

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ РОССИИ

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

РОССИЙСКОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

**V ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
«ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ
МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕТРОЛОГИЯ И
ГЕОХИМИЯ»**



Сборник материалов и тезисов



24-25 октября 2014 г.

ЧЕРНОГОЛОВКА

ПРОБЛЕМА "ИЗОТОПНО ЛЕГКОГО" УГЛЕРОДА В МАНТИИ ЗЕМЛИ

Поляков В.Б.

Институт экспериментальной минералогии РАН,
polyakov@iem.ac.ru

Существует несколько принципиальных неразрешённых вопросов, связанных с изотопным составом мантии и Земли в целом. Так общепринятой является хондритовая модель образования Земли. Согласно этой модели изотопный состав углерода Земли не должен сильно отличаться от изотопного состава углистых хондритов, которые являются "наилучшими" кандидатами в качестве источника земного углерода. Однако, характерное значение для мантии значение $\delta^{13}\text{C} = -5 \pm 2\text{‰}$ существенно отличается от изотопного состава углерода углистых хондритов ($\delta^{13}\text{C} = -20 \div -8\text{‰}$). Удовлетворительного объяснения этому различию до сих пор нет.

Ещё одной "изотопной углеродной загадкой" является изотопный состав углерода алмазов. Изотопный состав углерода алмазов ультраосновного парагенезиса особых вопросов не вызывает. Для этих алмазов характерно узкое распределение по изотопному со средним пиковым значением близки $\delta^{13}\text{C} = -5\text{‰}$, т.е., согласуются со средним изотопным составом мантии Земли. Однако, значения $\delta^{13}\text{C}$ для алмазов основного парагенезиса распределены по значительно более широкому диапазону и простираются в сторону низких значений вплоть до -40‰ (Galimov, 1991; Cartigny, 2005). Такие значения изотопного состава углерода трудно поддаются интерпретации, поскольку с повышением температуры равновесные изотопные эффекты стремятся к нулю. Для объяснения причин такого сдвига изотопного состава в сторону обогащения лёгким изотопом углерода ^{12}C предложено несколько гипотез: 1) в мантии Земли сохраняется, в той или иной степени, изотопная гетерогенность ($-28 - 0\text{‰}$) первичного материала (хондриты, углистые хондриты), из которого предположительно образовалась Земля; 2) низкие $\delta^{13}\text{C}$ мантийных образцов являются результатом субдукции океанической коры, содержащей органическое вещество (ОВ) осадков, обогащённое лёгким изотопом углерода; 3) образование алмазов, характеризующихся низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$, из С-О-Н флюида (CO_2 или CH_4) в ходе Рэлеевской дистилляции. Каждая из гипотез не может считаться окончательной. Первая подразумевает неполную переработку первичного материала и не согласуется с моделью гомогенной аккреции Земли, которая включает образование магматического океана на ранних стадиях дифференциации ядра и мантии. Объяснение, связанное с субдукцией ОВ, предполагает его погружение на несколько сотен километров без изменения изотопного состава, что представляется маловероятным. Образование "изотопно лёгких" алмазов из С-О-Н флюида в ходе Рэлеевской дистилляции требует очень высоких степеней истощения для получения низких значений $\delta^{13}\text{C}$, что делает такой механизм маловероятным.

Нами (Horita and Polyakov, 2014) предложена карбидная модель для объяснения описанных проблем изотопной геохимии углерода. Прежде, чем перейти непосредственно к представлению модели, сделаем несколько предварительных замечаний. Коэффициент равновесного разделения изотопов между двумя веществами (фазами) А и В ($\alpha_{\text{A-B}}$) может быть выражен через отношение их β -факторов. Удобно пользоваться логарифмической формой, которая позволяет оценивать изотопный эффект (Δ) в промилле :

$$\Delta(\text{‰}) = 10^3 \ln \alpha_{\text{A-B}} = 10^3 \ln \beta_{\text{A}} - 10^3 \ln \beta_{\text{B}} \quad (1)$$

β -факторы в свою очередь выражаются через разности изотопных свободных энергий. Для изотопов углерода соответствующая формула имеет вид:

