

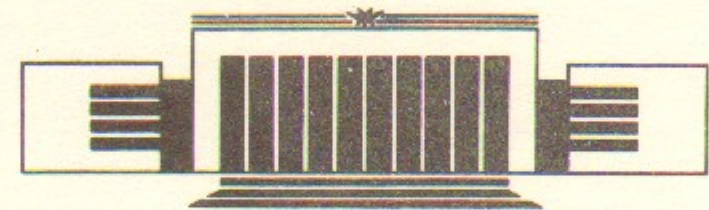


49  
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ СО АН СССР

Л.С. Тарасов, А.Ф. Кудряшова, В.Б. Барышев,  
Г.Н. Кулипанов, А.Н. Скринский

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА  
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ  
К ИССЛЕДОВАНИЮ ЛУННОГО ВЕЩЕСТВА

ПРЕПРИНТ 88-82



НОВОСИБИРСК



Применение метода  
рентгенофлуоресцентного анализа  
с использованием синхротронного излучения  
к исследованию лунного вещества

*Л.С. Тарасов, А.Ф. Кудряшова*

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

*В.Б. Барышев, Г.Н. Кулипанов, А.Н. Скринский*

Институт ядерной физики  
630090, Новосибирск 90, СО АН СССР

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты анализа элементного состава лунных пород и минералов на пучке синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-4. Получены систематические геохимические данные по распределению рубидия, стронция, иттрия, циркония, бария, лантана и церия в образцах, доставленных АМС «Луна-20» и «Луна-24». Показана возможность изучения геохимии редких элементов в ходе кристаллизации лунных пород при наличии миллиграммовых количеств вещества.

ВВЕДЕНИЕ

При анализе земных геологических образцов их размер и масса, как правило, не ограничивают возможности анализа, и для изучения их химического состава можно использовать разнообразные методы, требующие от десятков миллиграмм до сотен грамм вещества. Однако, при работе с такими уникальными объектами, как лунные породы, размер возможной пробы ограничен массой той небольшой частицы породы, которую сама природа подготовила для анализа. Другого просто не дано. Фрагменты лунных пород в лунном реголите, 70% массы которого составляют частицы менее 70 мкм, имеют преимущественно небольшой размер — 0,5—1,0 мм. Минералы, слагающие их, еще мельче. То же справедливо и для метеоритов, если изучать не их общий химический состав, а состав важнейших их компонентов — хондр, матрицы и белых включений.

Таким образом, уникальный характер образцов внеземного вещества (лунный реголит, лунные породы и минералы, выделенные из них, метеориты и их фракции, рассеянное космическое вещество) обуславливает ряд требований при изучении их химического состава. Это, прежде всего, анализ небольшого количества материала (от 1-2 мг до 0,1-0,15 мг и менее), а также необходимость изучения широкого спектра мало распространенных элементов (уровни содержаний их от десятков и сотен мкг/г до десятых и сотых мкг/г и еще ниже) и сохранения образца для дальнейших петрографо-минералогических исследований ввиду отсутствия, как правило, дублирующего материала.



Метод РФА-СИ очень хорошо удовлетворяет указанным требованиям и именно поэтому нами была проведена разработка и освоение его применительно к внеземным объектам. Многие позволяет исследовать нейтронно-активационный метод, но он в ряде случаев дает большую радиационную нагрузку на образец, в результате которой происходит значительное изменение минеральных фаз, а при уменьшении массы образца до долей миллиграмма чувствительность для отдельных элементов становится недостаточной. Кроме того, ряд геохимически важных элементов нейтронно-активационным методом определяется недостаточно хорошо или вообще их невозможно определить (например, иттрий). К тому же, результаты анализа получаются не быстро, особенно, если последовательно используется анализ и на короткоживущих и на долгоживущих изотопах.

Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ) позволяет достаточно быстро количественно изучить распределение ряда элементов, в том числе и плохо определяемых другими методами, а также включить в круг исследований не только частицы лунных пород, но и такие мелкие объекты, как минералы из них (размер их менее 500 мкм). За последние годы с помощью РФА-СИ нами на станции элементного анализа в ИЯФ СО АН СССР было начато изучение лунных пород и минералов [4, 5, 6, 7], а также метеоритного вещества — белых включений, хондр и матрицы каменных метеоритов [4, 5]. Однако, ниже мы ограничимся рассмотрением исследования только лунных объектов, так как на их примере можно охарактеризовать все основные особенности анализа РФА-СИ и методики работы, важные для малых образцов. Общие для всего метода черты и специфика были описаны в предыдущих работах [1, 2, 3].

#### РАБОТА НА СТАНЦИИ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

Методом РФА-СИ в лунных частицах изучалось распределение ряда редких элементов — Rb, Sr, Y, Zr, Ba, La, Ce. Особенности синхротронного излучения: непрерывный спектр, малая угловая расходимость пучка, естественная поляризация излучения и, особенно, высокая его интенсивность, на много порядков превышающая интенсивность любых других источников рентгеновского излучения, — создают самые благоприятные возможности для анализа

в пробах малой массы широкого ряда элементов при наличии невысокого фона от рассеяния возбуждающего излучения и при малом времени набора спектров. Метод является неdestructивным, что при уникальности исследуемых образцов сохраняет их для дальнейших петрографо-минералогических исследований, изучения нейтронно-активационным и другими методами.

Работа проводилась на станции элементного анализа накопителя ВЭПП-4 в Институте ядерной физике СО АН СССР. Принципы и особенности РФА-СИ на накопителе ВЭПП-4 рассмотрены в работах [1, 2, 3], а результаты методических исследований по данной тематике и первые итоги изучения внеземного вещества в работах [4, 5]. Регистрация спектров производилась на энергиях 22 и 66 кэВ. На станции применялся перестраиваемый однокристалльный фокусирующий монохроматор, причем при энергиях от 10 до 30 кэВ использовался кристалл пиролитического графита, а от 30 до 100 кэВ — кристалл LiF. Применение алюминиевых и медных фильтров поглощения, вырезание части спектра с помощью процессора и соответствующая настройка энергии монохроматором позволили повысить разрешение и улучшить условия регистрации спектров. На энергиях 20—22 кэВ определялись Rb, Sr, Y, Zr и на 60—70 кэВ — Ba, La, Ce. Использовались полупроводниковые детекторы: в первом случае Si (Li) с разрешением 240 эВ и во втором — Ge (Li) (фирма Schlumberger) с разрешением 170 эВ на линии  $K_{\alpha}$  Mn. Загрузки на входе колебались в пределах 0,5—3 кГц в зависимости от размера образца, типа ППД и вида примененных фильтров поглощения. Комплекс аппаратуры состоит из ППД с набором коллиматоров и фильтров, соответствующих спектрометрических трактов и набора электроники в стандарте КАМАК для работы с ЭВМ. Спектры были обработаны на ЭВМ по программам, подготовленным в ИЯФ СО АН СССР. При определении Y и Zr вводились поправки соответственно на вклад  $K_{\beta}$ Rb и  $K_{\beta}$ Sr.

Для автоматизации поиска пиков и расчета содержаний использовались специальные программы в автоматическом или диалоговом (для корректировки) режимах, позволяющие обсчитывать файл из 8 спектров. Примеры спектров приведены на рис. 1 и 2. Номера образцов соответствуют номерам анализов в таблицах 1 и 2.



