

*На правах рукописи*

Корочанцев Александр Владимирович

**УДАРНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ БИТУМОВ:  
ПРИЛОЖЕНИЕ К ОРГАНИЧЕСКОМУ ВЕЩЕСТВУ  
МЕТЕОРИТОВ И ИМПАКТИТОВ**

25.00.09 – геохимия,  
геохимические методы поисков полезных ископаемых

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Москва 2004

**Работа выполнена в Институте геохимии и аналитической химии  
им. В.И.Вернадского РАН**

Научные руководители:

доктор геолого-минералогических наук  
кандидат геолого-минералогических наук

М.А. Назаров

О.В. Николаева

Официальные оппоненты:

доктор геолого-минералогических наук, профессор  
кандидат геолого-минералогических наук, с.н.с.

А.А. Ульянов

О.И. Яковлев

Ведущая организация:

Геологический факультет Санкт-Петербургского  
Государственного Университета

Защита состоится 23 июня 2004 г. в 11 часов на заседании  
диссертационного совета Д 002.109.02 при Институте геохимии и аналитической  
химии им.В.И.Вернадского РАН по адресу: 119991 Москва, ул. Косыгина 19.

Факс: (095) 938-20-54

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института геохимии и  
аналитической химии им.В.И.Вернадского РАН

Автореферат разослан 21 мая 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
канд. геол.-мин. наук

А.П. Жидикова

## Введение

**Актуальность темы.** Геологические и геохимические данные показывают, что ударные события играют основную роль в преобразовании поверхностного материала таких безатмосферных тел Солнечной системы, как Луна и астероиды. Не вызывает сомнения, что в процессе образования планетных тел также происходила интенсивная ударная переработка аккреотирующегося материала. В геологической истории Земли крупные ударные события могли быть причиной глобальных климатических и биотических изменений. Так, предполагается, что столкновение с Землей крупного космического тела привело к массовому вымиранию мезозойской биоты.

Органическое вещество является характерным компонентом многих земных пород и некоторых типов метеоритов и, несомненно, вовлекалось в процессы ударной переработки. В настоящее время большинство работ по изучению поведения углеродистого вещества в ударном процессе как в России, так и за рубежом, связано с высокобарными формами углерода или индивидуальными органическими соединениями. Поведение природных органических веществ в широком интервале ударных нагрузок остается практически не изученным.

**Цель настоящего исследования** - проследить поведение природного аморфного органического вещества при давлениях от 10 до более 60 ГПа.

В связи с этим были поставлены следующие задачи:

- подобрать среди природных материалов возможные аналоги органического вещества метеоритов;
- провести серию экспериментов по ударному нагружению структурно-химического аналога внеземного органического вещества;
- исследовать продукты опытов методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии и CHNS-анализа для оценки структурных и химических изменений органического вещества в ударном процессе;
- оценить степень ударного метаморфизма углеродистого вещества Карской астроблемы;
- на основании спектральных наблюдений низкоальбедных астероидов определить возможный тип их поверхностного углеродистого вещества и уровень испытанных им ударных нагрузок.

**Научная новизна и практическая ценность работы.** Показано, что непрерывный ряд природных твердых битумов (асфальтиты–кериты–антраксолиты) может быть использован для моделирования процессов ударной трансформации внеземного органического вещества и оценки его состояния на поверхности астероидов.

Впервые проведена серия экспериментов, в которых твердое природное органическое вещество было подвергнуто низким и промежуточным динамическим давлениям. Было продемонстрировано, что, увеличивая силу

удара, из асфальтита можно получить всю гамму членов ряда твердых битумов, свойства которых отражают испытанные веществом термобарические нагрузки. На основе полученных в работе данных предложена методология оценки степени ударного метаморфизма органического вещества импактных пород.

Обнаружено, что оптические свойства темных астероидов, двигающихся по кометным орбитам, допускают присутствие на их поверхности в качестве компонента органического вещества, похожего на асфальтит. Спектральные кривые астероидов классов Р и D напоминают спектры керитов, измеренные в видимом и ближнем ИК диапазонах, тогда как углеродное вещество поверхности астероидов класса С может иметь сходство с антраксолитом. Показано, что часть низкоальбедных астероидов, возможно, является ни чем иным, как кометами, потерявшими свои летучие элементы. Ударные события в этом процессе, по видимому, играли не последнюю роль.

***Защищаемые положения:***

1. Земные твердые битумы ряда асфальтиты—кериты—антраксолиты могут служить структурно-химическими аналогами органического вещества метеоритов, а значит и астероидов как их родительских тел, и, вероятно, комет.

2. При ударных нагрузках до 27 ГПа заметных изменений с органическим веществом, в строении которого преобладают насыщенные углеводородные структуры, не происходит. Давление порядка 60 ГПа трансформирует асфальтит в материал со структурой антраксолита. Мощное тепловое воздействие при более низком давлении (~30 ГПа) позволяет получить из битума поликристаллический графит.

3. Структурные и химические параметры органического вещества могут быть использованы для оценки ударных нагрузок, испытанных импактитами. Показано, что углеродистое вещество пород Карской астроблемы в основном испытало давления до 60 ГПа.

4. Одной из причин спектрального разнообразия низкоальбедных малых тел Солнечной системы является ударная переработка их поверхностного материала. В результате многочисленных, но незначительных по масштабу ударных событий богатое летучими элементами органическое вещество короткопериодических комет может трансформироваться в керитоподобное и даже антраксолитоподобное вещество, которое наблюдается в метеоритах и на астероидах.

***Фактический материал.*** В работе были использованы угли из месторождений России и стран СНГ, битумы из месторождений России, США, Германии, Турции, Колумбии и Анголы. Образцы пород Карской астроблемы были собраны экспедициями лаборатории сравнительной планетологии и метеоритики ГЕОХИ РАН. Для исследования органического вещества использовались методы рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) и CHNS-анализа. Специально была отработана

методика интерпретации рентгеновских спектров углеродистых веществ, программное обеспечение которой было создано М.Креславским (Харьковский университет).

**Публикации и апробация работы.** По результатам исследований была опубликована 21 печатная работа, в том числе 3 статьи и 18 тезисов докладов. Результаты исследований по теме диссертации были представлены на 59, 61 и 64-ой конференциях Метеоритного общества (Берлин, 1996; Дублин, 1998; Рим, 2001), XXIV, XXVI и XXVIII Лунно-планетных конференциях (Хьюстон, 1993, 1995, 1997), на 24 и 26-ом микросимпозиуме Вернадский-Браун (Москва, 1996, 1997). Автор являлся руководителем проекта «Химическая природа и ударное преобразование метеоритного/астероидного органического вещества по земным битумным аналогам», поддержанного грантом РФФИ № 96-05-65307.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения, изложена на 179 страницах, иллюстрирована 39 рисунками и содержит 15 таблиц.

Работа была выполнена в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, в лаборатории метеоритики под руководством доктора геол.-мин. наук М.А. Назарова, которому автор выражает искреннюю благодарность за постоянное внимание и обсуждение работы. С теплым чувством автор вспоминает ушедших, своего первого научного руководителя О.В. Николаеву и научных наставников Г.М. Варшал и С.В. Першина. Моя искренняя благодарность за поддержку и полезные советы всем сотрудникам лаборатории метеоритики, особенно Д.Д. Бадюкову, без содействия которого не смогли бы состояться ударные эксперименты. Неоценимая помощь была оказана при выполнении работы сотрудниками Института, А.Х. Галузинской, К.И. Тобелко, А.М. Бычковым, А.Т. Базилевским, Л.А.Кодиной и др. Глубоко признателен автор Л.В. Мороз, во взаимодействии с которой были выполнены спектральные исследования использованных в работе органических веществ, и В. Фадееву (Черноголовское отделение института химической физики РАН) за помощь в постановке ударных опытов.

## **Глава 1. Органическое вещество в ударных процессах (литературный обзор)**

Органическое вещество является не только неотъемлемой частью нашей планеты, но и, как стало понятно почти 200 лет назад, когда оно было найдено в углистых хондритах (Thenard, 1806), важной составляющей Солнечной системы. Сейчас вземные органические соединения обнаружены в межзвездной среде, на спутниках дальних планет, на астероидах, в изобилии в кометах, в частицах межпланетной пыли, а также в метеорите предположительно марсианского

происхождения. Для изучения в земных лабораториях сегодня доступно органическое вещество метеоритов и межпланетных пылевых частиц, а значит и астероидов как их родительских тел. В метеоритах идентифицированы все основные типы органических соединений: насыщенные и ароматические углеводороды, фенолы, карбоксильные кислоты, спирты, аминокислоты и т.д. Подавляющая часть органических соединений, вероятно, была синтезирована в солнечной небуле и/или в межзвездной среде в ионно-молекулярных реакциях. Однако некоторые органические молекулы могли образоваться и под воздействием ударных волн. Так, Bar-Nun et al. (1970) показали, что ударное нагревание газовых смесей ( $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) в лабораторных условиях дает высокий выход аминокислот. Sugisaki et al. (1994) в ударном эксперименте из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  синтезировали легкие углеводороды.

Прежде чем углистые хондриты попали на Землю, их вещество подверглось ударным нагрузкам, по крайней мере, на двух этапах: при аккреции частиц межзвездной среды в родительские тела этих метеоритов и на стадии распада астероидов в результате их взаимных столкновений. Это приводило к тому, что первозданные углеродистые вещества становились все более сложными соединениями, поскольку прохождение ударной волны в некоторых случаях приводит к ускорению реакций между органическими соединениями. Например, разрыв термически прочной С-С ароматической связи, в результате чего начинают идти реакции полимеризации, происходит уже при нескольких ГПа (Барабэ и др., 1968; Mimura, 1994). Таким образом, из бензола легко можно получить полициклические ароматические углеводороды. Не исключено, что и основной компонент органического вещества метеоритов – нерастворимые макромолекулы с многочисленными бензольными кольцами, связан с ударным процессом. В экспериментах наиболее характерными продуктами динамического сжатия простых органических соединений (бензол, гексан и др.) являлись подобный саже аморфный углерод, полимерное вещество с высоким молекулярным весом и газообразные продукты (метан, водород и др. газы).

