

С. И. ЯКОВЛЕВ, А. И. КОСОЛАПОВ, А. В. КУЗНЕЦОВ,
М. Д. НУСИНОВ

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФРАКЦИОННОГО ИСПАРЕНИЯ БАЗАЛЬТОВОГО РАСПЛАВА В ВАКУУМЕ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 23 VI 1972)

Экспериментальное изучение процессов испарения и конденсации в вакууме в связи с петрологическими проблемами Луны привело ряд исследователей (¹⁻³) к выводу о возможности изменения химического состава пород в результате фракционирования паров их расплавов.

С целью получения данных об изменениях химического состава базальтового расплава, происходящих в результате его испарения, в зависимости от температуры (1250—1800°С) и продолжительности плавки (3—100 мин.) была проделана серия экспериментов по плавлению базальта в вакууме ($\sim 10^{-6}$ тор).

Исследования проводились в вакуумной камере емкостью 30 л. Вакуумная система откачки состояла из механического форвакуумного насоса, а также паромасляного диффузионного, азотного конденсационного и двух электроразрядных высоковакуумных насосов. В вакуумной камере помещался спиральный конусный тигель, изготовленный из вольфрамовой проволоки. Исследуемое вещество в количестве 400 мг нагревалось путем пропускания электрического тока ($I = 10-50$ а, $V = 6-12$ в) через вольфрамовую спираль. На расстоянии 15—20 см над тиглем помещался стеклянный экран, на котором конденсировались пары испаряемого вещества. Измерение температуры расплава осуществлялось платино-родиевой термопарой с точностью $\pm 5^\circ$ и оптическим пирометром типа ОПИР-17. Состав фоновых газов в камере анализировался омегатронным измерителем парциального давления ИПДО-1. Парциальное давление кислорода в проведенных экспериментах было 10^{-7} тор.

В процессе вакуумного испарения базальтового расплава получались остаточные стекла и конденсат, которые исследовались при помощи иммерсионного, спектрального и химического (силикатного) методов.

Результаты определения показателей преломления остаточных стекол приведены на рис. 1. Нелинейный характер зависимости оптических свойств стекол от температуры расплава базальта указывает на сложное изменение количественных соотношений его компонентов.

Зависимость оптических свойств стекла от продолжительности плавки свидетельствует о том, что фактор времени в интервале 20—100 мин. не влияет на показатель преломления. В пределах 20 мин. происходит выравнивание состава базальтового расплава и приведение его в состояние, близкое к равновесному при заданных условиях температуры и давления.

Полные химические анализы исходного базальта, остаточных стекол, полученных при 1400—1800°, а также конденсата, полученного при 1800°, представлены в табл. 1. Для остаточных стекол и конденсата приведены усредненные содержания окислов (вес.%) с учетом поправок на примесь вольфрама от тигля. Из данных анализа следует, что состав исходного базальта существенно отличается от состава остаточного стекла. В конденсате накапливается Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , SiO_2 . В остаточном стекле с повышением температуры увеличивается содержание CaO , Al_2O_3 и TiO_2 .

На рис. 2 приведены зависимости отношений Si/Ti , Fe/Ti , Na/Ti , K/Ti (атомных количеств), рассчитанных на основании химических анализов остаточных стекол, от температуры. Такой способ рассмотрения химических анализов оправдан тем, что абсолютное содержание Ti в навеске практически не изменяется в ходе экспериментального плавления в вакууме, в то время как абсолютные содержа-

