

СИДЕРОФИЛЬНОСТЬ КАК СЛЕДСТВИЕ ТЕРМОВОССТАНОВЛЕНИЯ В УДАРНОМ ПРОЦЕССЕ

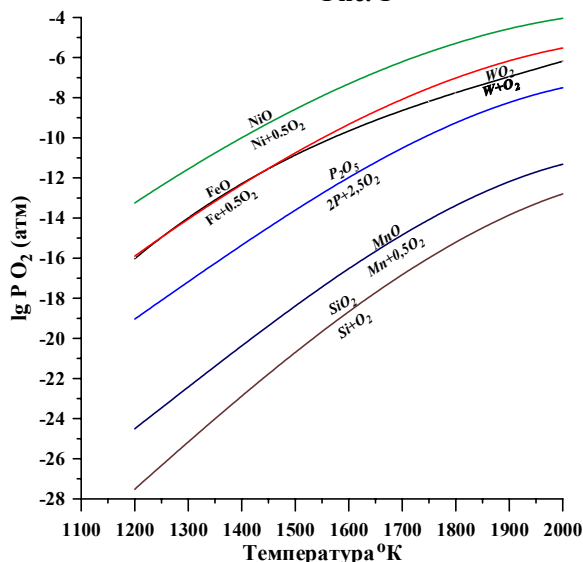
Яковлев О. И. (ГЕОХИ РАН; yakovlev@geokhi.ru),
 Диков Ю. П. (ИГЕМ РАН; dikov@igem.msk.su),
 Герасимов М. В. (ИКИ РАН; mgerasim@mx.iki.rssi.ru).

Известно, что целый ряд элементов (Fe, Ni, Co, P, W, Mo и др.) в различных условиях и средах проявляют литофильные или сидерофильные свойства. Учет этих свойств имеет важное значение для понимания поведения элементов на ранних этапах развития планет, когда происходило разделение металлической и силикатной фаз и формирование ядра и первичной мантии. В качестве примера можно привести данные по содержанию типичных сидерофилов Ni, P и W в мантии Земли по сравнению с содержанием в углистых хондритах I типа. Соответствующие отношения для Ni равны 0.02, для P 0.29, для W 0.8 [1,2]. Дефицит этих элементов в мантии Земли и Луне объясняется растворением их в железной фазе на стадии планетарного разделения силиката и металла с последующим уводом их в ядра планет.

Однако причина, по которой элементы, первоначально находившиеся в окисной форме в силикатах, приобрели на стадии формирования планет сидерофильные (восстановленные) свойства остается предметом дискуссий. Наиболее распространена точка зрения, что на ранней стадии имели место высокие температуры и восстановительные условия, приведшие к образованию металлических форм сидерофилов. При этом роль ударных процессов, как обязательного и господствующего процесса на стадии аккреции, в создании высокотемпературных условий и в восстановлении элементов остается практически не изученной. Справедливости ради, необходимо упомянуть замечание А.Е.Рингвуда [2], который в своей «одностадийной» модели образования Земли предполагал, что «падение планетезималей может привести к сильному локальному нагреванию при ударе и восстановлению железа до металла углеродистым веществом». Другими словами, А.Е. Рингвуд считал, что для восстановления железа и, по-видимому, других сидерофилов на стадии ударной аккреции требуется внутренний восстановитель, роль которого выполнял углерод.

На наш взгляд этого вовсе не требуется, и цель нашей работы заключается в изучении роли температуры в восстановлении элементов, относящихся к группе сидерофилов. То, что температурный фактор определяет валентное состояние элементов хорошо известно, и это можно продемонстрировать на примере реакций восстановления окислов. На рис. 1 показано положение соответствующих реакций для ряда сидерофильных элементов, а также для Mn и Si, имеющих высокое сродство к кислороду. Из диаграммы следует, что нуль-валентное состояние элементов можно достигнуть путем простого увеличения температуры в широком диапазоне окислительно-восстановительных условий. Причем требуемые для термовосстановления элементов температуры легко достигаются в ударном процессе.