С ударными событиями связан выброс метеоритного вещества с родительских тел и его доставка на Землю. В настоящее время выпадение внеземного вещества не оказывает существенного влияния на земные процессы. Однако так было не всегда. Формирование земной коры происходило на фоне мощной метеоритной бомбардировки (Hartmann, 1972; Chyba, 1990). С ее концом (4,0-3,8 млрд лет назад), вероятно, связано происхождение трех других земных оболочек: атмосферы, гидросферы и биосферы (Delsemme, 1997). Летучие элементы, которыми так богаты углистые хондриты и кометы, могли освобождаться во время удара метеоритов о Землю и входить в формирующуюся атмосферу нашей планеты (Ahrens et al., 1989). С метеоритами на Землю, вероятно, доставлялись и некоторые предбиологические молекулы,

поскольку ~3,8 млрд лет назад самореплицирующие биологические системы уже действовали на земной поверхности (Schidlowski, 1988).

С проблемой доставки внеземных органических соединений на Землю связан вопрос об их стабильности при высокоскоростных ударах. С одной стороны, модельные расчеты показывают, что при ударе комет диаметром от 2 до 10 км о Землю со скоростями от 15 до 25 км/с некоторые аминокислоты могут уцелеть на процентном уровне (Pierazzo and Chyba, 1998, 1999). С другой стороны, органическое вещество должно полностью разрушаться при типичных ударных событиях планетарного масштаба, поскольку высокие температуры, возникающие при этом, приводят к его пиролизу (Chyba et al., 1990; Chyba, 1993).

Ударные эксперименты (Tyburczy J.A. et al., 1986; Tingle T.N. et al., 1992), проведенные с образцами углистого хондрита Murchison (CM2), продемонстрировали, что исход летучих элементов начинается при ударном давлении около 20 ГПа. Потеря 70% исходных органических соединений фиксировалась при 36 ГПа. А их полное удаление из метеоритного вещества произошло при 50 ГПа. Таким образом, большая часть органического вещества, содержавшегося в крупных метеоритах, разрушалась при их ударе о Землю. Однако химические реакции, происходившие во время удара, а также после него в процессах конденсации парового выброса, возможно, приводили к образованию старых и совершенно новых соединений. В ударном облаке могли синтезироваться даже аминокислоты (Bar-Nun et al., 1970).

В 1997 г. Peterson et al. опубликовали результаты экспериментов по ударному нагружению аминокислот. В этой работе аминокислоты, как в чистом виде, так и заключенные в метеоритную матрицу, подвергались динамическим давлениям в диапазоне от 3,5 до 32 ГПа. Было показано, что с увеличением давления наряду с разрушением исходных молекул происходит образование вторичной популяции аминокислот. Формирование последних становится заметным при 19 ГПа, а при давлении в 30-32 ГПа их содержание превышает количество материнских. В целом же при 32 ГПа сохранился лишь 1 % от исходного количества аминокислот.

Конечно, в большинстве астероидных падений на Землю преобладающее давление в веществе превышало критическое для органических соединений, однако в отдельных частях ударявшихся тел нагрузки могли быть ниже. Действительно некоторые фрагменты метеорита Canyon Diablo, найденные в кратере Meteor (Аризона, США), испытали ударную нагрузку менее 13 ГПа (Neumann et al., 1966), хотя скорость этого тела при его ударе о Землю составляла ~15 км/с. Если это так, то небольшая часть органических соединений, содержащихся в подобных по размеру метеоритах, могла пережить ударное событие. Косвенным подтверждением этого может служить обнаружение аминокислот предположительно внеземного происхождения в пограничных мел-

палеогеновых отложениях (Zhao and Bada, 1989), в которых зафиксированы следы крупной космической катастрофы.

3,8 млрд лет назад интенсивность метеоритного потока резко упала, однако отдельные крупные ударные события на Земле происходили. Более того, некоторые из них могли быть причиной глобальных климатических и биотических изменений в более позднее время. В пограничных отложениях мела и палеогена были обнаружены высокие концентрации иридия, ударно-преобразованного кварца, сажи, коллоидального алмаза и фуллеренов. Эти аномалии связывают со столкновением крупного космического тела или тел с Землей (Ganapathy, 1980). Именно этим событием ряд исследователей объясняет и коренное изменение форм жизни в конце мелового периода (Alvarez et al., 1980).

Детальное геологическое картирование совместно с результатами изучения других планетарных тел Солнечной системы позволило обнаружить большое количество сохранившихся земных метеоритных кратеров. Слагающие их породы стали объектом пристального внимания геологов. Однако, что касается углеродистого вещества, то его исследования традиционно сводились к выяснению условий и характера преобразования графита в алмаз и в другие гипербарические формы углерода (Вальтер и др., 1992). Лишь редкие работы, да и то мимоходом, затрагивают собственно поведение органического вещества в природном ударном процессе. Так, Езерский (1987), изучая образование поликристаллических алмазов в ударном процессе, обратил внимание на отсутствие этой высокобарной фазы в астроблемах, возникших в осадочных толщах с органическим веществом первых каменноугольных стадий (Б-Г).

Из приведенного краткого обзора видно, что имеющиеся на сегодня работы по ударному преобразованию углеродистого вещества касаются главным образом индивидуальных органических соединений или полиморфных форм углерода; в редких случаях в экспериментах ударному воздействию подвергалось метеоритное вещество.

## **Глава 2. Земные битумы как возможные аналоги органического вещества метеоритов**

Органическое вещество в метеоритах условно можно разделить на две части: растворимые в органических растворителях соединения (битумоид) и нерастворимые макромолекулы, структуру которых определяют полиароматические слои, к которым по краям крепятся боковые алифатические и немногие гетероатомные группы (кероген). Что касается первой части, то она хорошо исследована благодаря существованию уже готовых методик и приборной базы нефтяной геохимии. Вторая, включающая в зависимости от типа углистых хондритов от 70 до 100% метеоритного углерода, изучена плохо.



Отчасти это связано с тем, что рассеянное среди минеральной матрицы макромолекулярное вещество недоступно для изучения современными методами непосредственно в метеоритах. Выделить его из метеоритов возможно, лишь растворив минеральную матрицу. Часть вещества в этих процедурах теряется, но, что существенней, при этом изменяется его структура (Korochantsev and Nikolaeva, 1993). Однако пока это единственный путь получить хоть какую-нибудь информацию о значительной части органического вещества метеоритов. Трудности с изучением макромолекулярного вещества на этом не заканчиваются. Оказывается, что ни один из существующих аналитических методов не может дать достаточно полной картины структуры и химического строения твердых нерегулярных углеродистых материалов, а лишь дает некоторые его характеристики. Вещество можно разрушить на множество простых структур с их последующей идентификацией. Однако попытки реконструкции точного строения целого по частям без информации об их взаимном расположении обречены на неудачу даже для простых углеводов. Поэтому для макромолекулярных веществ чаще дают усредненные структурные характеристики: ароматичность углерода (доля углерода, связанного в ароматические кольца), средний размер ароматических слоев и соотношение структурных групп в "макромолекуле". Подобный анализ внутреннего строения вещества может быть осуществлен неструктивными физическими методами, основанными на изменении электромагнитного излучения, прошедшего через вещество.

Имеющиеся на сегодня данные об органическом веществе метеоритов указывают на очевидную зависимость его характеристик от петрологического типа хондритов. В метеоритной последовательности CI1–CM2–CV3,CO3 оно меняется параллельно с изменением минеральных составляющих. В этом ряду падает суммарное содержание органического углерода (примерно от 4 % до десятых долей процента), уменьшается количество экстрагируемого битумоида (от 1% веса метеорита до почти полного отсутствия). В макромолекулярном веществе падает отношение Н/С (от 0,75 до 0,07) и возрастает отношение  $C/(C+H+N+S+O)$  (ат.) (от 0,5 до 0,9), преобладающее межплоскостное расстояние  $d$  меняется примерно от 3,8 до 3,5 Å, а толщина пачек ароматических слоев ( $L_c$ ) увеличивается с 15 до 30 Å. Количество и разнообразие продуктов пиролиза, которые можно получить при нагреве керогена, уменьшается. Эти различия в составе и структуре органического вещества, по-видимому, могут быть объяснены разной степенью термального воздействия. Подобные изменения с органическим веществом наблюдаются и на Земле. Угли, битумы и рассеянное органическое вещество ведут себя таким же образом при термальном метаморфизме. В прошлом делались попытки сравнения органического вещества метеоритов со всеми тремя этими типами земных органических материалов. Однако автор настоящей работы остановился на битумах как наиболее

приемлемых аналогах углеродистого вещества метеоритов по следующим причинам.

1. Битумы образуют непрерывную серию (асфальтиты—кериты—антраксолиты) с закономерным изменением свойств. В этой последовательности плотность меняется от примерно 1 до 2 г/см<sup>3</sup>, увеличивается весовое содержание углерода (с 75 до 99 %), уменьшается отношение Н/С (ат.) (от 1,75 до 0,02). Химическая структура меняется от преимущественно алифатической до преимущественно полиароматической. Растворимость в хлороформе в битумном ряду падает от полностью растворимых асфальтитов до полностью нерастворимых антраксолитов. Таким образом, в аналитическом смысле асфальтит – чистый битумоид, антраксолит – чистый кероген, кериты же содержат как битумоидную, так и керогеновую фракции.

2. В отличие от рассеянного вещества пород битумы встречаются в концентрированной форме, поэтому не требуется специальной процедуры их выделения из пород, изменяющей их состав и структуру.

3. В преобладающем большинстве случаев эти вещества гомогенны, в то время как даже в одном и том же образце угля состав его микрокомпонентов (например, витринита и инертинита) различен.

4. Часто органическое вещество метеоритов рассматривают, как состоящее из растворимых соединений и керогена. Если мы работаем с битумами как аналогами этого вещества, то битумоид и кероген также являются их составными частями. И если это необходимо, то мы можем изучать эти фракции отдельно.

