# Исследование изотопного и элементного состава газов метеорита Песьяное с применением метода ступенчатого дробления

А. И. Буйкин<sup>1</sup>, А. Б. Верховский<sup>2</sup>, К. А. Лоренц<sup>1</sup>, А. Я. Скрипник<sup>1</sup> <sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва <sup>2</sup>Открытый Университет, Англия

# <u>bouikine@mail.ru</u>

Впервые для метеоритов проведено изучение изотопного состава Ar, N<sub>2</sub>, Ne и элементных соотношений He, Ar, Ne и N<sub>2</sub> во флюидных включениях в пироксенах разных генераций из метеорита Старое Песьяное. Образцы содержат во включениях азот с близким изотопным составом (от -12 до -30 ‰ Atm), но отличаются по изотопному составу аргона: Px-B содержит более радиогенный аргон ( $^{40}$ Ar/ $^{36}$ Ar = 110–170), тогда как Px-G содержит аргон с большим вкладом солнечного компонента и узким диапазоном отношений  $^{40}$ Ar/ $^{36}$ Ar (35–42). Образцы также отличаются по изотопному составу неона – в Px-B он существенно более космогенный. Показано также, что легкий азот содержится преимущественно во включениях; выдвинуто предположение, что тяжелый компонент азота (с положительными значениями  $\delta^{15}$ N) может быть первично-магматическим.

#### Ключевые слова: Песьяное, He, Ne, Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, флюидные включения, метод ступенчатого дробления

Ссылка: Буйкин, А. И., А. Б. Верховский, К. А. Лоренц, А. Я. Скрипник (2012), Исследование изотопного и элементного состава газов метеорита Песьяное с применением метода ступенчатого дробления, *Вестник OH3 PAH*, *4*, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG.

Метеорит Песьяное относится к энстатитовым ахондритам (обритам) и представляет собой полимиктовую реголитовую брекчию [Lorenzetti S. et al., 2003]. Метеорит сложен фрагментами энстатитовых пироксенитов нескольких типов, два из которых содержат зерна пироксенов, богатые флюидными включениями [Lorenz C. et al., 2005]. Для того, чтобы получить изотопные характеристики газов, захваченных в минералы в виде флюидных включений в ходе дифференциации родительского тела метеорита, мы проанализировали два образца пироксенов разных популяций: темный пироксен (Рх-G), содержащий большое количество флюидных включений, и светлый непрозрачный пироксен (Рх-B), с меньшим количеством флюидных включений. Газы выделялись методом ступенчатого дробления. После дробления, оставшаяся пудра изучалась методом ступенчатого отжига, чтобы сравнить состав газов во включениях и в матрице минералов.

#### Методика

Метод ступенчатого дробления позволяет выделять газы, находящиеся в газово-жидких (флюидных) включениях в породах и минералах, не затрагивая газовые компоненты, связанные в кристаллической решетке минерала. Иногда газы в достаточно большом (достаточном для анализа) количестве могут находиться в микродефектах решетки (например, вызванных радиоактивным распадом in situ, или имплантацией космогенных атомов и ионов). Такие газы также могут быть частично выделены с помощью ступенчатого дробления.

Методика пробоподготовки, выделения и разделения газов заключалась в следующем. Отобранные под бинокуляром мономинеральные фракции (~1 г каждого образца) очищались от поверхностных загрязнений в этаноле в ультразвуковой ванне, после чего их помещали в сушильный шкаф на 2–3 часа. После сушки образцы загружались в трубки дробления, которые подсоединялись к вакуумной системе. Всю систему прогревали при 120 °C и откачивали на высокий вакуум (10<sup>-8</sup> torr) в течение 12-24 часов для удаления поверхностно-сорбированных газов. Выделение газов из образцов проводилось дроблением ступенчато. Выделенные в каждой ступени газы криогенно разделялись и напускались в камеру масс-спектрометра для изотопного анализа. Аргон и гелий дополнительно проходили очистку на Zr-Al геттерах. Для избавления от возможных интерферирующих масс (в основном от присутствия CO) азот также

# БУЙКИН И ДР.: ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА

дочищался на CuO при температуре 800 °C. Образованный при этом диоксид углерода замораживался на «холодном пальце» при температуре -170 °C. Подробное описание методики опубликовано в работе [Буйкин и др., 2010].

Изотопный анализ аргона и азота проводился на высокочувствительном массспектрометрическом комплексе Finesse в Открытом Университете (Милтон Кинс, Великобритания), там же были получены данные по содержанию гелия и углерода (в форме  $CO_2$ ) в исследуемых образцах. Следует отметить, что анализ He, C, N и Ar проводился одновременно из одной навески каждого образца. Краткое описание этой методики имеется в работе [*Verchovsky et al., 2002*]. Предварительно нами была изучена «аликвота» образца Рх-G: изотопный состав углерода и кислорода в выделенном  $CO_2$  измерялся на масс-спектрометре Thermo Finnigan Delta Plus (ГЕОХИ РАН) с использованием системы «microvolume» с «холодным пальцем», обеспечивающей надежное измерение малых количеств газа (0.005–0.02 см<sup>3</sup>).

