

А. В. ТРОФИМОВ

СООТНОШЕНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА В МЕТЕОРИТАХ

(Представлено академиком А. Н. Заварицким 5 IV 1950)

Изотопный состав химических элементов определяется тем ядерным процессом, при котором они образовались. Соотношение изотопов характеризует в известной мере весь процесс первичного нуклеогенезиса, приводящий к образованию соответствующего материального тела.

Соотношение изотопов в космических телах может служить критерием при суждении о принадлежности их к той или иной материальной системе во вселенной. Мало вероятно, чтобы два природных тела, принадлежащие к двум различным системам формирования материи, имели одинаковый изотопный состав своих элементов, и, наоборот, весьма вероятно, что тела, имеющие одинаковый состав элементов, имеют одинаковую или общую эволюцию атомов.

В отношении углерода считается доказанным ⁽²⁾, что в пределах нашей Галактики имеются большие скопления этого элемента, резко отличающиеся по своему составу от земного углерода. Изучение молекулярных полос в спектрах углеродных звезд показало ⁽¹⁻³⁾, что углерод в атмосфере этих звезд в десятки раз богаче тяжелым изотопом C^{13} , чем углерод земных объектов. Таким образом, путь, по которому шла эволюция ядерного вещества звезд этого класса, был иным, чем соответственный путь эволюции вещества Земли. Вполне логично допустить, что вообще изотопный состав вещества в разных звездах неодинаков и что он изменяется по мере их эволюции. Углерод является первым элементом, для которого удалось установить это различие экспериментально.

Состав углерода метеоритов представляет особый интерес именно по этой причине, хотя, повидимому, всякий другой элемент также пригоден для общей изотопной характеристики метеоритного вещества.

В настоящей работе излагаются результаты сравнительного изучения изотопного состава углерода в 39 метеоритах. Среди анализированных образцов было 26 каменных, 10 железных и 3 железо-каменных метеорита. В последних отдельно анализировались железная и оливниновая фракции. Для изотопного анализа приготавливались препараты $BaCO_3$ с углеродом, выделенным из метеоритов. Для этого навески от 0,3 до 3 г измельченных образцов сжигались в токе кислорода в кварцевой трубке при 900° . Углекислота, пройдя через окись меди, нагретую до 500° , поглощалась раствором барита. Избыток $Ba(OH)_2$ оттитровывался 0,1 N HCl; этим определялось общее содержание углерода в образцах. Осадок $BaCO_3$ отфильтровывался, промывался и высушивался при 110° . Заготовленные таким образом пробы $BaCO_3$ служили для изотопного анализа с помощью газового масс-спектрометра, описанного ранее ⁽⁴⁾. Чувствительность прибора была сильно повышена

по сравнению с прежней путем улучшения ионного источника и повышения скорости ионов.

Для анализа небольшие порции (около 10 мг) соответствующего препарата BaCO_3 в жестяных лодочках вводились в специальную впускную систему масс-спектрометра. Лодочки опрокидывались в вакууме над концентрированной H_3PO_4 (с помощью магнита) и выделяющаяся CO_2 поступала для анализа в ионную трубку прибора. Для ускорения растворения навесок применялось подогревание H_3PO_4 горячей водой. Все определения производились таким образом, что анализируемые пробы чередовались в масс-спектрометре с одной и той же контрольной углекислотой известного изотопного состава. Таким образом, каждый анализ был «зажат» между двумя определениями контрольной CO_2 ; все пробы сравнивались с этим стандартом. Этот прием резко уменьшает ошибку от инструментального дрейфа изотопного отношения во времени. Этот дрейф достигал за время анализа (80 определений контрольной CO_2) $\pm 3\%$!

При масс-спектральном анализе нами сравнивались не основные пики углеродных изотопов CO_2 с массой 44 и 45, а малые пики масс 45 и 46, соответствующие молекулам $\text{C}^{13}\text{O}_2^{16}$ и $\text{C}^{12}\text{O}^{16}\text{O}^{18}$.

Так как все методические операции при получении всех проб BaCO_3 были одинаковы и для сжигания углерода применялся один и тот же баллонный кислород «воздушного» состава, то можно было считать, что кислородный состав всех проб BaCO_3 был также одинаков. Поэтому изменения отношения двух малых пиков вызывались только различием

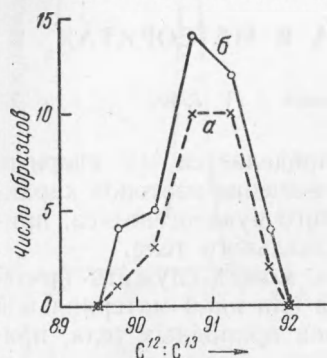


Рис. 1. Распределение метеоритов по изотопному составу: а — каменных, б — всех исследованных метеоритов

изотопного отношения углерода $C^{12}:C^{13}$. Абсолютное значение отношения $C^{12}:C^{13}$ легко вычисляется из отношения малых пиков $q = h_{45}:h_{46}$, если известен изотопный состав кислорода. Для «нормального» кислорода отношение $C^{12}:C^{13} = 100/(0,401 \cdot q - 0,08)$.