5. Номенклатура битумов почти универсальна, в то время как границы стадий и марки углей зависят от национальной школы.

6. Классификация битумов основана на сходстве свойств и условий образования, прежде всего определяемых температурой. Они обнаруживаются в осадочных, метаморфических, изверженных породах, в пегматитах и гидротермальных отложениях, и, таким образом, не привязаны к одному источнику, например нефти.

К сожалению, в литературе не было работ, где были бы сведены параметры всех членов битумного ряда, полученные основными неdestructивными физическими методами изучения твердого аморфного органического вещества. Это мешало продуктивному использованию битумов как аналогов внеземного органического вещества. Автор попытался восполнить этот пробел, собрав представительную коллекцию битумов из месторождений России, Украины, США, Германии, Турции, Колумбии и Анголы и исследовав их методами <sup>13</sup>C ЯМР, ИК спектроскопии, рентгеновской дифракции и CHNSO-анализа. <sup>13</sup>C ЯМР позволил установить ароматичность углерода ( $f_a$ ) и вместе с ИК спектроскопией определить основные атомные группировки, принимающие участие в строении исследуемых веществ (C-C, C=C, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, OH и др.). Рентгеноструктурный анализ дал возможность оценить долю атомов углерода, связанного в

ароматические сетки, относительно всего двумерно упорядоченного углерода ( $f_{aXRD}$ ), межслоевое расстояние в полиароматических структурах ( $d_{002}$ ) и средний размер областей когерентного рассеяния пачками ароматических слоев ( $L_c$ ).

Вот краткая характеристика каждой ступени ряда твердых битумов (рис.1):

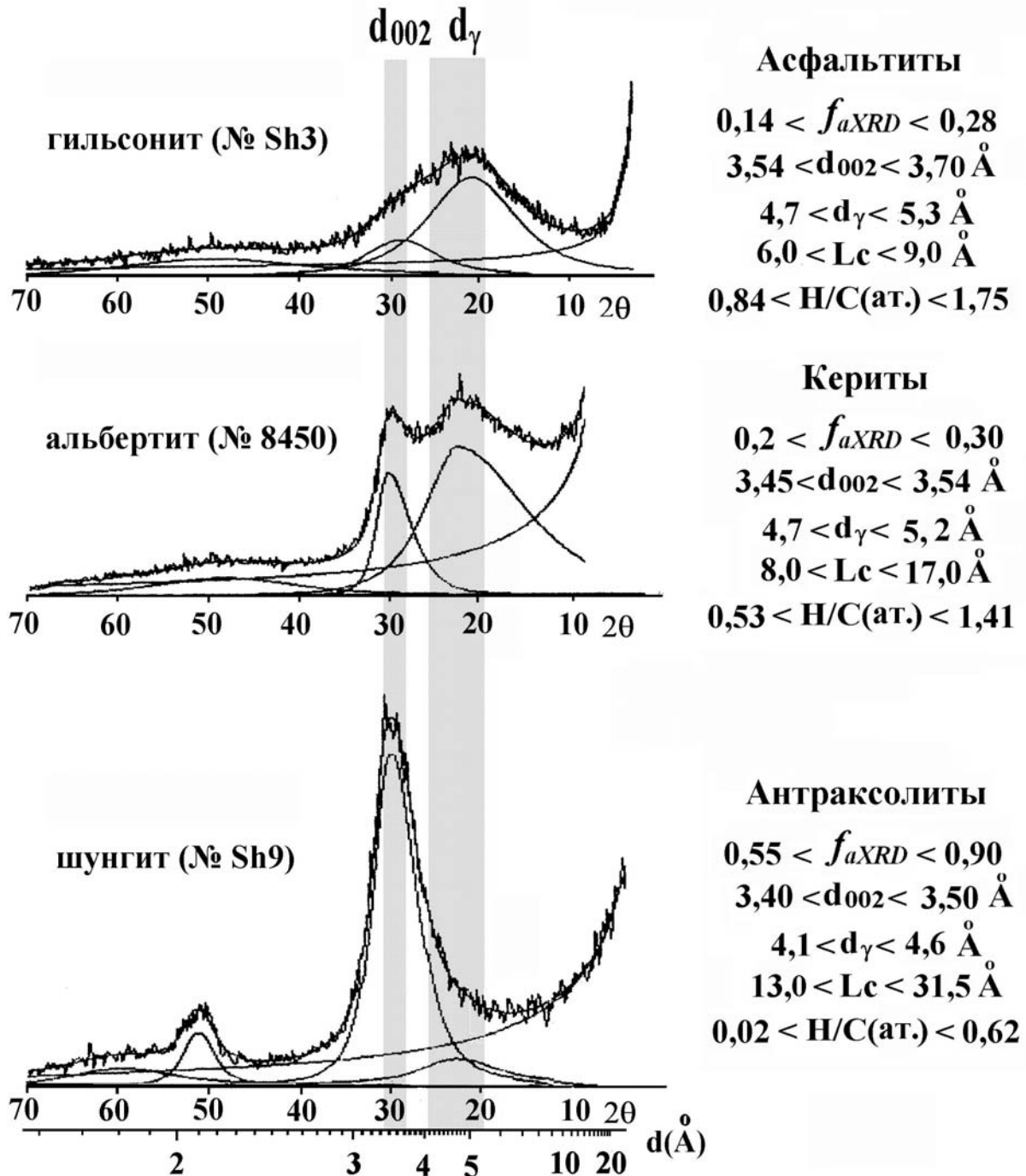


Рис.1. Дифрактограммы и некоторые структурно-химические параметры битумов.

**Асфальтиты.** Н/С (ат.) составляет от 0,84 до 1,75.  $C/(C+N+N+S+O)$  (ат.) – от 0,33 до 0,53.  $f_a$  варьирует от 0,17 до 0,49, а  $f_{aXRD}$  – от 0,14 до 0,28.  $d_{002}$  составляет от 3,54 до 3,70 Å, а  $L_c$  – от 6,0 до 9,0 Å. В преобладающей алифатической части вещества расстояние между слоями ( $d_y$ ) изменяется в пределах 4,7-5,3 Å.

**Кериты.** Н/С (ат.) – от 0,53 до 1,41,  $C/(C+N+N+S+O)$  (ат.) – от 0,41 до 0,64. Углерод полициклических ароматических структур в проанализированных образцах составляет 20-30 % всего двумерно упорядоченного углерода. Межслоевое расстояние  $d_{002}$  – от 3,45 до 3,54 Å.  $L_c$  варьирует от 8,0 до 17,0 Å.  $d_y$  – 4,7-5,2 Å.

**Антраксолиты.** Н/С (ат.) – от 0,02 до 0,62,  $C/(C+N+N+S+O)$  (ат.) – от 0,59 до 0,97. В проанализированных образцах  $f_a$  менялась от 0,85 до 1,0, а  $f_{aXRD}$  – от 0,55 до 0,90.  $d_{002}$  составляло от 3,40 до 3,50 Å.  $L_c$  – от 13,0 до 31,5 Å.  $d_y$  – 4,1-4,6 Å.

Согласно этим данным, по химическому составу и структуре органическое вещество CI и CM хондритов керитоподобно, а CV – антраксолитоподобно (рис. 2).

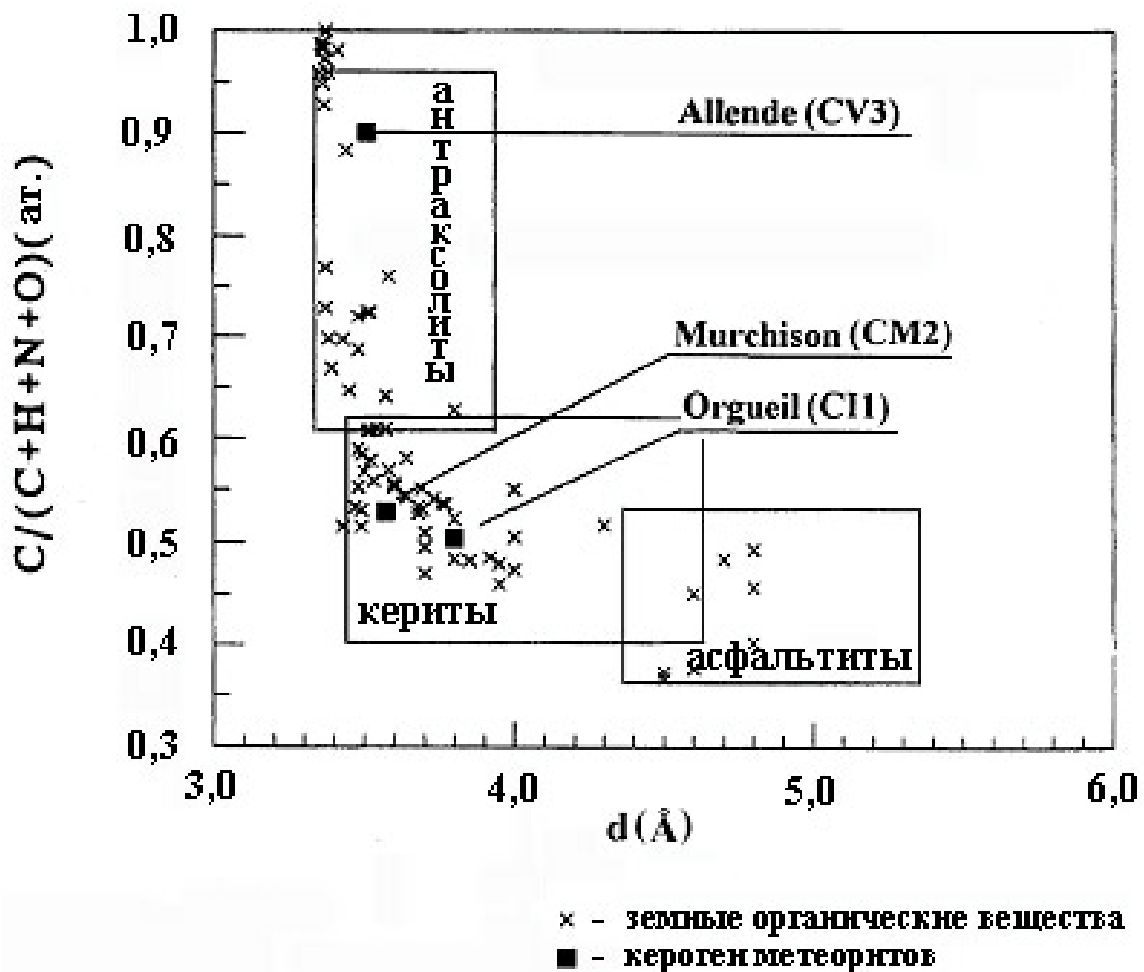


Рис. 2. Положение кислотно-нерастворимых остатков метеоритов среди земных органических веществ по их структурно-химическим параметрам.