#### Результаты и дискуссия

При дроблении выделилось лишь небольшое количество  $CO_2$  (несколько нг углерода), что не позволило получить надежные данные по изотопному составу углерода из-за высокого вклада бланка. Но похоже, значения  $\delta^{13}C$  отрицательные (в интервале -10‰ ÷ -20 ‰ PDB), что подтверждается и данными, полученными нами в ГЕОХИ РАН по аликвоте образца Px-G: на ступени в 400 ударов было выделено около  $5 \times 10^{-3}$  см<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> с  $\delta^{13}C = -11.1 \pm 0.1$  PDB.

По общему содержанию гелия, неона, аргона и азота наши данные согласуются с данными ступенчатого отжига для светлого и темного петрологических типов метеорита Песьяное [*Mathew K.J. and Marti K. 2003*]. Рх-G содержит больше газов во включениях, чем Рх-В. Количество гелия и аргона, выделенных при дроблении, сопоставимо с их количеством, выделенном с помощью плавления оставшейся после дробления пудры. Доля выделенного при дроблении <sup>21</sup>Ne составляет около 10% от количества этого изотопа, выделенного с помощью плавления; для азота это соотношение еще в 10 раз меньше.

Изотопный состав неона в образцах отражает доминирование космогенного компонента. В целом, неон, выделенный при дроблении Рх-В, содержит в 3-4 раза большее количество космогенного компонента во включениях, чем Рх-G (рис. 1). Это также отражается в более высоких отношениях <sup>38</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar (большая доля космогенного аргона) в Рх-В. Увеличение вклада космогенного компонента с количеством ударов по образцу говорит о том, что этот компонент находится в наиболее мелких включениях и/или дефектах кристаллической решетки. Часть космогенных (и солнечных) газов, накопленных ранее в реголите, могла быть захвачена во включения в ходе ударного события, попав в микротрещины в зернах пироксена, которые преимущественно приурочены к направлению спайности. Наложенный термальный метаморфизм залечил эти микротрещины и запер газы внутри зерен в виде относительно крупных включений. Поэтому на первых ступенях дробления наблюдается выход солнечных газов с одной стороны, и большой вклад космогенного компонента неона – с другой. Такой механизм согласуется с нашим опытом исследования мантийных пород, из которого следует, что в более мелких включениях обычно содержатся первично-магматические газы, которые выделяются на последних ступенях дробления, в то время, как вторичные включения часто более крупные и вскрываются на начальных ступенях дробления [Buikin et al., 2005]. Увеличение доли космогенного компонента неона с увеличением количества ударов по образцу (степени измельчения пробы), вероятно, должно объясняться выделением небольшой части космогенного неона, расположенного в микронных и субмикронных нарушениях решетки, возникающих в процессе образования этого компонента неона. О такой возможности для гелия сообщалось, например, в работе [Scarsi 2000].



**Рис. 1.** Зависимость отношения <sup>21</sup>Ne/<sup>22</sup>Ne от кумулятивного количества ударов. Вклад космогенного компонента (изотопа Ne-21) увеличивается с количеством ударов по образцу (степенью раздробленности образца).



**Рис. 2.** Диаграмма в координатах  ${}^{40}$ Ar $-{}^{40}$ Ar $/{}^{36}$ Ar для фракций дробления образцов Px-G и Px-B. Обозначения те же, что и на рис. 1. Две точки (по одной для каждого образца) с наибольшим содержанием  ${}^{40}$ Ar имеют и наиболее высокие отношения  ${}^{40}$ Ar $/{}^{36}$ Ar в данном образце и указывают на артефакт, связанный с большой примесью атмосферного компонента, которую не удалось учесть при вычитании бланка.

Изотопный состав аргона в этих двух породах существенно отличается (рис. 2): для Px-G отношения  ${}^{40}$ Ar/ ${}^{36}$ Ar варьируют между 36 и 42 (за исключением первой фракции, в которой довольно сильно сказывается атмосферная контаминация); во включениях в Px-B отношения  ${}^{40}$ Ar/ ${}^{36}$ Ar изменяются в диапазоне 220-110, указывая на больший вклад радиогенного аргона. Отметим, что здесь не идет речь об in situ радиогенном аргоне, поскольку мы изучали мономинеральные образцы пироксенов. По-видимому, Px-B захватил включения с аргоном, отличным по происхождению от источника аргона образца Px-G.