Рис. 1

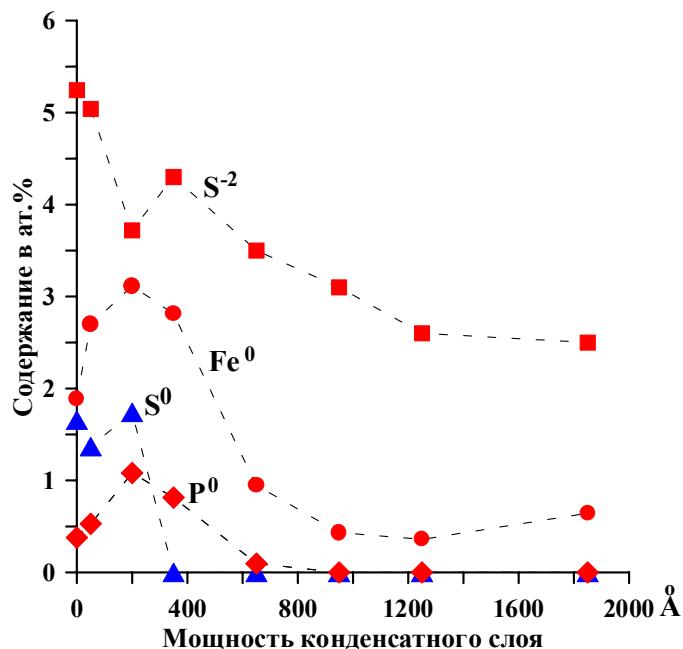


В целях изучения роли температурного фактора в восстановлении элементов мы провели серию экспериментов, имитирующих ударное высокотемпературное плавление и испарение ряда образцов, в которых элементы сидерофильной группы изначально находились в окисленном состоянии. Опыты проводились на импульсной лазерной установке при характерной температуре в фокальной зоне действия лазерного импульса $\sim 3000-4000\text{K}$, длительности импульса $\sim 10^{-3}$ сек и в атмосфере He при $P=1\text{атм}$. Последнее условие опытов отсекает какое-либо окислительно-восстановительное воздействие окружающей среды на процессы плавления и испарения. Конечными продуктами опытов были пар-конденсат и сферулы (брызги) стекла. Конденсат анализировался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Метод позволял определять концентрацию элемента в конденсате и его валентное состояние, которое, как мы полагаем, отражает валентное состояние элементов в расплаве.

В качестве исходных образцов были использованы минералы P, Ni, W - апатит, гарниерит, вольфрамит и модельный образец, представляющий смесь базальта, хондрита Murchison с добавками летучих веществ. Последний образец имел состав (мас.%): H 2.80, S 4.33, C 11.37, Cl 1.48, N 4.45, P 0.30, B 0.04, F 0.28, O 41.28, Si 8.83, Ti 1.32, Al 2.10, Fe 9.28, Mn 0.09, Mg 3.43, Ca 1.65, Na 3.15, K 0.32, Cr 0.08, Zn 0.52, Cd 0.53, Pb 0.53, Pt 0.54, Ga 0.34, Co 0.09, другие 0.88. Необходимо отметить, что фосфор был введен в смесь в виде $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, а сера в виде S^0 и соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Данный образец по замыслу эксперимента должен был воспроизвести ситуацию ударного взаимодействия кометного вещества с базальтовой мишенью.

Результаты опытов однозначно показали, что в ходе высокотемпературного процесса происходит частичное термовосстановление элементов. Так например, при плавлении и испарении модельной смеси произошло частичное восстановление железа, фосфора и серы. (рис. 2). Рисунок построен в координатах концентрация элемента и мощность конденсатного слоя, поскольку анализ проводился послойно. Представленные результаты анализа показывают, что весь фосфор восстановился до формы P^0 и сконцентрировался в верхней части конденсатной пленки, а большая часть серы восстановилась до состояния S^{-2} и также, совместно с восстановленными формами железа и фосфора, преимущественно сконцентрировалась в верхних зонах конденсата.

Рис. 2



Одна из возможных интерпретаций полученных данных состоит в предположении, что восстановление элементов произошло не в результате термовосстановления, а в результате окислительно-восстановительной реакции в углеродом, присутствующим в системе. Чтобы выделить роль термовосстановительного эффекта, мы провели эксперимент с апатитом, то есть с минералом, не содержащим восстановительного агента. Результаты этого опыта представлены на рис. 3.

