

УДК 549.621:552.323.6

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ Fe–Ni-РАСПЛАВА С АНТРАЦЕНОМ (C₁₄H₁₀) В ПРИСУТСТВИИ ОЛИВИНА ПРИ 3 ГПа: СОСТАВ ФЛЮИДНОЙ ФАЗЫ

© 2020 г. А. И. Чепуров^{1,*}, А. А. Томиленко¹, В. М. Сонин¹, Е. И. Жимулев¹, Т. А. Бульбак¹,
А. А. Чепуров¹, академик РАН Н. В. Соболев^{1,2}

Поступило 25.02.2020 г.
После доработки 26.02.2020 г.
Принято к публикации 28.02.2020 г.

Приводятся первые результаты по взаимодействию Fe–Ni-расплава с антраценом (C₁₄H₁₀) в присутствии оливина при 3 ГПа и 1500°C и изучению компонентного состава флюида, образующегося в данном процессе. Экспериментально подтверждена стабильность алифатических углеводородов в реализованных условиях. Установлено, что в данных условиях происходит кристаллизация высокомагнезиальных оливинов (Fo = 97–98 мол. %). Состав флюида близок составу флюида из включений в синтетических алмазах. Реализованные в эксперименте условия, вероятно, имели место на ранних стадиях эволюции Земли.

Ключевые слова: высокие давления и температуры, Fe–Ni-расплав, оливин, флюид, углеводороды, алмаз

DOI: 10.31857/S2686739720050059

Межзвездная среда состоит, главным образом, из газообразного водорода, содержит также около 10% атомов He и ~0.1% атомов C, N, O. Другие элементы присутствуют еще в меньших количествах [1]. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются доминирующим углеродсодержащим компонентом в межзвездной среде галактик [2]. В межзвездной пыли космический углерод локализуется, главным образом, в графитовых частицах (70%) и ПАУ (20%) [3]. Поэтому можно предположить, что при консолидации космического вещества и возникновении планет Земного типа участвовали органические соединения, включая ПАУ, поскольку межзвездная среда является исходным материалом для генерации звезд и планетных систем [1].

Современные модели аккреции Земли предполагают дифференциацию вещества в сильно восстановительной обстановке [4]. Существуют

три модели дифференциации: а) просачивание металлического расплава через твердую силикатную матрицу; б) погружение крупных металлических диапиров через твердую силикатную мантию; в) дифференциация металлического расплава в магматическом океане. Отметим, что первая модель ограничена адгезионными свойствами металлического расплава к твердым силикатам, в качестве последних обычно рассматривают оливин или перидотит [4]. Просачивание металлического расплава резко улучшается, если межзерновое пространство между зернами оливина заполнено графитом [5].

Специфической особенностью ПАУ являются относительно невысокие температуры разложения, не зависящие от давления [6, 7]. При дегидрировании ПАУ при высоком давлении образуются низкоупорядоченный графит и флюидная фаза (летучие компоненты), состав которой до настоящего времени не изучался. Целью исследования было определение компонентного состава флюида, образующегося при разложении ПАУ и последующего взаимодействия с силикатно-металлической средой при высоких *PT*-параметрах. В настоящей работе представлены первые результаты исследования.

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет,
Новосибирск, Россия

*E-mail: chepurov@igm.nsc.ru

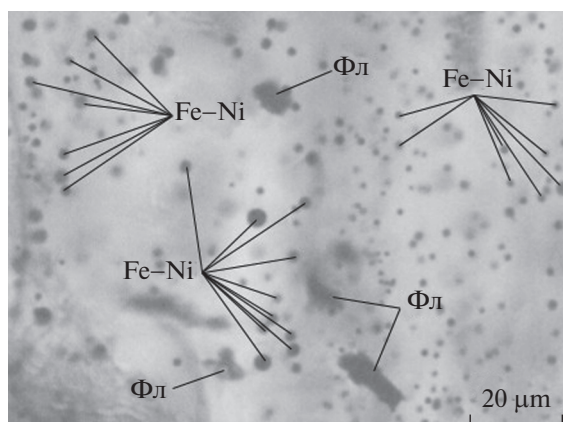


Рис. 1. Микрофотография новообразованного кристалла оливина с включениями Fe–Ni-сплава и кристаллофлюидными включениями. Фл – кристаллофлюидное включение; округлое Fe–Ni-включение железо-никелевого сплава.

