

### Новые экспериментальные данные кластерного испарения силикатов

О. И. Яковлев<sup>1</sup>, Ю. П. Диков<sup>2</sup>, М. В. Герасимов<sup>3</sup>, М. И. Булеев<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

<sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

<sup>3</sup>Институт космических исследований РАН, Москва

[yakovlev@geokhi.ru](mailto:yakovlev@geokhi.ru)

Кластерный тип испарения минералов характеризуется выходом в парообразное состояние крупных молекулярных блоков. Он наблюдается в высокотемпературной области испарительного процесса и в условиях резкого подъёма температуры. В качестве примеров кластерного испарения приводятся данные лазерных экспериментов с ларнитом, мервинитом, основным плагиоклазом и волластонитом. Показано, что в сконденсированном паре, полученном при испарении островных силикатов, доминировали молекулярные группировки с «пироксеновой» стехиометрией.

*Ключевые слова:* эксперимент, испарение, конденсация, ударный процесс

**Ссылка:** Яковлев, О. И., Ю. П. Диков, М. В. Герасимов, М. И. Булеев. (2012), Новые экспериментальные данные кластерного испарения силикатов, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG

Как правило, испарение расплавов в ударном процессе рассматривают достаточно упрощённо, а именно, в рамках экспериментально установленной температурной последовательности испарения оксидных компонентов в зависимости от их индивидуальной летучести: сначала «летучие» –  $K_2O$ ,  $Na_2O$  и др., затем умеренно летучие –  $FeO$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$  и др., а в заключении труднолетучие –  $CaO$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и др. [Маркова и др., 1986]. Большинство экспериментов по испарению выполнено в вакууме в квазиравновесных условиях при температурах и давлениях не превышающих  $\sim 2500^\circ C$  и 1 мбар. Такие условия не вполне соответствуют условиям ударного процесса, где температуры ударно-генерированного пара могут достигать значений  $\sim 5000^\circ C$  и выше, а давление пара – выше 1 кбар. При этом длительность испарения, в зависимости от масштаба ударного события, составляет от десятков до долей секунды. В таких условиях может доминировать особый тип испарения, который мы назвали кластерным [Диков и др., 1992; Яковлев, Люль, 1992]. Он характеризуется выходом в парообразное состояние крупных, многоатомных, недиссоциированных молекул и наблюдается, как правило, в крайне высокотемпературных условиях испарительного процесса, реализуемых при ударном и импульсном испарении. При кластерном испарении нередко происходит обогащение паровой фазы элементами традиционно считающимися труднолетучими. Именно поэтому данный тип испарения особенно важен при изучении ударно-испарительных явлений, так как в этом случае химическое распределение вещества между паром и ударным расплавом определяется уже не только и не столько индивидуальной летучестью элементов и их оксидов, а летучестью и составом молекулярных форм.

Уже на примерах испарения простых оксидов магния, кальция, кремния и алюминия отмечалось, что форма вещества в паре зависит от температуры [Куликов, 1969]. В области относительно низких температур испарения оксидов преобладает атомная форма, а с ростом температуры в паре происходит увеличение оксидных и субоксидных форм. Причину изменения формы испарения следует искать в энергии межатомных и межмолекулярных связей. Считается, что оксид должен переходить в парообразное состояние без диссоциации в том случае, если его свободная энергия испарения с ростом температуры становится меньше свободной энергии диссоциации. Это общее термодинамическое объяснение распространяется и на сложные соединения (в том числе и на силикатные минералы), которые при ударном нагревании также

могут либо переходить в парообразное состояние без диссоциации, либо последовательно диссоциировать на более простые молекулярные группировки в соответствии с энергиями межатомных связей.

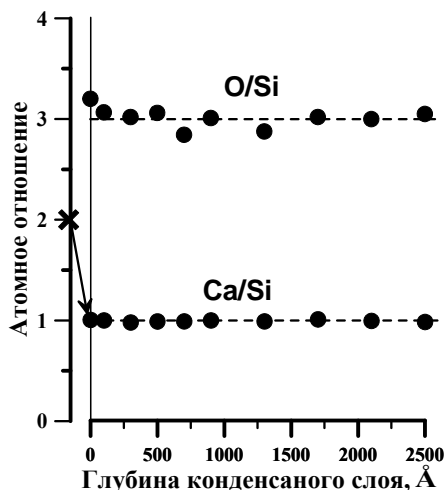
В данной статье на примерах импульсного испарения ряда минералов – ларнита, мервинита, волластонита и плагиоклаза (An89), рассмотрен кластерный тип испарения с идентификацией молекулярной группировки, которую мы назвали «волластонитовым» кластером. Давая название выявленному кластеру, мы исходили из аналитических данных отношений элементов в кластере и соответствия этих отношений химической формуле волластонита. Для выявления и определения состава кластера использовалась разработанная нами методика, включающая импульсное испарение минерала, конденсацию пара на холодных подложках и последующий послойный анализ конденсата методом рентгеновского фотоэлектронного спектроскопии (РФЭС анализ).

