

УДК 523-4

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ДЕГАЗАЦИИ МЕТЕОРИТА АВА PANU (L3)

© 2020 г. А. В. Стенников<sup>а</sup>, \*, В. С. Федулов<sup>а</sup>, С. Г. Наимушин<sup>а</sup>, Н. В. Душенко<sup>а</sup>, С. А. Воропаев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

\*e-mail: ya\_email@mail.ru

Поступила в редакцию 18.07.2019 г.

После доработки 01.08.2019 г.

Принята к публикации 31.10.2019 г.

Исследование процесса дегазации примитивного космического вещества (в частности метеоритов) позволяет лучше понять и оценить процессы, протекающие при формировании первичной (утраченной) и вторичной атмосфер каменных планет. Для этого используется авторская методика с применением специально сконструированного прибора. В продолжение идей прошлой работы, где анализировался состав летучих LL5 хондрита, в данной статье описывается изучение L3 хондрита Aba Panu теми же методами: прокаливании в диапазоне температур от 200 до 800°C с шагом в 100°C. Состав и количество выделенных летучих компонентов оценивается на хроматографе.

**Ключевые слова:** метеорит, дегазация, ранняя атмосфера, газовая хроматография

**DOI:** 10.31857/S0320930X20020085

### ВВЕДЕНИЕ

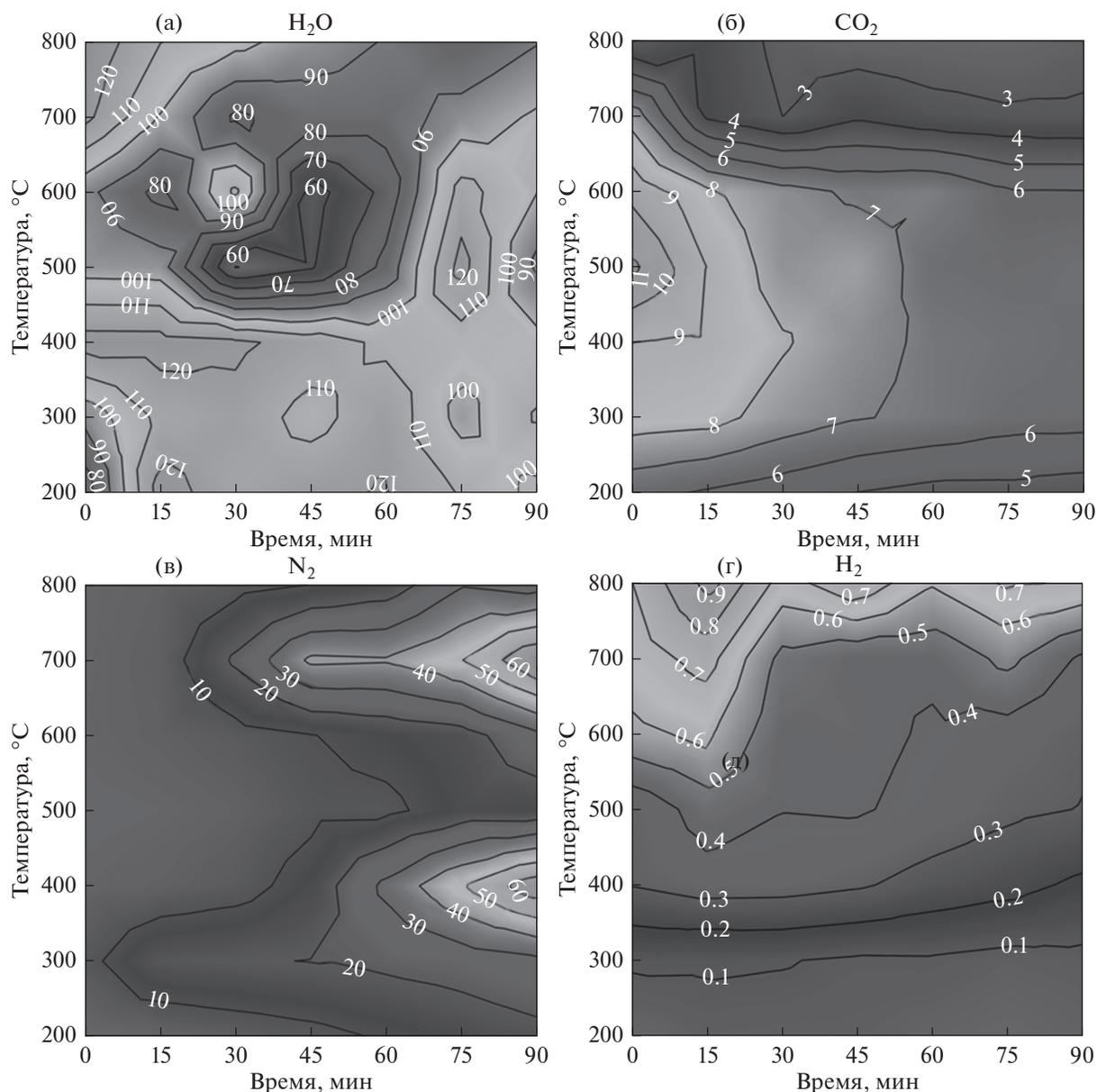
В ходе аккреции планетезималей происходила дегазация примитивного вещества при постепенном нагреве и частичном плавлении. Сформированная таким образом первичная атмосфера (включавшая в себя также летучие компоненты протопланетного диска) впоследствии была утрачена. Однако часть исходных газовых компонентов осталась заключенной внутри каменного тела, став одним из источников, формировавших вторичную атмосферу планеты (Sakuraba и др., 2019; Shaefar, Fegley, 2010). Летучие компоненты, доставленные на землю в ходе Поздней тяжелой бомбардировки, также внесли существенный вклад в состав газовой оболочки планеты (Court, Sephton, 2014; Norman, 2019; Trigo-Rodriguez, Martin-Torres, 2012).