Опыты длительностью 1 ч (опыт 4-13-19) и 5 ч (4-34-19) проведены на аппарате высокого давления типа “разрезная сфера” (БАРС) в ИГМ СО РАН в капсулах из MgO при 3 ГПа и 1500°C по методике, изложенной в [5]. Точность измерения *PT*-параметров составляла ± 0.2 ГПа, $\pm 25^\circ\text{C}$. После выдержки на заданных параметрах выключали электропитание нагревателя и образцы закаливали (время закалки 2–3 с) без снятия давления. Материалы ячейки высокого давления (ЯВД) изготавливали из прессованных оксидов MgO, CaO, ZrO₂ с пропиткой NaCl или CsCl. Материалы ячейки содержали микропримеси Si, P, Mn, Cr и S. Сборку реакционного объема и ЯВД осуществляли на воздухе, поэтому неизбежно было попадание воздуха в поры материалов шихты и деталей ЯВД (O₂, CO₂, N₂, H₂O).

В качестве исходных веществ для образцов использовали Fe–Ni-сплав – инвар 36Н (36 мас. % Ni) в виде выточенной таблетки, природный оливин из лерцолитовых ксенолитов из базальтов Монголии в виде неправильной формы зерен и порошок антрацена (ос. ч.). Состав оливина (мас. %): SiO₂ 40,47; TiO₂ 0,01; Cr₂O₃ 0,04; FeO 9,00; MnO 0,14; MgO 49,62; CaO 0,04; NiO 0,41; сумма 99,96. Размер зерен оливина находился в диапазоне 0,5–1 мм. Реакционный объем заполняли послойно, в верхней части размещали таблетку Fe–Ni-сплава, под ней – слой, состоящий из смеси оливина (97,5 мас. %) и антрацена (2,5 мас. %). Антрацен выбран в связи с очень низкой температурой разложения (773–873 К при 7,7 ГПа) [7]. В абсолютных значениях вес Fe–Ni-сплава составлял 400 мг, оливина – 400 мг, антрацена – 10 мг ($\pm 0,5$ мг).

Анализ газовой смеси, извлеченной при ударном разрушении продуктов опыта, был выполнен на газовом хромато-масс-спектрометре “Thermo Scientific” (USA) DSQ II MS/Focus GC в ИГМ СО

РАН по методике, аналогичной [8, 9]. Образцы помещали в специальное устройство перед аналитической колонкой хроматографа, прогревались при 160°C в течение 133 мин в токе газа-носителя (He) и при помощи пробойника разрушались. Ввод газовой смеси осуществляли в онлайн-режиме в токе He без концентрирования, включая криофокусировку. Разделение пробы на компоненты осуществляли на капиллярной колонке RestekRt-Q-BOND. Масс-спектры ионизации электронным ударом по полному ионному току были получены на квадрупольном масс-селективном детекторе в режиме FullScan. Старт анализа синхронизировался с моментом разрушения образца. Перед “рабочим” анализом и после него проводили холостые онлайн-анализы, которые позволяли контролировать выделение сорбированных поверхностью образца газов, а по окончании этого процесса – записывать бланк системы. Интерпретацию данных проводили как с использованием программного обеспечения AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System) версии 2.73, так и в ручном режиме с коррекцией фона по библиотекам масс-спектров NIST/EPA/NIH 2017 и Wiley 11-й редакции и программы NIST MS SearchProgram версии 2.3. Относительные концентрации летучих компонентов в разделяемой смеси устанавливались методом нормировки: сумма площадей всех хроматографических пиков анализируемой смеси приравнивалась 100%, а по величине площади отдельного компонента определялось его процентное содержание в анализируемой смеси.

Исследование состава оливина и металлического сплава после экспериментов проводили на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (TESCANOrsayHolding), оборудованного системой микроанализа “INCA” Energy 450+ +Xmax-80 (OxfordInstrumentsNanoanalysisLtd) в ИГМ СО РАН.

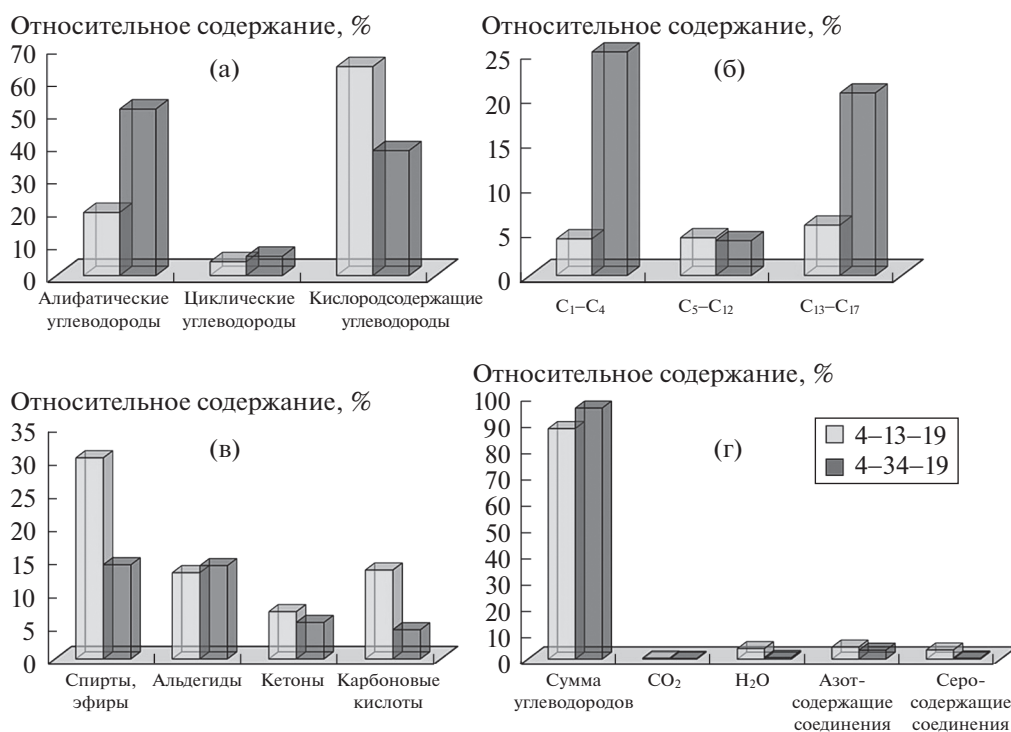


Рис. 2. Содержание углеводов, углекислоты, воды и азот- и серосодержащих соединений во флюидных включениях в оливинах из экспериментов в системе Fe–Ni–O₁+C₄H₁₀ при $P = 3$ ГПа и $T = 1500^\circ\text{C}$ 4-13-19, время опыта 1 ч, и 4-34-19, время опыта 5 ч. (а) — относительное содержание алифатических, циклических и кислородсодержащих углеводов; (б) — относительное содержание “легких” (C₁–C₄), “средних” (C₅–C₁₂) и “тяжелых” (C₁₃–C₁₉) углеводов; (в) — относительное содержание спиртов и эфиров, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот; (г) — относительное содержание углеводов, углекислоты, воды и азот- и серосодержащих соединений.

После экспериментов во всем объеме образцов присутствовали новообразованные кристаллы оливина и идиоморфные кристаллы перекристаллизованного MgO на внутренней стенке капсулы без изменения состава. Состав перекристаллизованного оливина изменился в сторону увеличения форстеритового компонента (опыт 4-34-19: SiO₂ – 41.4–42.2 мас. %; FeO – 2.73–1.4; MnO – <0.001; MgO – 54.5–56.5; CaO – 0.31–0.10; NiO – <0.001–0.10; сумма 99.16–100.36; 97–98 мол. % Fo). В оливинах были обнаружены округлые включения железо-никелевого сплава (светлые участки округлых выделений: Si – 0.22; Fe – 37.7; Mg – 0.37; Co – 0.85; Ni – 50.5; Cu – 0.55; S – 2.79; более темные участки округлых выделений: Si – 0.05; Fe – 41.9; Mg – 1.38; Co – 0.92; Ni – 41.4; Cu – 0.22; S – 8.82;), графита (КР-линии 1581 и 1360 см⁻¹) и кристаллофлюидные включения (рис. 1).

