

УДК 54.03

ОСОБЕННОСТИ ДЕГАЗАЦИИ АЗОТА ХОНДРИТА DHAJALA (H3.8)

© 2023 г. С. А. Воропаев^{1,*}, Н. В. Душенко¹, В. С. Федулов¹, В. Г. Сенин¹

Представлено академиком РАН М.Я. Маровым 12.05.2022 г.

Поступило 13.05.2022 г.

После доработки 13.05.2022 г.

Принято к публикации 10.08.2022 г.

Образцы метеорита Dhajala (обыкновенный хондрит, тип H3.8) выдерживались изотермически в специально сконструированном приборе в диапазоне температур от 300 до 800°C в течение 90 мин. Состав и содержание выделяющихся газов исследовались на газовом хроматографе. Были обнаружены: CO, CO₂, H₂O в концентрациях 300–1000 мкг/г образца; также H₂, CH₄ и H₂S в концентрациях 0.1–40 мкг/г. Общее содержание азота при дегазации квазилинейно нарастало со временем от 40 до 500 мкг/г при каждой фиксированной температуре. По экспериментальным наблюдениям за изменением скорости выделения азота в зависимости от времени и температуры был сделан вывод о влиянии фазовых переходов на проницаемость минеральной матрицы.

Ключевые слова: хондриты, летучие, газы, Луна, ранняя Земля, реголит

DOI: 10.31857/S2686740023020104, EDN: UPPPDJ

Вопрос происхождения и оценка запасов газов в поверхностном слое Луны представляют большой интерес как для общего понимания процессов образования планет земной группы, так и для предстоящих космических исследований Луны. Несмотря на обилие расчетных моделей, непосредственно экспериментальных попыток воспроизвести дегазацию исходного вещества лунной мантии и коры при нагреве наблюдается достаточно скромное количество. В частности, это, конечно, связано с труднодоступностью метеоритного вещества для деструктивных экспериментов и методов анализа. Из подобных исследований можно выделить работу [1], в которой производился нагрев образца метеорита Холбрук класса H6, с выделением CO₂, H₂O, CO, Ar, He, N₂, S₂ и низкомолекулярных углеводородов (C_{6–7}). Нагрев до 1300°C проводился в ячейке Кнудсена с пониженным давлением при постоянном мониторинге состава летучих компонентов на масс-спектрометре. Также в работе [2] были нагреты несколько образцов обыкновенных хондритов (типы L3, LL3 и H3) до температуры 1300°C тем же образом, что и в предыдущей работе. Среди выделившихся летучих компонентов были установлены H₂, H₂O, CH₄, CO, CO₂ и др. В настоящее время при дегазации метеоритов в основном

используется ступенчатый нагрев одной навески с дискретным повышением температуры от 100°C до 1300°C и задержкой 20–30 мин на каждом этапе [3]. Предварительный отжиг или иная очистка вещества, как правило, не проводятся. При этом полагается, что газы, выделяющиеся в интервале температур 100–200°C, содержат все земные загрязнения как слабо связанные и легко десорбируемые. Мы используем изотермический отжиг и ряд навесок для разных температур, с длительным предварительным прокаливанием в гелии при температуре 100°C и контролем состава отходящих газов на газовом хроматографе до исчезновения земных примесей [4].

В данной работе исследуется состав газовых компонентов, получаемых при изотермическом выдерживании образцов хондрита Dhajala, тип H3.8, в диапазоне температур от 300 до 800°C. Падение метеорита Dhajala произошло 26 января 1976 г. недалеко от одноименного городка в Индии [5]. Образцы данного метеорита были переданы нам для исследований из коллекции академика Э.М. Галимова, ГЕОХИ РАН. Изучение химического состава основных минералов хондритной матрицы было проведено на электронном зонде CAMECA SX 100. Основные параметры измерений: ток – 10 мА, напряжение 15 кэВ. Анализ показал наличие частично уравновешенных оливинов, пироксенов и плагиоклаза. Также были обнаружены многочисленные зерна камасита, тэнита (FeNi) и троилита (FeS). Мы исследовали вещество хондрита как до нагрева, так и после нагрева при температурах 300 и 700°C. На рис. 1