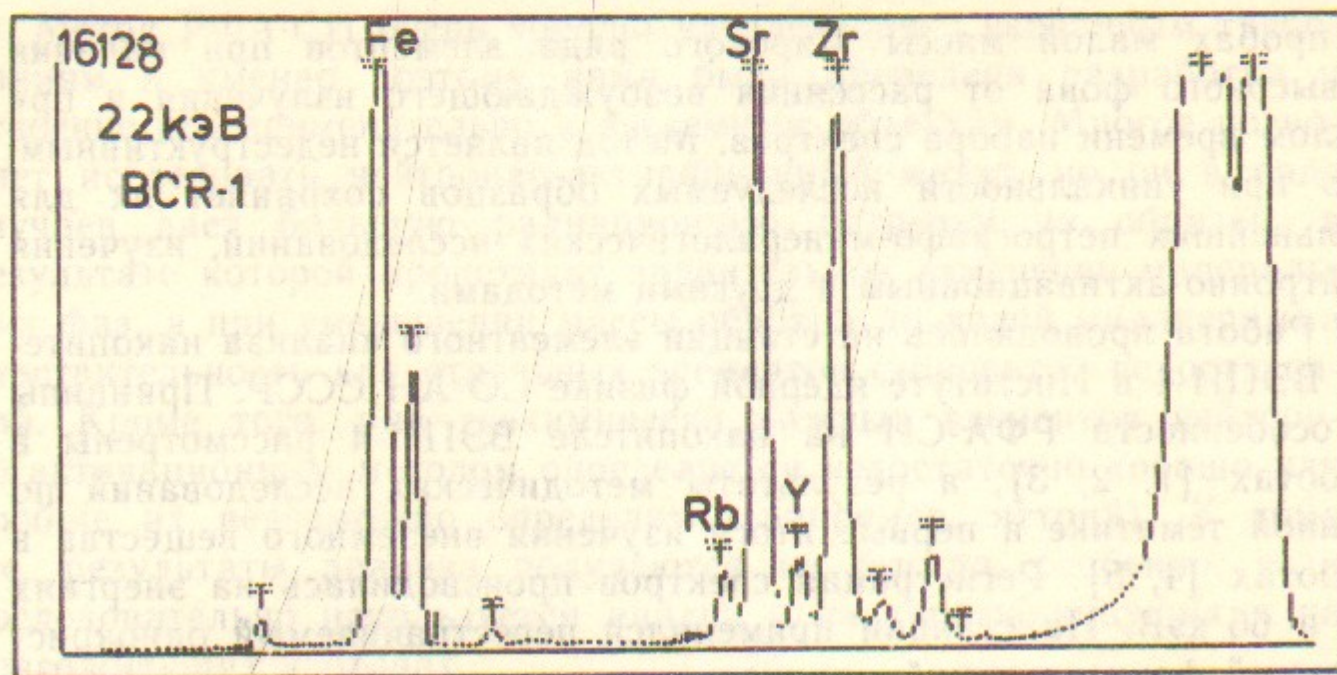


Рис. 1. Спектры РФА-СИ (Rb, Sr, Y, Zr) для стандартного образца базальта.

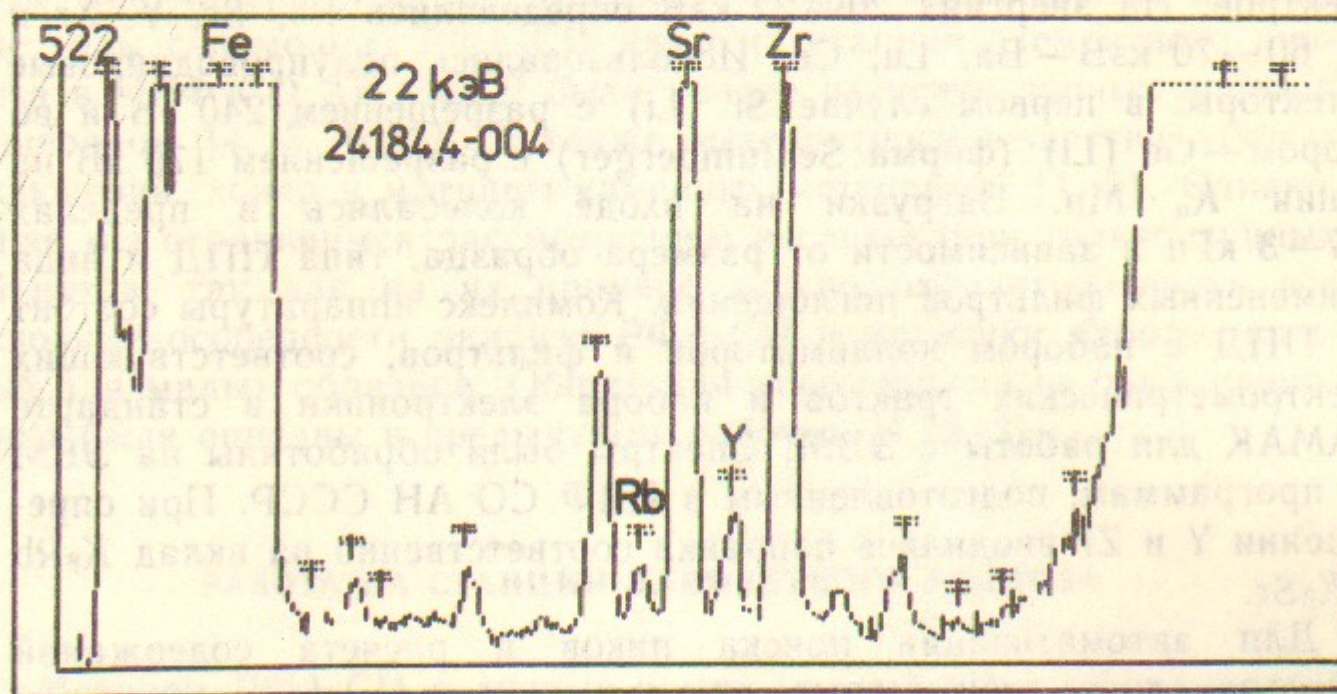


Рис. 2. Спектр РФА-СИ (Rb, Sr, Y, Zr) для образца лунного долерита 24184,4-004.

### ЭТАЛОНЫ МАЛОЙ МАССЫ

Первоочередной методической задачей была оценка возможности работы с образцами массой 3—5 мг, вместо обычных для РФА-метода образцов массой 100—500 мг. Она была проведена на серии эталонов с добавками определяемых элементов. Для выяснения зависимости «величина интеграла пика определяемого элемента — концентрация» в лаборатории сравнительной планетологии и метеоритики ГЕОХИ АН СССР была изготовлена серия эталонировочных образцов на основе отечественного стандарта СТ-1А с добавками окислов церия, иттербия, циркония, карбоната бария, который был предварительно высушен при температуре 110°C до постоянного веса, и нитрата стронция. Эталонировочные образцы были приготовлены по следующей методике. Первоначальная навеска 5 г, которая включала 138 мг добавляемых окислов и солей выше указанных элементов и 4,862 г отечественного стандарта горной породы (трапп СТ-1А), растиралась вручную в отполированной яшмовой ступке с добавлением этилового спирта до состояния жидкой кашицы. Затем шпателем материал перемещали со стенок к центру, добавляя новую порцию спирта, и продолжали растирание до испарения спирта. Такую процедуру повторяли трижды. Образец высушивали до постоянного веса (Т-1). Из приготовленного таким образом образца (Т-1) отбиралась навеска в количестве 2,5 г. К ней добавляли 2,5 г стандарта СТ-1А, растирали и т. д. Таким образом было приготовлено семь эталонировочных образцов Т-1, Т-2, Т-3, Т-4, Т-5, Т-6, Т-7. Навески брались с точностью  $\pm 0,000050$  г.

Таблица 1

Содержания добавок в эталонировочных образцах серии «Т»

Элемент	Матрица СТ-1А, мкг/г	Содержания добавок, мкг/г						
		Т-1	Т-2	Т-3	Т-4	Т-5	Т-6	Т-7
Ce	22	637,4	318,6	159,3	79,6	39,8	19,9	9,9
Yb	4 ± 0,4	122,1	61,0	30,5	15,2	7,6	3,8	1,9
Zr	140 ± 10	5961	2980,5	1490,2	745,1	372,6	186,3	93,15
Ba	290 ± 60	2938,9	1469	734,7	367,4	183,7	91,8	45,9
Sr	270 ± 30	5972,8	2986,4	1493,2	746,6	373,3	186,6	93,3

Концентрации элементов в приготовленных образцах приведены в табл. 1. Приготовленные образцы серии «Т» массой 3—5 мг



были упакованы между двумя лавсановыми пленками и проанализированы на станции элементного анализа РФА-СИ в ИЯФ СО АН СССР. Полученные результаты подтвердили пропорциональную зависимость между интегралом пика определяемого элемента (после вычета фона) и концентрацией его в эталонировочном образце (рис. 3).

