

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ХОНДРИТА САРАТОВ В СФЕРИЧЕСКИХ УДАРНЫХ ВОЛНАХ

Е.А. Козлов, Ю.Н. Жугин, Б.В. Литвинов, Г.В. Коваленко

Российский Федеральный Ядерный Центр — Всероссийский НИИ технической физики,
г. Снежинск, Россия

М.А. Назаров, Д.Д. Бадюков

ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

Введение

Изучение полиморфных превращений и особенностей плавления минералов при высоких давлениях имеет важное значение для рассмотрения проблем формирования и глубинного строения Земли и планет. Исследования, проведенные [1–5] при высоких давлениях и температурах ($P \leq 35\text{--}70$ ГПа, $T \leq 2000\text{--}5000^\circ\text{C}$) на микрообразцах ($\varnothing 100 \times 10$ мкм) с использованием статических установок, свидетельствуют о том, что доминирующими фазами в составе нижней мантии Земли являются силикаты со структурой перовскита типа $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ и магнезиовюстит $(\text{Mg, Fe})\text{O}$.

Для выбора наиболее адекватной, из существующих, геохимической модели строения Земли необходимо экспериментальное изучение протекания химических реакций между металлами и силикатами (в общем случае — в системе $\text{FeO}\text{--}\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{MgO}\text{--}\text{SiO}_2$) при давлении 140 ГПа, существующем на границе ядра и нижней мантии Земли, а также и при более высоких, вплоть до 400 ГПа, давлениях в Земном ядре.

Новая информация об особенностях формирования планет земной группы на ранних этапах их эволюции может быть получена при изучении поведения хондритов — наиболее простого метеоритного вещества.

Трудности достижения в статических экспериментах даже в микрообъемах не только высоких давлений (≤ 27 ГПа), но и высоких температур ($\leq 2000^\circ\text{C}$) при изучении фазовой диаграммы углистого хондрита Алленде (Allende CV3) отмечены в [6].

Целью данной работы являются физико–химические исследования макрообразцов метеорита Саратов после воздействия на хондрит сверхвысоких давлений и температур, не достижимых в современных ($P \leq 75$ ГПа, $T \leq 5000^\circ\text{C}$) статических установках [5].

Постановка опытов и расчетные параметры импульса нагрузки

Были приготовлены 2 образца в форме шара диаметром 3 см. Первый образец из — исходного куска хондрита Саратов (типа L4) при начальной плотности $\rho_{00} = 3,05$ г/см³, второй — из раздробленного метеоритного вещества при $\rho_{00} = 2,43$ г/см³. Эти образцы располагались в вакуумированных гермочехлах из стали 12Х18Н10Т и нагружались сферически сходящимися ударными волнами, формируемыми при детонации сферических слоев взрывчатого вещества (ВВ), имеющих различную толщину и мощность [7–9]. Наружный радиус ВВ в описываемых экспериментах составлял $R_{\text{ВВ}} = 40$ мм. В первом опыте при $\rho_{00} = 3,05$ г/см³ = 0,85 $\rho_{\text{ок}}$ использовался взрывчатый состав на основе гексогена, во втором при $\rho_{00} = 0,55\rho_{\text{ок}}$ — состав на основе октогена. В процессе и после взрывного нагружения гермочехлы сохранили прочность и герметичность, исключив загрязнение исследуемого метеоритного вещества продуктами взрыва.

Расчетные оценки реализованных при взрывном нагружении параметров импульса нагрузки (рис. 1–3) проведены по программе ВОЛНА–81 аналогично [7, 8]. Для описания термодинамических

свойств метеоритного вещества использовалось уравнение состояния в форме с предельным сжатием $h = (\gamma+1)/(\gamma-1)$, параметры которого: $\rho_{\text{ок}} = 3,5$ г/см³, $h = 3,492$, $c_0 = 4,60$ км/с, $n = 3,934$, были подобраны по D – u — соотношению исследуемого хондрита $D = 4,519 + 1,369u$ при $0 < u < 10$ км/с и $\rho_{\text{ок}} = 3,5$ г/см³.

На рис. 1, *a–г* в нормальном, 1, *a, в* и двойном логарифмическом 1, *б, г* масштабах представлены оценки изменения по радиусу R давлений P и удельных внутренних энергий E хондрита во фронте сферически сходящихся (1.1 и 2.1) и отраженных от центра расходящихся (1.2 и 2.2) ударных волн. (Первая цифра соответствует номеру образца.)