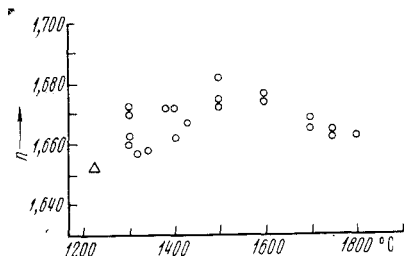


Рис. 1

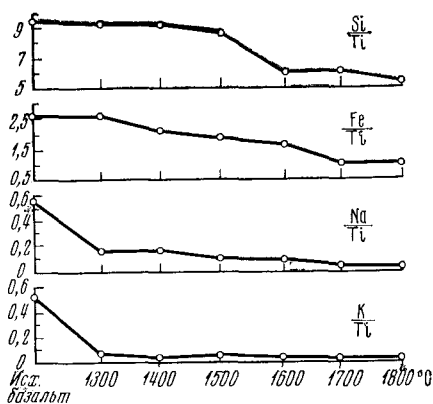


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость показателя преломления базальтовых стекол от температуры. Треугольник — стекло исходного базальта

Рис. 2. Характер изменения отношений компонентов (атомных количеств) (Si , Fe , Na и K) базальтового расплава в зависимости от температуры. Аналитики Н. И. Мишина и Л. Е. Семина (Институт экспериментальной минералогии АН СССР)

ния других элементов в результате их испарения уменьшаются по мере увеличения температуры расплава. Указанный способ позволяет наметить последовательность испарения компонентов базальтового расплава, зависящую от температуры. K и Na интенсивно испаряются до температур расплава 1300° . В наших опытах отмечается более полный выход из базальта K по сравнению с Na . Об этом свидетельствует отношение $\text{K}_{\text{исх. базальта}} / \text{K}_{\text{ост. стекла } 1300^\circ} = 8$, $\text{Na}_{\text{исх. базальта}} / \text{Na}_{\text{ост. стекла } 1300^\circ} = 4,8$. Начиная с температур 1300° расплав заметно теряет Fe , а при $\sim 1400^\circ$ — Si (см.

Таблица 1

Химические анализы исходного базальта, остаточных стекол и конденсата (%)

Компонент	Исходный базальт	Остаточное стекло		Конденсат, $T > 1800^\circ$
		1400°	1800°	
SiO_2	43,00	45,66	38,36	61,41
TiO_2	5,90	6,78	9,98	$\sim 0,83$
Al_2O_3	10,36	11,43	14,24	1,39
Fe_2O_3	15,35	11,18	10,70	19,92
MgO	6,92	8,37	8,41	5,83
CaO	13,27	15,87	18,05	4,11
MnO	0,32	0,33	0,29	0,30
Na_2O	1,30	0,21	0,15	2,77
K_2O	1,93	0,05	$< 0,05$	2,23
NiO	—	—	—	$\sim 0,20$
P_2O_5	0,10	—	—	1,00
П.п.п.	1,99	—	—	—
Σ	100,34	99,88	99,93	100,04

Примечание. Содержание двух- и трехвалентного железа определялось совместно в виде Fe_2O_3 . Анализы выполнены в Институте химии силикатов АН СССР.

рис. 2). На основании спектральных анализов конденсата последовательность испарения компонентов базальта при $T > 1600^\circ$ следующая: Mg, Ca, Al, Ti.

В результате распределения микроэлементов между конденсатом и остаточным стеклом конденсат обогащается P, Pb, Ga, Co, Cu, Ni, Sn, Mo, In, Ag. Элементы Be, V, Zr, Sr остаются в расплаве. Mn, Cr, Ba в равной степени перераспределяются между продуктами испарения и конденсации (рис. 3).

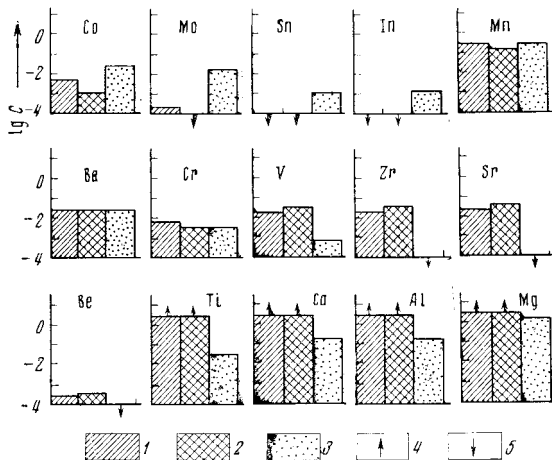


Рис. 3. Содержания элементов (C, вес. %) по спектральным определениям. Анализы выполнены в химической лаборатории геологического факультета Московского университета и в химической лаборатории Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР. 1 — исходный базальт, 2 — остаточное стекло, 3 — конденсат, 4 — концентрации > 3 вес. %, 5 — концентрации $< 1 \cdot 10^{-4}$ вес. %

Экспериментально полученные данные о несущественном изменении концентраций K_2O и Na_2O в базальте при температурах его расплава выше 1300° , а также данные, свидетельствующие о прекращении процесса испарения при изотермическом плавлении базальта по истечении определенного промежутка времени (в наших экспериментах 20 мин.), невозможно объяснить при помощи уравнения Лэнгмюра (^{4, 5}), поскольку оно предполагает, что при давлениях насыщенного пара какого-нибудь чистого вещества, превышающих внешнее, должно происходить его полное испарение.

Предлагается зависимость, описывающая скорость испарения вещества

(dn_i/dt) в многокомпонентной системе с учетом его активности (a_i).

Так как давление компонента i в паре в условиях равновесия системы равно по закону Рауля — Генри (⁶) $p_i^0 = p_i^H a_i = p_i^H x_i \gamma_i$, то уравнение скорости испарения будет иметь вид:

$$dn_i/dt = (p_i^H x_i \gamma_i - p_i) / \sqrt{2\pi K T m_i}, \quad (1)$$

где: p_i^H — давление насыщенного пара компонента i , x_i — концентрация (мольная доля) компонента i в расплаве, γ_i — коэффициент активности, p_i — парциальное давление компонента i , m_i — масса, K — константа Больцмана.

Из (1) следует, что в неравновесной системе ($p_i^H a_i > p_i$) будет происходить уменьшение скорости испарения компонента по мере уменьшения его активности до $dn_i/dt = 0$. Величина активности, как это видно на примере содержаний K_2O и Na_2O в остаточном стекле в зависимости от температуры, может снизиться настолько, что температура практически не будет оказывать воздействия на величину $p_i^H a_i$.

Полученный экспериментальный материал важен для понимания особенностей химического состава лунного базальта, составных частей реголита (стекла, шлаков и др.) и реголита в целом.

Базальтовый расплав, излившись на поверхность Луны, вероятно, изменял химический состав за счет испарения из него K и Na. Содержа-

ния К и Na, полученные в ходе экспериментов для остальных стекол, в общем совпадают с их содержаниями в лунном базальте.

Испарение Fe, Si, а также других элементов, включая Ti, может быть весьма существенным для стеклянных частиц реголита, образовавшихся при метеоритной бомбардировке. Расплавы, образовавшиеся в результате ударного плавления, имели, вероятно, широкий диапазон температур, и химический состав стеклянных частиц должен варьировать в широких пределах.

Полученное распределение микроэлементов между остаточным стеклом и конденсатом, позволяет предположить, что процессы испарения и последующей конденсации, имевшие место при излиянии базальтов на Луне, могли привести к образованию на поверхности базальтовых покровов слоя конденсата, который при последующих ударно-взрывных процессах вошел в состав реголита и тем самым обусловил его геохимическое отличие от подстилающих базальтов.

Авторы благодарят проф. В. А. Жарикова за помощь и консультации в работе, а также К. П. Флоренского за участие в дискуссиях.

Институт космических исследований
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ M. I. O'Hara et al., Science, 167, № 3918 (1970). ² R. Vonneguth, K. McConnel, R. V. Allen, Nature, 20, № 5022 (1966). ³ А. М. Гуткин и др., Тр. Геол. инст. АН СССР, в. 204 (1969). ⁴ Р. Шампе, Физика и техника электровакуумных приборов, М., 1963. ⁵ В. Гейнце, Введение в вакуумную технику, М., 1960. ⁶ Краткая химическая энциклопедия, 4, 1967.