

Изучение форм растворения летучих соединений водорода, углерода, азота и кислорода в магматических расплавах ранней мантии Земли методами ИК и КР спектроскопии

А. А. Кадик, В. В. Колташев, Е. Б. Крюкова, В. Г. Плотниченко

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

kadik@geokhi.ru; тел.: +7 (499) 137 7200 факс.: +7 (495) 938 2054

² Научный центр волоконной оптики РАН, Москва

Ключевые слова: летучесть O, H и N; железо; магматический океан; ранняя мантия Земли, ИК и КР спектроскопия.

Ссылка: Кадик, А. А., В. В. Колташев, Е. Б. Крюкова, В. Г. Плотниченко (2011), Изучение форм растворения летучих соединений водорода, углерода, азота и кислорода в магматических расплавах ранней мантии земли методами ИК и КР спектроскопии, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6031, doi:10.2205/2011NZ000161.

Продолжены экспериментальные исследования особенностей растворения летучих соединений H, C, N, O в продуктах плавления ранней мантии Земли. В качестве модельной системы выбран **алюмосиликатный расплав** (NaAlSi₃O₈ 80 вес. %) + **металлическая фаза Fe** (FeO 20 вес. %) + **H+C+N** с добавлением азота (Si₃N₄ 1, 3, 5, 7 вес. %), который при закалке продуктов эксперимента дает H–C–N–O-содержащие силикатные стекла. Закалка проводилась при высоком давлении 4 ГПа и температуре 1550°C и низких значениях химического потенциала кислорода (летучести fO_2) ниже буферного равновесия железо-вюстит $lgfO_2(IW)$. Методами исследований являлись ИК (инфракрасная) микроспектроскопия и микро КР (комбинационное рассеяние света). Спектры ИК поглощения (Рис. 1) регистрировались на вакуумном Фурье-спектрометре “Bruker IFS-113v” с оптическим микроскопом “IR Microscope A590”, фокусирующим проходящее через исследуемые образцы излучение в пятно диаметром от 15 до 400 мкм.

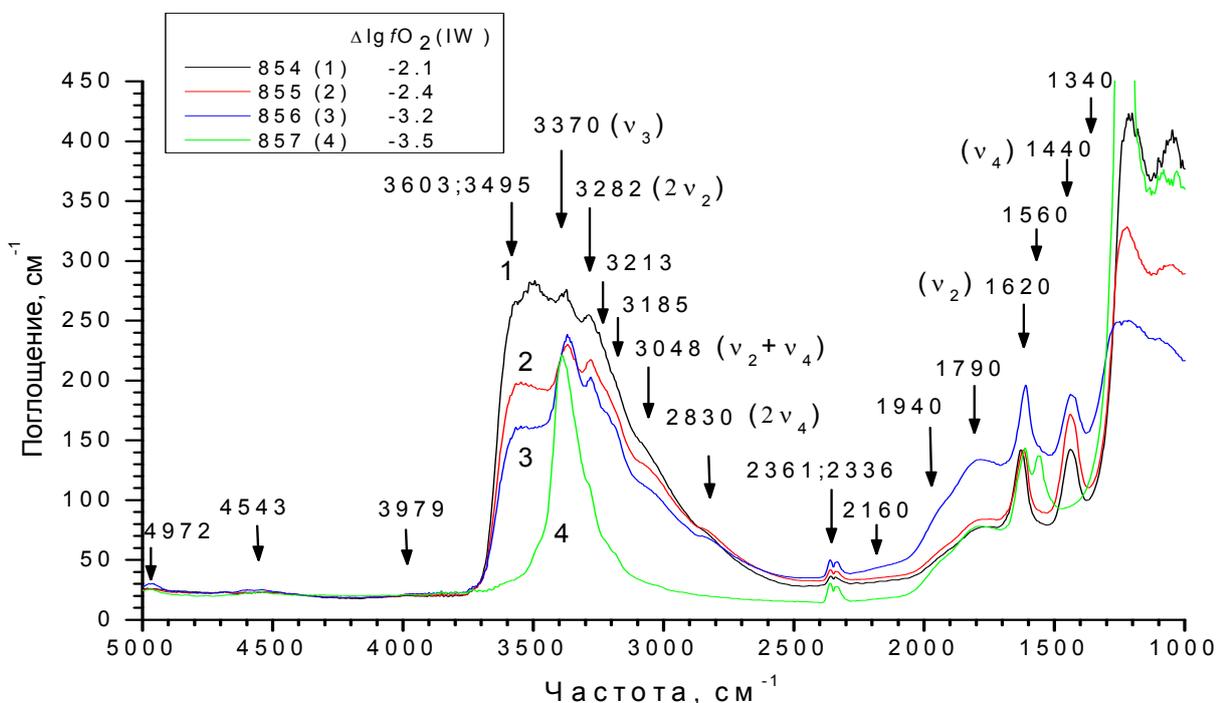


Рис. 1. ИК спектры H-C-N-O-содержащих алюмосиликатных стекол толщиной 120-180 мкм.

Измерение спектров КР (Рис. 2) проводилось на тройном спектрографе T-64000 (Jobin Yvon), в котором возбуждающее излучение от Ag⁺-лазера фокусировалось на поверхности

КАДИК И ДР.: МАГМАТИЧЕСКИЕ РАСПЛАВЫ РАННЕЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ

образца в пятно диаметром 2 мкм. Их применение позволило установить влияние летучести кислорода (fO_2) на соотношение "окисленных" (H_2O , OH^- , CO_2 , $C=O$, CO_3^{2-}) и "восстановленных" (H_2 , CH_4 , SiC , $C-C$) соединений Н и С в расплавах, а также O_2 , N_2 , $N-O$, $C-N$ и других $N-H$ комплексов (NH_3 , NH_4^+ , NH_2^- ($\equiv Si-NH_2$), NH_2^+ ($\equiv Si-O-NH_2$)) в весьма широкой области окислительно-восстановительных условий (Рис. 1, Табл. 1).

Природа химической растворимости азота в силикатных жидкостях во многом остается малоизученной. Это относится и к случаю, когда взаимодействие азота с компонентами силикатных расплавов происходит в присутствии водорода и углерода - двух главных газообразующих элементов Земли. Между тем, изучение металлургических систем свидетельствует о значительном влиянии Н и С на растворимость азота в шлаках [Mulfinger, 1966; Martinez and Sano, 1990], которое связано с формированием в силикатных жидкостях основного состава комплексов азота CN^- и $N-H$.

Таблица 1. Частоты пиков полос ИК поглощения, cm^{-1} .

Образец №	854	855	856	857
C-C (D-bond)	1340	1340	1340	1402
(Na, Mg, Ca)CO ₃ ²⁻ ; NH ₄ ⁺ (v ₄)*	1421;1440	1421;1440	1421;1440	1421;1440
C-C (G-bond)	следы	следы	следы	1560
H ₂ O, N-H (NH ₂ ⁺ , NH ₂ ⁻ (v ₂)*)	1629	1619	1610	1612
C=O	1775	1780	1790	1790
Al-O(Si), N-O ?	1940	1940	1940	1940
Si-O-Si ^{stretching}	2160	2160	2160	2160
CO ₂ (dissolved)	2361; 2341; 2332	2361; 2341; 2332	2361; 2341; 2332	2361;2341; 2332
NH ₃ , NH ₄ ⁺ (2v ₄)*	2830	2830	2830	2830
CH ₄	-	3009; 2917	3009; 2917	3009; 2917
NH ₃ , NH ₄ ⁺ (v ₂ +v ₄)*	3048	3048	3048	-
?	3185	3185	3185	3185
C-N	3213	3213	3213	3213
NH ₂ ⁻ , NH ₃ , NH ₄ ⁺ (2v ₂)*	3282	3282	3282	3282
NH ₂ ⁻ , NH ₃ , NH ₄ ⁺ (v ₃)*	3370	3368	3368	3390
OH ⁻ + H ₂ O <i>fundamental stretch</i> ; OH ^{stretch} in Si-OH complex (2.8μm)	3603	3603	3603	3603

OH^{stretch} in H₂O complex	3495	3495	3495	3495
Si-OH	3374	3374	3374	3374
OH-phonon^{comb} (2.53μm)	3979	3979	3979	3979
Si-OH^{comb(stretch+bend)} (2.22μm)	4543	4543	4543	4543
H₂O^{comb(stretch+bend)} (1.91μm)	4972	4972	4972	4972

ИК спектроскопия силикатных соединений, которые имеют в своей структуре N-H связи [Busigny *et al.*, 2004], обнаруживает полосы поглощения в области 1400-3400 см⁻¹. Они принадлежат нормальным модам колебаний свободного аммонийного иона NH₄⁺ симметрии T_d, где ν₂ - симметричные изгибные колебания, ν₃ – антисимметричные валентные колебания, ν₄ – антисимметричные изгибные колебания [France *et al.*, 1984; Harlov *et al.*, 2001; Watenphul *et al.*, 2009]. В наших экспериментах им соответствуют пики на 3370 (ν₃), 3282 (2ν₂), 3048 (ν₂+ν₄), 2830 (2ν₄), 1620 (ν₂) и 1440 (ν₄) см⁻¹. Предполагается, что в N-H содержащих стеклах – продуктах наших экспериментов полосы ИК поглощения связаны с колебательными движениями как иона NH₄⁺, так и других N-H комплексов (NH₃, NH₄⁺, NH₂⁻(≡Si-NH₂), NH₂⁺(≡Si-O-NH₂)). Понижение fO₂ в области значений ΔlgfO₂(IW) от -2 до -4 характеризуется увеличением содержания соединений азота со связью N-H (NH₂⁻, NH₂⁺) и уменьшением содержания окисленных форм водорода OH⁻ и H₂O.

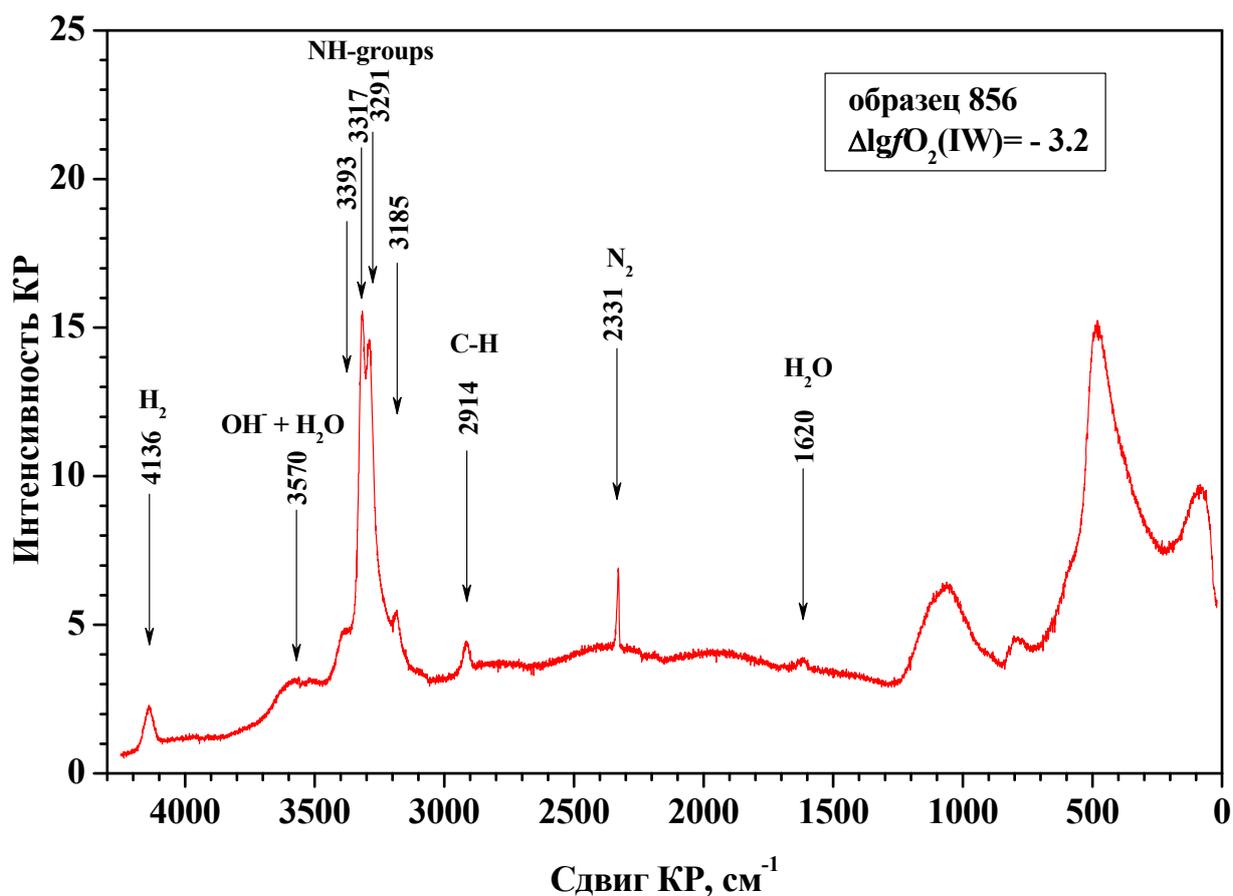


Рис. 2. КР спектр образца 856, ΔlgfO₂(IW) = -3.2.

