

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Фазовые равновесия в частично открытых системах под давлением: разложение стехиометрического оксида GeO_2

В.В. Бражкин, Р.Н. Волошин, А.Г. Ляпин, С.В. Попова

В работе обсуждаются особенности поведения сильно сжатого вещества в частично открытых термодинамических системах. В отличие от замкнутых систем для открытых необходимо учитывать временной фактор, причем эффективное давление для различных частей системы может быть разным. Данный аспект оказывается актуальным для многих экспериментов при высоких давлениях и чрезвычайно важен для геофизики, поскольку небесные тела не являются замкнутыми системами по отношению к своим компонентам. В качестве демонстрации необычного поведения частично открытых систем представлены результаты по разложению при нагревании под давлением стехиометрического оксида GeO_2 . Показано, что при умеренно высоких давлениях до 100 кбар определяющим фактором для возможной реакции разложения соединений с легкими элементами в большинстве случаев является высокая энтропия летучего компонента, в то время как в мегабарной области давлений более важным становится соотношение удельных объемов компонентов реакции. Результаты работы позволяют предположить, что реакции разложения соединений с летучими компонентами при сверхвысоких давлениях и высоких температурах могут служить источником газовой оболочки планет. В частности, разложение оксидов железа, кремния и магния в недрах Земли может служить геологическим источником кислорода земной атмосферы в дополнение к известному биогенному источнику. В рамках данной гипотезы предложена альтернативная модель образования металлического ядра Земли.

PACS numbers: 05.70.Fh, 05.70.Ln, 91.35.Lj

Содержание

1. Введение (1359).
 2. Высокие давления в замкнутых и открытых системах (1360).
 3. Реакции разложения в частично открытых системах (1360).
 4. Наблюдение реакции разложения стехиометрического оксида GeO_2 под давлением (1361).
 5. Анализ реакции разложения GeO_2 (1363).
 6. Разложение соединений с летучими компонентами при сверхвысоких давлениях (1363).
 7. Разложение оксидов под давлением — возможный геологический источник кислорода. Механизм образования ядра Земли (1364).
 8. Заключение (1365).
- Список литературы (1365).

1. Введение

Открытые и замкнутые системы являются фундаментальными понятиями в термодинамике и отражают два крайних случая в закономерностях взаимоотношений физической системы и окружающей среды. Оба подхода

находят широкое применение в модельном решении многих физических и химических задач, причем в случае открытых систем речь идет как о теплопереносе, так и о массопереносе. Однако во многих реальных ситуациях система может вести себя как замкнутая по отношению к одним компонентам и как открытая по отношению к другим. В таких случаях говорят о *частично открытых системах*. Очевидно, что в частично открытых системах может изменяться кинетика достижения термодинамического равновесия, характер химических реакций и т.д.

Причины возникновения частично открытых систем могут быть самыми разными, например, селективная пропускная способность окружающей мембраны или существенно различающиеся для разных элементов коэффициенты диффузии во внешней оболочке. Последний случай, как мы увидим, достаточно характерен для систем с высоким давлением, когда рассматриваемый объект имеет внешние оболочки как непосредственную окружающую среду при высоком давлении и внешнюю мегасреду при низком и даже нулевом давлении. Подобные системы реализуются искусственно в экспериментах по высокому давлению и в естественных условиях в астрономических объектах.

В данной работе рассматриваются реакции разложения в частично открытых системах под давлением. На основе экспериментального исследования реальной реакции разложения диоксида германия, химически устойчивого при нормальных условиях, можно проанализировать основные закономерности подобных реакций. В

В.В. Бражкин, Р.Н. Волошин, А.Г. Ляпин, С.В. Попова.
Институт физики высоких давлений РАН,
142190 г. Троицк, Московская обл., Российская Федерация
Тел. (095) 334-00-11. Факс (095) 334-00-12
E-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

Статья поступила 8 мая 2003 г.