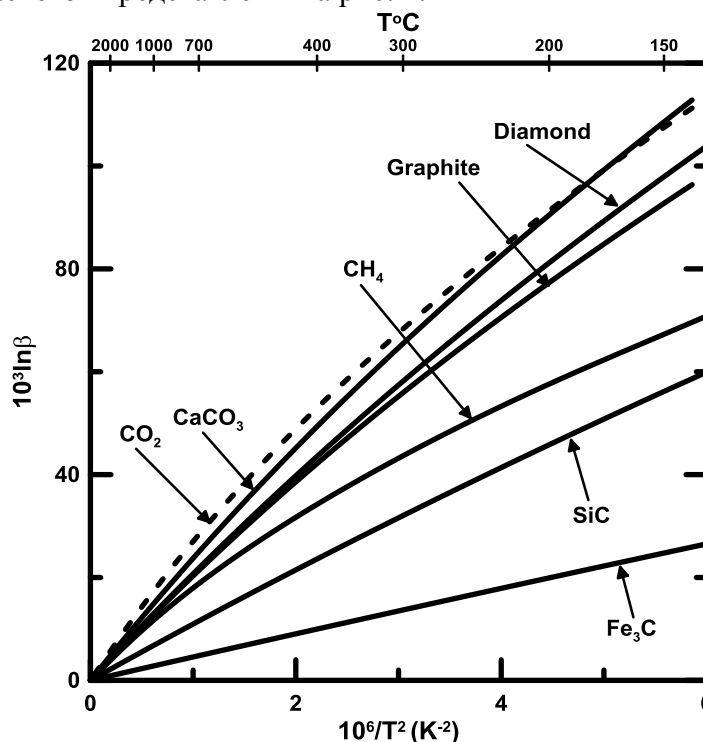
$$\ln \beta = -\frac{G^* - G}{RT} - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m^*}{m} \right)$$

где G – свободная энергия Гиббса; m – масса изотопа, "*" отмечает величины, относящиеся к изотопу ^{13}C . Очевидно, что знание β -факторов позволяет нам изотопный эффект реакции.

Мы рассчитали β -факторы Fe_3C (цементит) и SiC (кубический 3C муассанит). ^{13}C β -фактор Fe_3C (цементит) был рассчитан на основе экспериментальных данных (Naeser, 1934; Andes 1936; Seltz et al., 1940; Umemoto et al., 2001) и *ab initio* расчётов (Hallstedt et al., 2010; Dick et al., 2011) теплоёмкости и спектров неупругого γ -резонансного рассеяния ядрами ^{57}Fe (Gao et al., 2008). Метод расчёта (Polyakov and Mineev, 2000, Polyakov et al., 2005) сводился к 1) расчёту кинетической энергии подрешётки железа по данным неупругого γ -резонансного рассеяния; 2) расчёту полной кинетической энергии решётки по её решёточной теплоёмкости; 3) расчёту кинетической энергии подрешётки углерода: $K^{\text{C}} = 4K^{\text{Total}} - 3K^{\text{Fe}}$ (K^{Total} , K^{C} и K^{Fe} – кинетические энергии всей решётки и подрешёток углерода и железа, соответственно, в расчёте на один грамм-атом); 4) расчёту углеродного β -фактора (Polyakov, 1997): $\ln \beta = \left(\frac{K^{\text{C}}}{RT} - \frac{3}{2} \right) \frac{m_{^{13}\text{C}} - m_{^{12}\text{C}}}{m_{^{12}\text{C}}}$.

β -фактор SiC (муассанит, кубическая 3C модификация) рассчитали на основе динамики кристаллической решётки по модели жёстких ионов (Vetelino, Mitra, 1969), сочетающей короткодействующие центральные и нецентральные потенциалы с дальнедействующим Кулоновским потенциалом. Сравнение расчётов по этой модели с экспериментальными данными по рамановской спектроскопии (Feldman et al., 1968, Nakashima and Tahara, 1989; Nakashima et al., 1986) и данными по теплоёмкости (Humphrey et al., 1952) в интервале (50 – 290 K) показало, что согласие с экспериментом достигается при введении масштабного фактора $sf=0.96$. Были подсчитаны частоты нормальных колебаний (всего 18000 частот) для 3000 волновых векторов, распределённых в первой зоне Бриллюэна случайным образом. По этим частотам рассчитаны фононные плотности состояний (ФПС) и ^{13}C β -фактор.