## БУЙКИН И ДР.: ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА

Изотопный состав азота, выделенного дроблением, близок в обоих образцах. Значения  $\delta^{15}N$  варьируют во фракциях дробления между -25 и -13 ‰ атм. При последующем ступенчатом отжиге выделялся изотопно более тяжелый азот, в котором значения  $\delta^{15}N$  достигали +16‰ (и до +44‰ в темном петрологическом типе согласно работе [*Mathew K.J. and Marti K. 2003*]). Значения  $\delta^{15}N$  во фракциях дробления хорошо коррелируют с содержанием азота: чем меньше азота во фракции, тем более высокие значения  $\delta^{15}N$  в ней (рис. 3). Такая же корреляция наблюдается на диаграмме  $\delta^{15}N-N_2/Ar$  (рис. 4): чем ниже отношения азота к аргону, тем выше значения  $\delta^{15}N$ .



**Рис. 3.** Зависимость значений  $\delta^{15}$ N от содержания азота в ступенях дробления в светлом (Px-B) и темном (Px-G) петрологических типах метеорита Песьяное.



**Рис. 4.** Корреляции между отношением  $N_2/^{40}$ Ar и  $\delta^{15}$ N в ступенях дробления в светлом (Px-B) и темном (Px-G) петрологических типах метеорита Песьяное.

Такие корреляции могут указывать на смешение двух разных источников, либо на сильное элементное и изотопное фракционирование в ходе захвата включений. Как известно, азот и аргон характеризуются близкой растворимостью в силикатных расплавах [Marty and Zimmermann 1999] и не должны фракционировать в ходе дегазации расплава и образования пузырьков. Фракционирование между аргоном и азотом может произойти при распределении

# БУЙКИН И ДР.: ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА

между расплавом и твердой фазой, например, осборнитом (TiN<sub>x</sub>) или троилитом (FeS), которые наблюдаются в виде включений в пироксене метеорита Песьяное. С другой стороны, на первых ступенях дробления газы выделяются из более крупных и менее устойчивых включений. Такие включения описаны выше для Px-G как вторичные, которые могли образоваться в результате перераспределения имплантированных солнечных газов при ударном событии, приведшем к формированию брекчии. Действительно, в первых ступенях дробления выделяется азот с большей пропорцией легкого солнечного компонента. С увеличением количества ударов по образцу вскрываются все более мелкие (первичные?) включения и микродефекты, в том числе, образованные космогенными газами, и, соответственно, увеличивается пропорция космогенного неона и аргона. В то же время, с увеличением количества ударов увеличивается пропорция тяжелого азота, указывая на то, что изотопно тяжелый компонент азота может быть первично магматическим.

## Выводы

1) большая часть <sup>4</sup>He и <sup>36</sup>Ar, выделенные из Песьяного при дроблении, представляют, повидимому, газы солнечного ветра, захваченные в поровое пространство этой брекчии во время ее формирования из реголитового материала;

2) небольшая часть космогенного <sup>21</sup>Ne была выделена в ходе дробления – вероятнее всего, из нарушений на микроуровне. Большая доля <sup>21</sup>Ne была образована *in situ* после образования брекчии;

3) азот, выделенный в ходе ступенчатого дробления, наиболее обогащен солнечным компонентом, хотя его доля относительно мала. В азоте Песьяного доминируют другие – изотопно тяжелые компоненты, среди которых может быть и первично-магматический.

Работа проведена при финансовой поддержке программы ОНЗ РАН №4 и гранта РФФИ №09-05-00678а.

#### Литература

Buikin, A. et. al. (2010). Vestnik Otdelenia nauk o Zemle RAS, V. 2, NZ6007, doi:10.2205/2010NZ000025.

Buikin, A. et al. (2005). Earth and Planet. Sci. Letter, v. 230, pp. 143-162.

Clayton, R. N., T. K. Mayeda (1996). Geochimica et Cosmochimica Acta, V. 60, pp. 1999-2017.

Keil, K. (1989). Meteoritics, V. 24, pp. 195-208.

Lindsley, D., D. Andersen (1983). Proc. LPSC 13, JGR, 88, A887-A906.

Lorenz, C. et al. (2005). *LPSC 36*, Abstract #1612.

Lorenzetti, S. et al. (2003). Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 67, pp. 557-571.

Marty, B., L. Zimmermann (1999). Geochimica et Cosmochimica Acta, V. 63, pp. 3619-3633.

Mathew, K. J., K. Marti (2003). Meteoritics & Planet. Sci., v. 38, pp. 627-643.

Scarsi, P. (2000). Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 64, №21, pp. 3751-3762.

Stoeffler, D. et al. (1988). In: Meteorites and the early solar system. Tucson, AZ, University of Arizona Press, pp. 165–202.

Verchovsky, A. et. al. (2002). Earth and Planet. Sci. Letters, v. 199, pp. 243–255.