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: voropaev@geokhi.ru

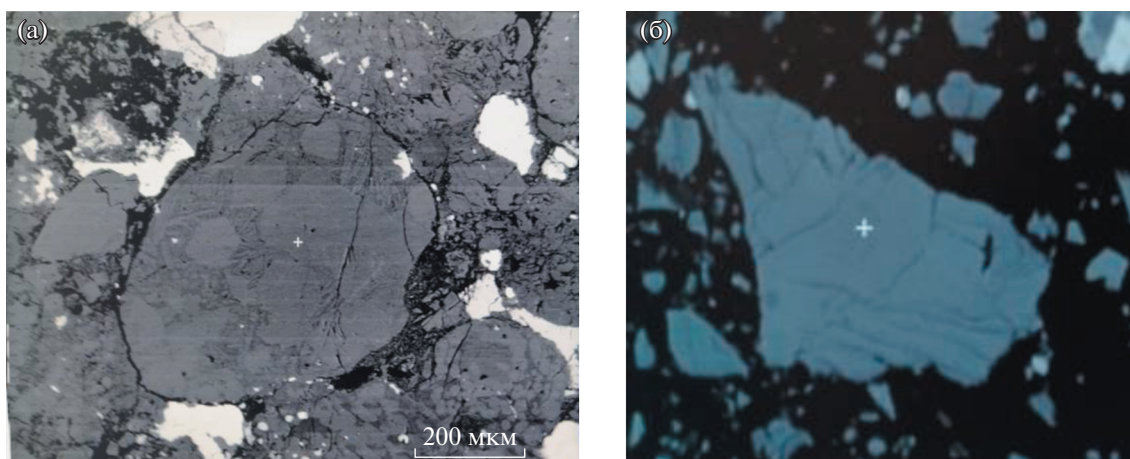


Рис. 1. а – Общий вид хондрита Dhajala до нагрева; б – зерно пироксена после нагрева 700°C.

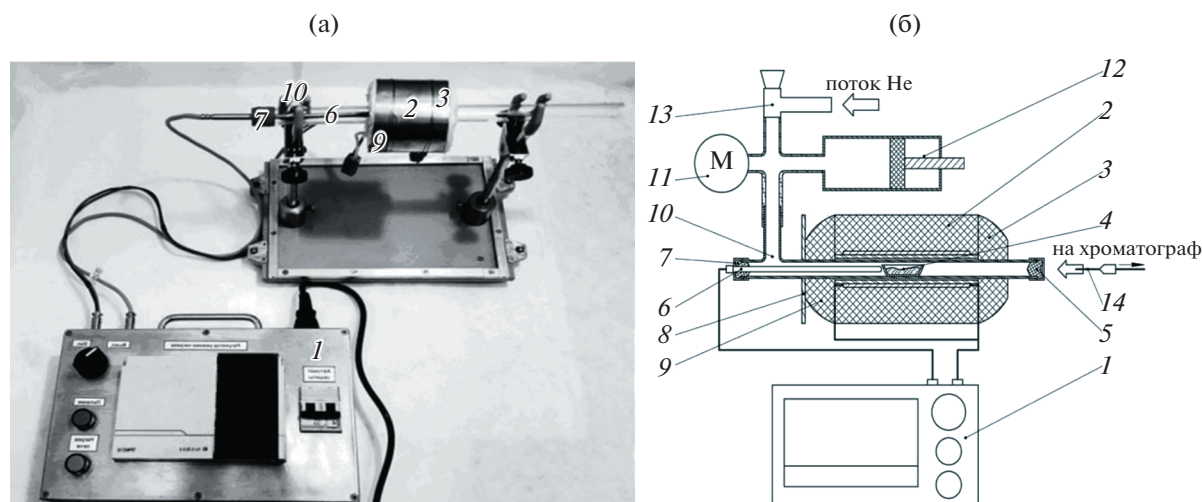


Рис. 2. Общий вид прибора (а) и принципиальная схема работы (б). 1 – электронный блок управления; 2 – индукционный нагреватель (печь); 3, 9 – защитные диски из теплоизоляционной ваты МКРР; 4 – кварцевая лодочка с загружаемым образцом; 5, 7 – вакуумная пробка из резины со стопором для отбора газа; 6 – термопара; 8 – теплоотражающий экран; 10 – основное тело кварцевого реактора; 11 – манометр; 12 – резервуар для выравнивания давления в замкнутом контуре с поршнем; 13 – вакуумный натекатель; 14 – игла газоплотного шприца.

приведены электронные фотографии BSE образцов. Заметно развитие трещин в минеральных зернах после нагрева.

Детальный анализ состава и условий формирования родительского тела Dhajala будет изложен в последующей работе. Здесь мы хотели бы представить результаты экспериментов по нагреванию образцов метеорита и детектированию выделяемых газов. Для этого был сконструирован специальный прибор, внешний вид и схема устройства изображены на рис. 2.

Прибор разработан для прокаливания небольшого объема вещества в цельном реакторе из кварцевого стекла (рис. 2, 10 и далее). Для создания инертной атмосферы используется гелий, ко-

торый также применяется на хроматографе для собственной очистки между анализами проб. Перед проведением эксперимента реактор предварительно продувается гелием. Измельченный образец метеорита в кварцевой лодочке (4) объемом 3 мл помещается в реактор в центр нагревателя (2), затем система запирается вакуумной пробкой из резины (5), которые позволяют без нарушения герметичности втыкать иглу газоплотного шприца (14). Закрытая система затем продувается гелием до отсутствия следов атмосферных газов, что проверяется периодическим отбором газов через шприц с помощью хроматографа и занимает около 3 ч. Подача гелия на вакуумный натекатель (13) из баллона осуществляется через редуктор и регулируется таким образом, чтобы давление внутри

Таблица 1. Состав и содержание газов, выделяемых Dhajala при 800°C

С, газ (мкг/г)/время (мин)	0	15	30	45	60	75	90
H ₂	50.65	59.04	55.82	47.1	44.15	39.79	41.15
CO ₂	698.93	607.54	542.05	489.88	453.99	194.32	465.09
N ₂	44.24	87.91	162.65	232.94	319.09	425.46	507.58
CH ₄	14.98	30.68	30.49	27.58	25.75	16.21	21.67
H ₂ S	9.09	54.35	42.93	40.05	38.13	13.85	27.42
CO	354.39	468.52	452.52	411.34	395.1	316.03	363.57
COS	0.036	0.11	0.14	0.09	0.088	0.023	0.136
H ₂ O	1097.42	1290.56	1145.52	1295.0	1237.28	253.08	880.6

системы примерно равнялось атмосферному (1.1 ± 0.1 бар), что регистрируется по манометру (1I). После того как система очищена от атмосферных газов и установлен фон, игла шприца извлекается из системы и осуществляется нагрев образца до необходимой температуры. Скорость нагрева регулируется с помощью блока управления (I) и составляет $4.5^\circ\text{C}/\text{с}$; температура внутри системы определяется термопарой из устойчивого к окислению при высоких температурах сплава Nicrobell D (6), находящейся в непосредственной близости рядом с кварцевой лодочкой. Благодаря высокой скорости нагрева система доводилась до требуемой температуры не более чем за 5 мин. После установления требуемого температурного режима к системе вновь подсоединяется игла газоплотного шприца, и происходит отбор газов (500 мкл) через каждые 15 мин в течение 1.5 ч. Интервалы между отборами газов обусловлены скоростью работы хроматографа: 9 мин занимает время анализа и 6 мин – очистка хроматографа и подготовка к следующему анализу. В итоге, после каждого эксперимента было получено 7 точек (для 90 мин соответственно) со значениями концентраций определенных газов. Несмотря на то что в реакторе создавалась атмосфера гелия без примесей, отбор газов через газоплотный шприц все же привносит некоторое загрязнение, так как атмосферный воздух в небольшом количестве находится в самой игле. Это, в качестве поправки, было учтено во время градуировки хроматографа и при обработке результатов.

Анализ состава летучих компонентов происходил на газовом хроматографе “Кристал-Люкс 4000M”, который позволяет определять содержание веществ с точностью до миллионных долей (ppm) при установленной градуировке прибора. Использовались: капиллярная колонка HP-PLLOT/Q 30 м \times 0.537 мм \times 40.0 мкм (ПФД, ДТП-2); колонка СаА, молекулярные сита 2 м \times 3 мм \times \times 0.25–0.177 мм (ДТП-1); газ-носитель – гелий; дав-

ление на входе в колонку 1 атм, сброс – 5 мл/мин, поддув в детекторы – 20 мл/мин, температура испарителя – 110°C ; температура детекторов – 210°C . Программируемый режим работы обеспечивал прогрев колонки при 40°C в течение 6 мин, с последующим нагревом со скоростью $30^\circ\text{C}/\text{мин}$ до нужной температуры. Объем каждой пробы составлял примерно 500 мкл. В работе использовались три различных детектора – ПФД (H₂S), ДТП-1 (H₂, N₂, CH₄, CO) и ДТП-2 (CO₂, H₂O).