Использование битумов как аналогов взеземного вещества позволяет, имея только некоторые параметры последнего, относить его к определенному типу и предсказывать его свойства, которые не могут быть непосредственно измерены. Это особенно актуально при исследовании дистанционными методами астероидов и комет, на поверхности которых предполагается присутствие органического вещества. В частности, база данных спектров отражения битумов, исследованных в настоящей работе, используется в проекте по изучению кометных ядер ("Розетта виртис"). Более того, для модельных экспериментов, воспроизводящих процессы, происходящие на малых телах Солнечной системы, требуется органическое вещество. Выделять его из метеоритов – дорогое и, как указывалось выше, бесперспективное дело. Легче взять аналогичное земное вещество со сходными свойствами. На эту роль битумы имеют несомненное право, что будет наглядно продемонстрировано в следующей главе, посвященной ударному преобразованию асфальтита.

### **Глава 3. Экспериментальное моделирование ударного преобразования органического вещества**

В Черноголовском отделении Института химической физики РАН были проведены эксперименты по ударно-волновому сжатию асфальтита. Асфальтиты – первые по настоящему твердые члены битумного ряда. Ближе к нефти стоят только асфальты, но они еще имеют некоторые свойства жидкости. В исследовании были использованы различные схемы ударного нагружения вещества, что позволило проследить влияние на его трансформацию таких факторов, как давление и температура. В опытах пиковые давления в материале варьировали от 10 до 63,4 ГПа, а температура – от первых десятков до нескольких сотен градусов Цельсия.

В природе ударное преобразование органического вещества зависит от свойств вмещающих его горных пород. Автор понимал, что в эксперименте невозможно воссоздать всех тонкостей природного процесса, однако можно попытаться изучить влияние среды на трансформацию органического вещества, применяя при изготовлении ампул сохранения металлы, обладающие различной сжимаемостью (Cu, Al, Fe). В частности, использование алюминия было оправдано близостью его ударной адиабаты к адиабате большинства силикатных пород.

Поведение органического вещества при прохождении через него ударной волны относительно низкой амплитуды (пиковое давление не превышало 27 ГПа) было изучено в экспериментах с так называемой «сложкой» - набором из восьми медных дисков. Плоская ударная волна генерировалась накладным зарядом. Ее затухание по мере распространения внутри набора дисков позволяло

в одном эксперименте получить 7 образцов вещества, ударно-нагруженных до разных давлений (Таблица). Поскольку толщины образцов были малы (1 мм) максимальное давление в образцах (после многократного сжатия) равнялось давлению в металле на заданной глубине. Что касается амплитуд первой ударной волны, входившей в каждый из образцов, то для ее расчета было необходимо знать ударную адиабату асфальтита. Поскольку подобных исследований с природным органическим веществом никогда не проводилось, в настоящей работе была рассчитана ударная адиабата «модели асфальтита» - смеси парафина ( $C_{20}H_{42}$ ) и пиролизного графита. Расчеты показали, что, несмотря на давление в металле, достигавшее десятков гигапаскаль, амплитуда первой входящей в вещество образца ударной волны даже в верхней части контейнера не превышала и 6 ГПа (Таблица).

Для проверки влияния давления первой волны на характеристики органического вещества были проведены эксперименты с контейнерами из дюралюминия. Их использование позволяло проводить ударное нагружение битума с большим приближением к однократному сжатию, чем в случае с медной ампулой. В этой части экспериментов давление генерировалось ударом летящих алюминиевых пластин, разогнанных продуктами детонации взрывчатого вещества до скоростей от 1,95 до 2,75 км/сек. Полученные в этих опытах давления в металле, окружавшем образцы, и амплитуды первой ударной волны, входившей в образцы даны в Таблице.

**Таблица. Давление в металле, окружавшем образцы, и амплитуда первой входящей в образцы ударной волны.**

Давление в металле, ГПа	Давление первой входящей в образец ударной волны, ГПа
10,0 (Cu)	1,7
11,6 (Cu)	2,1
13,2 (Cu)	2,4
14,9 (Cu)	2,8
16,6 (Cu)	3,2
19,8 (Cu)	3,9
27,0 (Cu)	5,4
17,3 (Al)	8,2
21,3 (Al)	10,2
23,7 (Al)	11,4
26,7 (Al)	13,0
63,4 (Cu)	14,4

Что касается испытанной веществом температуры в описанных выше экспериментах, то контакт тонкого слоя более сжимаемого материала со слабо нагретым металлом способствовал быстрому отводу остаточного тепла от образцов. Температура самого металла лишь в крайних случаях на микросекунды достигала максимума в 150-200<sup>0</sup>С, а затем быстро падала до менее чем 100<sup>0</sup>С, что было недостаточно для какого-либо существенного изменения состава и структуры этого битума. Таким образом, роль температуры в трансформации асфальтита в этих опытах была ничтожна. Тут следует отметить и то, что пластичность асфальтита и использование пресса дали возможность получать образцы с низкой пористостью (~10%), что также несколько снижало тепловое воздействие на битум, связанное с его высокой сжимаемостью.

Максимальное давление (63,4 ГПа), воздействовавшее на асфальтит, было достигнуто в эксперименте с метанием алюминиевой пластины со скоростью 3,8 км/с. Поскольку дюралюминиевые контейнеры при таких нагрузках разрушаются, ампула сохранения была изготовлена из меди. Наряду с высоким давлением вещество в этом опыте испытало и интенсивный разогрев. Температура контейнера в верхней части во время ударного сжатия достигала примерно 675<sup>0</sup>С. Высокой была и остаточная температура после разгрузки - около 325<sup>0</sup>С. Еще большее тепловое воздействие испытал сам образец; к сожалению, оценить его не представляется возможным.

Серия ударных экспериментов была завершена опытами с конически сходящейся ударной волной, где в качестве образца был использован как чистый асфальтит, так и его смесь с камаситом (40 весовых %). Устройство, использованное в этом типе экспериментов, состояло из стальной ампулы, представлявшей собой длинный полый усеченный конус с образцом внутри, окруженной литым зарядом взрывчатого вещества. Детонация заряда приводила к последовательному сжатию ампулы газообразными продуктами взрыва. В результате сложного взаимодействия входящей и отраженной ударных волн в центральной части ампулы формировалась волна трехударной конфигурации с дискообразным фронтом крайне высокого давления, который называют «маховским диском». Этот фронт распространялся вдоль оси ампулы со скоростью детонации взрывчатого вещества (7,9 км/сек), в результате чего образец наряду с высоким однократным сжатием (31 ГПа) испытывал мощное тепловое воздействие. Последнее было связано со значительной остаточной пористостью образца и интенсивными пластическими течениями, сопровождавшими прохождение «маховского диска».

Полученные в ударных экспериментах образцы были изучены методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии и CHNS-анализа, что позволило проследить динамику структурных и химических изменений после различных ударных нагрузок.

Во всех образцах, испытавших давление до 27 ГПа, доля атомов углерода, связанного в ароматические сетки, относительно всего двумерно упорядоченного углерода ( $f_{aXRD}$ ), их среднее межслоевое расстояние ( $d_{002}$ ) и средняя высота области когерентного рассеивания ароматическими слоями ( $L_c$ ) остались почти неизменными. Вещество в целом сохранило структуру исходного асфальтита ( $f_{aXRD}=0,22$ ,  $d_{002}=3,6$  Å,  $L_c=9,0$  Å). После ударной нагрузки в 63,4 ГПа  $f_{aXRD}$  возросла до 0,38, межслоевое расстояние ( $d_{002}$ ) стало равным 3,53 Å, высота области когерентного рассеивания ароматическими слоями ( $L_c$ ) возросла с 9,0 до 14,0 Å. Среди битумов такими структурными параметрами обладают антраксолиты.

Главной характеристикой образца, полученного в эксперименте с конически сходящейся ударной волной, является его крайняя структурная неоднородность. Материал ( $f_{aXRD}=0,45$ ,  $d_{002}=3,46$  Å,  $L_c=20,5$  Å), извлеченный из самой верхней части ампулы сохранения, напоминает вещество, образовавшееся из асфальтита при давлении 63,4 ГПа. В средней и нижней части ампулы, где образец испытал наиболее высокие давления и температуры, он претерпел самые большие изменения. Главным из них явилась значительная потеря алифатической составляющей органического вещества, которая в асфальтите была структурообразующей. Доля атомов углерода, связанного в ароматические сетки, относительно всего двумерно упорядоченного углерода стала равной 0,74. При этом среди ароматических слоев наблюдаются два хорошо различимых структурных компонента со следующими параметрами: с  $d_{002}=3,40$  Å и  $L_c=24,5$  Å и с  $d_{002}=3,35$  Å и  $L_c=151,5$  Å.

Наконец, углеродистое вещество, полученное в эксперименте с конически сходящейся ударной волной, воздействовавшей на асфальтит-камаситовую смесь, почти полностью состоит из ароматических слоев и представляет собой поликристаллический, частично упорядоченный графит, в котором межслоевое расстояние ( $d_{002}$ ) варьирует от 3,37 до 3,42 Å, а  $L_c$  - от 50 до 140 Å.