общем случае анализ реакций разложения соединений с летучими легкими элементами при высоких давлениях оказывается чрезвычайно важным для многих проблем геофизики Земли и планет. Работа включает два вводных раздела (разделы 2 и 3), разделы, посвященные экспериментальному исследованию и теоретическому анализу реакции разложения оксида GeO_2 под давлением (разделы 4 и 5), анализу разложения соединений с летучими компонентами в области мегабарных давлений (раздел 6), и раздел, посвященный гипотезам, касающимся формирования атмосферы Земли и образования ее металлического ядра и непосредственно связанным с рассматриваемой темой (раздел 7).

2. Высокие давления в замкнутых и открытых системах

Высокие давления экспериментально создаются в различных аппаратах, в большинстве которых имеются движущиеся части и передающая давление среда. Если сжатие осуществляется в жидкой или газовой среде, давления являются гидростатическими. В случае твердой квазигидростатической среды, передающей давление, образец будет находиться в условиях внешних сдвиговых напряжений. Заметим, что при давлениях свыше 100 кбар при комнатной температуре все вещества становятся твердыми, и, следовательно, давления являются квазигидростатическими.

Крупные небесные тела — планеты и звезды — представляют собой природные лаборатории, в которых высокие давления возникают благодаря гравитационным силам.

Принято считать, что в равновесии давление внутри исследуемого образца или внутреннего участка небесного тела является одинаковым для всех частей системы. (Здесь и далее для упрощения мы ограничимся рассмотрением только компоненты давления, соответствующей всестороннему сжатию, не рассматривая при этом сдвиговые компоненты.) Вместе с тем хорошо известен способ создания различных давлений на жидкую и твердую фракции путем использования пористого поршня (рис. 1). При этом давление на жидкую фазу может практически отсутствовать, равняясь внешнему давлению, в то время как твердая фракция будет сильно сжата.

Обычно анализ поведения системы при сжатии ограничивается рассмотрением именно этих двух предельных случаев — одинакового давления внутри образца и различных давлений на твердую и жидкую (или газообразную) фракции. При этом часто игнорируется тот факт, что большинство твердых сред, передающих давление, и материалов, из которых изготовлены экспериментальные ампулы, контейнеры и т.д., содержат значительное количество пор и трещин субмикронного размера. Жидкие и пластически деформированные твердые фракции исследуемого образца могут проникать в эти поры, что привносит в описание сжатого состояния временной фактор, связанный с утечкой вещества. Микропоры и микротрещины исчезают в диапазоне 1–100 кбар в зависимости от типа материала в результате его пластического течения. При давлениях свыше 100 кбар, когда в твердой среде, передающей давление, пор нет, сохраняется, тем не менее, возможность достаточно интенсивной диффузии атомов образца в контей-

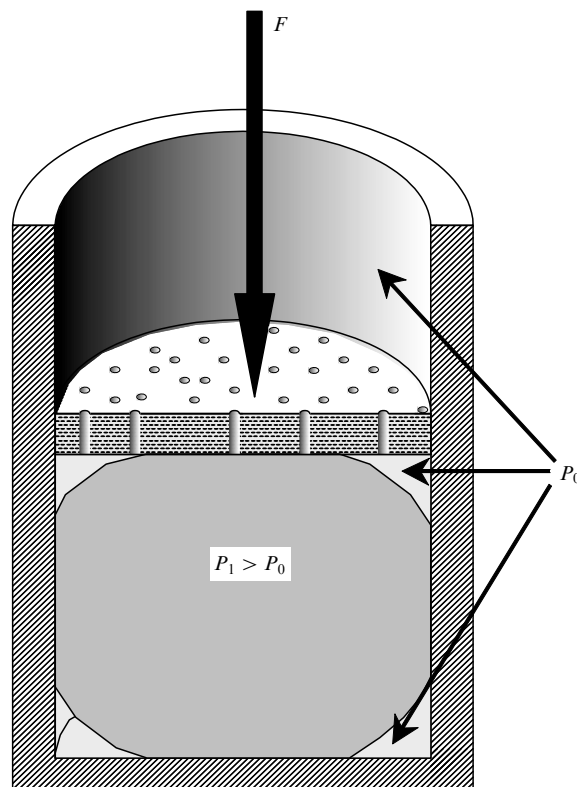


Рис. 1. Сжатие среды пористым поршнем иллюстрирует ситуацию, когда давление всестороннего сжатия твердой среды P_1 больше давления жидкой (газовой) компоненты системы P_0 , совпадающего в данном случае с внешним давлением.

нер и окружающую среду, что опять-таки приводит к необходимости учета временного фактора для анализа поведения и состояния образца при высоком давлении.

Аналогично, в планетах верхние слои содержат большое количество трещин и пор, и соответствующие процессы в сжатом веществе могут быть описаны в модели "пористого поршня" [1, 2]. Внутренние области планет пластически деформированы и должны рассматриваться как беспористая сплошная среда. Тем не менее при высоких температурах диффузия разных веществ в этой среде может протекать с существенно различающимися скоростями, а в масштабах геологических времен такие различия становятся весьма важными.

Аккуратное рассмотрение кинетических процессов истечения через поры или диффузии атомов образца в окружающую среду требует учета свойств передающей давление среды. Чтобы перейти к строгому термодинамическому анализу, необходимо рассматривать всю систему с учетом окружения: для аппаратов высокого давления — с учетом среды, передающей сжатие; для планет — все небесное тело, включая литосферу, атмосферу и гидросферу [1, 3]. Однако такое рассмотрение малопродуктивно, поскольку слишком громоздко, к тому же многие планеты, например, Земля, вообще не находятся в состоянии равновесия [1, 4].

3. Реакции разложения в частично открытых системах

Для однокомпонентных твердых или жидких образцов истечением образца в окружающую среду за эксперимен-

тальные времена можно, как правило, пренебречь, и образец можно рассматривать как термодинамически замкнутую систему при фиксированном давлении. Осуществление химической реакции в аналогичной ситуации, т.е. когда истечение реагентов также пренебрежимо мало, в общем случае определяется минимумом химического потенциала [5]

$$G = E - TS + PV,$$

где E , T , S , P и V соответствуют стандартным обозначениям для внутренней энергии, температуры, энтропии, давления и объема системы соответственно. Направление химической реакции при этом может быть установлено из сравнения химических потенциалов исходного и конечного состояний.

Ситуация, однако, существенно изменяется при рассмотрении термодинамического равновесия между несколькими фазами, вовлеченными в химическую реакцию, если ряд из фаз имеет повышенную скорость истечения или диффузии в окружающую среду. В частности, это касается реакций разложения соединений с легкими элементами, т.е. гидридов, оксидов, нитридов, галогенидов и т.д. Термодинамическое равновесие подобной системы, если она открыта по отношению к некоторым i -м компонентам и строго закрыта по отношению к остальным, будет определяться минимумом потенциала [2, 5]

$$G = E - TS + PV + \sum_i \mu_i n_i, \quad (1)$$

где параметры E , T , S , P и V относятся к состоянию самой системы, а μ_i и n_i соответствуют химическому потенциалу и количеству i -го летучего (подвижного) компонента, оказавшемуся во внешней среде. Естественно, достижение этого равновесия связано с реальной кинетикой истечения (диффузии) летучих компонент.

Стехиометрические соединения с легкими элементами имеют, как правило, большую (отрицательную) энергию образования относительно элементарных веществ. При нормальном давлении соответствующие реакции разложения могут идти лишь при очень высоких температурах за счет более высокой энтропии газовой фазы легкого элемента. При высоком давлении реакции разложения в соответствии с принципом Ле-Шателье должны быть затруднены, поскольку конденсированные фазы из легкого элемента имеют большой объем, и положительный вклад в химический потенциал члена PV для реакции разложения неблагоприятен. Однако, если система частично открыта по отношению к летучей компоненте, эффективное давление на эту компоненту может быть меньше, чем на нелетучую, и суммарный вклад PV может оказаться отрицательным. В результате высокое давление может способствовать реакции разложения. Ранее термодинамическая возможность таких реакций была рассмотрена в работах Кускова, при этом использовалась определенная косвенным образом величина летучести (фугитивности) легких компонентов [6]. В ряде работ (см., например, [7]) применялась модель, в которой давление на летучую компоненту было меньше, чем на нелетучую, и фиксировалось. Разумеется, подобные подходы являются упрощенными. В действительности необходимо не только рассматривать термодинамические соотношения для

самого объекта и некоторой внешней мегасреды (например, атмосферы), но и включать в рассмотрение пограничный слой окружающей среды, который и определяет в кинетическом смысле степень открытости системы по отношению к летучему элементу.

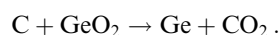
Несмотря на теоретические предсказания реакций разложения под давлением их экспериментальные примеры немногочисленны. Известны примеры получения алмаза или графита при разложении под давлением углеводородов [8], однако заметим, что энергии образования углеводородов по сравнению с оксидами и нитридами незначительны. Имеются сообщения о распаде под давлением других соединений с малой энергией образования, например, CuCl , Pb_2O или InN [6, 9]. Известно также, что под действием одновременно давления и сдвигового напряжения распадаются такие окислы, как Cu_2O , CuO , HgO и CrO_3 [10]. Тем не менее предсказанные реакции разложения под давлением стабильных стехиометрических оксидов с большими энергиями образования, например, SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO и Al_2O_3 [6], экспериментально до сих пор не наблюдались. Вероятно, это связано с тем, что, согласно оценкам [6], данные реакции при достижимых температурах могут осуществляться лишь в мегабарном диапазоне давлений, где экспериментальные возможности ограничены. В настоящей работе впервые продемонстрирована возможность реакции разложения под давлением стехиометрического оксида с относительно большой энергией образования GeO_2 .

4. Наблюдение реакции разложения стехиометрического оксида GeO_2 под давлением

При нормальном давлении диоксид германия существует в двух модификациях: α - GeO_2 со структурой типа α -кварца и β - GeO_2 со структурой типа рутила [11, 12]. Температура плавления GeO_2 при нормальном давлении $T_m = 1388$ К. Энтальпия образования GeO_2 из элементов (относительно кристаллического кремния) по абсолютной величине довольно высока — 570 кДж моль $^{-1}$ [13, 14], хотя заметно уступает соответствующим величинам для оксидов SiO_2 , MgO или Al_2O_3 [13, 14]. Расплав GeO_2 в бескислородной атмосфере частично теряет кислород, причем при повышении температуры доля выделяемого кислорода увеличивается [15]. Путем плавления смеси GeO_2 с чистым Ge в графитовых тиглях в атмосфере аргона и последующей быстрой закалки удавалось получить стекла состава $\text{GeO}_{1,6}$ [15]. Тем не менее реакция разложения GeO_2 до чистого Ge ранее не наблюдалась.

Поведение под давлением фаз GeO_2 изучалось главным образом при комнатных температурах. Фаза α - GeO_2 при нормальных условиях метастабильна и при нагревании переходит в β - GeO_2 в области 600 – 1200 К (в зависимости от содержания H_2O) [12]. При сжатии α - GeO_2 наблюдается неравновесный фазовый переход в метастабильную моноклинную модификацию β^* - GeO_2 со структурой искаженного рутила [16–19]. Также исследовалось поведение GeO_2 при высоких температурах до 2500 К и давлениях до 400 кбар с целью установления линии давление–температура равновесного превращения β - GeO_2 в фазу со структурой CaCl_2 [20]. Плавление GeO_2 под давлением до 20 кбар изучалось лишь в работе [21]. В

этой же работе сообщалось о наблюдении частичного разложения GeO_2 до чистого Ge в графитовом контейнере. Авторы [21] связывали разложение GeO_2 с реакцией восстановления германия углеродом



В настоящей работе нами систематически изучено поведение GeO_2 под давлением при нагревании в различных ампулах. Первоначальной целью исследований было изучение кривой плавления GeO_2 под давлением. Однако обнаружилось, что во всех контейнерах, в том числе и в нейтральных по отношению к германию и кислороду, происходит реакция разложения GeO_2 с выделением чистого Ge.

Давление в рассматриваемых экспериментах создавалось в камерах типа "тороид" [22], а передающей давление средой являлся литографский камень (природная смесь CaCO_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 и MgO). Нагревание осуществлялось путем пропускания переменного тока через цилиндрический нагреватель из графита, платины или тантала, в который помещалась ампула-контейнер с образцом. Рабочий диапазон давлений в камере составлял 0,2–10 ГПа.

В ампулах из графита, аналогично данным [21], при нагревании GeO_2 действительно происходила реакция восстановления до чистого германия при температурах 1500–1600 К практически независимо от давления. При этом в диапазоне давлений 2–8 кбар после охлаждения получалась смесь стеклообразного GeO_2 с Ge, т.е. происходило частичное плавление образца, в то время как при $P > 8$ кбар реакция восстановления происходила в твердой фазе.

В герметичных толстостенных ампулах из Pt и Ta разложение GeO_2 при нагревании не наблюдалось вплоть до температур ≈ 2000 К. Данная температура соответствует плавлению GeO_2 при $P \approx 25$ кбар (рис. 2).

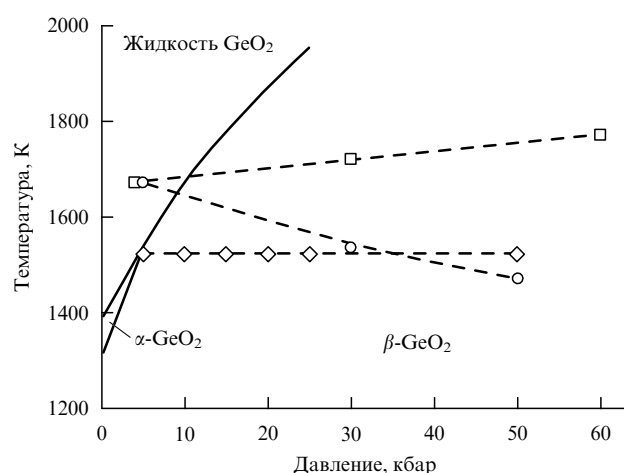


Рис. 2. Кинетические линии разложения диоксида германия (штриховые линии) с выделением свободного кислорода в разных типах экспериментальных ампул, построенные на фазовой диаграмме GeO_2 (сплошные линии) и определенные по экспериментальным точкам (символы), соответствующим наинизшим температурам разложения GeO_2 . Характерный шаг по температуре в экспериментах составлял 70 К. Ромбы соответствуют разложению GeO_2 в графитовых контейнерах; кружки — в тонкостенных (открытых по кислороду) металлических контейнерах из Ta и Pt; квадраты — в ампулах из нитрида бора.

При более высоких температурах используемые ампулы не были способны удержать расплав, и герметичность контейнеров нарушалась. В случае негерметичных или тонкостенных металлических контейнеров реакция разложения GeO_2 наблюдалась при $T > 1400$ °С с образованием соответствующих интерметаллических фаз PtGe и Pt_2Ge_3 или оксидов тантала — Ta_2O_5 и тройных Ta-Ge-O .

Наибольший интерес представляло изучение поведения GeO_2 при нагревании под давлением в химически инертной ампуле, не вступающей в реакцию с продуктами его разложения. В качестве материала для такой ампулы была выбрана керамика на основе гексагонального нитрида бора $h\text{-BN}$. Было установлено, что при давлениях свыше 4 кбар и при температурах $T > 1700$ К расплав GeO_2 претерпевает реакцию разложения на расплав чистого Ge и кислородный флюид, который "просачивается" сквозь стенки ампулы из $h\text{-BN}$. Соответствующие давления и температуры разложения GeO_2 приведены на рис. 2. Характерная картина разложения GeO_2 в ампуле из $h\text{-BN}$ на начальной стадии представлена на рис. 3. Необходимо особо отметить, что параметры и сценарий разложения не зависели от материала нагревателя (C, Ta, Pt), окружавшего ампулу из $h\text{-BN}$, т.е. материал нагревателя (по крайней мере на начальной стадии) не участвовал в реакции разложения. При высоких давлениях $P \sim 60$ кбар реакция разложения идет при температурах $T \sim 1800$ К, что заметно ниже температуры плавления. При этом, однако, на границе выделяющегося Ge и исходного GeO_2 может происходить местное эвтектическое плавление с сильным понижением температуры относительно плавления чистого Ge и соответствующим образованием стекла GeO_2 после закалки (см. рис. 3). Для контроля ухода кислородного флюида из ампулы были выполнены специальные эксперименты с разделенной на две части ампулой (из $h\text{-BN}$) с

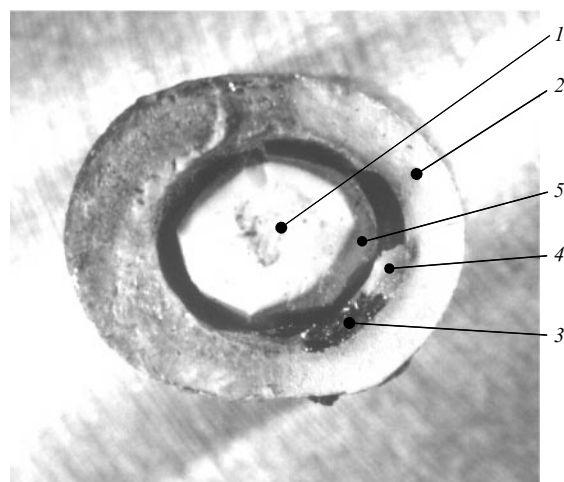


Рис. 3. Фотография образца поликристаллического $\beta\text{-GeO}_2$ (1) после частичного разложения под давлением в ампуле из нитрида бора (2). На границе с ампулой выпадают чистый германий (3) и нестехиометрическое по кислороду стекло GeO_{2-x} (4), образующееся в результате закалки жидкой эвтектической фракции $\text{GeO}_2\text{-Ge}$. Потемневшая периферийная зона образца (5) состоит из кристалликов $\beta\text{-GeO}_2$, окруженных тонкой пленкой Ge. Черная кольцообразная область между образцом и ампулой соответствует области, из которой выкрошились кристаллический Ge и нестехиометрическое стекло GeO_{2-x} .

помощью тонкостенной ($\sim 0,5$ мм) перегородки также из h -BN. В одной части ампулы находился образец GeO_2 , в другой — порошкообразный Mg. После нагревания при высоком давлении в первой части ампулы происходило частичное разложение GeO_2 до чистого Ge, в то время как во второй части — окисление Mg до MgO , что подтвердило истечение кислородного флюида из ампулы.

Таким образом, экспериментально было показано, что *в химически инертной системе с возможностью интенсивного истечения (диффузии) кислорода при нагревании под давлением происходит реакция разложения стехиометрического оксида GeO_2 .*

5. Анализ реакции разложения GeO_2

Как уже отмечалось, строгое рассмотрение термодинамического равновесия в частично открытой системе требует учета как непосредственной окружающей среды (в данном случае ампулы из h -BN), так и внешней мегасреды, при этом анализ реальной кинетики еще больше усложняет задачу. Однако для оценки давлений и температур, соответствующих принципиальной возможности реакции, достаточно рассмотреть упрощение уравнения (1) и сравнить химические потенциалы $G = E + PV - TS$ исходной фазы GeO_2 и сумму химических потенциалов для Ge и O_2 с учетом того, что флюид O_2 может находиться при эффективном меньшем давлении $P^* < P$, вплоть до парциального давления O_2 в атмосфере, а энтропию кислорода $S_{\text{O}_2}^*$ следует брать для летучей, т.е. газообразной, компоненты. Условие химической реакции запишется тогда в виде

$$E_{\text{GeO}_2} + PV_{\text{GeO}_2} - TS_{\text{GeO}_2} > E_{\text{Ge}} + PV_{\text{Ge}} - TS_{\text{Ge}} + E_{\text{O}_2} + P^*V_{\text{O}_2} - TS_{\text{O}_2}^*. \quad (2)$$

Из данных по энтальпии образования GeO_2 относительно кристаллического Ge [13] имеем

$$E_{\text{Ge}} - E_{\text{GeO}_2} = 570 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

С учетом данных по объему различных фаз GeO_2 , Ge и O_2 [11, 13, 23] находим, что при давлениях в несколько десятков килобар вклад от членов PV в химический потенциал невелик. В случае системы, открытой по кислороду, этот вклад будет благоприятствовать реакции разложения и составлять в пересчете на единицу давления $-(2-2,5) \text{ кДж моль}^{-1} \text{ кбар}^{-1}$; для замкнутой системы суммарный вклад от членов PV затрудняет реакцию разложения и составляет около $3-3,5 \text{ кДж моль}^{-1} \text{ кбар}^{-1}$.

Таким образом, при экспериментальных давлениях 5–60 кбар суммарный вклад членов PV в химическую реакцию не превышает $10-100 \text{ кДж моль}^{-1}$. Следовательно, возможность разложения GeO_2 под давлением связана с вкладом не столько давления (член PV в химическом потенциале), сколько температуры (член $-TS$). При температурах 1500–2000 К величина TS для GeO_2 составляет $270-400 \text{ кДж моль}^{-1}$; для Ge — $170-230 \text{ кДж моль}^{-1}$ [13]. Следовательно, реакция разложения GeO_2 осуществима лишь при значении TS для кислорода $\sim 500-600 \text{ кДж моль}^{-1}$. Энтропия O_2 в газовой высоколетучей фазе при температурах 1500–2000 К составляет $240-300 \text{ кДж моль}^{-1}$ [23], в то время как для конденсированных фаз энтропия примерно в 1,5–2 раза меньше [23].

Можно заключить, что реакция разложения при заданных давлениях и температурах фактически означает большую величину энтропии O_2 , что и соответствует газообразной форме кислорода и его быстрому уходу (диффузии) из ампулы в хорошем соответствии с уравнением (1). Таким образом, осуществимость реакции разложения GeO_2 в наших экспериментах была связана с высокой подвижностью кислорода и соответствующими высокими значениями энтропии для него как для летучего компонента.

При нормальном давлении реакция разложения при высоких температурах затрудняется из-за значительного испарения GeO_2 , в результате которого резко возрастает энтропия GeO_2 (от 200 до $300 \text{ кДж моль}^{-1}$), и разложение становится невыгодным. В газовой фазе реакция разложения GeO_2 должна происходить, согласно оценке, при температурах $T > 3000 \text{ К}$. При давлении выше давления критической точки ($\sim 1 \text{ кбар}$) разложение GeO_2 при нагревании происходит в конденсированной фазе. Оценки условий разложения других стехиометрических оксидов, таких, как SiO_2 или Al_2O_3 , при относительно невысоких давлениях (выше давления критической точки) дают гораздо большую величину температуры разложения из-за большей энтальпии образования этих оксидов. Так, для SiO_2 энтальпия образования $\approx -910 \text{ кДж моль}^{-1}$. Из данных по энтропии SiO_2 , Si и O_2 при умеренных давлениях [13, 23] получаем, что реакция разложения SiO_2 на кремний и кислород должна иметь место при $T > 5000 \text{ К}$, что трудно проверить экспериментально. В восстановительной среде реакция разложения облегчается; так, например, реакция $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{CO}_2 + \text{Si}$ осуществляется при нормальном давлении уже при $T \sim 2500-3000 \text{ К}$ [24] (заметим, что данная реакция является основным способом получения технического кремния).