Импульсное испарение минералов проводилось на лазерной установке при плотности энергии излучения  $10^6$ – $10^7$  Вт/см<sup>2</sup> и длительности импульса  $10^{-3}$  с. Максимальная температура нагревания образца находилась в пределах 4000–5000°C. Образец минерала в виде кристалла или прессованной в таблетку тонкозернистой массы закреплялся в герметичной камере с внутренним объёмом 500 см<sup>3</sup>. Сфокусированное излучение Nd-лазера ( $d = 3$ – $4$  мм) попадало на образец (мишень) через оптическое стекло. Общее давление воздуха или гелия в камере составляло 1 атм. На расстоянии 5–8 см от мишени на пути разлёта испарённого облака располагалась Ni фольга (экран), на которой в режиме закалки конденсировался пар. Оценка времени пролёта пара до фольги составляет  $10^{-5}$  с. Это время заметно меньше длительности лазерного импульса, что обеспечивало последовательное (послойное) накопление конденсата синхронно с текущим моментом испарения мишени. Таким образом, каждый слой конденсата отражал химический состав пара на момент испарения минерала-мишени, а также его атомно-молекулярное состояние на момент конденсации. В свою очередь, совокупность слоёв по всему разрезу конденсата характеризовала химическую последовательность испарения мишени за всё время воздействия лазерного импульса. Толщина накопленного слоя конденсата варьировала в экспериментах от 200 до 10000 Å. Нижний слой конденсата, примыкающий к экрану, соответствовал фронтальной зоне облака пара, то есть соответствовал самым первым порциям пара, отделившегося от мишени, а верхний слой конденсата соответствовал последним порциям пара. Очевидно, что в нижнем слое конденсата находится вещество, испарившееся в начале процесса, и, наоборот, в верхнем слое конденсата – вещество, испарившееся в конце процесса. Кроме последовательности испарения и конденсации во времени химическая зональность конденсата отражает температурные условия испарения. Так как энергетическая интенсивность лазерного импульса максимально на начальный момент времени, а затем со временем затухает [Ready, 1971], то нижний слой конденсата фиксирует самую высокотемпературную порцию пара.

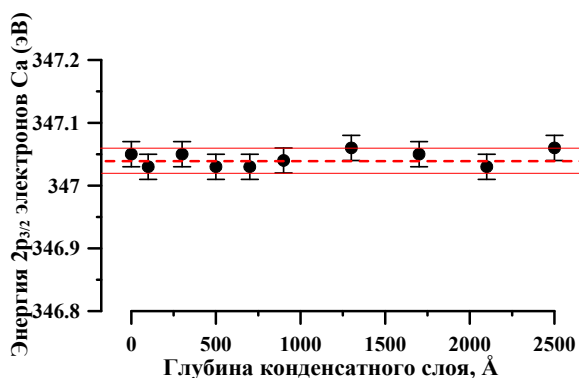
Химические анализы исходных образцов мишеней и конденсатных плёнок были выполнены методом РФЭС. Конденсатные плёнки протравливались слой за слоем с шагом  $\sim 100$ – $200$  Å ионами аргона, и каждый новый слой анализировался снова. Точность определения положения компонентов спектральной линии составляла  $\pm 0.02$  эВ. Относительная погрешность при оценке содержания элементов составляла  $\pm 5\%$  при его концентрации  $>10$  ат. %. Более низкие концентрации ( $< 10$  ат. %) определялись с точностью  $\pm 10\%$ . Помимо определения элементного состава конденсата РФЭС анализ давал возможность определения энергий связи внутренних (остовных) электронов элементов, входящих в состав кластера.