Исследование поведения летучих компонентов, в частности их дегазации из доступного для изучения примитивного вещества при нагреве, позволяет более конкретно оценить валовый состав резервуара газовых компонентов, сформировавших первичную и вторичную атмосферу планет земной группы. Для этих целей нами была разработана методика прокалывания метеоритного материала с последующим количественным измерением состава выделенных газовых продуктов. Первичные концентрации, измеренные в ходе такой дегазации можно с некоторой долей приближения принять за ювенильные концентрации газов, содержащихся в метеоритном ве-

ществе и планетезималях. Подобный систематический анализ содержания летучих в метеоритах также позволяет расширить понятие о характеристике миграции и распределению газовых компонентов в протопланетном диске на момент формирования астероидов разных типов (до начала планетарной аккреции).

В прошлой работе (Стенников и др., 2019; Stennikov и др., 2019) нами было проведено прокалывание образца метеорита Челябинск (LL5) в атмосфере гелия при температурах 200–800°C, что является нижним пределом термического разложения основных минералов. В ходе дегазации с помощью газового хроматографа были установлены следующие основные летучие компоненты: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S; было определено изменение концентрации этих компонентов во времени.

В данной работе продолжается экспериментальное изучение состава выделяемых газов при нагреве метеорита. Объектом исследования стал упавший в 2018 году в Нигерии метеорит Aba Panu — обыкновенный каменный хондрит типа L3. Исследование изотопии кислорода трех проб методом лазерного фторирования дало следующие значения: δ<sup>17</sup>O = 3.724, 3.625, 3.684; δ<sup>18</sup>O = 5.160, 4.980, 5.089; Δ<sup>17</sup>O = 1.000, 0.996, 0.997‰ (Meteoritical Bulletin, № 107). Такие значения указывают на граничное положение метеорита Aba Panu между LL и L группами обыкновенных хондритов (Clay-



**Рис. 1.** Тепловые контуры концентраций компонентов в зависимости от температуры и времени. Изолинии обозначают концентрации в  $\mu\text{кг/г}$  образца. (а) –  $\text{H}_2\text{O}$ , (б) –  $\text{CO}_2$ , (в) –  $\text{N}_2$ , (г) –  $\text{H}_2$ , (д) –  $\text{CH}_4$ , (е) –  $\text{H}_2\text{S}$ , (ж) –  $\text{CO}$ .

top и др., 1991), что делает его исследование особенно интересным.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения экспериментов использовался специально сконструированный прибор, подробно описанный в работе (Стенников и др., 2019, рис. 1). В замкнутый нагревательный контур, заполняемый гелием, подается кварцевая лодочка с перетертым образцом метеорита. Затем образец нагревается до заданной температуры и каждые 15 мин происходит отбор летучих газо-

плотным шприцом, и смесь тут же отправляется на анализ в газовый хроматограф.

*Режим проведения анализа.* Определение летучих компонентов происходило на газовом хроматографе “КристалЛюкс-4000М” (Йошкар-Ола, Россия), который позволяет определять содержание веществ с точностью до миллионных долей (ppm) при установленной градуировке прибора с капиллярной колонкой HP-PLOT/Q (30 м  $\times$  0.537 мм  $\times$  40.0 мкм) и колонкой СаА, молекулярные сита (2 м  $\times$  3 мм  $\times$  0.25–0.177 мм). Поток газа-носителя гелия марки 6.0 составлял 20 мл/мин, давление на входе в колонку составляло 1 атм, температура термоста-

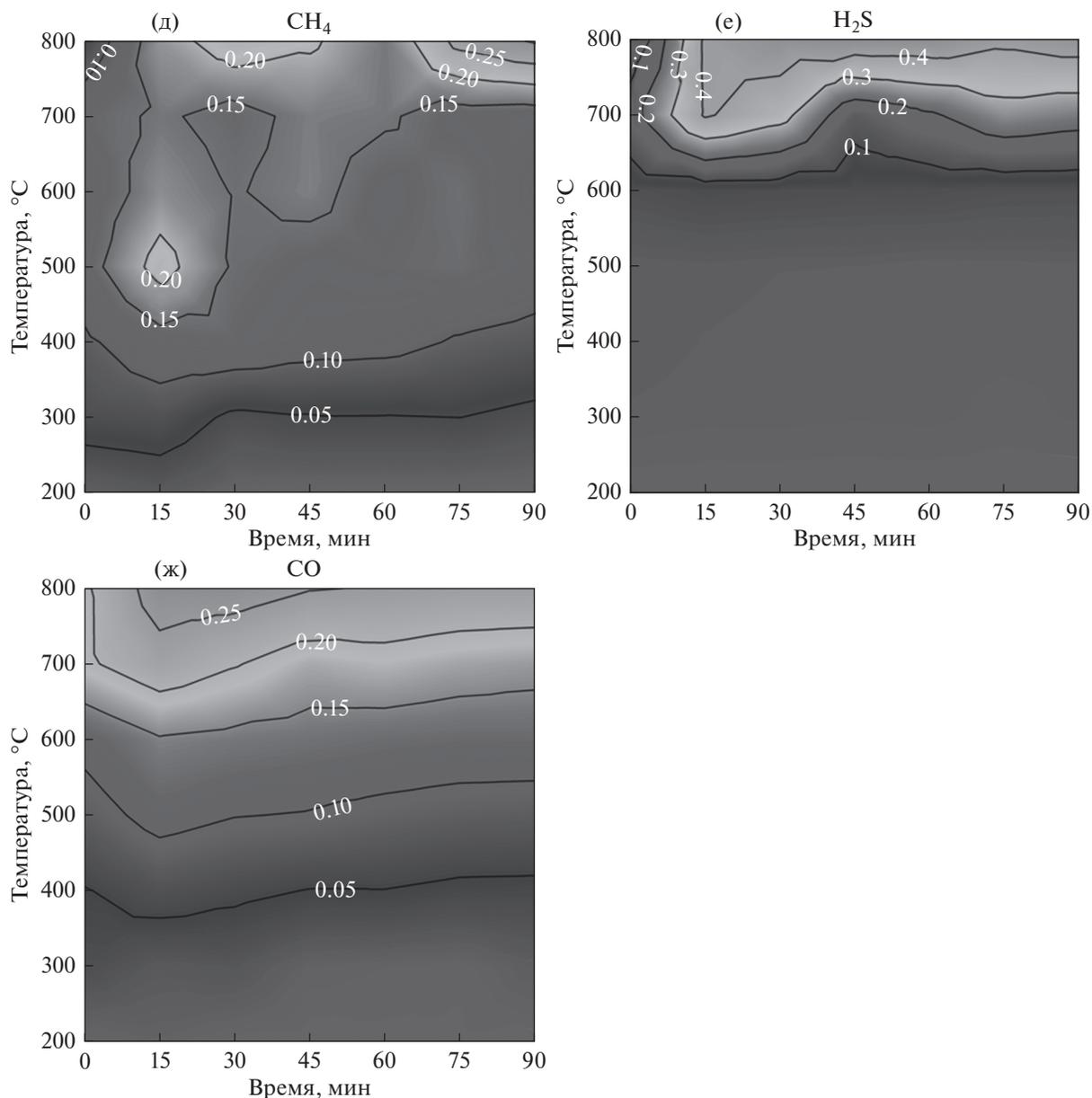


Рис. 1. Окончание.

та 110°C. В качестве детекторов использовали: ПФД при анализе серосодержащих газов, ДТП-1 при анализе H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, и CO, ДТП-2 при анализе CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.

**Описание эксперимента.** В прошлой работе (Стенников и др., 2019) было установлено, что при увеличении степени измельчения выход газовых продуктов в среднем увеличивается, поэтому в данном эксперименте использовался перетертый в шаровой мельнице (~10 мкм) образец метеоритного вещества с массой одной навески ~0.75 г. Нагрев варьировался от 200 до 800°C с шагом в 100°C – суммарно было проведено 7 экспе-

риментов; отбор газа для анализа осуществлялся 7 раз в течение 1.5 ч.

**Характеристика метеорита.** Метеорит Аба Рапи по классификации относится к типу L3, стадия шокового метаморфизма S4, степень выветривания W0. Визуально на поверхности разрезов преобладает серая матрица, усеянная хорошо развитыми хондрами и их фрагментами. Изучение нескольких срезов метеорита показало, что светлые участки составляют менее 10% площади. Некоторые хондры достигают в размере 4 мм, но большинство – от 0.1 до 1 мм в поперечнике. Жилок ударного расплава мало. Среди хондр доминируют PO, POP, RP, PP и BO типы. В тонком

шлифе особенно заметны ВО и РО хондры с красно-фиолетовым стеклом (в обычном поляризованном свете), изотропным под скрещенными поляризаторами. Силикатные минералы испытали сильную ударную нагрузку – оливин демонстрирует мозаицизм, волнистое погасание, и планарные дефекты структуры. Наблюдения под сканирующим электронным микроскопом показали, что большая часть металла/сульфида в матрице встречается в виде мелких капель, жилок и карманов расплава, достигающих в размере 5 мм. Большие Fe-Ni зерна имеют поликристаллическую структуру, где каждый кристалл имеет камаситовое ядро, окруженное темным “гравированным” мартенситом, а затем обрамлено внешним слоем богатого Ni металла. Троилит преимущественно монокристаллический, редко поликристаллический. Зерна хромита редки.

Данные геохимических исследований: оливин –  $\text{Fa}_{24.3 \pm 5.7}$  (разброс значений  $\text{Fa}_{7.5-32.8}$ ),  $n = 18$ ; среднее содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.08$ , среднее отклонение  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.07$ , разброс значений от 0.02 до 0.3;  $\text{FeO}/\text{MnO} = 55.8 \pm 12.6$ . Низкокальциевый пироксен –  $\text{Fs}_{17.0 \pm 11.6}\text{Wo}_{2.0 \pm 1.9}$  (разброс значений  $\text{Fs}_{2.4-49.2}\text{Wo}_{0.3-6.0}$ ),  $n = 17$ . Высококальциевый пироксен –  $\text{Fs}_{8.7}\text{Wo}_{49.2}$ ,  $n = 1$ . Состав изотропного стекла (красно-фиолетового цвета в обычном поляризованном свете) в хондрах ВО и РО типа –  $\text{Or}_{1.4 \pm 0.8}\text{Ab}_{87.6 \pm 4.8}$ ,  $n = 6$ ,  $\text{TiO}_2$  до 1 мас. % (Meteoritical Bulletin, № 107).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведения семи экспериментов по прокаливанию перетертого метеоритного вещества при температуре от 200 до 800°C (с шагом в 100°C) были определены следующие летучие компоненты:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Полученные в ходе дегазации вещества, также как и в прошлый раз, можно условно поделить на макро- и микрокомпоненты. К первым относятся  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , их концентрация находится в диапазоне 3–120 мкг/г образца; ко вторым – все остальные (концентрация изменяется в пределах 0.0–0.9 мкг/г).

Результаты экспериментов представлены на рис. 1. Каждый график составлен из 7 профилей при разной температуре; изолинии изменения концентрации построены в результате экстраполяции полученных данных.

Поведение концентрации воды от температуры-времени (рис. 1а) довольно изменчиво. При 200–300°C в первые 15 мин происходит резкое возрастание концентрации до максимальных значений (>120 мкг/г), затем постепенный спад до ~110 мкг/г с небольшими колебаниями в  $\pm 5$  мкг/г. При 400°C по достижению максимума идет плавное уменьшение концентрации от 120 до 110 мкг/г. Во

время прокаливания при 500–600°C по достижению максимума (100–110 мкг/г) на 15–30 мин идет резкое падение концентрации до ~50 мкг/г с последующими колебаниями около 80 мкг/г. Доходя до температуры 700–800°C, концентрация воды с 120 мкг/г линейно убывает до 80 мкг/г, затем стремится к равновесному значению 100 мкг/г.

Углекислый газ (рис. 1б) присутствует на всех точках измерения. Его наибольшая концентрация фиксируется в первой точке наблюдения, постепенно увеличиваясь от 6 до 12 мкг/г с максимумом при 500°C. При более высоких температурах концентрация выделившегося  $\text{CO}_2$  в первой точке постепенно уменьшается до 3 мкг/г. Со временем меняется и равновесная концентрация: для 200°C значение стремится к 4 мкг/г, для 300–600°C – к 6 мкг/г, а для 700–800°C равновесное значение приходится на 3.5 мкг/г.

Содержание азота (рис. 1в) линейно повышается при удержании заданной температуры, в двух случаях (при 400 и 700°C) концентрация начинает повышаться в 4 раза быстрее. Для всех температурных профилей максимальные значения концентрации находятся в пределах 13–27 мкг/г, кроме двух вышеупомянутых, где эти значения достигают 66–70 мкг/г. Подобная картина наблюдалась и при прокаливании метеорита Челябинск (Стенников и др., 2019): для температур 200, 500 и 800°C на точке 90 мин наблюдалась максимальная концентрация в 82, 45 и 81 мкг/г соответственно, при характерном максимуме азота в 10–13 мкг/г для остальных температур. Так как перед подготовкой разных навесок цельный кусок метеорита перетирался и тщательно перемешивался, то, вероятно, в эти пробы попали некоторые редкие “кластеры” с большим количеством азота.

Водород детектируется уже при температуре 200°C в небольшом количестве (~0.05 мкг/г), с увеличением температуры его количество линейно возрастает до максимума в 0.93 мкг/г при 800°C (рис. 1г). Пиковая концентрация по времени наблюдается в точке 15 мин на всем диапазоне температур. После этой отметки его концентрация начинает медленно снижаться, с локальными повышениями на отметках 45 и 75 мин.

Концентрации  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  коррелируют с концентрацией  $\text{H}_2$  (рис. 1д, 1ж). Минимальная концентрация монооксида углерода регистрируется уже при 200°C. С увеличением температуры его средняя концентрация увеличивается в среднем на 0.05 мкг/г с каждым шагом на 100°C. Пиковой содержание  $\text{CO}$  наблюдается в точке 15 мин, с увеличением времени оно постепенно уменьшается.

Метан также присутствует в продуктах реакции при 200°C. Его концентрация линейно увеличивается до 0.20 мкг/г, достигает отметки 0.30 мкг/г при 800°C. Картина изменения содержания  $\text{CH}_4$  во

**Таблица 1.** Концентрации (мкг/г) ювенильных газов в L3 и LL5

Хондрит	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub> S
Челябинск (LL)	75.392	14.199	83.213	0.488	0.313	0.826	0.242
Aba Panu (L)	128.339	11.235	69.476	0.929	0.305	0.274	0.470

времени во многом аналогична H<sub>2</sub>. Положения максимума концентрации находятся в точках 15, 45 и 75 мин.

Сероводород не обнаруживается при 200°C (рис. 1е). Минимальные значения концентраций начинают прослеживаться только с 300°C, и составляют 0.008–0.011 мкг/г. В интервале температур 600–800°C выход H<sub>2</sub>S увеличивается в 40–50 раз; максимальная концентрация приходится на отметке 15 мин, затем почти не изменяется. В точке 700°C и 45 мин наблюдается локальное понижение содержания сероводорода в два раза, которое далее возвращается к среднему значению. Наблюдаемое резкое возрастание концентрации H<sub>2</sub>S с температурой, скорее всего, является следствием протекания реакций восстановления железа из троилита или серы из SO<sub>2</sub> (образующийся при взаимодействии FeS и H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>), которые при более низких температурах не происходят.

Результаты серии экспериментов показывают в целом картину, близкую к дегазации метеорита LL5 (Стенников и др., 2019). Основные продукты термической дегазации метеорита по-прежнему являются CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, причем только азот ведет себя инертно. Водород, метан и монооксид углерода появляются уже при 200°C, в то время как для метеорита Челябинск требовались более высокие температуры для их образования. H<sub>2</sub>S прослеживается в минимальных количествах с 300°C, всплеск его концентрации также приходится на температуру 700–800°C, однако образованный сероводород более стабилен, и не пропадает после выделения, как в случае LL5.

Достаточно любопытны скачки в концентрации азота. В данном эксперименте его повышенная концентрация наблюдается при температурах 400 и 700°C, в то время как при дегазации LL5 эти всплески проявляются при 200, 500 и 800°C. Учитывая широкий разброс температур, это явление вряд ли является следствием протекания какой либо химической реакции, и, как и было сказано выше, скорее всего происходит из-за редкого включения некоторых кластеров или прожилок, содержащих повышенные (по сравнению с основной матрицей) значения N<sub>2</sub>. Такими кластерами могут являться металлические прожилки, в которых благодаря высокому коэффициенту распределения между металлическим и силикатным расплавом может скапливаться азот во время об-

разования метеоритного тела или перераспределяться в результате ударного события.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован состав газовых компонентов, заключенных внутри метеорита Aba Panu типа L3. На основании этих и данных работы (Стенников и др., 2019) можно составить представления о характере миграции и концентрации разных летучих компонентов в протопланетном диске на момент формирования резервуаров хондритов разного типа, а также о ювенильных концентрациях газов в малых каменных телах и планетезималиях. В дальнейшем также планируется изучение состава выделяемых газов из метеорита типа H и углистых хондритов.

Из табл. 1 видно уменьшение содержания в L хондрите таких газов, как CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и CO, и увеличение содержания H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S, количество CH<sub>4</sub> примерно одинаковое. Это, по-видимому, связано с тем, что область формирования родительских тел данного типа метеоритов располагалась ближе к Солнцу. Повышенные температура и более высокое содержание соединений железа по сравнению с областью формирования LL родительских тел, привели к увеличенному расходу CO как газа-восстановителя. Вместе с тем, необходимо учитывать разные степени ударного метаморфизма выбранных образцов: Челябинск – LL5, Aba Panu – L3. Челябинск подвергался более сильному нагреву в ходе своей эволюции чем Aba Panu, это сместило содержание ювенильных газов в высокотемпературную область, а также высвободило часть исходных газов. Можно приблизительно оценить потери газов при аккреции примитивного вещества, сравнив концентрации летучих для хондритов одной группы, но разной степени ударного преобразования: от 3 до 6. Для более точного сравнительного анализа процессов и условий хондритов разных типов, необходимо приведение результатов экспериментов к одинаковой базе. Представленные результаты экспериментов по дегазации метеоритов типа L3 являются первым шагом в этом направлении.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект №17-17-01279).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Стенников А., Воропаев С., Федулов В., Душенко Н., Наимущин С.* Экспериментальное исследование состава продуктов дегазации метеорита Челябинск (LL5) // *Астрон. вестн.* 2019. № 3. С. 214–223. (*Stennikov A.V., Voropaev S.A., Fedulov S.V., Dushenko N.V., Naimushin S.G.* Experimental study of the product composition on the Chelyabinsk meteorite (LL5) outgassing // *Sol. Syst. Res.* 2019. V. 53. № 3. P. 199–207.)
- Court W., Sephton M.* New estimates of the production of volatile gases from ablating carbonaceous micrometeoroids at Earth and Mars during an E-belt-type Late Heavy Bombardment // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2014. V. 145. P. 175–205.
- Clayton R.N., Mayeda T.K., Goswami J.N., Olsen E.J.* Oxygen isotope studies of ordinary chondrites // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1991. V. 55. P. 2317–2337.
- Norman M.* Chapter 2 – Origin of the Earth and the Late Heavy Bombardment / *Earth's Oldest Rocks* // Eds Van Kranendonk M., Bennett V., Hoffmann E. 2019. P. 27–47.
- Sakuraba H., Kurokawa H., Genda H.* Impact degassing and atmospheric erosion on Venus, Earth, and Mars during the late accretion // *Icarus.* 2019. V. 317. P. 48–58.
- Schaefer L., Fegley B., Jr.* Chemistry of atmospheres formed during accretion of the Earth and other terrestrial planets // *Icarus.* 2010. V. 208. P. 438–448.
- Trigo-Rodríguez J., Martín-Torres J.* Clues on the importance of comets in the origin and evolution of the atmospheres of Titan and Earth // *Planet. and Space Sci.* 2012. V. 60. P. 3–9.