С Н-хондритом Dhajala было проведено 6 серий экспериментов с изотермической дегазацией при температурах в интервале $300\text{--}800^\circ\text{C}$, с шагом 100°C . В каждом эксперименте использовалась отдельная навеска, содержащая раздробленный в керамической ступке и перетертый на шаровой мельнице порошок (размер зерен ~ 100 мкм) вещества Dhajala. “Изотермический” подход с отбором газа при фиксированной температуре, в отличие от “динамического”, позволяет не учитывать изменение коэффициента диффузии с растущей температурой, что упрощает анализ результатов. Для понимания величин концентрации выделяемых газов, в табл. 1 приведено удельное содержание основных газов, измеренное в эксперименте для температуры 800°C .

Целью проводимых исследований был количественный анализ динамики изменения концентраций основных газов во времени при разных температурах. Осложняющим фактором является то, что большинство из них являются активными в используемом интервале температур и могут вступать как в газофазовые реакции, так и взаимодействовать с минералами. В данных условиях азот является единственным химически инертным газом и наиболее удобен для выявления физических свойств вещества Dhajala. В частности, по экспериментальным наблюдениям за изменением скорости выделения азота в зависимости от температуры, можно сделать вывод о влиянии фазовых переходов в минеральной матрице хон-

Таблица 2. Содержание азота, выделяемого Н-хондритом Dhajala при 300–800°C, об. %

Т (°С)/время (мин)	0	15	30	45	60	75	90	Ср. поток, Q (об.%/15 мин)
300	0.201	0.317	0.469	0.891	0.931	1.232	1.593	0.231
400	0.175	0.318	0.501	0.72	0.973	1.27	1.501	0.221
500	0.156	0.279	0.523	0.692	0.932	1.29	1.622	0.244
600	0.138	0.273	0.532	0.773	1.059	1.389	1.702	0.261
700	0.156	0.315	0.542	0.841	1.169	1.534	1.786	0.271
800	0.188	0.373	0.691	0.989	1.356	1.808	2.157	0.328

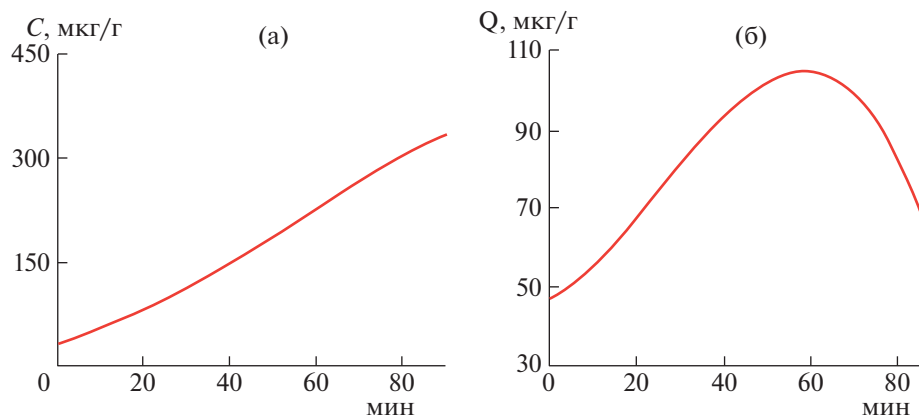
дрита на проницаемость газов. Ниже в табл. 2 представлены сводные данные по азоту, выделяемому Dhajala со временем при температурах 300–800°C.

Из табл. 2 следует, что поток (Q) выделяемого частицами Dhajala азота изменяется не только с увеличением температуры, но и со временем. Ниже, на рис. 3а отображен ход нарастания содержания азота при температуре 800°C и изменения скорости его выделения со временем, рис. 3б. Общий поток или скорость выделения азота из частиц нарастает более чем в 2 раза примерно до 60-й минуты, после чего резко падает до исходных значений. Аналогичный характер имеет изменение потока азота, выделяемого Dhajala и при других температурах. Такое поведение характерно для диффузии газов из минералов, испытывающих фазовые переходы, что приводит к изменению проницаемости минеральной матрицы со временем [6].

Наиболее подходящими примерами схожей геохимии азота в земных породах могут служить офиолитовые метагаббро из Западных Альп с концентрацией азота от 3 до 55 ppm [7]. Предполагается, что доминирующим видом азота в этих

породах является NH_4^+ , заменяющий Na–Ca-катионы в таких минералах, как полевые шпаты, амфиболы и клинопироксены. Перидотит, серпентинизированный в океанических и субдукционных условиях, содержит от 1.4 до 15 ppm азота и обладает утяжеленным изотопным составом по отношению к азоту атмосферы (положительные значения $\delta^{15}\text{N}$ от +4 до +15‰) [8]. Поскольку неизмененные литосферные перидотиты имеют очень низкие концентрации азота (<1 ppm) [9], очевидно, что серпентинизация сопровождается существенным обогащением азотом. Этим азотом может быть как NH_4^+ , кристаллизационно-связанный в различных амфиболах, так и молекулярный газ N_2 в пустотах или трещинах, образующихся при серпентинизации [10].