На рис. 2 и в табл. 1 приведены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа летучих, выделившихся при механическом разрушении оливинов из экспериментов. По данным анализа количество неорганических газов в составе выделившихся летучих из образцов из обоих опытов составило незначительное количество (табл. 1).

Преобладающими компонентами флюида являются углеводороды (рис. 2, табл. 1): в опыте 4-13-19 их доля составила 87.5 отн. %, а в опыте 4-34-19 – более 95 отн. %. Интерес представляет превалирование в опыте 4-13-19 кислородсодержащих углеводородов (спиртов, эфиров, карбоновых кислот, альдегидов, кетонов – 63.85 отн. %), а в опыте 4-34-19 – алифатических углеводородов (парафинов и олефинов – 50.90 отн. %). Количества циклических и гетероциклических углеводородов близкие. Если в опыте 4-13-19 фракционное распределение среди углеводородов относительно равномерное, то в опыте 4-34-19 преобладают легкая C₁–C₄ и тяжелая фракции C₁₃–C₁₉ (рис. 2б).

Наличие азот- и серосодержащих соединений обусловлено присутствием азота и серы в ЯВД в виде примесей и захватом из воздушной среды при сборке образцов и самой ЯВД. Этим же фактором, вероятно, объясняется превалирование кислородсодержащих углеводородов в кратковременном эксперименте (4-13-19). Но с увеличением продолжительности (опыт 4-34-19) значительно выросло количество алифатических углеводородов и соответственно отношение H/(O + H) во флюидной фазе (табл. 1), захваченной кри-

Таблица 1. Состав (отн. %) летучих компонентов, выделившихся при механическом вскрытии флюидных включений в оливинах из опытов 4-13-19 и 4-34-19 (по данным хромато-масс-спектрометрического анализа)

Наименование	MW	4-13-19	4-34-19
<i>Алифатические углеводороды:</i>			
Парафины (C _n H _{2n+2})	16–254	13.93	49.30
Олефины (C _n H _{2n})	42–224	5.35	1.60
<i>Циклические углеводороды:</i>			
Циклоалканы (нафтены) (C _n H _{2n})	70–152	0.17	1.80
Арены (C _n H _n)	78–204	3.79	4.01
Полициклические ароматические углеводороды (C _n H _n)	128–178	0.27	0.09
<i>Кислородсодержащие углеводороды:</i>			
Спирты и эфиры (C _n H _{2n+2} O)	32–250	30.32	14.20
Альдегиды (C _n H _{2n} O)	44–226	13.00	14.07
Кетоны (C _n H _{2n} O)	58–226	7.13	5.50
Карбоновые кислоты (C _n H _{2n} O ₂)	60–228	13.40	4.40
<i>Гетероциклические соединения:</i>			
Диоксаны (C ₄ H ₈ O ₂)	88	0.01	0.01
Фураны (C ₅ H ₆ O)	82–180	0.13	0.31
<i>Азотсодержащие соединения (N₂-C₁₃H₂₇NO)</i>			
	28–213	4.60	3.40
<i>Серосодержащие соединения (H₂S-C₁₀H₁₆S)</i>			
	34–168	3.50	0.41
CO ₂	44	0.4	0.3
H ₂ O	18	4.0	0.6
Количество идентифицированных компонентов		171	211
H/(O + H)		0.89	0.96
<i>Алканы/Алкены</i>		2.6	32.2

Примечание: 4-13-19 – опыт при 1500°C и 3.0 ГПа в системе Fe–Ni–антрацен–оливин, время опыта 1 ч; 4-34-19 – опыт при 1500°C и 3.0 ГПа в системе Fe–Ni–антрацен–оливин, время опыта 5 ч, MW – номинальная масса.