Контрольная углекислота сравнивалась также по всем трем пикам 44, 45 и 46 с углекислотой известняков (4 образца), которые, как известно (7), больше других земных объектов обогащены тяжелым изотопом C^{13} . Все приводимые ниже данные отнесены таким образом к $C^{12}:C^{13}$ известняков, принятым равным 89,2.

Проанализировано также (по малым пикам) три образца нефти, для которой, как известно (7, 8), характерно наименьшее содержание тяжелого изотопа C^{13} , и несколько других земных объектов. Вероятная относительная ошибка приводимых данных $\pm 0,3\%$; лишь у одиночных данных ошибка может достигать 1%.

В табл. 1 приведены полученные результаты. Те же данные, разбитые на 5 групп по величине отношения $C^{12}:C^{13}$, изображены на рис. 1 в виде вариационной кривой. Кривая показывает наглядно, но обезличенно, характер разброса изотопного отношения метеоритов.

Среднее значение отношения $C^{12}:C^{13}$ для каменных и железных метеоритов практически одинаково. Отсюда следует, что никакого разделения изотопов между этими двумя фазами материи, с точностью до 0,1% отношения $C^{12}:C^{13}$, не происходит. Этот вывод подтверждается добавочными опытами с тремя палласитами, отмеченными в табл. 1 звездочками. Изотопный состав углерода в оливине и в магнитной железной фракции для всех трех палласитов оказался одинаковым с точностью до 0,1%, никакого межфазового разделения изотопов углерода в контактной зоне оливин—железо не наблюдается. Повидимому,

Таблица 1

Содержание и состав углерода в метеоритах
(образцы метеоритов получены из коллекции АН СССР).

Метеориты	Общий С в %	$C^{12}:C^{13}$	Метеориты	Общий С в %	$C^{12}:C^{13}$
Каменные метеориты			Нов. Урей	2,13	90,9
Павловка	0,017	90,9	Мигей	2,5	90,9
Первомайский поселок	,020	90,6	Ст. Борискино	2,65	89,9
Гросс Либенталь	,022	90,8			
Красный Угол	,025	90,6	Среднее		90,61
Кунашак	,025	91,2			
Оканс	,026	90,6	Железные метеориты		
Жовтневый Хутор	,031	91,2	Абакан	0,011	90,9
Демино	,031	90,9	Сихоте-Алинь	,017	89,8
Савченское	,033	89,6	Дорофеевка	,023	90,4
Кузнецово	,063	90,6	Ниро	,026	89,6
Саратов	,068	90,3	Велико-Николаевский	,047	90,4
Бородино	,070	91,0	Богуславка	,048	89,9
Кашин	,076	90,8	Липовский хутор*	,053	91,5
Тимохино	,096	90,9	Ильинская станица	,054	91,2
Ст. Песьяное	,10	89,9	Брагин*	,056	91,8
Петропавловка	,11	90,0	Августиновка	,067	91,2
Бердянск	,12	90,9	Палласово железо*	,084	90,6
Б. Корта	,16	90,7	Чинге	,26	90,6
Северюково	,16	90,7	Чебанкол	,43	90,9
Ставрополь	,17	90,6			
Каинсаз	,46	90,6	Среднее		90,68
Грозная	,78	90,3			
Cold Bokkeveld	1,95	90,6			

состав метеоритного углерода в обеих основных формах его нахождения — в карбидах и в графите ⁽⁵⁾ — одинаковый.

Колебания отношения $C^{12}:C^{13}$ для всех метеоритов укладываются в пределы 89,6—91,8. Таким образом, крайний разброс его не превышает 2,5%. Около 70% всех образцов отклоняется от среднего состава изотопов не более, чем на 0,5%; только в 3 образцах отклонение от средней превысило 1%. Учитывая вероятную ошибку анализов (0,3%) и гауссовский разброс данных, вызванный этой причиной, можно предполагать, что действительная дисперсия отношения $C^{12}:C^{13}$ метеоритов меньше найденной.