На рис. 1–4 приведены результаты анализа конденсатов, полученных при испарении ларнита  $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$ , мервинита  $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$  и плагиоклаза (An88). На рис. 1 отчётливо видно, что отношения Ca/Si и O/Si в конденсате по ларниту соответствуют стехиометрии волластонита, и, следовательно, испарение ларнитовой мишени происходило таким образом, что в паре находились «волластонитовые» молекулы-кластеры  $\text{CaSiO}_3$ . По нашему мнению, образование «волластонитового» кластера могло происходить либо на стадии отделения частиц пара от расплава, либо на стадии рекомбинации частиц в процессе разлёта облака пара. Убедительным аргументом в пользу существования «волластонитового» кластера являются данные по энергиям связи остовных  $2p_{3/2}$  электронов Ca и Si в конденсате, которые хорошо соответствуют энергиям связи Ca и Si в стандартном минерале волластонита [Warner et al., 2010] (рис. 2, 3). Важно

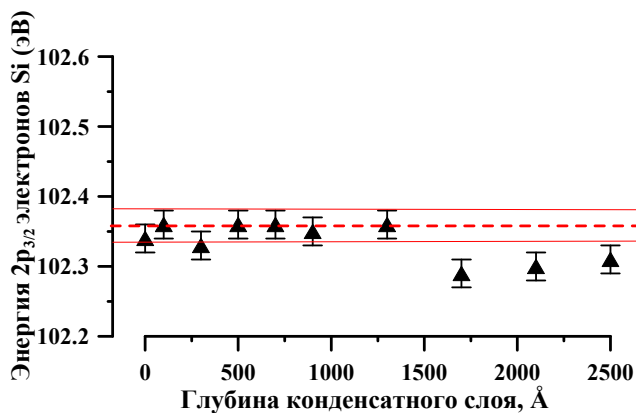
отметить, что энергия связи  $2p_{3/2}$  электронов Si 102.2–102.4 эВ характерна для цепочечной связи кремнекислородных тетраэдров [Диков и др., 1979]. Данное обстоятельство позволяет предполагать цепочечную полимеризацию кластеров в конденсате. Таким образом, в процессе испарения ларнита происходит полная потеря первичной островной структуры, характерной для этого минерала, и её трансформация при переходе через состояние пара в пироксеновый, цепочечный тип структуры в конденсате.



**Рис. 1.** «Волластонитовое» отношение элементов в конденсате при испарении ларнита ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ). Исходное отношение  $\text{Ca/Si}=2$  показано крестиком



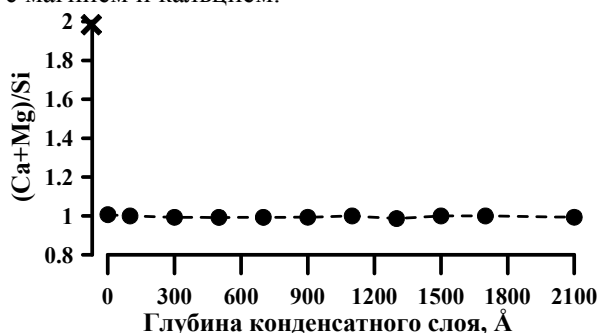
**Рис. 2.** Энергия связи  $2p_{3/2}$  электронов кальция в конденсате, полученном при испарении ларнита, и сравнение с соответствующей энергией ( $347.04 \pm 0.02$  эВ) в стандартном волластоните



**Рис. 3.** Энергия связи  $2p_{3/2}$  электронов кремния в конденсате, полученном при испарении ларнита, и сравнение с соответствующей энергией ( $102.36 \pm 0.02$  эВ) в стандартном волластоните

Интересно сравнить полученные результаты с экспериментальными данными по квазиравновесному испарению ларнита. При температуре 1600°C пар состоял из частиц в формах (в порядке убывания содержаний частиц в объём. %): SiO 60.1; O<sub>2</sub> 21.7; O 16.2; SiO<sub>2</sub> 1.2; CaO 0.4; Ca 0.03 [Куликов, 1969]. Эти данные показывают, что квазиравновесное испарение ларнита приводит к обычному разделению оксидов CaO и SiO<sub>2</sub> по летучести и разложению их на простые атомные и субмолекулярные формы. Данные же импульсного испарения ларнита можно объяснить, если использовать представления о кластерном механизме испарения, когда в паре возникают частицы с волластонитовой стехиометрией.

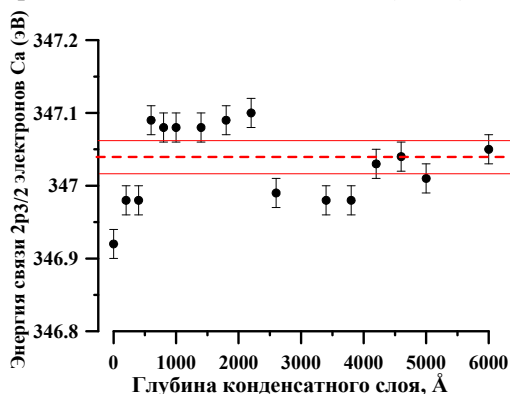
На рис. 4 показаны результаты РФЭС анализа конденсата, полученного при испарении мервинитовой мишени – Ca<sub>3</sub>Mg[SiO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. Здесь опять по всему разрезу конденсата наблюдается пироксеновое отношение (Ca+Mg)/Si = 1, и также очевидно, что аналитические данные нельзя интерпретировать в терминах индивидуальной летучести оксидов CaO, MgO и SiO<sub>2</sub>, входящих в состав мервинита. Между тем, полученный результат однозначно свидетельствует об испарении кремния в кластерной связке с магнием и кальцием.