сталлами оливина. Это указывает на то, что именно парафины являются термодинамическими стабильными компонентами флюида в реализованных условиях.

Полученные результаты по составу летучих компонентов близки к составу флюидных включений из кристаллов алмаза, полученных в металл-углеродной системе при высоком давлении, в которых содержание углеводородов и их производных достигает 86 отн. %, причем с резким увеличением доли алифатических углеводородов в алмазах, выращиваемых в многочасовых экспериментах [9]. Следует отметить, что в природных алмазах также присутствуют включения углеводородов [8, 10], даже в сублитосферных алмазах,

которые образовались при давлениях, превышающих 8 ГПа [11].

Несмотря на резкое преобладание углеводородов во флюиде и относительно небольшое суммарное количество H₂O и CO₂, оливин подвергался процессу перекристаллизации. На это явление указывают увеличение содержания форстеритового минала по сравнению с исходным составом и присутствие в новообразованных оливинах включений округлых выделений железо-никелевого сплава, графита и кристаллофлюидных включений (рис. 1).

Металл-силикатные системы известны среди природных объектов, например, таких, как метеориты, представляющих вещество разрушив-

шихся космических тел. Давно замечено, что в обыкновенных хондритах магнезиальность оливина сопряжена с количеством металлической фазы [12]: чем больше железа присутствует в свободном состоянии, тем выше содержание магния в оливинах. Это явление связывают со степенью восстановленности вещества [13]. В железных метеоритах количество форстеритового компонента в оливинах находится в интервале 95–98 мол. % [12].

Высокая магнезиальность оливина характерна также и для включений в алмазах из кимберлитов [11]. Обращает на себя внимание, что диапазон вариаций состава оливина из включений в природных алмазах полностью сопоставим с результатами исследования по росту алмазов в длительных экспериментах [14].

Таким образом, экспериментально подтверждена стабильность существенно углеводородного флюида, причем парафинового ряда, при высоком давлении, что предполагалось ранее для глубинного источника флюидов при образовании алмазов [15]. Установлено также, что в данных условиях происходит кристаллизация высокомагнезиальных оливинов ($Fo = 97–98$ мол. %).