Никакой ясной корреляции между содержанием общего углерода и изотопным составом его на всем широком диапазоне концентраций углерода от 0,01 до 2,6% не наблюдается. Углистые хондриты (6 последних каменных образцов в табл. 1) ничем не выделяются на монотонном фоне изотопных отношений. Можно отметить лишь тенденцию к «отяжелению» углерода в малоуглеродных железных метеоритах.

В табл. 2 приведены для сравнения данные, полученные при анализе нескольких земных объектов.

Таблица 2

Изотопный состав углерода земных объектов

Объект	$C^{12}:C^{13}$	Объект	$C^{12}:C^{13}$
Нефть, Андижан	92,4	Сахар свекловичный	90,9
„ Сураханы	91,4	Известняки (4 образца)	89,2±0,2
„ Стерлитамак	91,2	Раковины мидий (Кольский залив)	89,0
Вата	90,6	ВаСО ₃ реактивный (стандарт)	90,9

Сопоставление данных табл. 1 и 2 показывает, что метеоритный углерод по составу занимает промежуточное положение между углеродом нефти и карбонатов. Углерод в метеоритах более однороден, чем углерод биосферы Земли.

Наиболее подробно отношение $C^{12} : C^{13}$ в природных объектах было изучено Мэрфи и Ниром (⁷, ⁸). Ими проанализированы были также 7 метеоритов (главным образом, железных). Среднее значение $C^{12} : C^{13}$, полученное этими авторами для метеоритов и для нефтей, на 0,5—0,8% выше нашего. Их данные наметили промежуточное положение метеоритного углерода между карбонатным и нефтяным углеродом Земли и большую близость его по составу к углероду животных продуктов.

Вследствие заметной дисперсии изотопного отношения углерода в биосфере Земли, по имеющимся данным, средний состав первичного земного углерода можно оценить лишь приближенно. Если допустить: 1) что весь карбонатный и органический углерод биосферы произошли из первичного углерода земной коры и 2) что масса карбонатного углерода такого же порядка, во всяком случае не больше (⁹) массы прочих органических форм углерода, то отношение $C^{12} : C^{13}$ первичного углерода Земли будет близко к среднему значению его для обеих форм земного углерода, т. е. к 90,3. Это число всего на $1/3\%$ отличается от среднего метеоритного отношения.

Данные по изотопии метеоритов, полученные до сих пор разными авторами и разными методами, все без исключения показывают, что метеоритные элементы по своему составу не отличимы от земных. Этот результат был получен при изучении 10 разных элементов (⁴). Число метеоритов, подвергнутых такому изотопному контролю за все время и всеми авторами, не превосходило 35 образцов.

Отсюда следует, что вещество Земли и всех изученных ранее 35 метеоритов принадлежит к единой системе формирования и имеет одинаковый ядерный генезис.

Этот вывод, конечно, не отвергает возможности нахождения на Земле «звездного» метеорита с иным составом элементов. Но эмпирическая вероятность такой находки, вернее, верхний предел этой вероятности W , уменьшается по мере увеличения числа n метеоритов, подвергнутых такому изотопному контролю. Очевидно, что верхний предел этой вероятности $W \leq 1/n$.

Приведенные данные по изотопии углерода демонстрируют генетическое единство земной и метеоритной материи; они увеличивают прежнее число n на 35 единиц, т. е. в два раза (4 из 39 образцов были анализированы нами ранее (⁴)) и, следовательно, уменьшают предельное значение W до $1/70$.

Действительное значение этой вероятности неизвестно; может быть, оно близко к нулю. Последние данные метеорной астрономии стали также однозначны в оценке принадлежности метеоритов к солнечной системе (¹⁰, ¹¹), хотя еще недавно гиперболические орбиты и, следовательно, звездное происхождение приписывалось многим метеоритам.

Институт геохимии и аналитической
химии им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
13 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Шайн, Вестн. АН СССР, № 10, 52 (1940). ² Г. А. Шайн и В. Ф. Газе, ДАН, 68, № 4 (1949). ³ A. Daudin et Ch. Fehrenbach, C. R., 222, No. 19, 1083 (1946). ⁴ А. В. Трофимов, ДАН, 66, № 2 (1949). ⁵ Е. Л. Кринов, Метеориты, 1948. ⁶ Е. Л. Кринов, Каталог метеоритов АН СССР, 1947; Метеоритика, в. 5 (1949). ⁷ B. F. Murphey and A. O. Nier, Phys. Rev., 59, No. 9, 771 (1941). ⁸ K. Rankama, Bull. Geol. Soc. Am., 59, No. 5, 389 (1948). ⁹ В. И. Вернадский, Очерки геохимии. ¹⁰ В. Г. Фесенков, Современные представления о вселенной, М.—Л., 1949. ¹¹ В. Г. Фесенков, Метеоритика, в. 4, 38 (1948).