Наблюдаемое по дифрактограммам изменение структуры вещества прослеживается и по ИК спектрам отражения и химическому составу. Ударные нагрузки до 27 ГПа привели лишь к снижению отражательной способности вещества в ИК области и небольшому уменьшению интенсивности полос поглощения, вызванных колебаниями связей в алифатических метиленовых ( $\text{CH}_2$ ) и метильных ( $\text{CH}_3$ ) группах. Атомное отношение водорода к углероду осталось практически неизменным по отношению к таковому исходного асфальтита. После ударной нагрузки в 63,4 ГПа произошло существенное снижение отражательной способности вещества. Судя по ИК спектру образца, битум потерял значительную часть алифатических и кислородсодержащих групп. Из его структуры полностью исчезли длинные алифатические цепи ( $\text{C}>4$ ). Сильно возросла относительная интенсивность полос поглощения, вызванных колебаниями связей  $\text{C-H}$  и  $\text{C=C}$  в ароматических группах.  $\text{H/C}$  ат. стало равным



0,44. Большое тепловое воздействие на образец в опытах с конически сходящейся ударной привело к сильному обуглероживанию вещества ( $H/Cat.=0,11$ ), и, как следствие, полному исчезновению деталей на его спектре. Однако максимальная карбонизация материала произошла в таком же эксперименте с камасит-асфальтитовой смесью, в продуктах которого на сто атомов углерода приходится лишь один атом водорода.

Экспериментальный материал, полученный в опытах по ударной трансформации асфальтита, позволяет сделать ряд выводов, касающихся преобразования органического вещества в ударных процессах.

При ударных нагрузках до 27 ГПа вещество в целом сохраняет структуру и состав исходного асфальтита. Замена материала ампулы с меди на дюралюминий, позволившая существенно повысить амплитуду первой входящей в образец ударной волны, лишь незначительно повлияла на уменьшение содержания водорода в битуме. Сходные результаты были получены Tingle et al. (1992) в ударных экспериментах с веществом углистого хондрита Murchison (CM2). Они показали, что органическое вещество, содержащееся в этом метеорите, не претерпевает значительных изменений при динамических давлениях до 20 ГПа.

Ударная нагрузка в 63,4 ГПа привела к значительной потере водорода. Этот результат может быть весьма полезным при изучении углистых хондритов. Давление в 60 ГПа является критическим не только для входящего в метеориты органического вещества, но и для некоторых минеральных составляющих. Lange и Ahrens (1982) экспериментально показали, что потеря воды из антигорита начинается при ударных давлениях превышающих 20 ГПа, а заканчивается при 60 ГПа. Если это так, то в породах, испытавших давление до 60 ГПа, еще могут сохраняться какие-то формы органического вещества и филлосиликаты. Более высокие давления приводят к переходу органического вещества в аморфный углерод и/или графит и окончательному обезвоживанию силикатов.

В природе, как и в эксперименте, ударное преобразование углеродистого вещества связано с двумя факторами: давлением и температурой. Изучая вещество, подвергшееся ударному воздействию, трудно разделить результаты этих двух процессов. В опыте можно лишь добиться преобладания одного из них. Что и было сделано в экспериментах с конически сходящейся ударной волной, в которых на вещество воздействовала высокая температура. Ее результатом явилась потеря летучих элементов и образование почти чистого углерода.

Хотя в опытах с конически сходящейся ударной волной вещество испытало высокие давления в результате однократного сжатия, сама картина распространения ударной волны через материал имела крайне сложное строение. Прохождение узкого «маховского диска» вдоль оси битумного столбика и отражение волны от дна контейнера привели к тому, что наибольшим давлениям

и температуре подверглись центральная и нижняя части образца. На периферии же вещество испытало значительно меньшие нагрузки. Эта особенность эксперимента нашла свое отражение в строении полученного материала. Он представляет смесь разноструктурных углеродистых частиц. Подобная неоднородная структура углеродистого вещества встречается в кислотно-нерастворимых остатках земных импактных пород, а также в макромолекулярном углеродистом веществе углистых хондритов. Вероятно, во всех этих случаях неоднородность структуры углеродистых частиц связана с одной и той же причиной – с неодинаковым ударным воздействием, испытанным разными частями материала. В метеоритах она может быть связана не с одним, а с несколькими ударными событиями.

Существенным фактором, влияющим на степень ударного преобразования органического вещества, является характер среды. Во втором опыте с конически сходящейся ударной волной в асфальтит было добавлено всего 10 объемных процентов камасита. В результате прохождения через этот образец ударной волны образовалось углеродистое вещество, в котором на порядок было меньше водорода ( $H/C \text{ ат.}=0,01$ ), чем в материале ( $H/C \text{ ат.}=0,11$ ), полученном из чистого битума. Оно представляло собой поликристаллический графит. Вероятно, при одних и тех же экспериментальных условиях органическое вещество испытывало более высокое давление за счет дополнительного сжатия, вызванного отражением ударной волны от частиц камасита. Это привело к большей потере летучих элементов и большей структурной упорядоченности остаточного вещества, чем в эксперименте с чистым асфальтитом. Таким образом, при анализе органического вещества импактитов следует учитывать размер его образований, состав пород, в которых оно находится, и его взаимоотношение с окружающей силикатной матрицей.

К сожалению, использование в опытах только одного асфальтита не позволило проследить, как на характер ударного преобразования органического вещества влияет его химический состав и внутримолекулярная неоднородность. Но, опираясь на литературные данные, можно сделать некоторые выводы и по этому вопросу. Так, согласно Барабэ и др. (1968), в простых ароматических соединениях разрыв С-С связи (в результате чего начинают идти реакции полимеризации) наблюдается, начиная с давления в 10,8 ГПа. Ударное же сжатие алифатических соединения (гексан и циклогексан) вплоть до 43 ГПа приводит в основном к разрушению С-Н связей. При этом углеводородные цепочки не разрушаются, лишь увеличивается их длина. Действительно, в нашем случае преимущественно алифатический асфальтит не претерпел заметных изменений вплоть до 27 ГПа. По-видимому, присутствие насыщенных углеводородных групп и, возможно, аморфное состояние этого вещества обеспечивают эластичность его структуры во время ударного сжатия. Весьма вероятно, что эксперименты с битумом, в котором преобладают ароматические кольца,

например с высшим керитом, продемонстрировали бы его меньшую устойчивость к ударной волне.

#### **Глава 4. Ударный метаморфизм органического вещества импактных пород Карской астроблемы**

Вторая половина двадцатого века была ознаменована открытием на Земле большого количества сохранившихся астроблем. Исследование этих структур показало, что они заполнены породами, испытавшими ударный метаморфизм. Эти породы и составляющие их минералы стали объектом нового раздела геологии - петрологии импактитов. И хотя в изучении процессов ударного преобразования минералов был достигнут заметный прогресс, ударному метаморфизму органического вещества, этой важной составляющей пород, должного внимания уделено не было.

В этом разделе сопоставлены параметры продуктов, полученных в экспериментах по ударному преобразованию битума, со структурно-химическими характеристиками органического вещества импактных пород.

В качестве объекта исследования было избрано органическое вещество импактитов Карской астроблемы (северо-восток Пай-Хоя). Выбор был остановлен именно на этой структуре, поскольку ударному воздействию в этом районе подверглись главным образом богатые органическим веществом пермские отложения, имеющие низкую степень катагенетического преобразования. В среднем органическое вещество мишени находилось на Г-Ж стадиях углефикации и характеризовалось достаточно высоким содержанием водорода (Н/С ат.  $\sim 0,8$ ) и гетероатомов (О, N, S).

Ударные породы в разных горизонтах Карской структуры испытали различные динамические давления и разное по интенсивности и длительности термальное воздействие, так как отличаются по количеству присутствующего в них ударного расплава и ударно-преобразованного кварца. В импактном комплексе Карского кратера выделяют богатые стеклом придонные и бедные стеклом верхние зювиты. Последние перекрываются терминальными зювитами, которые также бедны стеклом, но имеют более тонкообломочный характер и слоистую структуру. Среди нижних зювитов встречаются крупные тела расплава – тагамиты. В настоящем исследовании были использованы образцы всех четырех типов импактных пород: терминального, верхнего, нижнего зювитов и ударного расплава.

Процедура выделения органического вещества из породы состояла из двух этапов: кислотного (HF/HCl) растворения силикатной матрицы и удаления пирита (восстановлением сульфидной серы до  $H_2S$  раствором хлорида двухвалентного хрома).

Полученные образцы были изучены методами элементного анализа и рентгеновской дифракции, что дало следующие данные по характеру распределения органического вещества в породах и его строению.

Содержание органического углерода в породе снижается от терминального зювита (~1,0 %) к нижнему (~0,3%). Минимально оно в ударном расплаве (0,2%). Относительно углей Г-Ж стадий углеродистое вещество зювитов имеет более низкое Н/С (ат.) отношение, и оно падает вниз по разрезу от 0,2 в терминальном зювите до 0,1 в нижнем. В ударном расплаве это значение составляет только 0,06.

Степень порядка в строении углеродистых веществ можно оценить долей ориентированных ароматических слоев в двумерно упорядоченной углеродной структуре ( $f_{aXRD}$ ), расстоянием между ними ( $d_{002}$ ) и средней толщиной пачек этих слоев ( $L_c$ ). Породы, затронутые Карским ударным событием, в целом содержали органическое вещество с низким порядком углеродной структуры. Предположительно оно в среднем имело параметры углей Г-Ж стадий ( $f_{aXRD} = 0,4$ ,  $d_{002} = 3,6 \text{ \AA}$  и  $L_c = 9 \text{ \AA}$ ) (рис 3). Ударная нагрузка на это вещество привела к потере большинства его функциональных групп, главным образом алифатических, и возрастанию порядка в его остатке. Действительно, в строении углеродистого материала импактитов главную роль играют двумерно упорядоченные ароматические слои. Значение  $f_{aXRD}$  в терминальном зювите равно 0,8. Оно возрастает до 0,94 в нижнем зювите, и достигает своего максимума в ударном расплаве (1,0). Что касается других параметров углеродистой структуры, то и в зювитах и в ударном расплаве они имеют близкие значения:  $d_{002}$  - от 3,4 до 3,45  $\text{\AA}$ , а  $L_c$  - от 10 до 15  $\text{\AA}$ . Таким образом, наблюдается общее возрастание упорядоченности углеродистого вещества импактных пород относительно эталонного угля. Однако углеродных структур с трехмерным порядком в зювитах не обнаружено, или они есть, но в недостаточных для диагностики количествах. Углерод с трехмерным порядком образовался только в ударном расплаве, в нерастворимом остатке которого был определен графит ( $d_{002} = 3,37 \text{ \AA}$ ,  $L_c = 100 \text{ \AA}$ ). Но здесь главную роль в преобразовании органического вещества играло, видимо, не давление, а высокие постударные температуры (Korochantsev et al., 2001).