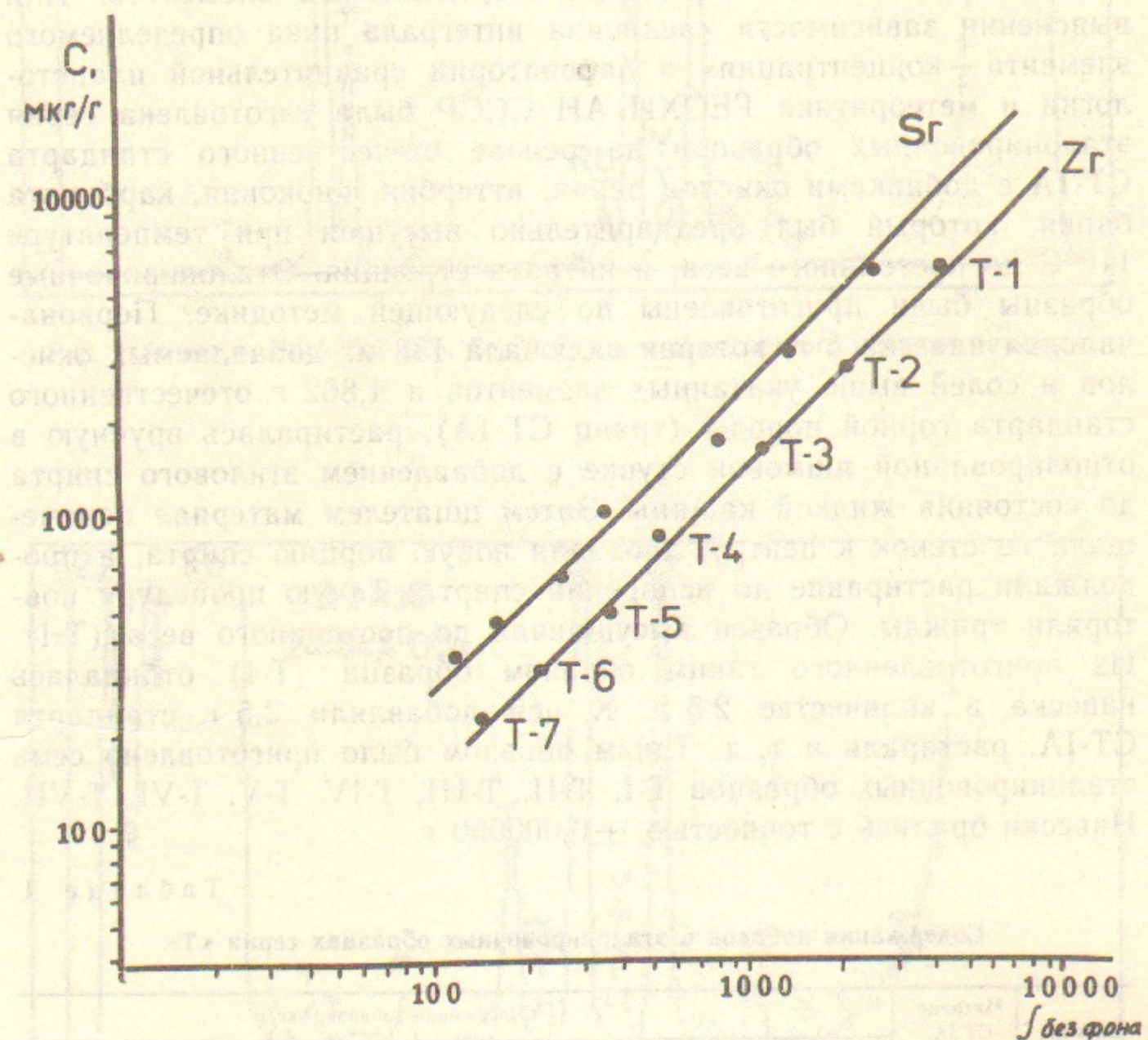


Рис. 3. График зависимости содержаний Sr и Zr (мкг/г) от величины интеграла пика (за вычетом фона) для серии стандартов «Т».

Таким образом, была показана реальность анализа образцов малой массы методом РФА-СИ. Для проведения их анализа была подготовлена серия международных и союзных стандартов: W-1, BM, PCC, GSP, AGV, G-1, СТ-1А, 1040 и СГД — также малой массы.

## УПАКОВКА ОБРАЗЦА

Частицы для анализа готовились следующим образом: между двумя тефлоновыми кольцами натягивалась лавсановая пленка, на нее наносилась капля нитроцеллюлозного лака НЦ-551 (ГОСТ 2699-69), при спектральном анализе которого были обнаружены только Fe, Mg, Ca, Si на уровне  $10^{-4}\%$ . Спектры РФА-СИ показали достаточную чистоту лавсана и лака. Тефлоновые кольца помещались на специальную подставку, которая позволяла центрировать образцы в кольце, что обеспечивало быструю юстировку образца в пучке СИ. С помощью вакуумного пинцета частица наносилась на лак и центрировалась. После высыхания лака частица закрывалась лавсановой пленкой, которая прижималась и фиксировалась наружным третьим кольцом. В таком виде комплект колец с отцентрированной частицей помещался в пучок СИ. Анализ на все изучаемые элементы проводился методом внешнего стандарта. За стандарт были выбраны международный стандарт BCR-1 и союзный стандарт СТ-1А. Порошковые пробы стандартных образцов имели массу около 5 мг и были закреплены с помощью того же лака между двумя лавсановыми пленками в виде пятна 5—6 мм в поперечнике и 0,2—0,3 мм толщиной. Так как диаметр пучка СИ после коллимации не превышал 2 мм, то реально в его пределах находилось не более 0,7—1,0 мг вещества стандарта, что вполне сопоставимо с массой частиц изучаемых пород. Таким образом, все исследуемые образцы и стандарты могут считаться «тонкими», что значительно упрощает анализ ввиду отсутствия значительного поглощения и взаимного влияния элементов. Обычно серия из 5—10 образцов сопровождалась регистрацией 1—2 стандартов BCR-1, а также W-1, СТ-1А, а иногда и других.

## ОЦЕНКА ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ МЕТОДА

Одним из наиболее хорошо охарактеризованных и гомогенных стандартов является международный стандарт базальта BCR-1. Для определения воспроизводимости малая проба этого стандарта (5 мг) была промерена при рабочей энергии 30 кэВ на одном пучке 16 раз. По этим данным вычислены интегралы пиков Rb, Sr, Y, Zr без фона, приведенные по интегралу пика комптоновского рас-



сеяния, и найдены их средние значения. Они были отнесены к паспортным данным и содержания во всей серии рассчитаны, с использованием этих значений (табл. 2). Для всех четырех элементов воспроизводимость находится на хорошем уровне — стандартное отклонение не превышает 3,7% относительных для Rb, 1,0 — для Sr, 4,3 — для Y и 0,98 — Zr (стандартное отклонение среднего еще меньше).

По этим средним значениям интегралов пиков для BCR-1 были рассчитаны содержания тех же элементов в одновременно измеренной серии стандартов пород разной основы (СТ-1А, ВМ — базальты; РСС — перидотит с очень низкими содержаниями рассматриваемых элементов; 1040 — анортозит, порода, по сравнению с базальтами, бедная железом; серия кислых гранитоидных пород: GSP и СГД — гранодиориты, G-1 — гранит). Эти данные (30 кэВ) сопоставлены с данными для другой серии (22 кэВ) (табл. 3). Оценка данных табл. 3 для 22 кэВ показывает, что 47% данных отклоняется от паспортных значений на величину до 10% отн., 12% — на величину до 20 отн.%, 18% — на величину до 30 отн.% и 23% — более 30 отн.%. Таким образом, несмотря на разнородный характер основы, для 60% данных отклонение не превышает 20 отн.%, что, в целом, можно считать удовлетворительным. Несколько хуже ситуация для серии 30 кэВ, где отклонения, не превышающие 20 отн.%, составляют 40%, однако, это и понятно, так как условия регистрации пиков для группы Rb-Zr при 30 кэВ хуже, чем при 22 кэВ. Следует отметить, что для W-1, СТ-1А, и ВМ — стандартов с той же базальтовой основой, что и BCR-1, отклонение меньше, чем для проб с гранитоидной основой. Анализ перидотита РСС ввиду очень низких содержаний явно требует увеличения времени съемки. Следует отметить в целом относительно удовлетворительное совпадение данных между сериями 22 и 30 кэВ.

Для оценки сходимости и систематического отклонения от паспортных значений определяемых элементов были проведены измерения международного стандарта базальта W-1 на протяжении двух серий съемки — (табл. 4). Стандартные отклонения не превышают при  $1\sigma$  10%, а при  $2\sigma$  15% и только для La и Ce составляет около 20%. Таким образом, сходимость полученных результатов для стандарта W-1 вполне удовлетворительна. Систематическое завышение в среднем в пределах 19% и 12% по отношению к паспортным данным для рубидия и стронция, соответственно, а для циркония и церия — занижение в пределах 13% и 10% невели-

ко и не сказывается сколько-нибудь принципиально на геохимических выводах. В целом, ошибка определения по всем элементам обычно не превышает 10—15%, что вполне удовлетворительно для геохимических и петрохимических задач.