Рис. 3

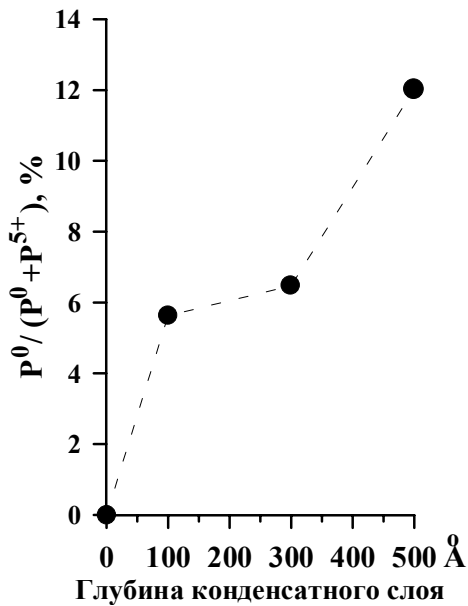


Рис. 4

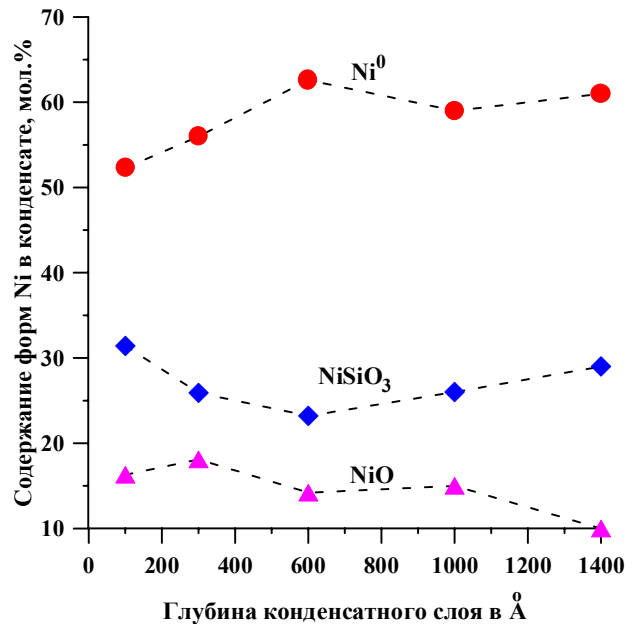


Рисунок наглядно показывает, что в результате термовосстановительного эффекта фосфор частично присутствует в конденсате в нуль-валентном состоянии. Можно видеть, что в нижних слоях конденсата доля P^0 достигает ~12%.

Термовосстановительный эффект повторяется и на примере высокотемпературного плавления и испарения образца, содержащего никель в окисленном состоянии. На рис. 4 показаны формы никеля в паре-конденсате, полученные при испарении гарниерита — $(Ni,Mg)_4[Si_4O_{10}](OH)_4 \cdot 4H_2O$. Как видно из представленных данных, никель преимущественно находится в конденсате в нуль-валентной форме.

Аналогичная картина термовосстановления элементов наблюдается при плавлении и испарении вольфрамита — $(Fe,Mn)WO_4$. На рис. 5 показаны содержания образовавшихся нуль-валентных форм железа, вольфрама и марганца, а на рис. 6 — валентные формы вольфрама. Эти данные наглядно показывают, что вольфрам эффективно восстанавливается и его нуль-валентная форма преобладает в нижних слоях конденсата.

Интересные данные получены для марганца, который обладает высоким сродством к кислороду (см. рис 1) и потому является типичным литофильным элементом. На рис. 7 показаны валентные формы марганца, и можно видеть, что нуль-валентная форма количественно доминирует во всех слоях конденсата. Отсюда можно заключить, что термовосстановительный эффект распространяется и на марганец. Можно предполагать тогда, что в ударных процессах этот элемент также частично металлизуется и наряду с другими сидерофильными элементами может растворяться в железной фазе. Вероятно, этим объясняется обедненность марганцем земной мантии, где его содержание меньше, чем углистых хондритах I типа, в 0.7 раза [1,2].

Таким образом, экспериментально показано, что путем высокотемпературного воздействия на элементы, первоначально находящиеся в окисленном состоянии, происходит перевод их валентной формы в сторону восстановления. Полученные результаты могут служить основанием для предположения, что в ходе ударного процесса, который, безусловно, господствовал на стадии роста Земли, имело место термовосстановление элементов и приобретение ими сидерофильных свойств. Это и определило вхождение сидерофилов в железное ядро планеты и обеднение ими силикатного вещества первичной мантии.