Эти данные согласуются с результатами ударных экспериментов с природным твердым битумом (рис. 3). В них нагрузки до 27 ГПа не приводили к заметным изменениям параметров асфальтита. После 60 ГПа органическое вещество потеряло большую часть водорода, а его углеродная структура приобретала более выраженный двумерный порядок. Но, как и в случае с зювитами, в этом материале не было достигнуто трехмерного порядка. Следует отметить, что при давлениях в два раза меньших из чистого углерода получают как графит, так и алмаз. Графитовая составляющая ( $d_{002} = 3,37 \text{ \AA}$ ) была обнаружена только в продуктах опытов с конически сходящейся ударной волной.

В этих экспериментах битум наряду с высоким давлением однократного сжатия испытал воздействие крайне высокой температуры. Именно с температурой, а не давлением связывается образование графита в этих опытах. Таким образом, в продуктах экспериментов мы имеем картину аналогичную наблюдаемой в импактитах.

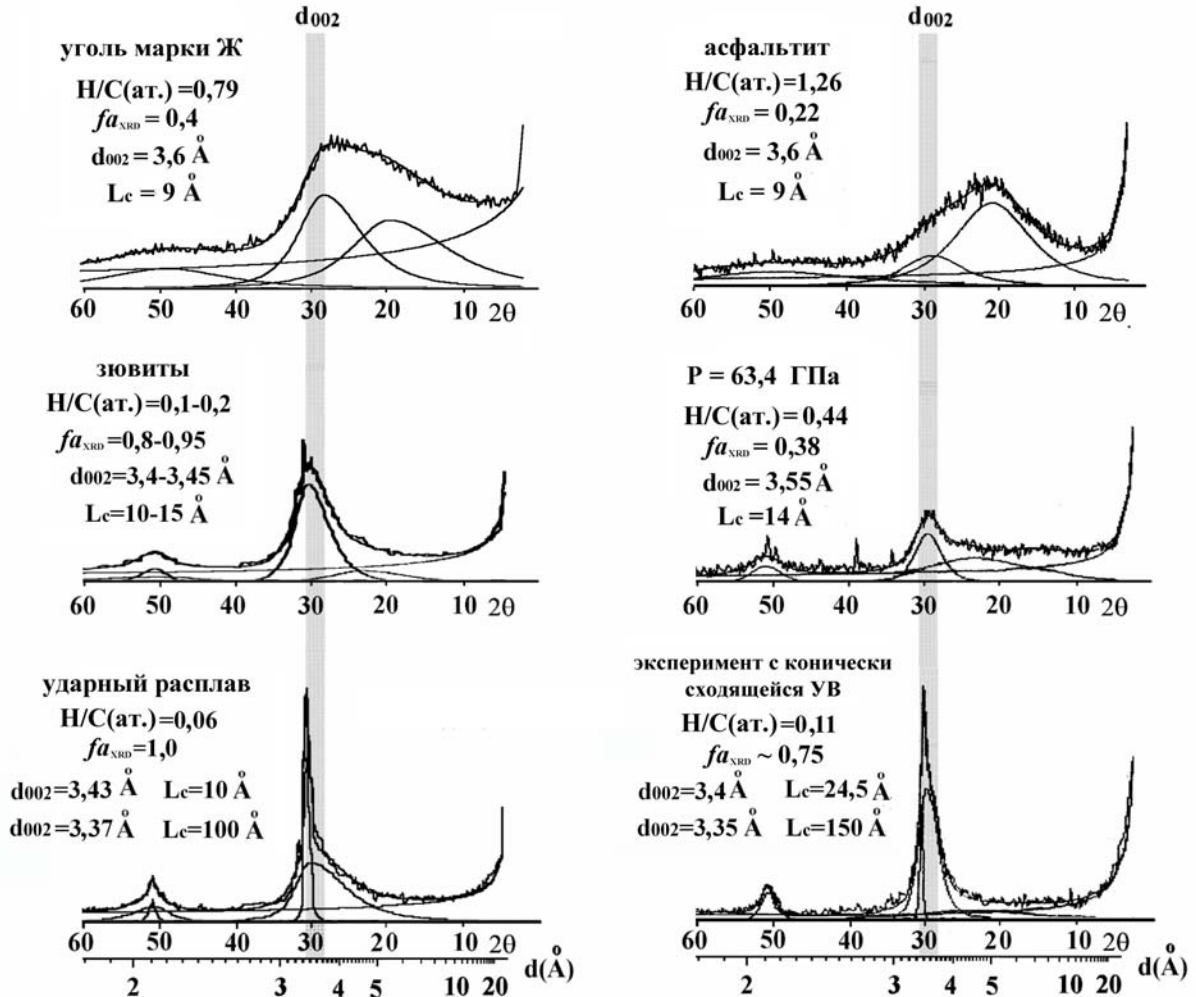


Рис. 3. Дифрактограммы и некоторые структурно-химические параметры углеродистого вещества импактитов Карской структуры, асфальтита и образцов, полученных в экспериментах по его ударному нагружению. Характеристики угля марки Ж даны в качестве модели исходного органического вещества Карских пород.

Итак, можно утверждать, что даже при давлении в 60 ГПа богатое летучими элементами (H, O, N, S) органическое вещество в отличие от чистого углерода не трансформируется в графит и алмаз, а лишь теряет часть этих элементов. Двумерный порядок ароматических слоев возрастает, но не переходит в трехмерный. Во-первых, такому переходу противодействуют устойчивые к ударному сжатию насыщенные водородом алифатические структуры. Во-вторых, процессу упорядочивания углеродной решетки может препятствовать входящий в строение материала кислород. Во время ударной

нагрузки, сопровождающейся высокой температурой, этот кислород участвует в реакциях дегидрирования боковых радикалов. В результате образуется густая сеть термостойких полииновых ( $-C=C-C=C-$ ) или кумуленовых цепочек ( $=C=C=C=$ ), которые могут полностью затормаживать графитизацию. Действительно, в зювитах Карской астроблемы идентифицировано углеродистое вещество (тогорит), по свойствам напоминающее искусственный стеклоуглерод (Езерский, 1982). Графит же в породах этой ударной структуры обнаружен только в ударном расплаве, но его образование связано, скорее всего, с высокими постударными температурами, а не с ударным сжатием. Что касается алмазов, то они не найдены ни в каких породах, заполняющих этот кратер. Хотя в других астроблемах Земли, образовавшихся в складчатых областях, где углеродистое вещество пород сильно метаморфизированно и представлено почти чистым углеродом, алмазы и другие полиморфные минералы углерода обнаруживаются. Сходство структурно-химических характеристик вещества, полученного из асфальтита при ударной нагрузке порядка 60 ГПа, с параметрами углеродистого вещества зювитов позволяет предположить, что значительная часть органического вещества импактных пород Карского кратера испытала давление близкое к 60 ГПа.

### **Глава 5. Ударное воздействие на органическое вещество как одна из причин спектрального разнообразия “темных” астероидов и короткопериодических комет**

В результате метеоритных ударов, солнечного ветра и космического излучения поверхность малых тел Солнечной системы покрыта рыхлым слоем обломочного материала – реголитом. Об этом слое на сегодняшний день судят главным образом по его оптическим характеристикам в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра (0,3-2,7 мкм). В лабораторных условиях, экспериментируя с метеоритами и воспроизводя процессы космического выветривания, можно создать материалы, по свойствам близкие к поверхностному веществу некоторых астероидов. Однако, работая только с метеоритами, нельзя получить спектральных аналогов большинства космических тел, находящихся во внешнем поясе астероидов. Вещества с этих тел попросту нет в метеоритных коллекциях. В этой разделе спектральные особенности низко-альбедных астероидов и некоторых короткопериодических комет интерпретируются на основе оптических свойств природных битумов и твердых продуктов ударной трансформации асфальтита.

Анализ спектральных кривых битумов показал, что в ряду асфальтиты–кериты–антраксолиты спектральные характеристики постепенно и закономерно меняются. Для асфальтитов и низших керитов отражение сильно зависит от длины волны. Оно возрастает с ее увеличением, то есть их

спектральные кривые имеют положительный наклон. В спектрах высших керитов этот наклон заметно падает. Отражение антраксолитами еще менее зависит от длины волны. Спектры высших антраксолитов практически "плоские". Для того, чтобы наблюдался тот или иной наклон спектральной кривой, требуется определенное соотношение ароматических и алифатических углеводородных структур в строении вещества. Собственно в промежутке 0,5-2,7 мкм мы наблюдаем длинноволновое крыло интенсивной полосы поглощения, центр которой находится в ультрафиолетовой области. Поглощение вызвано электронными переходами в полиароматических слоях. Поскольку район 0,5 мкм близок к минимуму этой полосы, все битумы тут имеют примерно одинаковую отражательную способность порядка первых процентов. Алифатические же группы, разделяя ароматические сетки, обеспечивают относительно высокую отражательную способность вещества в ИК диапазоне. Чем меньше в веществе алифатических структур, тем более полог спектр.

Изучение твердых продуктов динамического сжатия асфальтита показало, что ударное воздействие приводит к увеличению в строении органического вещества доли полиароматических слоев и, как следствие, к уменьшению наклона его спектральных кривых (рис. 4).