В КР спектрах образцов в области 20-4000 см⁻¹ наблюдается ряд пиков, которые характеризуют колебания связей N-H, N-N, N-Si, C-H, H-H и O-H. Положение и форма

КАДИК И ДР.: МАГМАТИЧЕСКИЕ РАСПЛАВЫ РАННЕЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ

широкой полосы на $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям О-Н связей в молекулах H_2O или гидроксильных группах OH^- в структуре силикатных расплавов [Mercier *et al.*, 2010]. Зависимость от $f\text{O}_2$ интенсивности этой полосы в спектрах КР и коэффициента поглощения в спектрах ИК однозначно свидетельствует об уменьшении концентрации $\text{H}_2\text{O}+\text{OH}^-$ с понижением летучести кислорода $f\text{O}_2$ (Табл. 2). Слабый пик на $\sim 1620\text{ см}^{-1}$ отвечает деформационному колебанию молекул H_2O , растворенных в стекле. Полоса КР на 4136 см^{-1} принадлежит молекулярному водороду H_2 , растворенному в стекле (Рис. 2). Полосы 3185 и 3291 см^{-1} характеризуют центры NH_2^+ ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{NH}_2$), интенсивность которых практически не зависит от $f\text{O}_2$, а полосы 3317 и 3393 см^{-1} – центры NH_2^- ($\equiv\text{Si}-\text{NH}_2$), интенсивность которых растет с уменьшением $\Delta\lg f\text{O}_2(\text{IW})$. Острый и узкий пик КР на 2331 см^{-1} принадлежит главному колебанию молекулы азота N_2 в стекле [Roskosz *et al.*, 2006]. Предполагается, что небольшой пик, наблюдаемый в КР на 2914 см^{-1} и в спектрах ИК на 2917 см^{-1} , принадлежит молекуле CH_4 , растворенной в матрице стекла.

Таблица 2. Коэффициент поглощения α образцов алюмосиликатов в полосах OH^- и H_2O , см^{-1} .

№ образца	OH ⁻		H ₂ O	
	α , см^{-1}	ν , см^{-1}	α , см^{-1}	ν , см^{-1}
854 (1% Si ₃ N ₄)	258.4	3495	63.8	1629
855 (3% Si ₃ N ₄)	171.5	3495	53.9	1619
856 (5% Si ₃ N ₄)	135.7	3495	61.4	1611
857 (7% Si ₃ N ₄)	32.8	3495	62.3	1612

Таким образом, результаты исследований привели к заключению о формировании ранних магматических расплавов Земли с высокой концентрацией CH_4 , H_2 , NH_3 , N_2 , а также о влиянии ранней вулканической активности на образование первичной восстановленной атмосферы Земли и создание условий для образования биосферы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 08-05-640377, Программ Президиума П-24, ОНЗ РАН №7 и №8.

Литература.

- Busigny, V., Cartigny, P., Philippot, P. & Javoy, M. Quantitative analysis of ammonium in biotite using infrared spectroscopy, (2004) *American Mineralogist*, 89, 1625-1630.
- France, P. W., Carter, S. F., Williams, J. R. NH_4^+ absorption in fluoride glass infrared fibers. (1984), *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 67 №11, C243-C244.
- Harlov, D. E., Andrut, M., Melzer, S. Characterisation of NH_4 -phlogopite (NH_4) (Mg_3) $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ (OH)₂ and ND_4 -phlogopite (ND_4) (Mg_3) $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ (OD)₂ using IR spectroscopy and Rietveld refinement of XRD spectra. (2001) *Physics and Chemistry of Minerals*, Vol. 28, №2, 77-78.
- Mulfinger H. O. Physical and chemical solubility of nitrogen in glass melts, (1966) *Journal of the American Ceramic Society*, 49, 462-467.
- Martinez E. R. & Sano N. Nitrogen solubility in CaO-SiO_2 , CaO-MgO-SiO_2 , and BaO-MgO-SiO_2 melts, (1990) *Metallurgical and Materials Transactions B*, 21B, 97-104.
- Mercier M. et al. Spectroscopic analysis (FTIR, Raman) of water in mafic and intermediate glasses and glass inclusions. (2010) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 74, 5641-5656.
- Roskosz M., Mysen B. O. & Cody G. D. Dual speciation of nitrogen in silicate melts at high pressure and temperature. An experimental study. (2006) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 70, 2902-2918.
- Watenphul, A., Wunder, B. & Heinrich, W. High-pressure ammonium-bearing silicates: Implications for nitrogen and hydrogen storage in the Earth's mantle. (2009) *American Mineralogist*, Vol. 94, 283-292.