Термодинамическим моделированием было показано, что условия в глубинах родительских тел Н-хондритов, концентрации удерживаемых газов и воды, способствовали протеканию процессов частичного теплового метаморфизма [11]. Это, в частности, подтверждают недавно открытые отложения карбонатов в Н-хондрите Марковка [12]. Обнаруженные нами особенности выделения азота при дегазации Dhajala позволят

**Рис. 3.** Выделение Н-хондритом Dhajala азота при 800°C со временем: а – общее содержание; б – поток.

лучше понять процессы миграции газов к поверхности астероидов. Также это может иметь важное значение для оценки запасов газов в поверхностном слое лунного реголита, сложенном большей частью обломками хондритов различного типа и переработанной коры.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21–17–00120).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gooding J.L., Muenow D.W. Experimental vaporization of the Holbrook chondrite // *Meteoritics*. 1977. V. 12. P. 401–408.
2. Muenow D., Keil K., McCoy T.J. Volatiles in unequibrated ordinary chondrites: Abundances, sources and implications for explosive volcanism on differentiated asteroids // *Meteoritics*. 1995. V. 30. P. 639–645.
3. Верховский А.Б. Происхождение изотопно-легкого азота в метеоритах // *Геохимия*. 2017. № 11. С. 969–983.
4. Стенников А.С., Душенко Н.В., Федулов В.С., Воропаев С.А. Исследования состава продуктов дегазации метеорита Aba Panu (L3) // *Астрономический вестник*. 2020. Т. 54 (2). С. 165–170. <https://doi.org/10.31857/S0320930X20020085>
5. Bhandari N. The Dhajala meteorite shower // *Meteoritics*. 1976. V. 11. P. 137–147.
6. Патнис А., Мак-Коннелл Дж. Основные черты поведения минералов. М.: Мир, 1983. 304 с.
7. Busigny V., Cartigny P., Philippot P. Nitrogen isotopes in ophiolitic metagabbros: A re-evaluation of modern nitrogen fluxes in subduction zones and implication for the early Earth atmosphere // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2011. V. 75. P. 7502–7521.
8. Halama R., Bebout G., John T., Schenk V. Nitrogen recycling in subducted oceanic lithosphere: the record in highland ultrahigh-pressure metabasaltic rocks // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2010. V. 74. P. 1636–1652.
9. Yokochi R., Marty B., Chazot G., Burnard P. Nitrogen in peridotite xenoliths: Lithophile behavior and magmatic isotope fractionation // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2009. V. 73. P. 4843–4861.
10. Philippot P., Busigny V., Scambelluri M., Cartigny P. Oxygen and nitrogen isotopes as tracers of fluid activities in serpentinites and metasediments during subduction // *Mineralogy and Petrology*. 2007. V. 91. P. 11–24.
11. Schaefer L., Fegley B. Jr. Outgassing of ordinary chondritic material and some of its implications for the chemistry of asteroids, planets, and satellites // *Icarus*. 2007. V. 186. P. 462–483.
12. Voropaev S., Boettger U., Pavlov S., Hanke F., Petukhov D. Raman spectra of the Markovka chondrite (H4) // *J. of Raman spectroscopy*. 2021. P. 1–9. <https://doi.org/10.1002/jrs.6147>

FEATURES OF NITROGEN DEGASSING OF DHAJALA CHONDRITE (H3.8)

S. A. Voropaev^a, N. V. Dushenko^a, V. S. Fedulov^a, and V. G. Senin^a

^a Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Presented by Academician of the RAS M.Ya. Marov

Samples of the Dhajala meteorite (ordinary chondrite, type H 3.8) were kept isothermally in a specially designed device in the temperature range from 300 to 800°C for 90 minutes. The composition and content of the released gases were studied on a gas chromatograph. The following were detected: CO, CO₂, H₂O in concentrations of 300–1000 µg/g of the sample; also H₂, CH₄ and H₂S in concentrations of 0.1–40 µg/g. The total nitrogen content during degassing increased quasi-linearly over time from 40 to 500 µg/g at each fixed temperature. Based on experimental observations of the change in the rate of nitrogen release depending on temperature, it was concluded that the effect of phase transitions on the permeability of the mineral matrix.

Keywords: chondrites, volatile, gases, Moon, early Earth, regolith