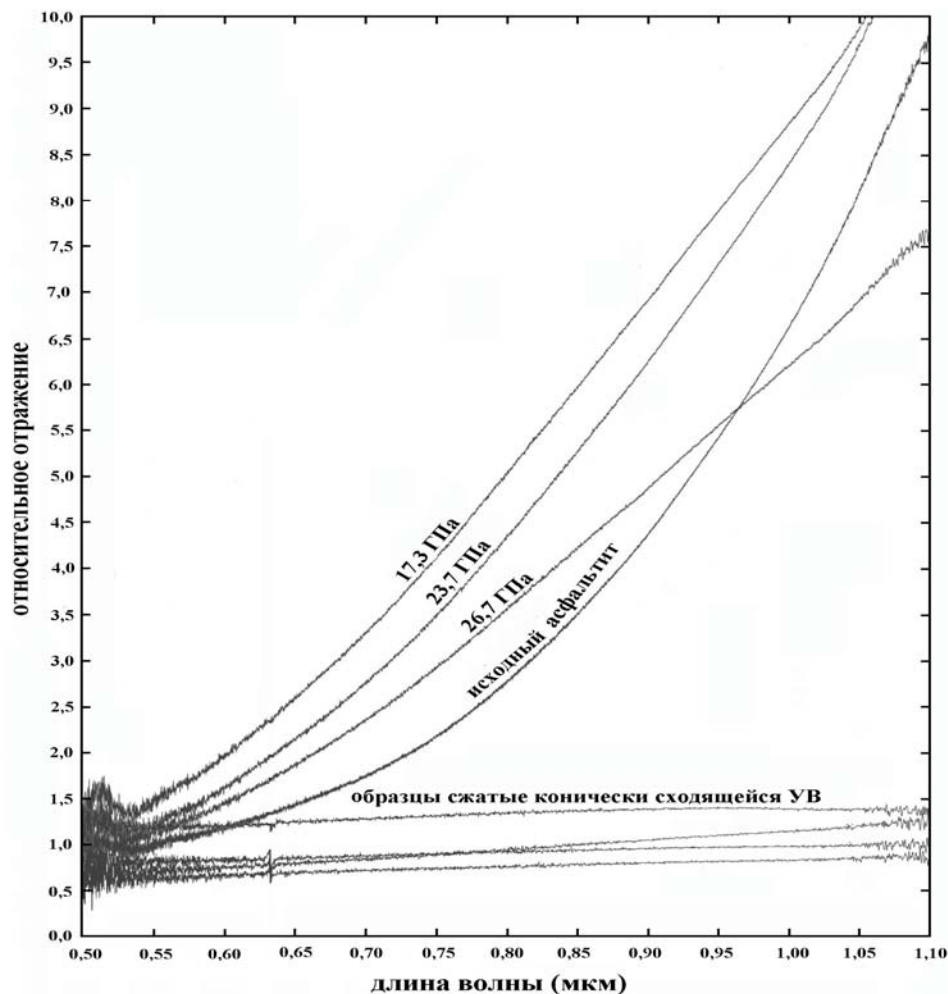


Рис. 4. Спектры отражения образцов, полученных в экспериментах по ударному нагружению асфальтита.

К сожалению, опираясь только на угол наклона спектральной кривой, можно получить лишь очень общее представление о строении углеродистого вещества. Эта оптическая характеристика сильно зависит от размера органических частиц, а также от состава, концентрации и текстуры сопровождающих их минеральных зерен (Moroz et al., 1998).

В спектрах твердых битумов вплоть до высших керитов присутствует ряд перекрывающихся обертоновых и комбинационных полос поглощения в области 2,2-2,7 мкм. Основные сигналы здесь связаны с колебаниями в  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  группах. Изучение особенностей отражения в этой области показало, что некоторые из них могут быть использованы для определения ряда структурных и химических параметров органического вещества. Так, позиция локального максимума отражения в области 2,2 мкм ( $\text{max}_{2,2}$ ) перемещается в сторону больших длин волн с увеличением степени ароматичности углерода ( $f_a$ ). Другим полезным спектральным параметром является отношение значений положений максимумов отражения ( $R_2/R_1$ ) с обеих сторон сложной абсорбционной полосы в области 2,3-2,6 мкм.  $R_1$  - положение максимума отражения в районе 2,2 мкм;  $R_2$  - около 2,7 мкм. Отношение  $R_2/R_1$  также линейно возрастает с увеличением  $f_a$ . Поскольку степень ароматичности углерода органических веществ связана с их химическим составом и структурой, оптические характеристики  $\text{max}_{2,2}$  и  $R_2/R_1$  могут быть использованы и для оценки  $\text{H/C}$ ,  $\text{C}/(\text{C}+\text{H}+\text{N}+\text{S}+\text{O})$ ,  $d_{002}$  и  $L_c$ . Нужно подчеркнуть, что эти параметры срабатывают даже для образцов, на 40 % состоящих из минералов, и не зависят от размера частиц.

Космические объекты классов С, G, В, F, Т, Р и D, которые условно можно объединить в группу низкоальбедных астероидов, имеют низкие величины визуального геометрического альбедо ( $< 0,10$ ) (Gradie and Tedesco, 1982). Оптические свойства их поверхности или не изменяются на всем протяжении видимого и ближнего ИК диапазонов спектра, или отражение возрастает в сторону длинных волн (рис.5). Так, для астероидов класса С характерны довольно плоские спектральные кривые, но по мере удаления от Солнца наклон кривых отражения поверхностями малых тел возрастает, увеличиваясь для астероидов класса Р и D. Самый большой спектральный наклон имеют астероиды, двигающиеся по кометной орбите. Более того, в спектре представителя этого класса астероидов 5145 Pholus обнаружена сложная абсорбционная деталь в области 2,27 мкм. Эти оптические особенности связывают с присутствием на поверхности этих тел углеродистого вещества (Vilas and Smith, 1985). С увеличением гелиоцентрического расстояния его содержание растёт, а в нем самом увеличивается отношение  $\text{H/C}$  и доля алифатических структур. Если в качестве критерия для сравнения взять наклон спектральных кривых, то оптическими аналогами поверхности С астероидов могут выступать антраксолиты. Кривые отражения объектов классов Р и D по этому параметру похожи на спектры керитов (Moroz et al., 1991, 1992). И,



наконец, среди спектров отражения 70 земных углеводородных веществ кривая асфальтита больше всех похожа на спектр 5145 Pholus как по наклону, так и в отношении интенсивности наблюдаемых полос поглощения (Cloutis, 1996).

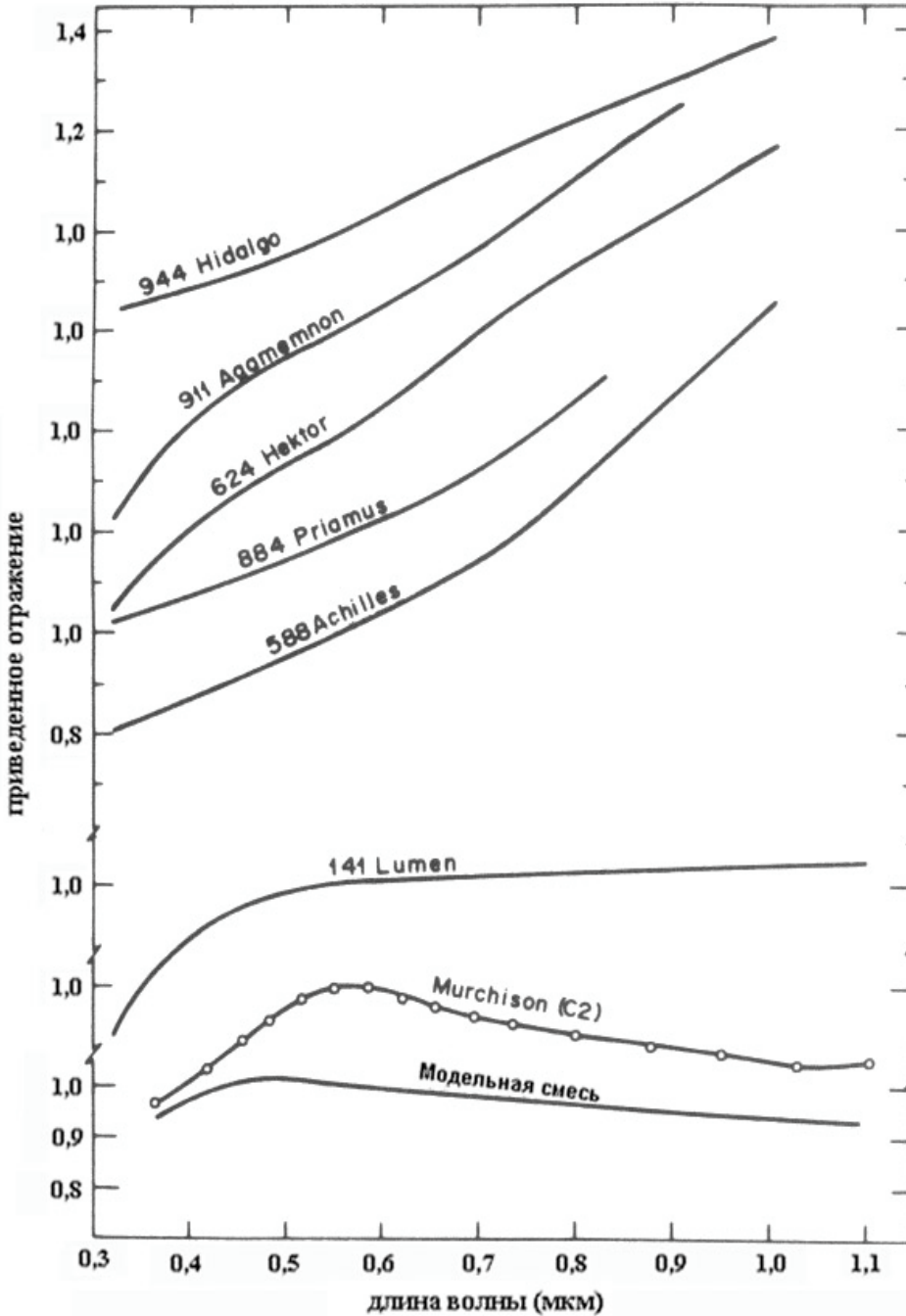


Рис. 5. Спектры отражения С и D астероидов, углистого хондрита Murchison (C2) и модельной смеси (во всех случаях значения интенсивности отражения поделены на такое при длине волны равной 0,56 мкм). Модельная смесь состояла на 85% из монтмориллонита, 8 % магнетита и 7 % углерода (древесного угля). С астероиды представлены 141 Lumen, D астероиды – объектами из ближнего и дальнего облаков Троянцев. Для ближнего даны спектральные кривые 588 Achilles, 624 Hektor и 911 Agamemnon. Для дальнего – спектр 994 Priamus. Наконец, спектр астероида 944 Hidalgo представляет уникальный класс астероидов с кометной орбитой (главная полуось равна 5,8 а.е.). Рисунок взят из работы Gradie and Veverka (1980).

Несомненно, в эволюции углеродистого вещества малых тел Солнечной системы ударные события играли одну из основных ролей. Как было показано в Главе 3, низкие и промежуточные динамические давления и сопровождающие их температуры приводят к уходу из структуры органического вещества

функциональных групп. Остающиеся же ароматические кольца конденсируются в слои, во взаимном расположении которых нарастает двумерный порядок. Таким образом, теоретически из кометного органического вещества серией ударных событий можно последовательно получить углеродистый материал поверхности D, P и C астероидов. Важно отметить, что это должны быть небольшие по масштабу события с невысокими давлениями. В противном случае пористость породы, характерная для углистых хондритов низкого петрографического типа, привела бы к высоким постударным температурам и плавлению, а высокое содержание летучих соединений при освобождении материала от давления привело бы к рассеиванию его вещества в виде пыли в космическое пространство. Но поскольку поверхность астероидов подвергалась далеко не единичным ударным событиям, а в эпоху аккреции соударение было тем процессом, который привел к образованию этих тел, то изменения, происходившие с органическим веществом на астероидах при небольших давлениях, могли накапливаться, давая тот же результат, что высокие давления в эксперименте.

Конечно, органическое вещество C астероидов уже исходно могло быть более углеродистым, чем “органика” дальних темных объектов. Уменьшение спектрального наклона, наблюдаемое при переходе от объектов класса D к объектам класса C, в этом случае главным образом связано, вероятно, с градиентом температур в протопланетном облаке и космическим выветриванием. Проще говоря, вещество, расположенное ближе к Солнцу, испытывало более сильный поток облучения. Но в то же время не исключено, что и интенсивность столкновений планетозималей во внутренних частях астероидного пояса была выше, чем во внешних. Это приводило к дополнительному разогреву вещества “ближних” астероидов и потере им богатых водородом алифатических структур. Подобное предположение косвенно подтверждается общей тенденцией в возрастании степени ударного преобразования вещества углистых хондритов с увеличением их петрологического типа (степени метаморфизма) (Edvard et al., 1992).

## **Заключение**

Результаты проведенных исследований можно суммировать следующим образом:

1. Задача изучения внеземного органического вещества сильно упрощается, если интерпретация полученных данных опирается на свойства хорошо изученных земных битумов. При таком подходе, имея только отдельные параметры внеземного углеродистого вещества, можно предсказывать большинство его других неизмеренных свойств. Более того, если земной аналог метеоритного органического вещества найден, то, работая с этим аналогом,

можно не только оценивать химическую структуру взеземного вещества, но и моделировать процессы его преобразования.

2. Использование в экспериментах различных схем ударного нагружения вещества позволило проследить влияние на трансформацию органического вещества как давления, так и высоких температур. Давления до 27 ГПа, не сопровождаемые высокими ударными и постударными температурами, не привели к существенным изменениям органического вещества, в строении которого преобладают насыщенные углеводородные структуры. Ударная нагрузка в 63,4 ГПа вызвала превращение асфальтита в материал со свойствами антраксолита. Мощное тепловое воздействие при значительно более низком ударном давлении (31 ГПа) привело к образованию из битума поликристаллического графита.

3. Углеродистое вещество большинства импактных пород Карской астроблемы испытало давление до 60 ГПа. Обнаруженный в тагамите этой структуры графит, по-видимому, связан главным образом не с давлением, а с высокой ударной и остаточной температурами.

4. Причиной спектрального разнообразия низкоальбедных астероидов может быть разный уровень ударной переработки содержащегося в их поверхностном слое органического вещества.

### Публикации по теме диссертации:

1. Мороз Л.В., **Корочанцев А.В.**, Николаева О.В., Питерс К.М., Тобелко К.И., Ахманова М.В., Креславский М.А. Земные битумы - возможные аналоги органического вещества астероидов. *Тезисы III Всесоюзного совещания по геохимии углерода*, 1991, 23.
2. Nikolaeva O., Tobelko K., **Korochantsev A.**, Kreslavsky M. Reference materials for organic matter of meteorites and asteroids. *Annales Geophysical*, 1991, Suppl., v. 9, 383-384.
3. **Korochantsev A.** and Nikolaeva O. Terrestrial bitumen analogue of Orgueil organic material demonstrates high sensitivity to usual HF-HCl treatment. *Lunar and Planetary Science XXIV*, 1993, 817-818.
4. **Корочанцев А.В.**, Тобелко К.И. и Першин С.В. Структурно-химические изменения органического вещества в ударном процессе: импактиты Карского кратера и экспериментальные данные. *Тезисы XXII метеоритной конференции (пос. Черноголовка)*, 1994, 51-52.
5. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., **Корочанцев А.В.**, Тобелко К.И., Галузинская А.Х., Ахманова М.В. О связи сорбционной емкости углеродистого вещества пород по отношению к благородным металлам с его структурой. *Геохимия*, 1995, № 8, 1191-1198.

6. **Korochantsev A.V.**, Badjukov D.D., Moroz L.V., Pieters C.M., and Pershin S.V. Impact-induced transformations of extraterrestrial organic material: laboratory simulation. *Vernadsky-Brown microsposium 24*, 1996, 44-45.
7. **Korochantsev A.V.** and Nikolaeva O.V. Study of meteoritic organics through natural bitumens: a new approach. *Meteoritics & Planetary Science*, 1996, v.31, A72-73.
8. **Korochantsev A.V.**, Badjukov D.D., Moroz L.V., Pieters C.M., and Galuzinskaja A.Kh. Laboratory impact-induced modification of organic materials: preliminary results. *Meteoritics & Planetary Science*, 1996, v.31, A73-A74.
9. Heymann D., Chibante L.P.F., Brooks R.R., Wolbach W.S., Smit J., **Korochantsev A.**, Nazarov M.A., and Smalley R.E. Fullerenes of possible wildfire origin in Cretaceous-Tertiary boundary sediments. *In The Cretaceous-Tertiary event and other catastrophes in Earth history*, ed. by Ryder G., Fastovsky D., and Gartner S., Geological Soc. of America, 1996, Spec. paper **307**, 453-464.
10. **Korochantsev A.V.**, Badjukov D.D., and Moroz L.V. Cometary/meteoritic link: impact modification of organic material. *Annales Geophysical*, 1997, Suppl. III, v.15 (part 3), 721.
11. Moroz L.V., Arnold G., Wasch R., and **Korochantsev A.** Reflectance spectroscopy of natural solid bitumens as analogs of cometary and asteroid organic materials. *Annales Geophysical*, 1997, Suppl. III, v.15 (part 3), 814.
12. Moroz L., Arnold G., **Korochantsev A.**, and Wasch R. Natural solid bitumens as possible analogs of cometary and asteroid organics *Lunar and Planetary Science XXVIII*, 1997, 981-982.
13. Moroz L., Arnold G., **Korochantsev A.**, and Wasch R. Natural bitumens as possible analogs for cometary and asteroid organics: reflectance spectroscopy of pure organics and organic-montmorillonite mixtures. *Vernadsky-Brown microsposium 26*, 1997, 88-89.
14. **Корочанцев А.В.** (1997). Экспериментальное моделирование ударных преобразований структурно-химических аналогов внеземного органического вещества. *Тезисы докладов молодых ученых: Юбилейная сессия Ученого Совета ГЕОХИ РАН (50 лет ГЕОХИ)*, 1997, 5-6.
15. **Korochantsev A.V.**, Badjukov D.D., Moroz L.V., and Pershin S.V. Experiments on impact-induced transformations of asphaltite. *Experiment in Geosciences*, 1997, v.6, № 2, 65-66.
16. Moroz L.V., Arnold G., **Korochantsev A.V.**, and Wasch R. Natural solid bitumens as possible analogs for cometary and asteroid organics: 1. Reflectance spectroscopy of pure bitumens, *Icarus*, 1998, v.134, 253-268.
17. **Korochantsev A.V.** and Badjukov D.D. Chondritic carbonaceous materials: terrestrial analogs and their shock modification. *Meteoritics & Planetary Science*, 1998, v.33, A86.

18. **Корочанцев А.В.** и Мороз Л.В. Изменение структуры органического вещества в процессе катагенеза на примере непрерывного ряда твердых битумов. *Тезисы докладов международного симпозиума: Углеродсодержащие формации в геологической истории*, 1998, 37-38.
19. **Korochantsev A.V.**, Badjukov D.D., and Sadilenko D.A. Shock metamorphism of organic matter. *Meteoritics & Planetary Science*, 2001, v.36, A104.
20. Moroz L.V., **Korochantsev A.V.**, Waesch R., and Arnold G. Surface color variations of dark asteroids and other low albedo small bodies due to organic components. *Asteroids 2001 (abstracts of International Conference in Santa Flavia, Italy, June 11-15, 2001)*, 2001, 68-69.
21. Moroz L.V., **Korochantsev A.V.**, Waesch R., and Arnold G. Reflectance spectra of natural materials and the nature of surface color variations of KBOs and dark objects. *Physical properties of Kuiper belt objects (materials of International Workshop in Meudon, France, June 5-8, 2001)*, 2001, 12-13.