#### РОЛЬ РАЗМЕРА И СТРУКТУРЫ ИССЛЕДУЕМЫХ ЧАСТИЦ ЛУННЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Главным объектом при исследовании лунных пород и минералов является частица — фрагмент породы или минерала, который в ходе анализа необходимо сохранить для дальнейшего минерало-петрографического и микрозондового исследования. Лунные породы из колонки реголита могут быть представлены лишь изредка частицами крупнее 2—3 мм, однако практика показала, что частица крупнее 2 мм, а особенно 3 мм, уже не могут быть отнесены к «тонким» образцам и поэтому должны быть исключены из анализа. Наиболее благоприятными для метода РФА-СИ являются частицы размером 0,5—1,5 мм. Однако, для крупнозернистых лунных пород, имеющих величину зерен минералов более 200—300 мкм, неоднородность строения может сказаться на результатах анализа, особенно, при уменьшении размера самих фрагментов пород и частицы такого типа в ряде случаев не могут считаться представительными. Среднезернистые и, особенно, мелкозернистые породы (с величиной зерен 20—30 мкм) пригодны для исследования вплоть до размеров их фрагментов 0,3—0,5 мм.

Проверка степени представительности может быть сделана в ходе неоднократной съемки одной частицы, которая поворачивалась на 90° после регистрации каждого спектра. Так для одного из фрагментов пород «Луны-16», весом 1,95 мг, были получены при 22 кэВ следующие содержания циркония и стронция (мкг/г):

	1	2	3	4	$\bar{x}$
Zr	148	138	153	159	149,5
Sr	118	102	108	107	108,7

Эти данные показывают, что разброс определенных значений не превышает 10% по отношению к среднему. Указанный разброс включает и обычные экспериментальные ошибки.

Очень важным объектом являются отдельные минералы, выделенные при дроблении фрагментов пород, так как по ним можно



восстановить ход распределения элементов по мере кристаллизации породы из магматического расплава. Естественно, что размер их очень мал, и, как правило, находится в пределах 100—300 мкм, так как более мелкие минералы, хотя и преобладают, но трудно отделимы от сростков других минералов. Поэтому стремление к возможной минимизации объекта исследования связано, с одной стороны, с улучшением условий регистрации спектров (образец становится более «тонким»), а с другой, — со стремлением включить в круг изучения не только породы, но и слагающие их минералы.

На настоящем этапе мы реально достигли возможности определения методом РФА-СИ ряда элементов из зерен размером 300—400 мкм, но можно полагать, что он может быть еще уменьшен. Если принять возможным пока для анализа поперечник зерен 300 мкм и массу  $5 \cdot 10^{-5}$  г, то при содержании 1, 10, 100 мкг/г элемента определяемые количества элементов будут следующими:

При содержании элемента	1 мкг/г	10 мкг/г	100 мкг/г
Количество элемента в зерне	$5 \cdot 10^{-11}$ г	$5 \cdot 10^{-10}$ г	$5 \cdot 10^{-9}$ г

Для определения рубидия, стронция, иттрия, циркония, бария, лантана и церия была подготовлена серия минералов (оливины, плагиоклазы и пироксены), выделенных из лунных пород. Размер минералов был в пределах 300—500 мкм, а содержания элементов на уровне  $(1-10) \cdot 10^{-4}\%$ .

Подробнее результаты этой работы рассмотрены далее. Таким образом, методом РФА-СИ впервые осуществлен анализ редких элементов в монозернах минералов для выявления ряда геохимических закономерностей. Трудности возникали только при определении рубидия при содержании его меньше  $1 \cdot 10^{-4}\%$  и относительно высоких содержаниях стронция. В этих случаях иногда пик рубидия не разрешался. Решение этой проблемы состоит в индивидуальном определении рубидия, для чего монохроматом выставляется энергия (16 кэВ) ниже *K*-края поглощения стронция. Предварительная серия таких определений была выполнена на оливинах и пироксенах и получены удовлетворительные результаты.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЛУННЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

В ходе этой работы решались две основные задачи: 1) изучить распределение редких элементов между минералами в ходе кристаллизации очень низкотитанистых базальтов «Луны—24»; 2) получить сравнительную геохимическую характеристику базальтов морского типа из материкового района Аполлоний.

В первом случае анализу подвергались фрагменты лунных базальтов и выделенных из них минералов — оливинов, пироксенов и плагиоклазов. Одновременно выяснялись возможности РФА-СИ метода для анализа очень мелких фрагментов, так как именно эти породы, а тем более их породообразующие минералы, характеризуются наиболее низкими содержаниями исследуемых элементов (Rb, Sr, Y, Zr, Ba, La, Ce) среди всех лунных базальтов. Для этого эти элементы были определены в пяти базальтах различных типов: двух габбро, оливиновом габбро, среднезернистом и мелкозернистом базальтах и в оливинах, пироксенах и плагиоклазах из них (табл. 5). Всего было изучено 14 пироксенов, 6 оливинов, 4 плагиоклаза, а также 8 мелкозернистых базальтов, из которых минералы не выделялись. Содержания составляли во всех образцах  $(1-2) \cdot 10^{-4}\%$  и в ряде случаев были еще ниже. Наиболее информативными оказались пары элементов Zr—Sr, Y—Zr, соотношения которых изображены на рис. 4 и 5.

На графике Zr—Sr (рис. 4) четко выделяется крутой оливин-пироксеновый тренд с преобладанием накопления циркония и пологий плагиоклазовый с преобладанием фиксации стронция (наклон трендов в равномасштабных координатах, соответственно, 70 и 10°). Относительная близость содержаний стронция в породах и плагиоклазах указывает на то, что основная масса его фиксируется в них на главном этапе кристаллизации. Значительно меньше стронция фиксируется в оливинах и пироксенах.

Для всех изученных пород выделяется группа оливинов и пироксенов с очень низкими содержаниями иттрия и циркония: Y— $(1,3-5) \cdot 10^{-4}\%$  и Zr— $(0,8-3) \cdot 10^{-4}\%$ . Точки, соответствующие им, образуют ограниченную полосу вблизи начала координат (рис. 5) и вытянуты вдоль крутого тренда (угол наклона около 80°), т. е. характеризуются преобладающим накоплением иттрия. Эта группа минералов ранней кристаллизации, в ходе которой выделяется основная масса темноцветных минералов — оливина и пироксенов. По мере кристаллизации расплава достигается ука-