Реализованные в эксперименте условия (наличие Fe–Ni-расплава, оливина как твердой силикатной составляющей, углерода и водорода, образовавшегося при разложении антрацена), вероятно, имели место на ранних стадиях эволюции Земли [4]. Кроме того, полученные результаты свидетельствуют о возможности образования алмазов уже на ранних этапах эволюции планет Земной группы.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Эксперименты при высоком давлении выполнены по государственному заданию ИГМ СО РАН, исследование флюидного состава – в рамках гранта РФФ № 19–17–00128.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ehrenfreund P., Charnley S.B.* Organic Molecules in the Interstellar Medium, Comets, and Meteorites: A voyage from Dark Clouds to the Early Earth // *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 2000. V. 38. P. 427–483.
2. *Tielens A.G.G.M.* Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules // *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 2008. V. 46. P. 289–337.
3. *Dwek E., Arendt R.G., Fixsen D.J., Sodroski T.J., Odegaard N., Weiland J.L., Reach W.T., Hauser M.G., Keisall T., Moseley S.N., Silverberg R.F., Shafer R.A., Ballester J., Bazell D., Isaacman R.* Detection and Characterization of Cold Interstellar Dust and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emission, from *COBE* Observation // *Astrophys. J.* 1997. V. 475. № 2. P. 565–579.
4. *Литасов К.Д., Шацкий А.Ф.* Состав и строение ядра Земли. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2016. 304 с.
5. *Zhimulev E.I., Chepurov A.I., Sonin V.M., Litasov K.D., Chepurov A.A.* Experimental Modeling of Percolation of Molten Iron through Polycrystalline Olivine Matrix at 2.0–5.5 GPa and 1600°C // *High Pressure Research.* 2018. V. 38. № 2. P. 153–164.
6. *Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Agafonov V., Narymbetov B., Boudou J.P., Szwarc H.* Conversion of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Graphite and Diamond at High Pressures // *Carbon.* 2004. V. 42. № 2. P. 261–269.
7. *Chanyshev A.D., Litasov K.D., Shatskiy A.F., Ohtani E.* In situ X-ray Diffraction Study of Decomposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Pressures of 7–15 GPa: Implication to Fluids under the Earth's and Planetary Environments // *Chem. Geol.* 2015. V. 405. P. 39–47.
8. *Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Логвинова А.М., Сонин В.М., Соболев Н.В.* Особенности состава летучих компонентов в алмазах и зроссыпей северо-востока Сибирской платформы (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // *ДАН.* 2018. Т. 481. № 3. С. 310–314.
9. *Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Чепуров А.И., Сонин В.М., Жимулев Е.И., Похиленко Н.П.* Состав углеводородов в синтетических алмазах, выращенных в системе Fe–Ni–C (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // *ДАН.* 2018. Т. 481. № 4. С. 422–425.
10. *Соболев Н.В., Соболев А.В., Томиленко А.А., Кузьмин Д.В., Граханов С.А., Батанова В.Г., Логвинова А.М., Бульбак Т.А., Костровицкий С.И., Яковлев Д.А., Федорова Е.Н., Анастасенко Г.Ф., Николенко Е.И., Толстов А.В., Реутский В.Н.* Перспективы поисков алмазоносных кимберлитов в северо-восточной части Сибирской платформы // *Геология и геофизика.* 2018. Т. 59. № 10. С. 1701–1719.
11. *Sobolev N.V., Logvinova A.M., Tomilenko A.A., Wirth R., Bul'bak T.A., Luk'yanova L.I., Fedorova E.N., Reutsky V.N., Efimova E.S.* Mineral and Fluid Inclusions in Diamonds from the Urals Placers, Russia: Evidence for Solid Molecular N₂ and Hydrocarbons in Fluid Inclusions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2019. V. 266. P. 197–219.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.08.028>
12. *Buchwald V.F.* The Mineralogy of Iron Meteorites // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 1977. V. 286. P. 453–491.
13. *Weisberg M.K., McCoy T.J., Krot A.N.* Systematic and Evolution of Meteorite Classification. In: *Meteorites and the Early Solar System II.* Lauretta D.S., *McSween H.Y. Jr.* (ed.), University of Arizona Press, Tucson, 2006. P. 19–52.
14. *Федоров И.И., Чепуров А.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Логвинова А.М.* Экспериментальное и термодинамическое изучение кристаллизации алмаза и силикатов в металл-силикатно-углеродной системе // *Геохимия.* 2008. Т. 46. № 4. С. 376–386.
15. *Соболев В.С.* Условия образования месторождений алмазов // *Геология и геофизика.* 1960. № 1. С. 7–22.

INTERACTION OF THE Fe-Ni MELT WITH ANTHRACENE (C₁₄H₁₀) IN THE PRESENCE OF OLIVINE AT 3 GPa: FLUID PHASE COMPOSITION

A. I. Chepurov^{a,#}, A. A. Tomilenko^a, V. M. Sonin^a, E. I. Zhimulev^a, T. A. Bul'bak^a,
A. A. Chepurov^a, and Academician of the RAS N. V. Sobolev^{a,b}

^a Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Science,
Novosibirsk, Russian Federation

^b Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation

[#]E-mail: chepurov@igm.nsc.ru

The first results on the interaction of the Fe–Ni melt with anthracene (C₁₄H₁₀) in the presence of olivine at 3 GPa and 1500°C and the study of the component composition of the fluid generated in this process are presented. The stability of aliphatic hydrocarbons in realized conditions has been experimentally confirmed. It was established that under these conditions crystallization of high-magnesian olivines occurs (Fo = 97–98 mol %). The composition of the fluid is close to the composition of the fluid from inclusions in synthetic diamonds. The conditions realized in the experiment probably occurred during the early stages of Earth's evolution.

Keywords: high pressure and high temperature, Fe–Ni melt, olivine, fluid, hydrocarbons, diamond