На рис. 2, *a–г* для условий нагружения, реализованных в опыте 1, показаны характерные зависимости изменения во времени давлений и температур (при $C_V = 0,737 \text{ Дж/(г} \times \text{град)}$) для ряда высоко расположенных при $0,2 \leq R/R_{\text{ВВ}} \leq 0,275$ (*a, в*) и глубоко расположенных по радиусу $R/R_{\text{ВВ}} < 0,2$ (*б, г*) лагранжевых частиц. Для большей наглядности каждый из графиков, начиная со второго, сдвинут вправо на 1 мкс, то есть осуществлена замена t на $t - (N-1)$. На рис. 2, *a*, в кривые с номерами $N = 1, 2 \dots 6$ соответствуют частицам, первоначально находившимся на относительных радиусах $R/R_{\text{ВВ}} = 0,375, 0,325, 0,275, 0,25, 0,225, 0,200$. $R_{\text{ВВ}} = 40 \text{ мм}$ — наружный радиус сферического слоя взрывчатого вещества. На рис. 2, *б, г* кривые с номерами $N = 1, 2 \dots 7$ соответствуют частицам, первоначально находившимся на $R/R_{\text{ВВ}} = 0,175, 0,150, 0,125, 0,100, 0,075, 0,050, 0,025$.

Аналогичная информация по $P(R, t)$ и $T(R, t)$ для условий нагружения хондрита Саратов, реализованных в опыте 2, представлена на рис. 3, *a–г*. Расчетные траектории изменения состояний лагранжевых частиц хондрита Саратов, устанавливавшихся на разных радиусах R в исходном шаре, показаны для условий нагружения шаров в опытах 1 и 2, соответственно, на рис. 4 и 5. Из расчетных оценок, представленных на рис. 4, видно, что начало плавления хондрита Саратов на изэнтропе в опыте 1 ожидается при $R \leq 7 \text{ мм}$. То есть, верхние слои хондрита при $7 \leq R \leq 15 \text{ мм}$ прошли высокоскоростное нагружение в твердом состоянии.

Глубокие — плавилась, сначала на изэнтропе при $R \leq 7 \text{ мм}$, а на более глубоких радиусах (соответствующих пересечению экстраполированных кривых 1 и 10) — непосредственно во фронте сферически сходящейся ударной волны.

Во втором эксперименте ($\rho_{00} = 2,43 \text{ г/см}^3$, более интенсивный режим нагружения) согласно расчетным оценкам, представленным на рис. 5, плавление осуществлялось во всем объеме обжатого образца. Действительно, из данных рис. 5 следует, что плавление хондрита на изэнтропе имеет место уже при $R = 15 \text{ мм}$. Таким образом, в двух проведенных взрывных сферических экспериментах по обжатию шаров хондрита Саратов с их последующим сохранением (рис. 6) в разных зонах по радиусу реализован уникально широкий, включая сверхвысокий, диапазон давлений и температур.

Результаты исследования обжатых и сохраненных образцов

После разгрузки и остывания обжатые и сохраненные образцы были разрезаны алмазами кругом по меридианальным плоскостям. Оба обжатых образца (рис. 6) показали ярко выраженное развитие ударного метаморфизма в направлении к центру. Внутренняя часть образцов при $r/R_{\text{ВВ}} \leq 0,125$ ($r \leq 5 \text{ мм}$) представляет собой кипевший сильно перегретый пористый расплав (12% по объему), который состоит из кристаллов оливина (59,5% по объему), заключенных в мелкозернистый мезостазис (12,1% по объему), состоящий из пироксена с низким содержанием Са и из стекла. Дополнением в мезостазисе являются мелкие иглы из богатого хромом силиката кальция и небольшие глобулы ($< 5 \text{ мкм}$) сульфидной жидкости, богатые никелем (до 12% Ni по объему). Никакого металла в импактном расплаве не обнаружено. После выделения сульфидного компонента объемный расплав и мезостазис заметно обогащались железом относительно силикатной фракции хондрита Саратов (таблица 1). Кристаллы оливина были в диапазоне от Fo 86 (ядро) до Fo 60 (с краю) и содержали 0,4–0,6% по массе Cr_2O_3 . Стекло мезостазиса обогащалось Si, Fe и Са. Оно также характеризуется необычно высоким отношением Са/Al (таблица 1) и содержит $\approx 1\%$ S. Фазы в мезостазисе слишком малы для точного анализа и идентификации. Никель в силикатных фазах обнаружен не был.

Таблица 1

Силикатные составы (мас. %)

	1	2	3	4	5
SiO ₂	47,9	42,5	43,9	52,2	55,9
TiO ₂	0,15	0,14	0,12	0,34	0,56

Al ₂ O ₃	2,69	2,39	2,37	6,89	7,29
Cr ₂ O ₃	0,67	0,60	0,51	0,37	0,29
FeO	14,7	24,3	20,5	26,0	17,5
MnO	0,40	0,36	0,32	0,47	0,59
MgO	29,9	26,6	28,9	3,99	1,20
CaO	2,35	2,09	2,25	6,42	13,15
Na ₂ O	1,01	0,89	1,00	2,92	3,24
K ₂ O	0,12	0,10	0,12	0,36	0,24

Обозначения:

- 1 — силикатная доля хондрита Саратов [14];
- 2 — доля свободного сульфида хондрита Саратов [14];
- 3 — объемный состав импактного расплава;
- 4 — мезостазис;
- 5 — стекло.