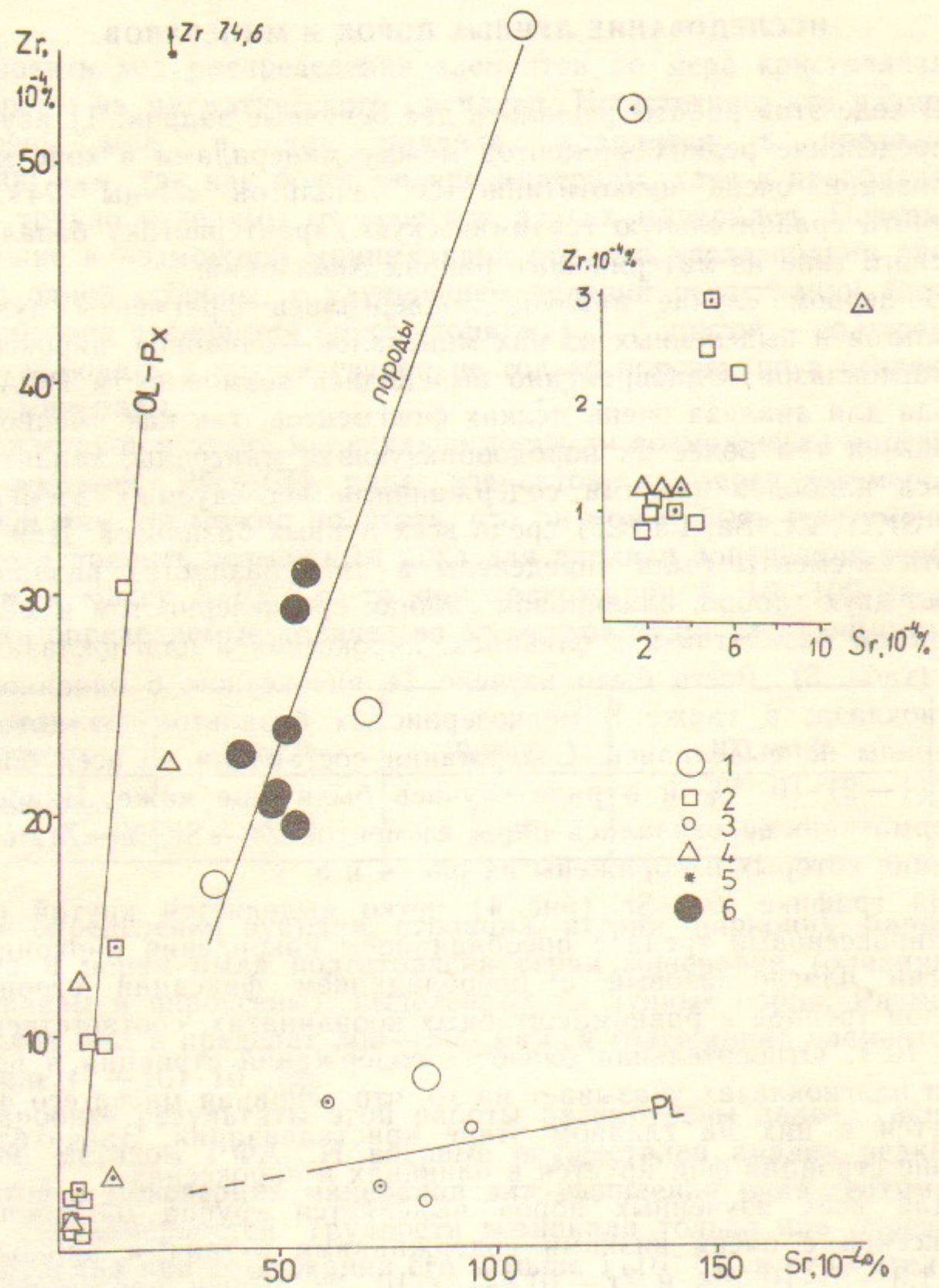


Рис. 4. Zr—Sr график для пород и минералов «Луны-24». Справа сверху в увеличенном масштабе приведен участок графика вблизи начала координат. Условные обозначения: породы и минералы из них—1—породы; 2—пироксены; 3—плагиоклаз; 4—оливин; 5—рудный минерал (только на рис. 4); 6—базальты, из которых минералы не сепарировались. Значки с точками в центре соответствуют оливиновому габбро.

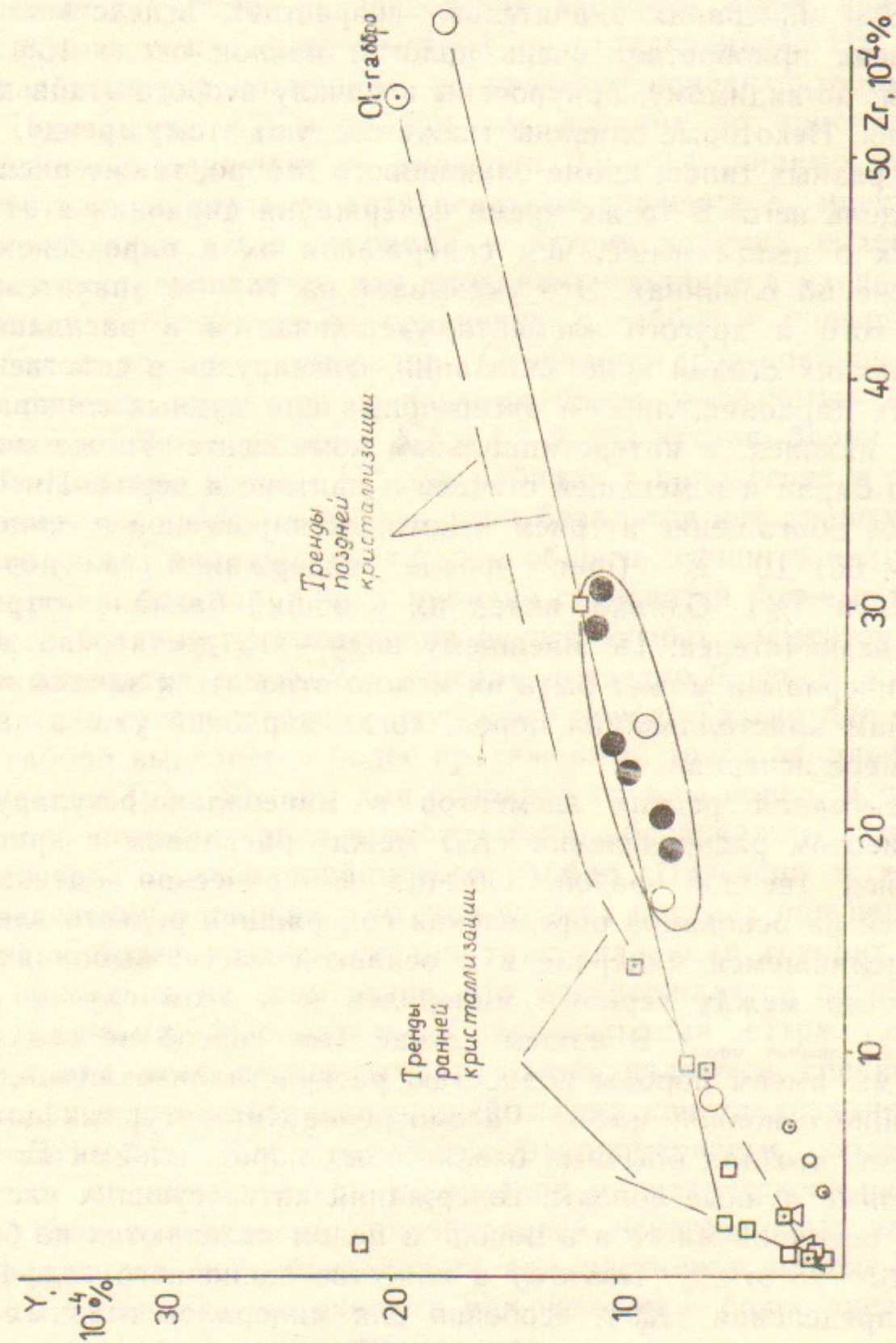


Рис. 5. Y—Zr график для пород и минералов «Луны-24». Условные обозначения те же, что и для графика 4.



занный выше предел содержаний иттрия и циркония в пироксенах и оливинах. После этого характер распределения резко меняется и картина становится обратной: концентрация циркония в кристаллизующихся минералах значительно возрастает, вследствие чего новый тренд приобретает очень пологий наклон около  $15^\circ$ . Эти изменения, по-видимому, приурочены к началу второго этапа кристаллизации. Некоторые оливины также следуют этому тренду. Точки пород разных типов, кроме оливинового габбро, также располагаются вдоль него. В то же время содержания циркония и иттрия в породах в целом выше, чем содержания их в пироксенах, не говоря уже об оливинах. Это указывает на то, что значительная часть и того и другого элемента удерживается в расплаве до самых поздних стадий кристаллизации, фиксируясь в собственных минералах циркония, либо в аксессуарных или рудных минералах, либо же, наконец, в интерстициальном компоненте. То же можно сказать о барии и в меньшей степени о лантане и церии. Интересно сильное обогащение иттрием некоторых пироксенов и оливинов до  $(30 \div 60) \cdot 10^{-4}\%$  (при уровне содержаний в породах  $(12 \div 20) \cdot 10^{-4}\%$ ). Однако, вклад их в общий баланс иттрия в породах незначителен. По внешнему виду — это достаточно железистые минералы и может быть их можно относить к заключительным этапам кристаллизации пород, когда цирконий уже в значительной мере исчерпан.

Концентрация редких элементов в минералах регулируется коэффициентом распределения ( $K_p$ ) между расплавом и кристаллизующейся твердой фазой. Обычно эмпирическая оценка  $K_p$  проводится на основании определения содержания редкого элемента в выделившемся минерале и в основной массе, выполняющей пространство между зернами минералов и в этом случае  $K_p = C_{\text{минерал}} / C_{\text{основная масса}}$ . В нашем случае этот способ не подходит, так как мы имеем породы полностью раскристаллизованные, т. е. не имеющие основной массы. Рассмотрение литературных данных показывает, что для обычных базальтовых пород, какими являются изученные лунные породы, содержания интересующих нас элементов в основной массе и в породе в целом отличаются не более, чем на 20—25 отн.%. Поэтому в качестве оценочного коэффициента распределения ( $K_p^{\text{оц}}$ ), особенно для минералов главных стадий кристаллизации, можно принять  $K_p^{\text{оц}} = C_{\text{минерал}} / C_{\text{порода}}$ , что несущественно отличается от собственно  $K_p$ . Полученные нами данные о содержании редких элементов в лунных породах и минералах, позволяют рассчитать  $K_p^{\text{оц}}$ . Результаты этого расчета для циркония

в породах трех типов приведены в табл. 6. Аналогичные данные были рассчитаны и для других изученных элементов.

Из этих результатов прежде всего видно, что в базальтах, по сравнению с габбро, распределение элемента более равномерно, что связано с их более быстрой кристаллизацией. Ни один из минералов, кроме ильменита, не является концентратором циркония. Повышение  $K_p^{\text{оц}}$  в габбро для поздних по кристаллизации пироксенов и оливинов до значения 0,2—0,4, видимо, отражает действительную картину, хотя реальные значения  $K_p$  могут быть и несколько ниже. Для стронция и иттрия картина подобна той, которая устанавливается для циркония: различие в распределении элементов в базальтах по сравнению с габбро и повышение  $K_p^{\text{оц}}$  для более поздних минералов. Отмечается повышенная степень концентрации элементов в поздних более железистых оливинах обычных габбро, в которых  $K_p^{\text{оц}} > 1 \div 2$  для иттрия, бария и лантана. Неожиданно высоки  $K_p^{\text{оц}}$  для рубидия в пироксенах и оливинах в оливиновом габбро и габбро (для базальтов нет данных). Видимо, это может являться следствием общего дефицита калия в лунных магмах, благодаря чему рубидий становится более активным.