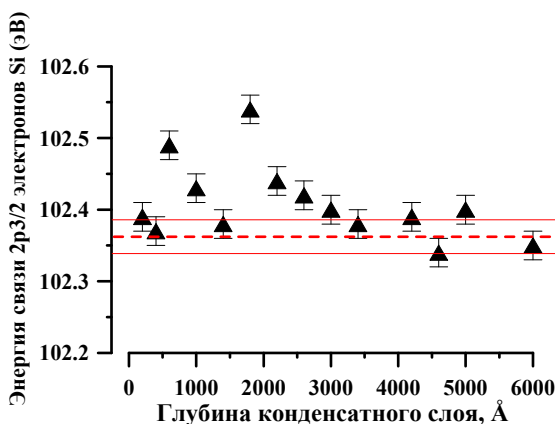
**Рис. 4.** «Пироксеновое» отношение элементов в конденсате при испарении мервинита. В конденсате отношение Ca/Mg ≈ 1.5. Исходное отношение (Ca+Mg)/Si=2 показано крестиком

Измеренная нами энергия связи 2p<sub>3/2</sub> электронов Si в слоях конденсата находилась в пределах 102.23–102.33 эВ, что хорошо согласуется с цепочечным характером связи кремнекислородных тетраэдров [Диков и др., 1979]. Важно отметить, что отношение Ca/Mg в слоях конденсата варьирует от 1.2 до 1.8, тогда как отношение (Ca+Mg)/Si строго выдержано и равно единице. Отсутствие чёткой диоксидовой стехиометрии между Ca и Mg или, другими словами, переменность отношения Ca и Mg в конденсате может свидетельствовать о раздельном испарении и переносе в паровой фазе волластонитового (CaSiO<sub>3</sub>) и энстатитового (MgSiO<sub>3</sub>) кластеров. При этом содержание волластонитового кластера в паре в среднем превышало содержание энстатитового в ~1.5 раза. Формула предполагаемой «пироксеновой молекулы» в конденсате может быть выражена в виде Ca(Ca,Mg) Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Таким образом, и в опыте с мервинитом мы можем говорить о переходе в процессе испарения островных силикатов к пироксеновому типу молекул в паре и, соответственно, о пироксеновом составе конденсата.

На рис. 5, 6 представлены данные энергии связи внутренних 2p<sub>3/2</sub> электронов Ca и Si в конденсате, полученном при испарении основного плагиоклаза (An<sub>88</sub>).



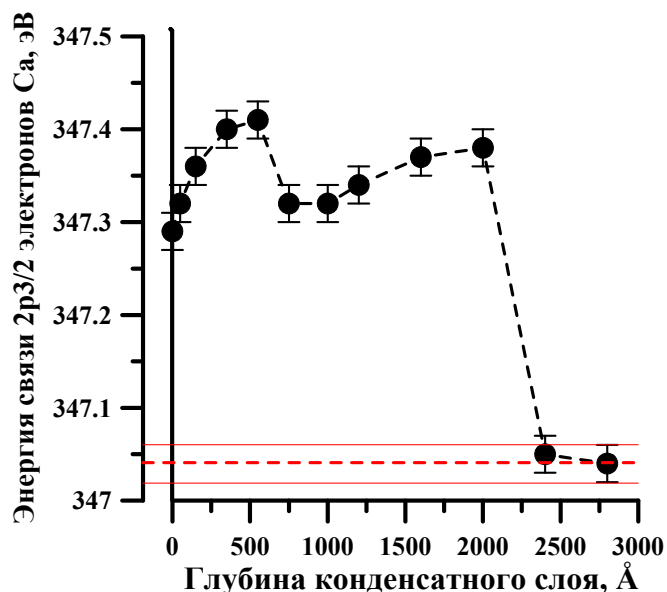
**Рис. 5.** Энергия связи  $2p_{3/2}$  электронов кальция в конденсате, полученном при испарении плагиоклаза (An88), и сравнение с соответствующей энергией ( $347.04 \pm 0.02$  эВ) в стандартном волластоните