Центральная область сильно перегретого расплава при $r/R_{\text{ВВ}} \leq 0,125$ окружена в первом обжатом образце хондрита Саратов *расплавленной зоной* при $0,125 \leq r/R_{\text{ВВ}} \leq 0,212$. Эта зона имеет толщину примерно 3,5 мм и сохраняет хондритную текстуру. Зерна оливина здесь подвергались интенсивному ударно-волновому воздействию и демонстрируют мозаичность, внутризеренное брекчирование и рекристаллизацию. Некоторые зерна оливина изотропны и могли быть зернами рингвудита. Во внутренней части зоны находятся крупные (до 300 мкм) сульфидные самородки, связанные, главным образом, с импактным сильно перегретым расплавом. Они состоят из пентландита (10÷58% Ni по массе), пирротина (до 5% Ni по массе) и богатого никелем (до 75 мас. %) металла. Анализ фаз дается в таблице 2.

Таблица 2

Металло-сульфидные составы (мас. %)

	1	2	3	
Si	0,04	0,05	0,02	0,06
Fe	25,6	42,1	29,3	58,8
Co	0,60	1,96	0,52	0,46
Ni	73,5	55,3	37,6	4,5
S	0,22	0,56	32,5	36,1

Обозначения и примечание:

- 1 и 2 — металл; 3 — пентландит; 4 — пирротин; фосфор не был обнаружен.

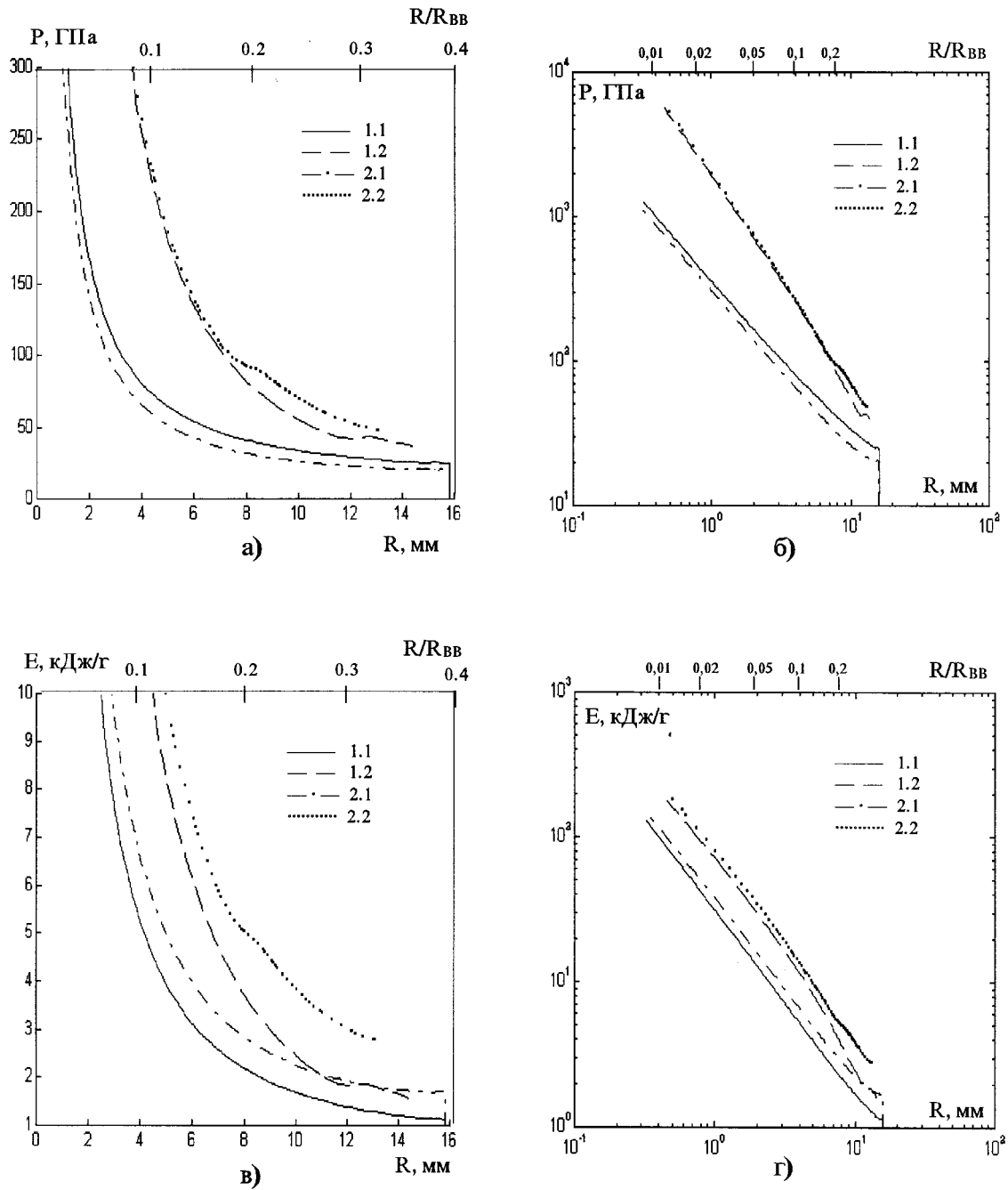


Рис. 1. Расчетные оценки изменения по радиусу давлений (а, б) и удельных внутренних энергий (в, г) хондрита Саратов в сферических ударных волнах

- 1.1 — опыт 1 ($\rho_{00} = 3,05 \text{ г/см}^3$; $\rho_{00}/\rho_{ок} = 0,85$) — сходящаяся волна;
- 1.2 — то же — отраженная от центра расходящаяся волна;
- 2.1 — опыт 2 ($\rho_{00} = 2,43 \text{ г/см}^3$; $\rho_{00}/\rho_{ок} = 0,55$) — сходящаяся волна;
- 2.2 — то же — отраженная от центра расходящаяся волна.

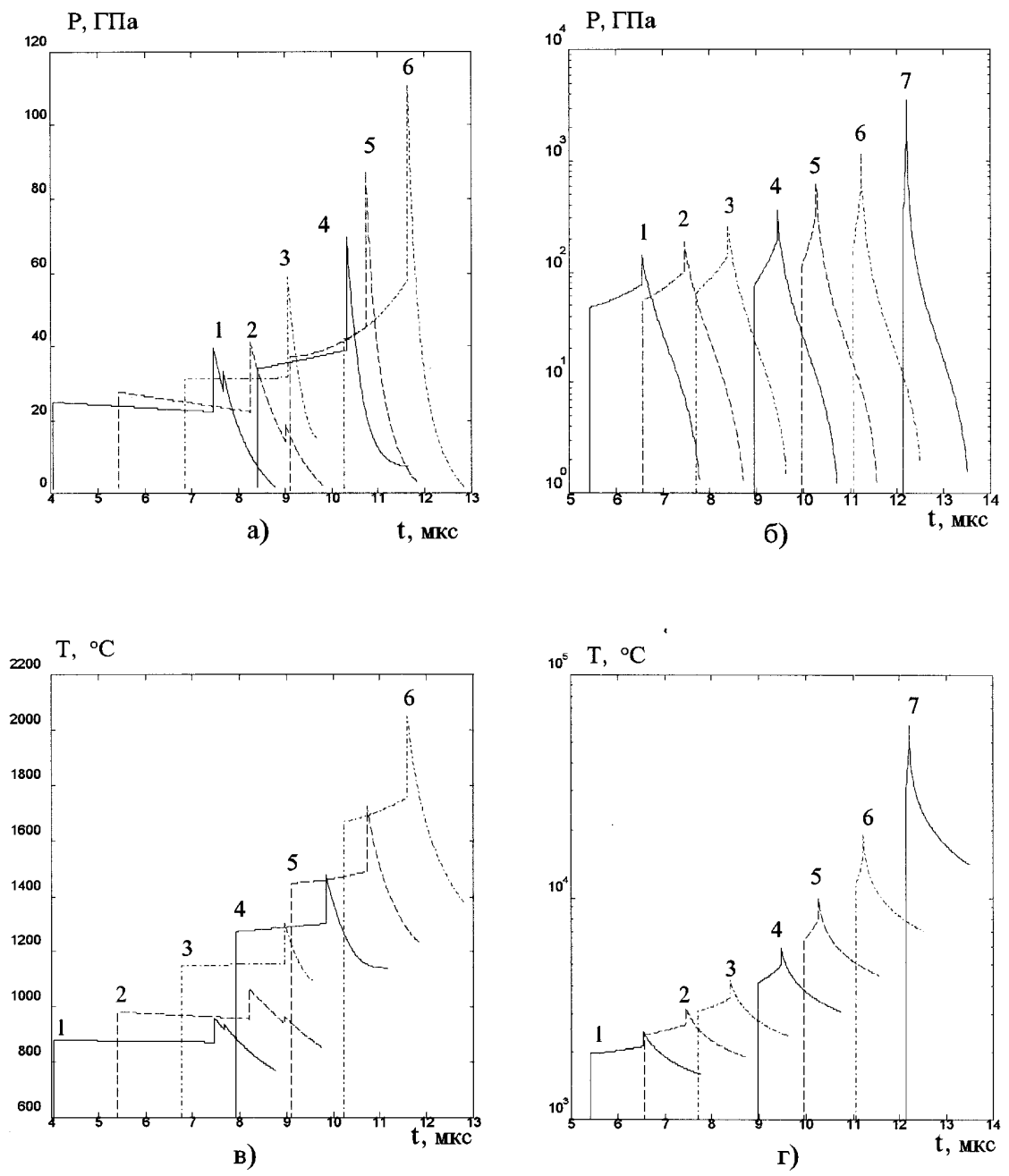


Рис. 2. Расчетные оценки изменения во времени давлений (а, б) и температур (в, г) для ряда высоко ($0,20 \leq R/R_{ВВ} \leq 0,275$) и глубоко ($R/R_{ВВ} < 0,2$) расположенных по радиусу лагранжевых частиц для условий нагружения, реализованных в опыте 1.

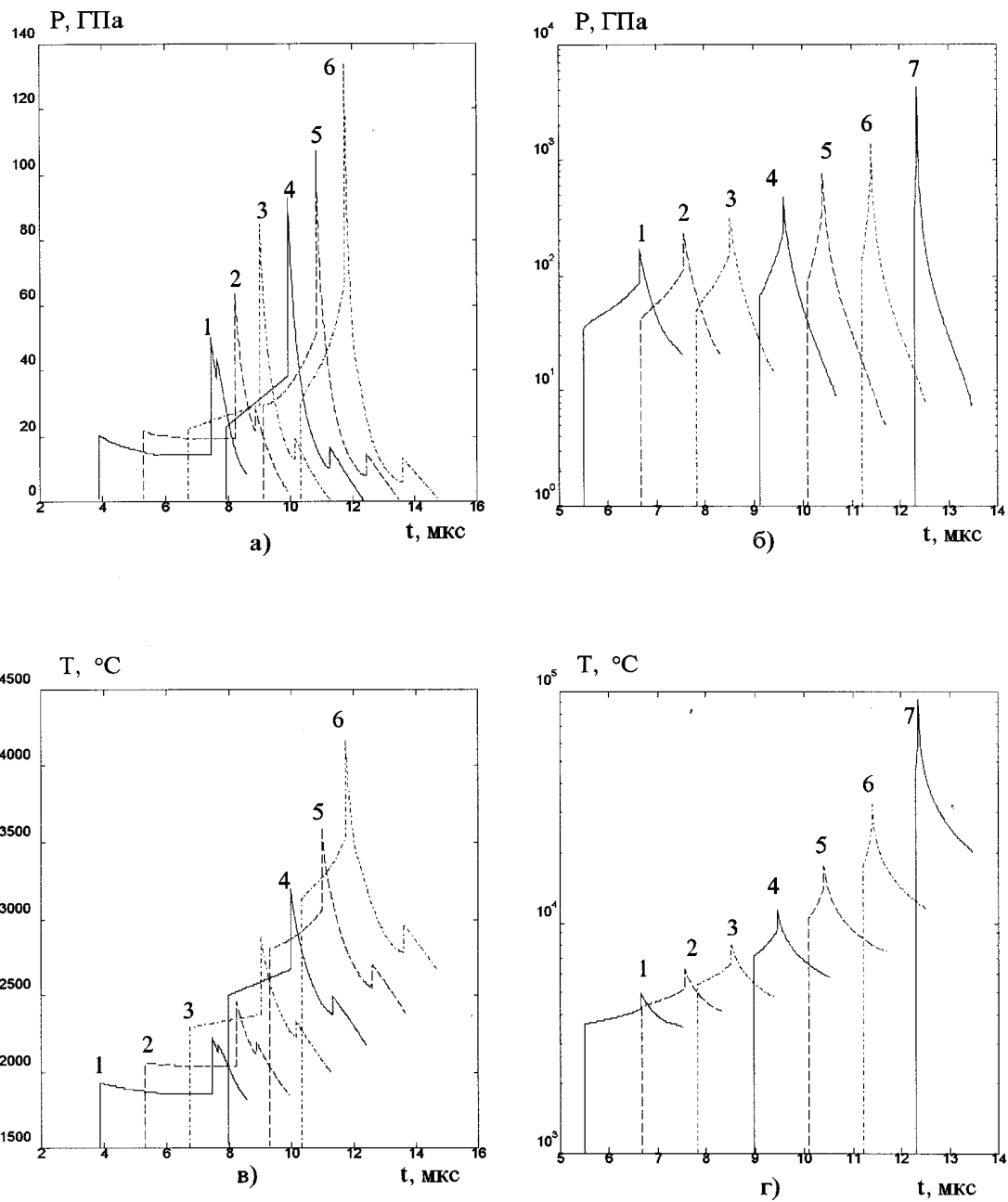


Рис. 3. Расчетные оценки $P(R, t)$ и $T(R, t)$ для высоко ($a, в$) и глубоко ($б, г$) расположенных по радиусу R лагранжевых частиц хондрита Саратов в опыте 2.

Все условные обозначения – как на рис. 2.

