2022a) Lunar Meteorite Compendium. <https://curator.jsc.nasa.gov/antmet/lmc/> Accessed 25 January, 2022.
- Korotev R.L., Zeigler R.A., Jolliff B.L., Irving A.J., Bunch T.E. (2009) Compositional and lithological diversity among brecciated lunar meteorites of intermediate iron concentration. *Meteorit. Planet. Sci.* **44**(9), 1287–1322.
- Kunz J., Falter M., Jessberger E. (1997) Shocked meteorites: Argon-40-argon-39 evidence for multiple impacts. *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, 647–670.
- Leya I., Masarik J. (2009) Cosmogenic nuclides in stony meteorites revisited. *Meteorit. Planet. Sci.* **44**(7), 1061–1086.
- Manka R. H., and Michel F. C. 1970. Lunar atmosphere as a source of argon-40 and other lunar surface elements. *Science* **169**, 278–280.
- Manka R. H., and Michel F. C. 1971. Lunar atmosphere as a source of lunar surface elements. *Proceedings, 2nd Lunar Science Conference* 1717–1728.
- Marty B., Chaussidon M., Wiens R.C., Jurewicz A.J.G., Burnett D.S. (2011) A ^{15}N -poor isotopic composition for the solar system as shown by Genesis solar wind samples. *Science.* **332**(6037), 1533–1536.
- McKay D.S., Bogard D.D., Morris R.V., Korotev R.L., Johnson P., Wentworth S.J. (1986) Apollo 16 regolith breccias: Characterization and evidence for early formation in the mega-regolith. *J. Geophys. Res.* **91**, D277–D303.

- Moreira M., Madureira P. (2005) Cosmogenic helium and neon in 11 Myr old ultramafic xenoliths: Consequences for mantle signatures in old samples. *Geochemistry Geophysics Geosystems*. **6**.
<https://doi.org/10.1029/2005GC000939>
- Mortimer J., Verchovsky A.B., Anand M., Gilmour I., Pillinger C.T. (2015) 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*. **255**, 3–17.
- Schaeffer G.A., Schaeffer O.A. (1977) ^{39}Ar – ^{40}Ar ages of lunar rocks. *Proceedings of the Eighth Lunar Science Conference*. 2253–2300.
- Stöffler D., Knöll H.-D., Marvin U.B., Simonds C.H., Warren P.H. (1980) Recommended classification and nomenclature of lunar highlands rocks—A committee report. In *Proceedings of the Conference on the Lunar Highlands Crust*, edited by Merrill R.B. and Papike J.J. Houston: Lunar and Planetary Institute, p. 51–70.
- Takaoka N., Nakamura T., Nagao K. (1996) A possible site trapping noble gases in Happy Canyon enstatite chondrite: Microbubbles (abstract). 21st Symposium on Antarctic Meteorites, 167–169.
- Trieloff M., Jessberger E.K., Herrwerth I., Hopp J., Fiéni C., Ghélis M., Bourot-Denise M., Pellas P. (2003) Structure and thermal history of the H-chondrite parent asteroid revealed by thermochronometry. *Nature*. **422**(6931), 502–506.
- Trieloff M., Deutsch A., Kunz J., Jessberger E.K. (1994) Redistribution of potassium and radiogenic argon by moderate shock pressures in experimentally shocked gabbro (abstract). *Meteoritics*. **29**(4), 541.
- Trieloff M., Korochantseva E.V., Buikin A.I., Hopp J., Ivanova M.A., Korochantsev A.V. (2018) The Chelyabinsk meteorite: Thermal history and variable shock effects recorded by the ^{40}Ar – ^{39}Ar system. *Meteorit. Planet. Sci.* **53**(3), 343–358.
- Verchovsky A.B., Fisenko A.V., Semjonova L.F., Wright I.P., Lee M.R., Pillinger C.T. (1998) C, N, and noble gas isotopes in grain size separates of presolar diamonds from Efremovka. *Science*. **281**(5380), 1165–1168.
- Weisberg M. K., Smith C., Benedix G., Folco L., Righter K., Zipfel J., Yamaguchi A., Chennaoui Aoudjehane H. (2009) The Meteoritical Bulletin, No. 95. *Meteorit. Planet. Sci.* **44**(3), 429–462.
- Wieler R., Baur H., Signer P. (1986) Noble gases from solar energetic particles revealed by closed system stepwise etching of lunar soil minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **50**(9), 1997–2017.
- Wright I.P., Boyd S.R., Franchi I.A., Pillinger C.T. (1988) High precision determination of nitrogen stable isotope ratios at the sub-nanomole level. *J. Physics E*. **21**, 865–875.
- Wright I.P., Pillinger C.T. (1989) Carbon isotopic analysis of small samples by use of stepped-heating extraction and static mass spectrometry. *U.S. Geological Bulletin*. **7890**, 9–34.
- Yang J., Lin Y.T., Joy K.H., Chen B. (2019) The petrogenesis of very low-Ti mare basaltic clasts in lunar meteorite Dhofar 1442. 50th Lunar and Planetary Science conference, abstract #6258.
- Zeigler R.A., Korotev R.L., Jolliff B.L. (2011) Petrography and geochemistry of lunar meteorite Dhofar 1442. 42nd Lunar and Planetary Science Conference, abstract#1012.
- Zhou Q., Zeigler R.A., Yin Q.-Z., Korotev R.L., Jolliff B.L., Amelin Y., Marti K., Wu F.Y., Li X.H., Li Q.L., Lin Y.T., Liu Y., Tang G.Q. (2012) U-Pb dating of zircons and phosphates in lunar meteorites, acapulcoites and angrites. 43rd Lunar and Planetary Science Conference, abstract #1554.
- Zhou Q., Yin Q.Z., Zeigler R., Korotev R., Jolliff B., Wu F.Y., Li X.H., Li Q.L., Liu Y., Tang G.Q., Li C.L. (2015) U-Pb dating of phosphates in lunar meteorite Dhofar 1442. 46th Lunar and Planetary Science Conference, abstract #1771.