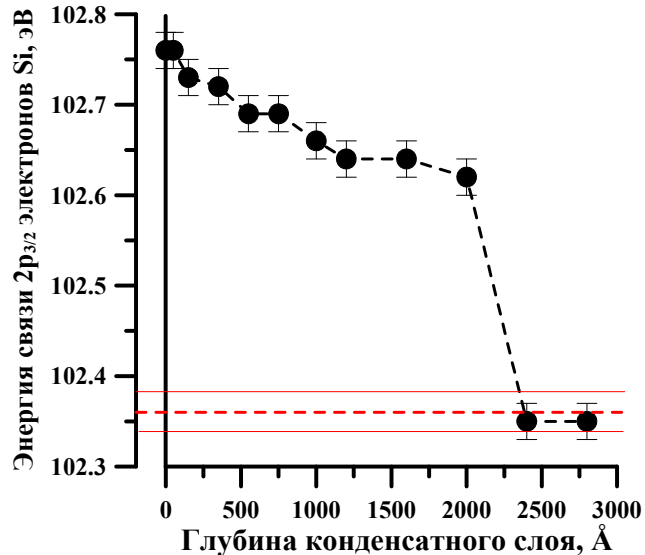
**Рис. 6.** Энергия связи  $2p_{3/2}$  электронов кремния в конденсате, полученном при испарении плагиоклаза (An88), и сравнение с соответствующей энергией ( $102.36 \pm 0.02$  эВ) в стандартном волластоните

Можно видеть, что и в случае импульсного испарения каркасного силиката в паре и, соответственно, в конденсате, а, точнее, в его нижних слоях, присутствует волластонитовый кластер. Как отмечалось выше при описании методики эксперимента, в нижних слоях конденсата фиксируются первые и наиболее высокотемпературные порции пара. Представленные данные испарения плагиоклаза позволяют высказать предположение, что волластонитовый кластер является устойчивой молекулярной группировкой при испарении различных силикатов и образуется на начальной и наиболее высокотемпературной фазе испарения.

Подтверждением сделанного вывода служат результаты опытов по испарению собственно волластонита. На рис. 7, 8 представлены данные энергии связи  $2p_{3/2}$  электронов Ca и Si в слоях конденсата и их сравнение с соответствующими энергиями в стандартном волластоните. Хорошо видно, что в нижних, высокотемпературных слоях конденсата энергии связи аналогичны волластонитовым, подтверждая тем самым наличие волластонитового кластера в высокотемпературной порции пара.



**Рис. 7.** Энергия связи  $2p_{3/2}$  электронов кальция в конденсате, полученном при испарении волластонита, и сравнение с соответствующей энергией ( $347.04 \pm 0.02$  эВ) в стандартном волластоните



**Рис. 8.** Энергия связи  $2p_{3/2}$  электронов кремния в конденсате, полученном при испарении волластонита, и сравнение с соответствующей энергией ( $102.36 \pm 0.02$  эВ) в стандартном волластоните

В заключении статьи сделаем замечание, имеющее практическое значение. Как отмечалось выше, кластерный механизм испарения может играть важную, если не решающую роль, в распределении элементов между паром и остаточным расплавом в ударных процессах. При этом кластеры могут объединять элементы, сильно отличающиеся по индивидуальной летучести. В этом случае использование классического ряда летучести элементов и оксидов для интерпретации состава остаточного ударного расплава и образующихся конденсатных форм может привести к ошибкам.

### Литература

- Маркова, О. М., О. И. Яковлев, Г. А. Семенов, А. Н. Белов (1986). Некоторые общие результаты экспериментов по испарению природных расплавов в камере Кнудсена, *Геохимия*, № 11, сс. 1559–1569.
- Диков, Ю. П., М. В. Герасимов, О. И. Яковлев (1992). Аномальное испарение труднолетучих элементов из эвдиалита, циркона и ортита, *Геохимия*, № 2, сс. 291–296.
- Яковлев, О.И., Люль А.Ю. (1992). Геохимия микроэлементов в ударном процессе, *Геохимия*, № 3, сс. 323–337.
- Куликов, И. С. (1969). *Термическая диссоциация соединений*, Изд. «Металлургия», М., 574 с.
- Ready, J. (1971). *Effect of high-power laser radiation*, Acad. Press, NY, 433 p.
- Warner, C. D., A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, et al. (2010). *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database* (NIST Standart Database 29, Version 3.5), <http://srdata.nist.gov/xps/>
- Диков, Ю. П., И. А. Брытов, Ю. П. Ромашенко, С. П. Долин (1979). *Особенности электронного строения силикатов*, Изд. Наука, Москва, 127 стр.