Рис.5

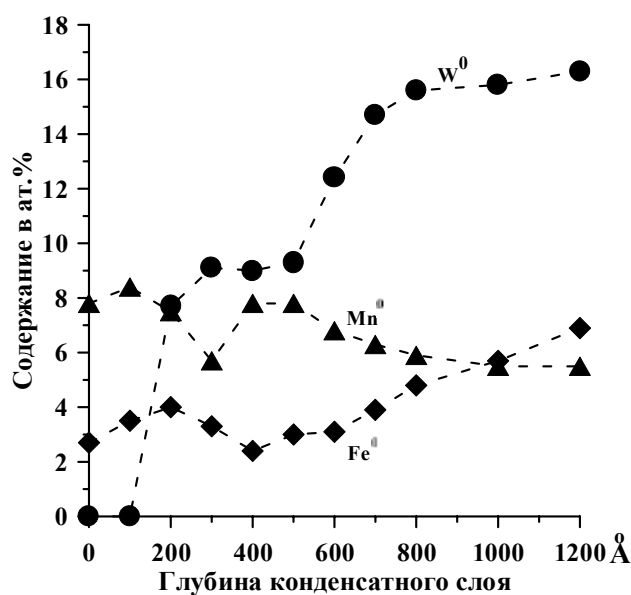


Рис. 6

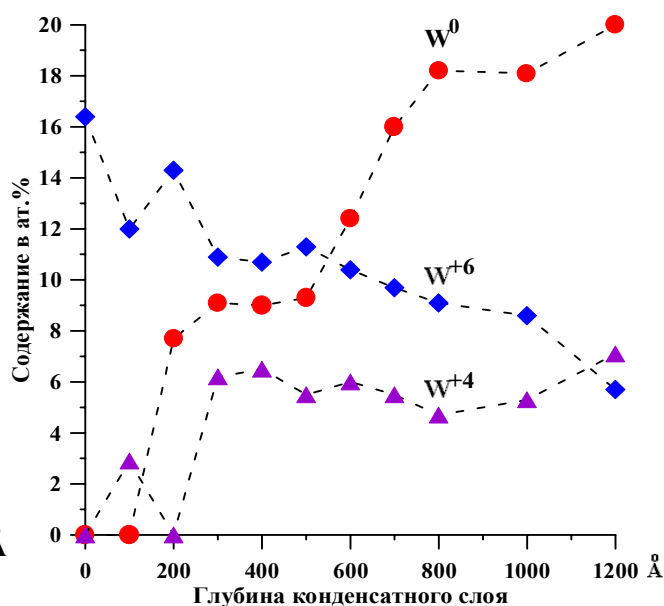
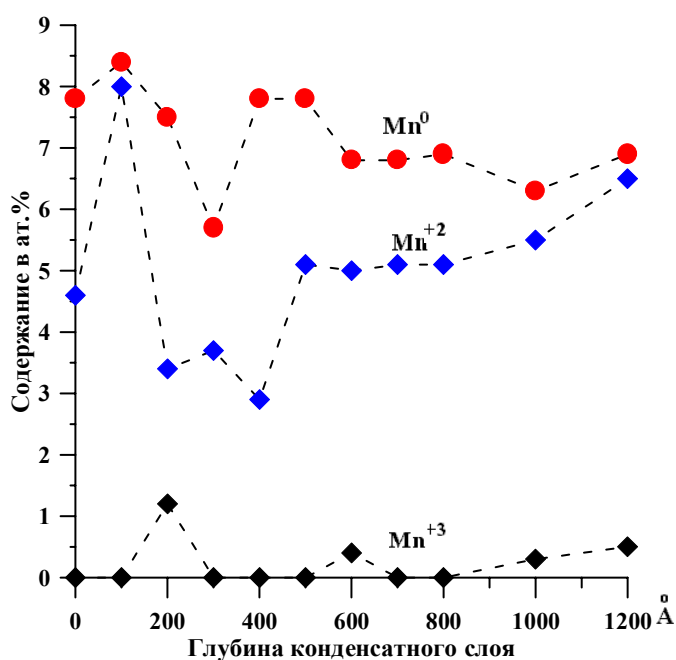


Рис. 7



Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 04-05-64338-а.

Литература

1. *Wasson J.T., Kallemeyn G.W.* Mean compositions of the chondrite groups // *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 1988. A325. PP. 535-544.
2. *Рингвуд А.Е.* Происхождение Земли и Луны. М.: Недра. 1982. 293 стр.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/planet-9.pdf

Опубликовано 1 июля 2004 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна