

# ДЕГАЗАЦИЯ РАННЕЙ ЗЕМЛИ И АСТЕРОИДОВ: ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ОБРАЗЦА L-ХОНДРИТА «ЦАРЕВ» ПРИ НАГРЕВЕ ДО 1000 К

*И.Б. Монастырский, В.М. Ермак*  
igmon@idg.chph.ras.ru

В статье приведены результаты экспериментов по изучению дегазации метеоритного вещества (L-хондрит «Царев»). Полученный состав газов сопоставляется с рассчитанным в университете Дж. Вашингтона (Сент-Луис, США) для химического равновесия в условиях формирования планет. Наблюдается удовлетворительное качественное и количественное согласие эксперимента и расчетов.

## Введение

Происхождение земной атмосферы остается по сей день нерешенной до конца проблемой. Древняя, первичная атмосфера представляла среду, в которой, по-видимому, зародились первые формы жизни на Земле. Это иллюстрируют знаменитые опыты Миллера и Юри [Miller, Urey, 1959], в которых были получены аминокислоты и другие органические соединения, и подтверждается многими другими работами. Доминирующая точка зрения заключается в том [Lange and Ahrens 1982; Lewis and Prinn, 1984; Abe and Matsui, 1985; Prinn and Fegley, 1987], что земная атмосфера произошла при дегазации летучей компоненты в ходе и/или после аккреции планеты. Однако представления о ее составе противоречивы.

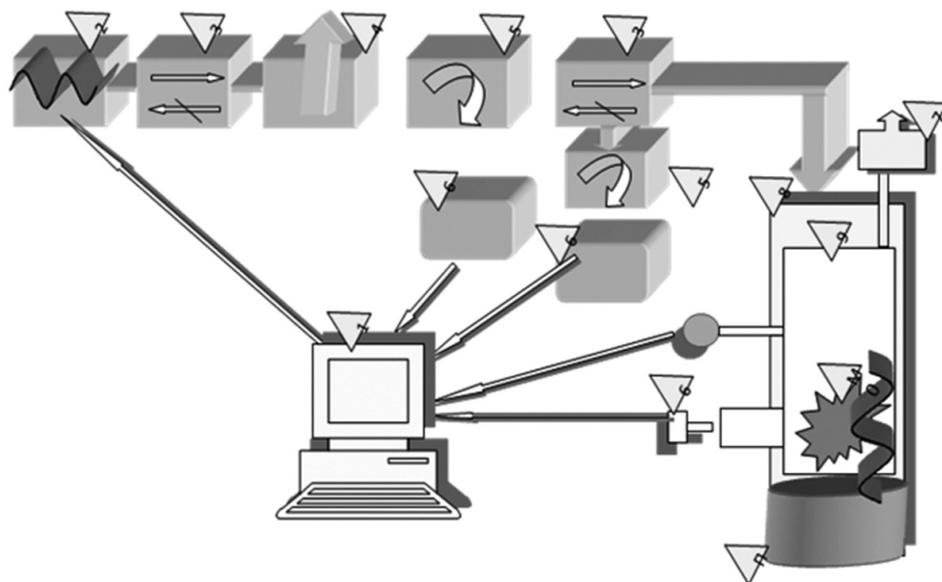
Геохимический анализ показывает, что Земля росла из смеси хондритового материала [Larimer, 1971; Kagel, Lewis, 1993]. Однако, несмотря на то, что химический состав и структура хондритов изучены хорошо, об их тепловой дегазации и зависимости комбинации, выделяющихся летучих от термодинамических и химических условий, этого сказать нельзя.

Скудность экспериментальных данных и неопределенность их интерпретации подтолкнули нас провести ряд опытов по тепловой дегазации образца L-хондрита с целью ответить на вопрос – насколько соответствует состав газов в опытах Миллера и Юри, а так же других авторов, газам, выделяемым при равновесном нагреве метеоритного вещества в пределах 1000 К и давлениях порядка и меньших атмосферы.

В качестве объекта для исследований был взят образец L-хондрита «Царев». Куски этого метеорита широко представлены в госколлекции метеоритов, поэтому относительно недороги. Ранее эксперименты с метеоритом «Царев» проводились в ИДГ РАН [Зецер и др., 1993] с целью экспериментальных исследований процессов плавления метеоритного вещества и образования двух основных фаз – силикатной и металлической. Было обнаружено их разделение в поле силы тяжести. В ходе экспериментов происходило разделение на Fe-Ni-S и силикатную фазу. Анализ по 17 редким элементам показал, что их содержание соответствует среднему по железным метеоритам, а в силикатной (по основным порообразующим окислам) – родительским телам хондритов. Результаты этих экспериментов свидетельствовали в пользу идеи образования первичных оболочек небольших планет в результате плавления и дифференциации примитивного вещества хондритового состава [Zetzer, Vityazev, 1996].

## Экспериментальная установка

Нагрев образца метеорита в наших экспериментах осуществлялся микроволновым излучением в вакуумной камере. Методика проведения опытов и первые результаты опубликованы в работе [Монастырский и др., 2006]. Блок-схема экспериментов приведена на рис. 1. Генератор СВЧ типа КИЭ-5 (2), работающий в непрерывном режиме, возбуждал электромагнитную волну и передавал ее в волноводный тракт. Рабочая длина волны составляла 12 см. Мощность генератора 5 кВт. Циркулятор (3) защищал генератор от отраженных волн. Вкладываемая в образец мощность регулировалась с помощью аттенюатора (4). Направленный ответвитель (5) и состоящий за ним измеритель мощности обеспечивали регистрацию мощности падающей волны.



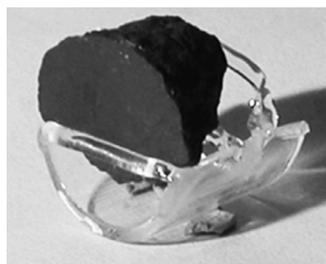
**Рис. 1.** Блок-схема эксперимента.

1 – система управления и регистрации; 2 – генератор КИЭ-5; 3 – циркулятор; 4 – аттенюатор; 5 – направленный ответвитель; 6 – датчики давления; 7 – ИК термометр; 8 – система откачки и система сбора паров; 9 – вакуумная камера; М – образец метеорита; П – замыкающий поршень

Исследуемый образец метеорита (М), фотография которого представлена на рис. 2, располагался в вакуумной камере (9). Масса образца составляла около 30 г. Сама вакуумная камера (9) устанавливалась внутри специальной короткозамкнутой (при помощи замыкающего металлического поршня (П)) волноводной секции (8). Камера с образцом располагалась в волноводе так, чтобы максимум стоячей волны приходился на образец.

Вакуумная камера представляла собой цилиндрическую трубу диаметром около 40 мм, изготовленную из кварцевого стекла. Длина трубы составляла 140 мм, объем ~165 см<sup>3</sup>. В камере имелись патрубки и окна, предназначенные для откачки воздуха и отбора паров, образующихся при нагреве образца, а так же для контроля за образцом, измерения его температуры и давления паров.

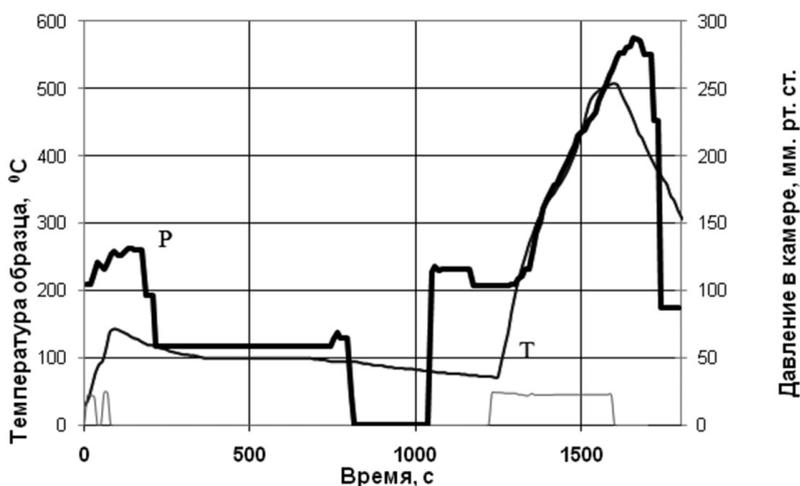
Конструкция волноводной секции и камеры предусматривала ее согласованное размещение в электромагнитном поле, позволяющее вводить требуемую энергию в исследуемый образец. В то же время датчики давления и измеритель температуры размещались вне волноводной секции и не подвергались воздействию электромагнитного поля. Образец устанавливался на кварцевом ложементе, фиксирующем положение образца внутри камеры. После этого камера закрывалась торцевым стеклом и устанавливалась в волноводной секции.



**Рис. 2.** Фото образца метеорита. Образец закреплен в ложементе

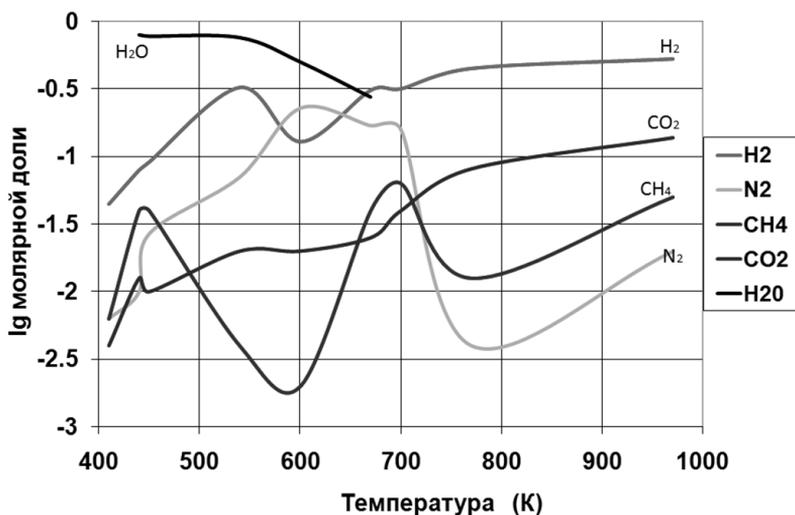
### Описание эксперимента и результаты

Подготовленная к эксперименту камера с образцом откачивалась до давления  $\sim 10^{-3}$  мм рт. ст. и заполнялась ксеноном до давления  $\sim 100$  мм рт. ст. Пары, выделяющиеся при СВЧ нагреве образца, заполняют камеру и, при необходимости, одну или две газосборные емкости. Газосборная емкость после ее наполнения при определенном температурном режиме изолируется вместе с собранным газом от вакуумной камеры с помощью системы вакуумных вентилей. Затем проводится повторная откачка камеры вместе с другой газосборной емкостью, которая заполняется парами при другом температурном режиме нагрева метеорита. Основное внимание мы уделили тщательным измерениям температуры образца в ходе нагрева и давления выделяющихся паров. Их зависимость от времени в ходе одного из опытов приведена на рис. 3.



**Рис. 3.** График зависимости давления паров (правая шкала, верхняя кривая) и температуры образца (левая шкала) от времени в ходе одного из экспериментов. Самая нижняя кривая – СВЧ мощность. Ступенчатые падения давления соответствуют отбору паров. Падение давления до нуля – откачка камеры. Скачок давления до  $\sim 100$  мм рт. ст. – заполнение камеры ксеноном

Газы отбирались в разных опытах при температурах от 400 до 1000 К с интервалом 50–100 К. Полученные газы подвергались хроматографическому анализу. Во всех экспериментах в целом наиболее весомую долю из полученных газов занимает молекулярный водород. Причем с ростом температуры его доля возрастает в этом диапазоне температур. Присутствие известного количества ксенона и измерение давления в ходе эксперимента и при отборе газов позволяет пересчитать относительные молярные концентрации в их абсолютные значения. Так, оценка количества водорода, выделившегося в ходе опыта, дает  $m \approx 0,06$  мг, что соответствует отношению масс газа и исходного образца  $m/M \sim 10^{-6}$ . При температурах до 600 К обнаруживается значительное количество водяного пара (молярная доля выше 0,9). В одном из опытов по ходу нагрева образца на внутренней стороне флюоритового окна, через которое велось измерение температуры, даже выпала роса. При более высоких температурах доля водяного пара становится менее значительной. Следует сказать, что поначалу эту воду мы относили на счет так называемой контаминации, тем более что небольшое прокаливание приводило к ее резкому снижению. На рис. 4 – результаты экспериментов, полученные в опытах с разными образцами, приведены в виде зависимостей логарифма относительной концентрации паров от температуры.

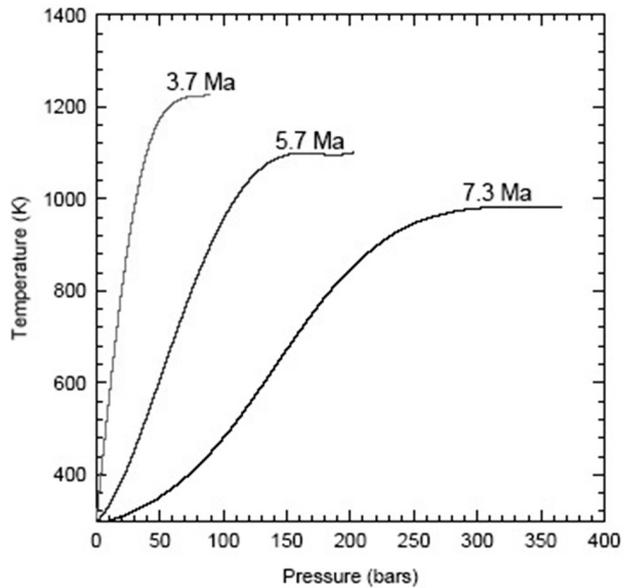


**Рис. 4.** Обобщенные результаты экспериментов по разным опытам. По оси ординат – логарифм относительной молярной концентрации паров, по оси абсцисс – температура образца метеорита

### Численные расчеты газовыделения

В июне 2006 г. на ежегодном заседании метеоритного общества была представлена работа по численному моделированию газовыделения из обыкновенных хондритов при их нагреве [Fegley, Schaefer, 2006]. Для моделирования тепловой дегазации недифференцированного хондритового материала авторы использовали расчеты химического равновесия. Эти расчеты были сделаны путем минимизации энергии Гиббса с помощью программы, аналогичной описанной в работе [Ghosh et al, 2003]. Расчеты проводились для усредненного по падениям состава обыкновен-

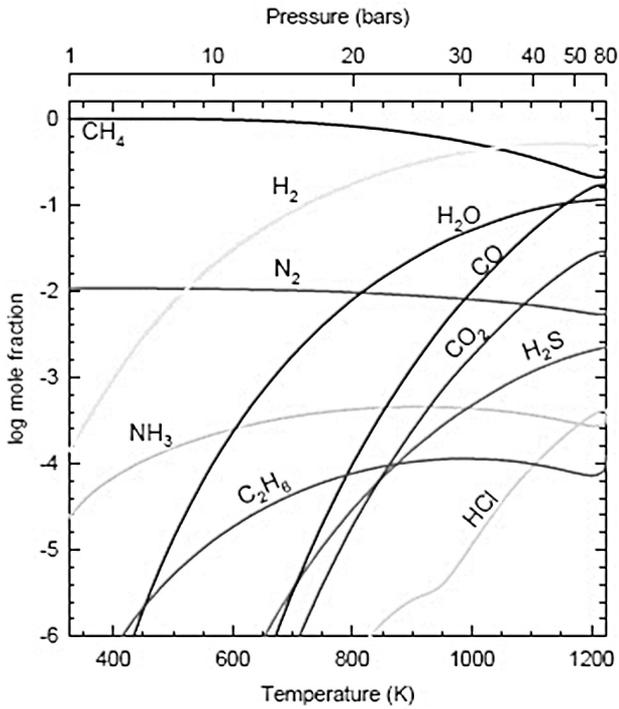
ных хондритов и включали порядка 1000 твердых, жидких и газообразных соединений. По результатам расчетов, основные летучие, выделяющиеся из обыкновенных хондритов, это  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3$  (последний в форме водосодержащих минералов). Так как химическое равновесное состояние зависит от термодинамических параметров, основные расчеты были проведены для «закрытой» равновесной системы при заданных P-T условиях. Эти P-T условия соответствуют профилю астероида Небе 6 в определенные моменты времени после аккреции (рис. 5). Этот астероид в силу своей орбиты и спектрального состава рассматривается как первоочередной претендент быть родительским телом H-хондритов. Температурный профиль по глубине был взят из [Ghosh et al., 2003]. Тепловая модель астероида учитывала как аккреционный, так и радиоактивный нагревы. Рассчитав литостатическое давление с использованием средней плотности астероида Небе 6, измеренной в работе [Michalak, 2001], было вычислено ускорение силы тяжести  $g$  в различные моменты после аккреции и построен P-T профиль астероида, приведенный на рис. 5 [Fegley, Schaefer, 2007].



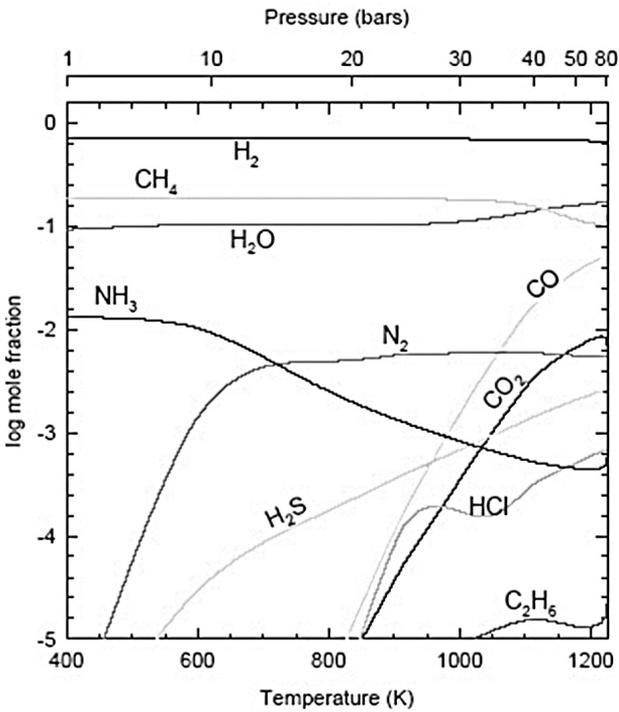
**Рис. 5.** P-T профиль астероида Небе 6 для трех времен после аккреции [Fegley, Schaefer, 2007]

Давление паров принималось равным литостатическому. Один из вариантов расчета для L-хондритов приведен на рис. 6 (на с. 26). Как видно из графика, доминирующим газом является метан, далее молекулярный азот, водород, вода. Аналогичный расчет для H-хондритов дает примерно те же зависимости, за исключением аммиака, которого больше примерно на два порядка. Однако существенно отличающийся результат получается для открытой системы, когда выделенные газы удаляются, например, на поверхность астероида или планеты. Результат показан на рис. 7 (на с. 26). Теперь доминирующим газом является молекулярный водород, что наблюдалось и в наших экспериментах.

Для тестирования своих расчетов авторам необходимы были экспериментальные данные, которые они взяли из работы [Gooding, Muenow, 1977], в которой исследовался состав летучих L-6 хондрита Holbrook масс-спектрометрическим мето-



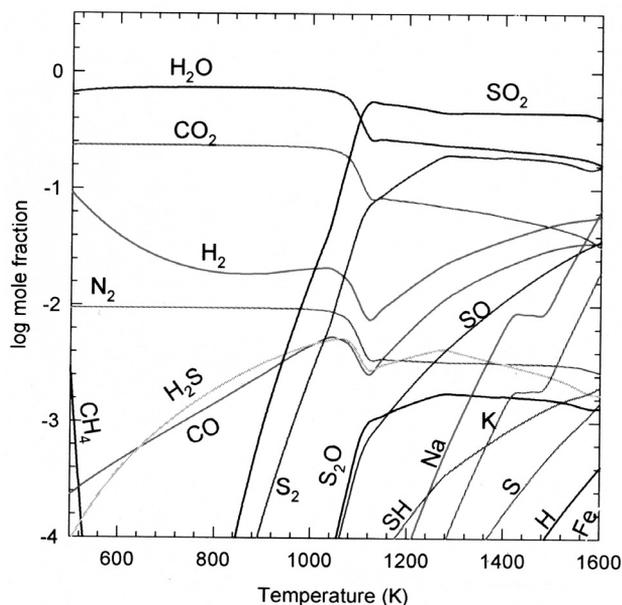
**Рис. 6.** Расчет относительных концентраций газовой выделения «усредненного» L-хондрита. Закрытая система. P-T условия соответствуют 6 Hebe [Fegley, Schaefer, 2007]



**Рис. 7.** Равновесный газовый состав как функция температуры, рассчитанный для усредненного H-хондрита в открытой системе [Fegley, Schaefer, 2007]

дом. В этой работе при температуре до 1000 К газовая фаза состояла из примерно 60% воды и около 40% углекислого газа. Кроме того, были обнаружены следы аргона, гелия, а также молекулярного азота и /или CO, имеющих равные молекулярные массы. Все они вместе составляли менее 5%. Тестовый расчет был проделан для  $P \sim 100$  Па. Расчет (рис. 8), в основном, хорошо согласуется с экспериментом, за исключением молекулярного водорода, который в результатах эксперимента не упоминается, а в расчетах составлял до 10%.

**Рис. 8.** Тестовый расчет. Метеорит Holbrook. Полное давление  $10^{-3}$  атм. [Fegley, Schaefer, 2007]



### Сравнение результатов экспериментов с расчетами

Мы сравнили результаты расчета с нашим экспериментальными результатами. Равновесный состав летучих существенно образом зависит от термодинамических условий в системе летучие-твердое тело. Это видно и из сравнения результатов расчетов для «открытой» (рис. 6) и «закрытой» (рис. 7) систем. Для сравнения с нашими экспериментами мы использовали данные расчетов состава выделяющихся газов из [Fegley, Schaefer, 2007] для усредненного состава вещества Н-хондрита, построенные как функции давления трех фиксированных температур. Мы брали результаты для минимального давления  $p = 1$  бар. Свои результаты мы представили линейным трендом. Результат сравнения приведен на рис. 9. Несмотря на различия в составе Н-и L-хондритов, наблюдается хорошее согласие эксперимента и расчета по качественному составу газов. По их количественному соотношению хорошее согласие имеется для водорода и удовлетворительное для воды, углекислого газа, азота. Различие в данных по метану обусловлено, по-видимому, различием в составе материала и в давлении выделившихся паров. Сравнение наших результатов с тестовым расчетом, проведенным для L-хондрита Holbrook, так же дает хорошее качественное согласие по составу газов и их количественному соотношению. Наблюдается хорошее количественное согласие по воде. По порядку величины со-

впадают концентрации двууглекислого газа, азота и водорода, хотя концентрация последнего в расчетах падает с ростом температуры. Метан в нашем эксперименте имеет концентрацию на порядок большую, чем в тестовом расчете для Holbrook'a, однако меньшую, чем в расчетах для Н-хондритов.

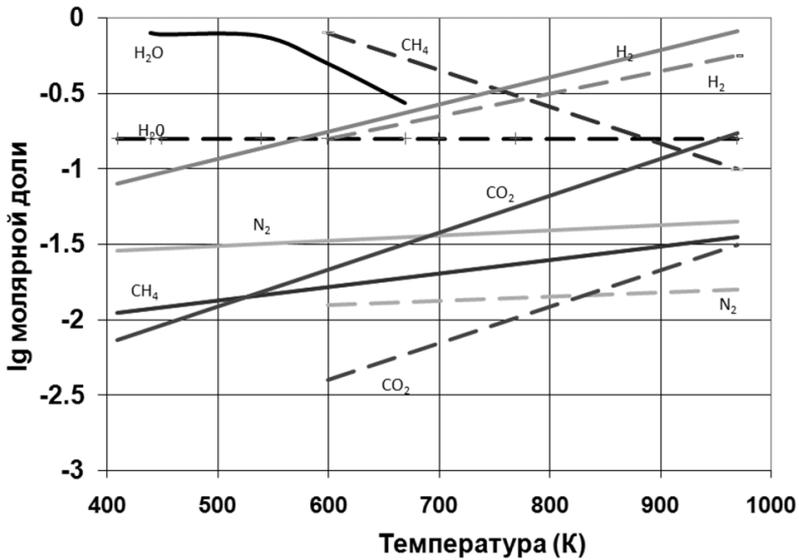


Рис. 9. Сравнение результатов эксперимента (сплошная линия) и расчета (пунктир)

### Заключение

В заключение еще раз отметим хорошее качественное и удовлетворительное количественное согласие нашего эксперимента и расчета Fegley-Schaefer. Выводы о составе первичной атмосферы Земли можно будет делать исходя из физической модели процесса, определяющего те давления и температуры, при которых формируется атмосфера. При этом, одним из существенных критериев, которым должна удовлетворять модель, должно быть соответствие соотношений масс атмосферы и твердой Земли, гидросферы и твердой Земли. В наших экспериментах относительное количество собранных газов (без воды) составляло  $m/M \sim 10^{-6}$ , ту же величину, что и отношение масс атмосферы и Земли. Масса гидросферы примерно в 300 раз больше атмосферной. Вероятно, имеет смысл выделять летучую компоненту, добываясь  $m/M \sim 10^{-4} - 10^{-3}$ .

Хорошее согласие эксперимента с расчетом позволяет сделать вывод о пренебрежимом влиянии контаминации в подобных экспериментах.

*Исследования проведены при финансовой поддержке Программы президиума РАН № 18.*

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. А.В. Витязеву за идею проведения экспериментов и полезные дискуссии.

Авторы признательны Комитету по метеоритам РАН (председатель академик РАН Э.М. Галимов) за предоставление подходящих образцов метеорита «Царев».

### *Литература*

*Зецер Ю.И., Ратников Е.В., Гуськов Ю.А.* О возможности экспериментального исследования процесса дифференциации планетного вещества // Происхождение Солнечной системы: кинетические и термодинамические аспекты. – М.: Наука, 1993. С. 112–114.

*Монастырский И.Б., Гуськов Ю.А., Ермак В.М., Овсянников Г.А.* Методика сбора и анализа летучей компоненты метеоритного вещества и первые результаты // Динамические процессы во взаимодействующих геосферах: сб. научных трудов ИДГ РАН. – М.: ГЕОС, 2006. С 304–311.

*Abe Y., Matsui T.* The formation of an impact-generated H<sub>2</sub>O atmosphere and its implications for the early thermal history of the Earth // J. Geophys. Res. 1985. 90 (Suppl.), P. 545–559.

*Fegley B., Jr., Schaefer L.* Thermal outgassing of ordinary chondritic material –I. Nominal model results // Met. Planet. Sci. 2006. V. 41. A 52. Abstract #5275.

*Fegley B., Jr., Schaefer L.* Outgassing of Ordinary Chondritic Material and Some of its Implications for the Chemistry of Asteroids, Planets, and Satellites // Icarus, V. 186, 2007, P. 462–483.

*Ghosh A., Weidenschilling S.J., McSween Jr., H.Y.* Importance of the accretion process in asteroid thermal evolution: 6 Hebe as an example // Met. Planet. Sci. 2003. V. 38, P. 711–724.

*Gooding J.L. Muenow D.W.* Experimental vaporization of the Holbrook chondrite // Meteoritics. 1977. V. 12. P. 769–786.

*Larimer J.S., Lewis J.S.* The composition and early evolution of Earth // Icarus. V. 105. 1993. P. 1–25.

*Lange M.A., Ahrens T.J.* The evolution of an impact-generated atmosphere // Icarus V. 51, 1982, P. 96–120.

*Lewis J.S., Prinn R.G.* Planets and Their Atmospheres: Origin and Evolution // Academic Press, NY, 1984.

*Michalak G.* Determination of asteroid masses. II. (6) Hebe, (10) Hygiea, (15) Eunomia, (52) Europa, (88) Thisbe, (444) Gytis, (511) Davida and (704) Interamnia // Astron. Astrophys. 2001. V. 374. P. 703–711.

*Miller S.L., Urey H.C.* Organic compound synthesis on the primitive Earth. Science, 130, 1959. P. 245–251.

*Prinn R.G., Fegley B., Jr.* The atmospheres of Venus, Earth, and Mars: A critical comparison // Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 15, 1987. P. 171–212.

*Van Zeggern F., Storey S.H.* The computation of chemical equilibria // Cambridge University Press. 1970.

*Zetzer J.I., Vityazev A.V.* Experiment «Tsarev» and differentiation of chondritic bodies // Worlds in Interfection, 1996.