Результаты расчётов представлены на рис. 1.



Как видно из рис. 1, карбиды обладают наименьшими β -факторами среди наиболее распространённых в мантии углеродсодержащих фаз. Это означает, что в равновесии они обогащены лёгким изотопом углерода ^{12}C по сравнению с другими веществами. На этом факте и базируется предлагаемая нами модель.

Согласно современным представлениям углерод в нижней мантии и, возможно, в ядре углерод представлен в составе карбидов железа и соответствующих расплавов. Поэтому, в соответствии с моделью гомогенной аккреции Земли углерод мог доставляться в ядро в виде карбидов железа, которые были обогащены легким изотопом углерода. Согласно оценкам от 50 до 90% от общего углерода Земли находится в ядре. С учётом того, что фракционирование между алмазом (графитом) и карбидом железа составляет $3,5 \div 2 \text{ ‰}$ при $2000 \div 3000 \text{ K}$, расчёты для ядра Земли по модели Рэлеевской дистилляции дают $\delta^{13}\text{C} = -8 \div -15 \text{ ‰}$ для ядра Земли и $-7 \div -15 \text{ ‰}$ для Земли в целом. Таким образом, устраняется кажущееся несоответствие между изотопным составом углерода углистых хондритов и изотопным составом углерода Земли.

Объяснение обогащения части алмазов основного парагенезиса лёгким изотопом также находит объяснение в карбидной модели. Часть погружаемого вследствие субдукции углеродсодержащего вещества попадает в переходную зону и нижнюю мантию. В этом случае возможно образование карбидов. При последующем поднятии происходит превращение карбидов в алмазы. При этом в ходе Рэлеевской дистилляции будет происходить обогащение части алмазов лёгким изотопом углерода. При этом, поскольку коэффициент фракционирования между алмазом и карбидом железа достигает заметных величин даже при высоких температурах, то не требуется достижения высоких степеней истощения, как в модели C-O-H флюида (Galimov, 1991).

Литература:

1. Andes R.V. (1936) // Iowa State College J. Sci. V. 1. P. 26 – 28.
2. Dick A., Körmann F., Hickel T., Neugebauer J. (2011) // Phys. Rev. B V.84. P. 125101.
3. Hallstedt B., Djurovic D., von Appen J., Dronskowski R. (2010) // CALPHAD V.34. P.129- 134.
4. Horita J. and Polyakov V.B. (2014)//PNAS USA (in press).
5. Humphrey G.L., Todd S.S., Gouglin J.P. King E.G. (1952) // Bureau of mines. Report of Investigations 4888.
6. Naeser G. (1934) // Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforschg. V. 16. P. 207 – 210.
7. Nakashima S, Harima H, Tomita T. Suemoto T. (2000) // Phys. Rev. B V. 62. P. 16605 – 16611.
8. Nakashima S. and Tahara K. (1989). // Phys. Rev. B V. 40. P. 6339 – 6344.
9. Polyakov V.B. (1997) //Geochim. Cosmochim. Acta. V.61. P. 4213 – 4217.
10. Polyakov V.B. // Mineev S.D. (2000). Geochim. Cosmochim. Acta V. 64. P. 849 – 865.
11. Polyakov V.B., Mineev S.D., Clayton R.N., Hu G., Gurevich V.M., Khramov D.A., Gavrichev K.S., Gorbunov V.E., Golushina L.N. (2005) //Geochim. Cosmochim. Acta. V.69. P. 1287 – 1300.
12. Seltz H., McDonald H.J., Wells C. (1940) // Trans. AIME V. 140. P. 263 – 278.
13. Umemoto M., Liu Z.G., Masuyama K., Tsuchiya K., (2001) // Scr. Mater. V. 45. P 391 – 397.
14. Vetelino J.E. and Mitra S.S. (1969) // Phys. Rev. V.178. P. 1349 – 1352.