Исследование распределения некогерентных элементов в минералах базальтов «Луны-24» в целом показало близость их поведения в ходе кристаллизации изученных пород. Только для оливинового габбро выделяется более протяженный тренд начальной кристаллизации (рис. 5), чем для основной группы пород, и предположительно намечен тренд второго этапа, обоснованный только точкой состава самого оливинового габбро. Инверсия в характере распределения циркония и иттрия во всех породах при переходе от ранней к более поздней стадии кристаллизации говорит о смене типа пироксена на этом этапе, что подтверждается петрологическими данными. Избирательная концентрация иттрия и низкие содержания всех изучаемых элементов являются специфическими для мафических минералов ранней стадии кристаллизации базальтов «Луны-24». Все отмеченные закономерности соответствуют процессу фракционной кристаллизации магматического расплава с очень низкой первичной концентрацией некогерентных элементов. Такой расплав мог образоваться при частичном плавлении остаточного материала, возникшего при некотором более древнем процессе кристаллизации (выплавления).



## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОД «ЛУНЫ-20»

Еще первые данные материкового реголита «Луны-20» показали, что среди его частиц пород присутствуют в незначительном количестве фрагменты базальтов морского типа. Недавно нами было показано, что возраст базальта морского типа из района Аполлоний («Луна-20») —  $3,91 \pm 0,06$  млрд. лет т. е. на 300—400 млн. лет древнее, чем возраст морских базальтов из соседних областей Моря Изобилия и Моря Кризисов. Это подтверждало самостоятельность базальтового магматизма морского типа в пределах данного района материка и указывало на проявление его собственно в доморской период эволюции лунной коры. В связи с важностью возникшей проблемы мы начали специальное исследование геохимических особенностей этих базальтовых пород.

Методом РФА-СИ было изучено распределение тех же семи элементов в 15 небольших фрагментах (массой 0,5—1,5 мг) базальтового типа из пробы реголита «Луны-20». Ввиду тонкозернистого или афанитового их строения визуально под бинокулярным микроскопом как базальты морского типа были индцированы лишь некоторые из них. Остальные были отобраны на основании темного цвета и других литологических признаков. Поэтому для введения сравнительной петрохимической основы одновременно были изучены несколько ранее петрохимически охарактеризованных базальтов «Луны-16» титанистых (ТВ) — 5—8%  $TiO_2$ , высокоалюминистых (НАВ) — 18—21%  $Al_2O_3$  и очень высокоалюминистых (VHA) — 21%  $Al_2O_3$ . Кроме того, для сравнения были привлечены данные по очень низкотитанистым (VLT) базальтам «Луны-24», более детально рассмотренным выше.

По геохимической аналогии с одним из указанных типов базальтов (рис. 6) в изученной группе фрагментов «Луны-20» выделены следующие типы пород: а) VLT—7 фрагментов по содержаниям всех изученных элементов, аналогичные или близкие к породам «Луны-24»; б) НАВ-VHA—три фрагмента НАВ и три VHA—обе группы контролируются соответствующими группами «Луны-16»; в) два фрагмента явно тяготеют к серии материковых анортозит-норит-троктолитовых (ANT) пород. Оказалось, что ни один из фрагментов «Луны-20» не мог быть отнесен ни к титанистому типу пород «Луны-16», ни к НАВ, принадлежащих этому тренду.

На графике Zr—Sr (рис. 6) и на других графиках парных

корреляций в области расположения точек VLT базальтов «Луны-24» группируются точки семи базальтовых пород «Луны-20». Контур VLT базальтов «Луны-24» в рассматриваемых координатах не перекрывается ни с одним из контуров лунных базальтов иного типа. Поэтому расположение точек базальтов «Луны-20» в области базальтов «Луны-24» служит достаточно

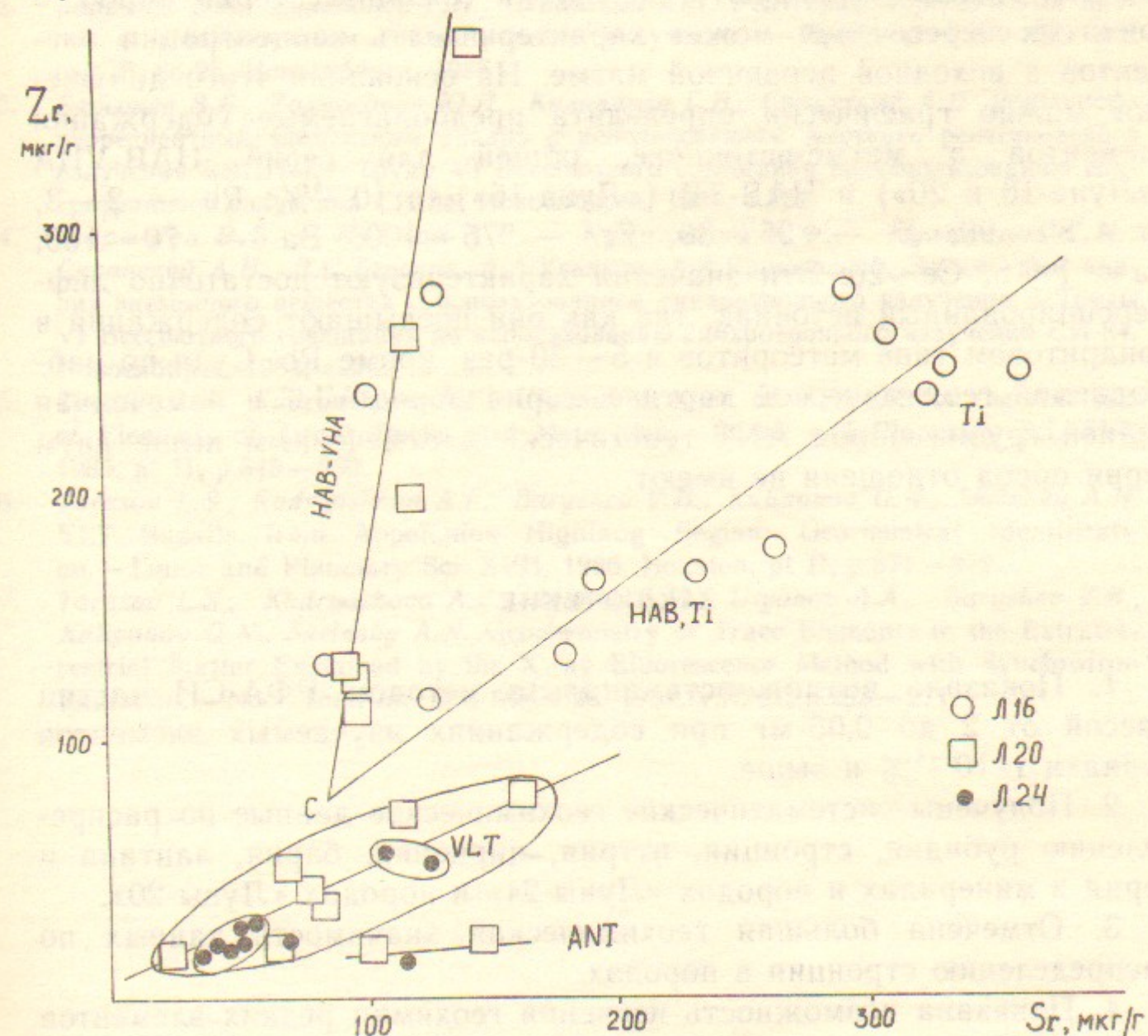


Рис. 6. Zr—Sr график для пород «Луны-16, 20, 24»

уверенным доказательством принадлежности их к типу VLT. Существование VLT базальтов в еще одном, кроме Моря Кризисов и Моря Ясности, и тем более материковом древнем районе, является принципиально новым и весьма интересным, поскольку это важно для понимания времени зарождения магм типа VLT и их места в общей и региональной эволюции базальтовых расплавов Луны, особенно, учитывая их геохимическую специфику.