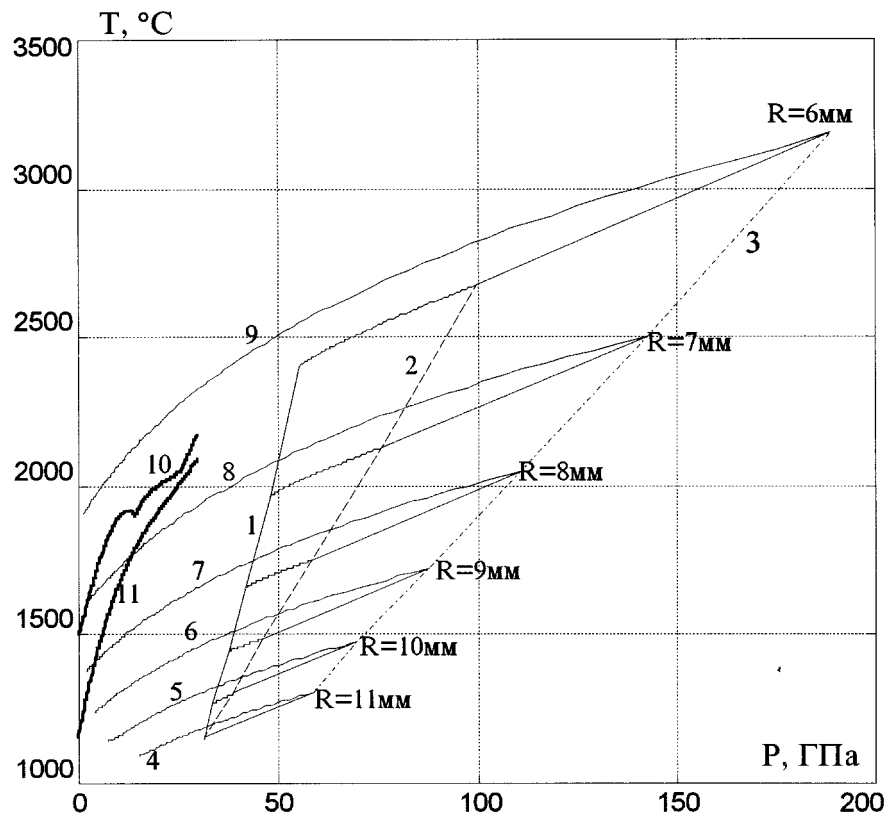


Рис. 4. Траектории изменения состояния ряда глубоко расположенных по радиусу R лагранжевых частиц метеорита Саратов, начальная плотность образца $\rho_{00} = 3,05 \text{ г/см}^3$ ($\rho_{00} / \rho_{ок} = 0,85$), первый режим взрывного нагружения.

- 1 — ударная адиабата однократного сжатия хондрита Саратов;
- 2 — огибающая состояний в волне изэнтропического дожатия;
- 3 — огибающая состояний, достигаемых во фронте отраженной от центра ударной волны;
- 4–9 — изэнтропы разгрузки с различных начальных состояний;
- 10–11 — кривая плавления и кривая нахождения в твердом состоянии всех компонентов хондрита Алленде (Allende CV3) по результатам статических исследований его фазовой диаграммы [С.В. Agee, J. Li, M.C. Shannon, S. Circone, J. Geophys. Res., 1995, v. 100, pp.17725–17740].

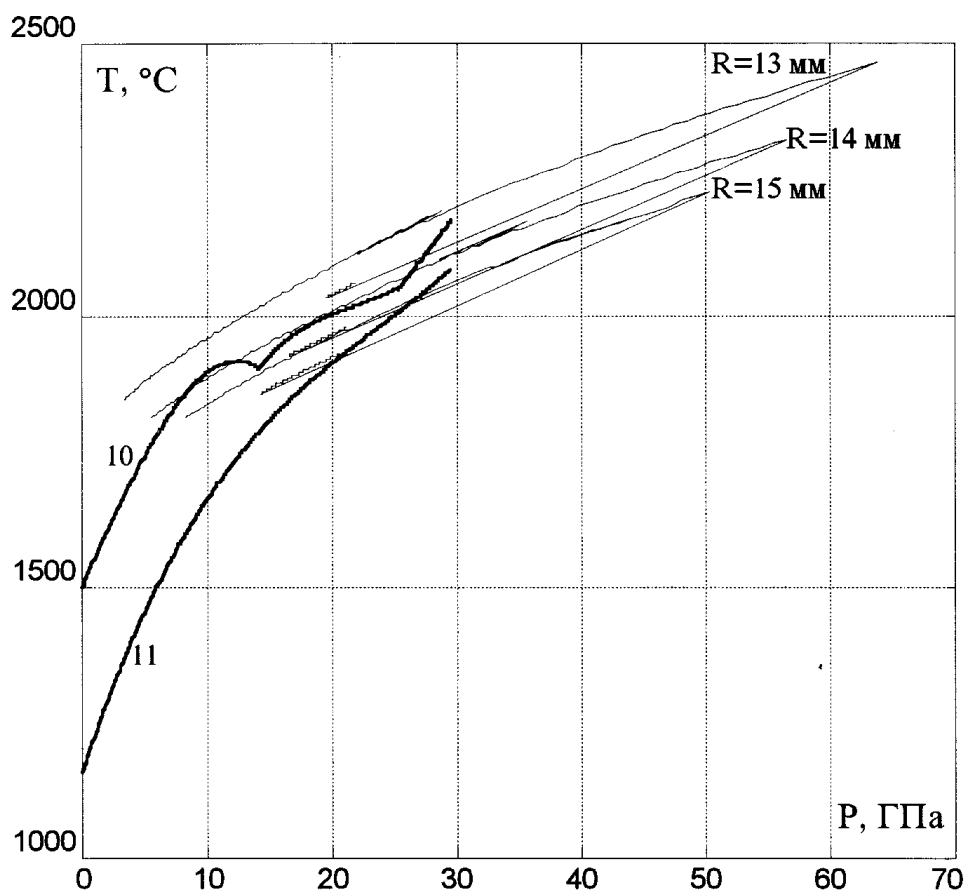
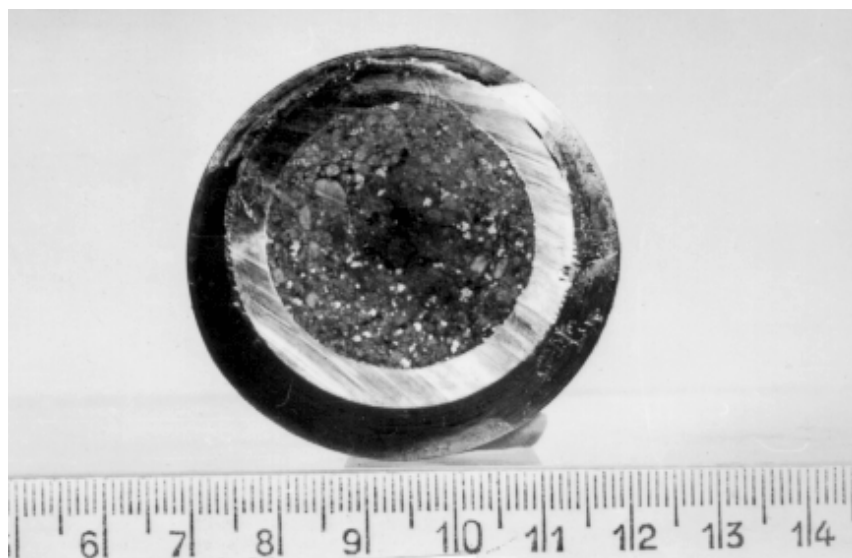


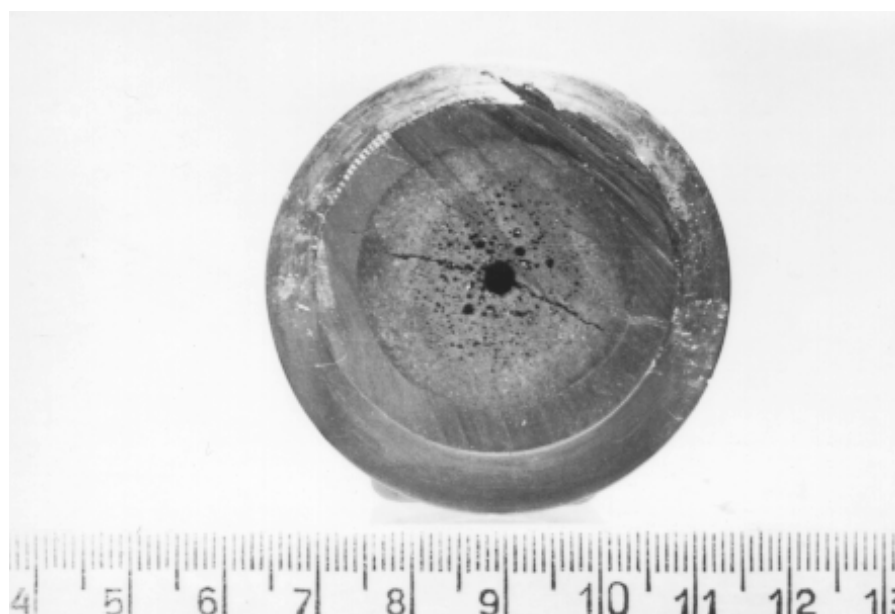
Рис. 5. То же для второго опыта с образцом метеорита Саратов, начальная плотность образца $\rho_{00} = 2,43 \text{ г/см}^3$ ($\rho_{00}/\rho_{ок} = 0,55$), второй — более интенсивный режим взрывного нагружения.

Некоторые самородки состоят из прорастаний окиси железа, файлита, анортита и сульфида. Также имеются самородки, которые состоят из бедных серой (0,8–7,5 мас. % S, 9–20 мас. % Ni) и богатых серой металл–сульфидных жидкостей (22–32 мас. % S, 7–22 мас. % Ni). Интересно отметить, что бедная серой жидкость всегда окружена жидкостью, богатой серой, и избегает контакта с силикатами. Во внешней части второй области первого обжатообразца при $r/R_{ВВ} = 0,212$ имеются самородки металла и/или сульфида, которые по составу подобны L-хондритам. Обычно краевые части самородков декорируются металл–магнетитными эвтектикоподобными прорастаниями. Эти самородки окружены магнетитом, богатым никелем (1–4 мас. % никеля). Оливин при контакте с магнетитовым ободом содержит до 2 мас. % NiO и богат железом (Fo 65).

Внешняя область первого обжатообразца и сохраненного образца при $0,212 \leq r/R_{ВВ} \leq 0,375$ является *литифицированной зоной*, которая имеет компактную хондритную текстуру. Оливин и пироксен разрушаются и проявляют некоторую мозаичность и волнистое погасание. В этой зоне имеются редкие жилы и очаги расплава. Включения металла и троилита здесь являются обычными L — хондритными и не показывают значительного окисления.



a



б

Рис. 6. Внешний вид меридианальных сечений обжатых и сохраненных образцов хондрита Саратов.
a опыт 1, *б* опыт 2.

Обсуждение результатов

Расчетно ожидавшееся расположение по радиусу первого обжатого образца областей высокоскоростной деформации хондрита Саратов в твердом состоянии при $7 < R < 15$ мм, а также плавления метеоритного вещества сначала на изэнтропе при $R \leq 7$ мм, а потом, на более глубоких радиусах, при $R \leq 5$ мм — и непосредственно во фронте сферически сходящейся ударной волны, также как и ожидавшееся в расчетах плавление второго обжатого образца во всем объеме, согласуются, в целом, с экспериментально наблюдаемыми. Исследование обоих обжатых и сохраненных образцов показывает прогрессивное окисление железа и никеля по направлению к центру образцов. В центре импактного сильно перегретого расплава первого обжатого образца окислилось примерно 50% металлического Fe (таблица 1). Составы оливина указывают, что расплав уже был обогащен FeO до начала кристаллизации. В то же самое время, высокое отношение Ca/Al остаточного стекла не может создаваться кристаллизацией хондритного расплава при обычном давлении и указывает на кристаллизацию богатой алюминием фазы высокого давления (возможно граната или пироксе-

на), по-видимому, в волне изэнтропического дожатия (рис. 4). То есть, расплав был отвержден до спада давления до атмосферного, а окисление железа и никеля вызвано высоким давлением. Таким образом, проведенные взрывные эксперименты подтверждают возможность металл–силикатных реакций высокого давления, предполагаемых ранее [13]. Тем не менее, в противоположность данным, приведенным в [10–12], восстановления кремния или других элементов не было обнаружено в подвергнутых ударному воздействию образцах хондрита Саратов.

Как и в экспериментах при высоких статических давлениях и температурах с метеоритом Алленде (Allende) [6], стабильного жидкого металла в ударно нагруженных образцах хондрита Саратов не было обнаружено, а было выявлено только существование железо–никелевого сульфидного расплава и богатого железом силикатного расплава. Сульфидная жидкость показывает интервал смешиваемости примерно от 7 до 22 мас. % S. Объемный состав сульфидной жидкости, рассчитанный из объемной химии хондрита Саратов [14] после 50% окисления Fe, следующий: Fe 70,6, Ni 10,4, S 18,9 (мас. %) и близок к составу сульфидной жидкости высокого давления для Алленде [6]. Таким образом, похожие сульфидные жидкости могут быть получены из различных хондритов при воздействии высоких давлений и температур. Можно предположить, что именно эти жидкости должны быть основной составной частью ядра Земли, определяющей разделение сидерофильных элементов в системе мантия–ядро. Этот вывод согласуется с геохимическими моделями [15].

Литература

1. Liu L.G., Orthorhombic perovskite phases observed in olivine, pyroxene and garnet at high pressures and temperatures, *Phys. Earth. Planet. Inter.*, 1976, 11, p. 289–298.
2. Mao H.K., Yagi T., Bell P.M., Mineralogy of the Earth's deep mantle: Quenching experiments of mineral compositions at high pressure and temperature, *Year Book Carnegie Inst. Wash.*, 1977, V. 76, p. 502–504.
3. Knittle E. and Jeanloz R., Synthesis and equation of state of (Mg, Fe)SiO₃ perovskite to over 100 GPa, *Science*, 1987, V. 235, p. 668–670.
4. Ito E. and Takahashi E., Postspinel transformations in the system Mg₂SiO₄–Fe₂SiO₄ and some geophysical implications, *J. Geophys. Res.*, 1989, V. 94, p. 10637–10646.
5. Shen G. and Lazor P., Measurement of melting temperatures of some minerals under lower mantle pressures, *J. Geophys. Res.*, 1995, V. 100, p. 17699–17711.
6. Agee C.B., Li J., Shannon M.C. and Circone S., Pressure–temperature phase diagram for the Allende meteorite, *J. Geophys. Res.*, 1995, V. 100, P. 17725–17740.
7. Литвинов Б.В., Козлов Е.А., Жугин Ю.Н. и др., *ДАН СССР*, 1991, т. 319, № 6, с. 1428–1429.
8. Козлов Е.А., Жугин Ю.Н., Литвинов Б.В. и др., *Химическая физика*, 1995, т.14, № 1, с. 108–118.
9. Козлов Е.А., Жугин Ю.Н., Литвинов Б.В. и др., *Химическая физика*, 1995, т.14, № 2–3, с. 68–96.
10. Knittle E. and Jeanloz R., *Geophys. Res. Lett.*, 1989, V. 16, p. 609–612.
11. Badjukov D.D., *LPSC XXI*, 1990, p. 36–37.
12. Knittle E. and Jeanloz R., *Science*, 1991, V. 251, p. 1438–1443.
13. Song X. and Ahrens T.J., *Geophys. Res. Lett.*, 1994, V. 21, p. 153–156.
14. Jarosewich E. and Dodd R.T., *Meteoritics*, 1985, 20, p. 23–36.
15. Brett R., *Geochim Cosmochim. Acta*, 1984, 48, p. 1183–1188.