На графиках Zr—Sr (рис 6), Ba—Sr и Rb—Sr четко намечаются два тренда, сходящихся в одной точке (точка С на рис. 6). Это тренды НАВ-VНА и НАВ-ТВ, причем каждому из них соответствует своя группа фрагментов НАВ «Луны-16». Ввиду принадлежности к обоим трендам пород «Луны-16» можно предположить, что оба тренда маркируют генетически связанные серии пород, а точка их пересечения может характеризовать концентрации элементов в исходной первичной магме. На основании этого допущения можно графически определить предполагаемые содержания элементов в магме-источнике, общей для серий НАВ-VНА («Луна-16 и 20») и НАВ-ТВ («Луна-16»), в  $10^{-4}\%$ : Rb — 2—3; Sr — 80—90; Y — 25—30; Zr — 75—100; Ba — 70—100; La — 7—8; Ce ~ 20. Эти значения характеризуют достаточно дифференцированный источник, так как они превышают содержания в хондритовом типе метеоритов в 5—30 раз, кроме Rb. Судя по наблюдаемой геохимической картине, серия пород VLT и намеченная линией группа пород ANT генетически к отмеченным выше двум сериям пород отношения не имеют.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана возможность анализа методом РФА-СИ частиц массой от 2 до 0,05 мг при содержаниях изучаемых элементов порядка  $1 \cdot 10^{-4}\%$  и выше.

2. Получены систематические геохимические данные по распределению рубидия, стронция, иттрия, циркония, бария, лантана и церия в минералах и породах «Луны-24» и породах «Луны-20».

3. Отмечена большая геохимическая значимость данных по распределению стронция в породах.

4. Показана возможность изучения геохимии редких элементов в ходе кристаллизации лунных пород при наличии минимального количества вещества и оценки коэффициентов распределения элементов в минералах и выделения отдельных групп пород по геохимическим данным.

5. В целом определена перспективность использования метода РФА-СИ для анализа уникальных объемов малой массы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Барышев В.Б., Колмогоров Ю.П., Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ с использованием синхротронного излучения. — Журнал аналитической химии, 1986, т.41, с.389-401.
2. Барышев В.Б., Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н. Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения. — Препринт ИЯФ СО АН СССР, 86-26. Новосибирск, 1986.
3. Барышев В.Б., Колмогоров Ю.П., Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ с использованием жесткого рентгеновского излучения ВЭПП-4. — Труды VI Всесоюзного совещания по использованию синхротронного излучения СИ-84. Новосибирск, 1984, с.324.
4. Барышев В.Б., Иванов А.В., Кудряшова А.Ф., Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н., Л.С.Тарасов, А.А.Ульянов, А.А.Ярошевский. Элементный анализ внеземного вещества с использованием синхротронного излучения. — Труды VI Всесоюзного совещания по использованию синхротронного излучения СИ-84. Новосибирск, 1984, с.332.
5. Tarasov L.S., Kudryashova A.F., Ulyanov A.A., et. al. XFA-SR for the Analysis of Elements of Lunar Rocks and Meteorites. — Lunar and Planetary Sci. XVI, 1985, pt II, p.849—850.
6. Tarasov L.S., Kudryashova A.F., Baryshev V.B., Kulipanov G.N., Skrinisky A.N. VLT Basalts from Appolcnius Highlang Region: Geochemical Identification. — Lunar and Planetary Sci. XVII, 1986, Houston, pt II, p.871—872.
7. Tarasov L.S., Kudryashova A.F., Ivanov A.V., Ulyanov A.A., Baryshev V.B., Kulipanov G.N., Skrinisky A.N. Geochemistry of Trace Elements in the Extraterrestrial Matter Examined by the X-ray Fluorescence Method with Synchrotron Radiation. — Nucl. Instrum. and Methods, 1987, v.A261, p.263—271.



Таблица 2

Вариации содержаний рубидия, стронция, иттрия и циркония (мкг/г) в серии анализов стандартов BCR-1 при 30 кэВ без поправок

№ п/п	№ файла	Rb	Sr	Y	Zr
Содержание в BCR-1 по паспорту		47	330	40	185
1.	10/2	44,65	327,09	39,15	185,31
2.	10/3	46,01	327,71	40,27	185,40
3.	10/4	46,13	327,48	40,33	183,90
4.	10/5	49,99	327,60	39,02	182,53
5.	10/6	46,32	327,32	41,55	183,47
6.	10/7	48,53	328,26	42,82	184,19
7.	10/8	44,47	329,79	36,70	184,05
8.	11/1	45,65	329,46	43,09	185,00
9.	11/2	44,98	330,08	39,36	186,46
10.	11/3	50,07	328,36	39,54	183,56
11.	11/4	47,31	327,81	39,79	186,09
12.	11/5	46,79	335,08	40,60	189,02
13.	11/6	47,40	327,50	37,33	185,41
14.	11/7	49,43	337,32	39,02	182,74
15.	11/8	47,10	335,89	41,75	0
16.	12/8	47,17	332,24	39,71	187,86
	$\bar{x}$	47,00	330,00	40,00	185,00
	$\sigma^2$	3,13	10,99	2,99	3,32
	$\sigma$	1,77	3,32	1,73	1,82
	$\sigma_{\bar{x}}$	0,44	0,83	0,43	0,47

Таблица 3

Содержаний Rb, Sr, Y, Zr в стандартных образцах (мкг/г) при 22 и 30 кэВ без поправок

Стандарт	Энергия кэВ	Rb	Sr	Y	Zr	
W-1	СТ	—	21	190	25	105
	СИ	22	30; 19; 22	208; 184; 207	25; 23; 28	175; 108; 94
		30	27	234	27	96
СТ-1А	СТ	—	16	270	30	130
	СИ	30	27	255	42	146
ВМ	СТ	—	12	230	26	105
	СИ	30	7	255	31	113
PCC	СТ	—	0,3	0,4	—	7
	СИ	22	1,3; 2,4	н. о.	н. о.	н. о.; 0,6
		30	2,9	н. о.	н. о.	н. о.
1040	СТ	—	7,8	667	19	72
	СИ	22	5,6	454	8	65
		30	4,7	668	9	386
GSP	СТ	—	250	240	29	500
	СИ	22	244; 222	251; 251	55; н. о.	294; 304
		30	349	265	77	555
СГД	СТ	—	73	2300	30	240
	СИ	30	118	2257	36	452
AGV	СТ	—	67	660	19	230
	СИ	22	49	514	21	181
		30	87	871	32	304
G-1	СТ	—	220	248	—	210
	СИ	22	190	250	44	160

СТ—содержание в стандартном образце по паспорту.  
СИ—содержание, определенное с использованием синхротронного излучения.  
н. о.—не определено.



Таблица 4

Результаты анализа серии образцов стандарта W-1 (10<sup>-4</sup>%)

Номер анализа	Rb	Sr	Y	Zr	Ba	La	Ce
Стандартное значение	21	190	25	100	160	11,0	23?
42/2	н. о.	232,52	26,3	93,54	—	—	—
44/1	20,98	196,39	24,62	75,86	—	—	—
49/6	25,8	197,50	25,6	87,3	—	—	—
80/3	25,26	230,80	26,4	97,4	—	—	—
83/2	25,1	206,01	28,51	90,10	—	—	—
87/3	25,03	226,6	28,58	85,96	—	—	—
90/7	27,70	225,10	29,10	77,56	—	—	—
93/3	25,44	229,38	27,96	80,99	—	—	—
94/2	26,33	200,49	23,79	85,35	—	—	—
95/4	26,41	214,28	24,09	86,84	—	—	—
03/6	—	—	—	—	158,39	12,76	17,86
03/7	—	—	—	—	159,85	14,26	19,01
04/6	—	—	—	—	155,22	14,11	19,15
05/3	—	—	—	—	167,0	13,95	22,87
05/6	—	—	—	—	155,98	13,58	21,24
07/1	—	—	—	—	152,44	10,43	23,33
$\bar{x}$	25,34	215,91	26,50	86,09	158,14	13,18	20,58
$\sigma_{\mu}$	0,63	4,64	0,62	2,12	2,06	0,59	0,92
$\sigma$	1,84	14,66	1,97	6,71	5,05	1,45	2,24
$\sigma^2$	3,39	215,13	3,87	45,05	25,50	2,10	5,03
$\sigma, \%$	7,26	6,79	7,42	7,79	3,19	11,01	10,90

Сопоставление со стандартным значением

$\Delta\bar{x}^*)$	+4,34	+25,90	+1,50	-13,91	-1,86	+2,18	-2,42
$\Delta\bar{x}, \%$	+20,67	+13,63	+6,0	-13,90	-1,16	+19,82	-10,50

$$*) \Delta\bar{x} = \frac{\sum(x_i - x_{ст})}{n}, \text{ где } n \text{ для Rb—9, Zr—10, Ba—Ce—6.}$$

Таблица 5

Содержание Rb, Sr, Y, Zr, Ba, La, Ce в породах и минералах из колонки «Луны-24», (10<sup>-4</sup>%)

№ п/п	Номер образца	Масса мг	Рабочий номер	Характеристика образца	Породы и минералы из них						
					Rb	Sr	Y	Zr	Ba	La	Ce
1	24112,0-001	4,25	100	Оливиновое габбро с бурым пироксеном	1,2	128,4	20,2	52,6	58,0	5,8	10,5
2	-001,2		102	Пироксен прозрачный однородный желтовато-зеленый 300 мкм	н.о.	2,7	1,5	1,0	5,9	3,6	3,7
3	-001,3		103	Пироксен прозрачный однородный светло-зеленый с небольшим включением плагиоклаза	0,7	5,4	1,9	н.о.	2,2	3,2	н.о.
4	-001,4		104	Пироксен полихромный от светло- до темно-бурого цвета	0,5	5,0	2,6	2,9	4,8	2,2	4,6
5	-001,1		101	Пироксен полихромный светло-коричневый, переходящий в темно-бурый, 300 мкм	1,3	8,3	6,1	9,5	7,0	5,1	3,4
6	-001,5		105	Пироксен темно-бурый	1,4	12,2	9,2	13,9	5,5	1,9	4,2
7	-001,6		106	Оливин янтарно-желтый однородный, 300 мкм	0,8	3,5	н.о.	1,2	3,7	н.о.	2,4



Таблица 5 (Продолжение)

№ п/п	Номер образца	Масса мг	Рабочий номер	Характеристика образца	Rb	Sr	Y	Zr	Ba	La	Ce
8	24112,0-001,7		107	Оливин янтарно-желтый с включением ильменита, 700 мкм	1,0	11,9	2,1	2,9	3,2	2,9	2,2
9	-001,8		108	Плагиоклаз прозрачный, однородный, 300 мкм	1,1	73,9	0,8	3,0	40,8	22,1	15,7
10	-001,9		109	Плагиоклаз прозрачный, однородный, 350 мкм	1,2	62,5	2,4	6,9	6,2	2,5	2,3
11	-001,10		110	Ильменит-(?) смоляно-черный	н.о.	24,0	15,9	74,6	56,2	14,8	18,9
12	24184,4-001	1,65	112	Базальт везикулярный, среднезернистый, 1,5 мм	н.о.	69,9	8,8	24,5	—	—	—
13	-001,2		114	Пироксен светло-желто-зеленый, прозрачный однородный 300 мкм	0,5	1,9	1,3	0,8	6,5	4,4	3,0
14	-001,3		115	Пироксен светло-бурый прозрачный однородный, 300 мкм	0,6	2,4	2,1	1,1	7,6	н.о.	3,4
15	-001,4		116	Пироксен бурый	н.о.	13,8	11,8	30,2	21,4	н.о.	6,4
16	-001,1		113	Пироксен светло-желто-зеленоватый, прозрачный однородный, 250 мкм	н.о.	н.о.	21,3	1,4	—	—	—

Таблица 5 (Продолжение)

№ п/п	номер образца	Масса мг	Рабочий номер	Характеристика образца	Rb	Sr	Y	Zr	Ba	La	Ce
17	24184,4-001,5		117	Оливин янтарно-желтый, прозрачный с включениями черного минерала, 400 мкм	0,7	2,8	1,7	1,2	12,8	4,2	н.о.
18	24184,4-005		118	Базальт мелкозернистый, порфировидный, 500 мкм	0,4	35,8	8,1	16,7	26,2	7,8	6,9
19	-005,1		119	Пироксен светло-зеленый, трещиноватый прозрачный, 400 мкм	н.о.	4,4	1,3	0,9	17,1	н.о.	3,5
20	-005,2		120	Оливин янтарно-желтый, прозрачный, однородный, 250 мкм	н.о.	1,8	н.о.	1,2	5,0	5,1	4,4
21	24067,3-005	0,75	121	Габбро крупнокристаллическое с преобладанием бурого пироксена, 1 мм	1,2	105,7	18,1	56,1	64,6	4,3	9,4
22	-005,3		124	Пироксен светло-коричневый, прозрачный 300 мкм	1,2	2,6	2,3	1,1	33,4	н.о.	2,9
23	-005,2		123	Пироксен темно-бурый полупрозрачный, 500 мкм	1,2	4,9	5,3	2,5	21,3	3,7	2,8
24	-005,1		122	Пироксен темно-бурый полупрозрачный, 500 мкм	0,9	6,2	6,9	9,6	11,7	2,3	1,6
25	-005,4		125	Оливин янтарно-желтый с включением черной шпинели	2,3	25,3	33,3	22,4	81,1	7,3	12,2



Таблица 5 (Продолжение)

№ п/п	Номер образца	Масса мг	Рабочий номер	Характеристика образца	Rb	Sr	Y	Zr	Ba	La	Ce
26	24184,4-003	0,25	126	Габбро крунозернистое с коричневым пироксеном	0,5	84,1	5,7	7,9	6,9	1,8	1,8
27	-003,1		127	Оливин темно-желтый прозрачный, 500 мкм	н.о.	4,1	59,6	12,4	6,9	11,2	29,3
28	-003,3		129	Пироксен темно-коричневый, 500 мкм	0,8	6,2	4,2	2,3	4,8	3,0	3,6
29	-003,2		128	Пироксен темно-коричневый, 700 мкм	1,6	7,9	5,0	4,9	4,1	1,6	1,4
30	-003,4		130	Плагиоклаз прозрачный с включением рудного минерала, 500 мкм	0,8	86,1	н.о.	2,4	13,8	1,9	1,3
31	-003,5		131	Плагиоклаз прозрачный с вытянутыми пластинчатками включениями, 500 мкм	1,3	94,8	1,6	5,5	11,7	4,3	н.о.
Породы											
32	24184,4-004	0,15	132	Долерит, 700 мкм	0,9	53,6	7,7	19,2	20,7	3,0	4,8
33	24092,4-5	—	140	Оливин-порфировый тонкозернистый базальт, 750 мкм	0,6	41,2	9,5	22,6	24,6	4,3	5,7
34	24156,2-5	0,10	141	Базальт оливин-порфировый черный, тонкозернистый, 700 мкм	0,7	52,7	11,1	29,2	31,3	4,9	7,2

Таблица 5 (Продолжение)

№ п/п	Номер образца	Масса мг	Рабочий номер	Характеристика образца	Rb	Sr	Y	Zr	Ba	La	Ce
35	24143,4-6	1,55	142	Базальт гемно-серый оливин-порфировый тонкозернистый, 1,2 мм	0,8	51,7	10,1	23,8	26,1	3,1	6,3
36	24060,4-6	1,25	143	Базальт серый, оливин-порфировый, тонкозернистый, везикулярный, 1,2 мм	1,3	57,2	11,0	31,0	40,1	4,4	8,1
37	24092,4-6	1,3	144	Базальт темно-серый оливин-порфировый, мелкозернистый, 1,25 мм	н.о.	47,2	8,1	20,5	24,3	3,5	6,1
38	24142,0-001	1,0	111	Базальт тонкозернистый везикулярный, 1 мм	0,7	48,3	9,7	20,9	29,7	3,6	6,5
39	24060,4-002	1,25	133	Анортозитовая катаклазированная порода, 1,2 мм	1,7	117,0	4,1	14,3	—	—	—



Таблица 6

Оценочные коэффициенты распределения циркония в лунных материалах для разных типов пород

Минерал	П о р о д ы		
	Оливиновое габбро	Базальт	Габбро
Пироксен	0,019	—	0,20
	0,055	0,033—0,057	0,45
	0,0181	—	0,171
	0,264	—	—
Оливин	0,023	—	—
	0,055	0,049—0,072	—
	—	0,049—0,0	0,359
Плагиоклаз	0,057	—	—
	0,131	—	0,30—0,60
Ильменит	1,41	—	—

*Л.С. Тарасов, А.Ф. Кудряшова, В.Б. Барышев,  
Г.Н. Кулипанов, А.Н. Скринский*

**Применение метода  
рентгенофлуоресцентного анализа  
с использованием синхротронного излучения  
к исследованию лунного вещества**

Ответственный за выпуск С.Г.Попов

Работа поступила 20 мая 1988 г.  
Подписано в печать 31.05. 1988 г. МН 08367  
Формат бумаги 60×90 1/16 Объем 2,2 печ.л., 1,8 уч.-изд.л.  
Тираж 290 экз. Бесплатно. Заказ № 82

*Набрано в автоматизированной системе на базе фото-  
наборного автомата ФА1000 и ЭВМ «Электроника» и  
отпечатано на ротапинтере Института ядерной физики  
СО АН СССР,  
Новосибирск, 630090, пр. академика Лаврентьева, 11.*