Энтальпия образования GeO_2 из кристаллического кремния ($\approx -570 \text{ кДж моль}^{-1}$) близка по величине к энергии сублимации GeO_2 в газовую фазу $E_s \approx 470 \text{ кДж моль}^{-1}$. Как следствие, энергия образования газообразного GeO_2 относительно кристаллического Ge при $T = 0$ не слишком велика ($\approx -110 \text{ кДж моль}^{-1}$) [13]. Для SiO_2 соответствующая энергия сублимации $E_s \approx 585 \text{ кДж моль}^{-1}$, что значительно меньше по абсолютной величине энтальпии образования SiO_2 относительно кристаллического кремния ($\approx -910 \text{ кДж моль}^{-1}$), и соответствующая энергия образования газообразного SiO_2 относительно кристаллического Si велика ($\approx -320 \text{ кДж моль}^{-1}$) [13]. У оксидов более тяжелых элементов подгруппы углерода — Sn и Pb — соотношение другое: например, для PbO_2 энтальпия образования относительно Pb $\approx -280 \text{ кДж моль}^{-1}$ [14]. Соответствующая энтальпия образования газовой фазы PbO_2 относительно кристаллического элемента близка к нулю ($\approx -10 \pm 50 \text{ кДж моль}^{-1}$) [14], что приводит к разложению PbO_2 при нагревании и восстановлению его до PbO еще в твердой фазе.

6. Разложение соединений с летучими компонентами при сверхвысоких давлениях

При высоких давлениях роль вклада членов PV в химический потенциал относительно членов TS будет возрастать. Если система при дальнейшем повышении

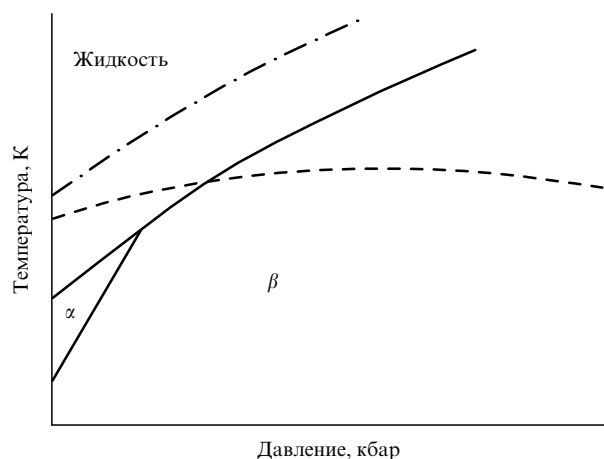


Рис. 4. Иллюстрация взаимного расположения линий разложения некоторого соединения в частично открытой для летучего элемента системе (штриховая линия) и замкнутой системе (штрихпунктирная линия) на примере фазовой диаграммы GeO_2 . Если в замкнутой системе линия разложения определяется термодинамическими соотношениями для реакции разложения, то в частично открытой системе линия разложения будет зависеть не только от давления, но и от эффективности диффузии летучего элемента, пористости внешней оболочки и т.д.

давления будет оставаться достаточно открытой по кислороду, реакция разложения GeO_2 становится "выгодной" за счет вклада членов PV уже при давлениях 200–300 кбар при умеренных температурах. Аналогично, оценки снизу для давления разложения SiO_2 при умеренных температурах за счет вклада членов PV дают величину соответствующего давления 1–1,5 Мбар, для Fe_2O_3 — 500–700 кбар [6, 25]. При этом возможность и скорость реакции разложения будет определяться не только величиной давления, но, главным образом, скоростью диффузии легкого элемента в окружающую среду (рис. 4).

При рассмотрении конкретного сценария ухода легкого элемента в окружающую среду необходимо отметить, что интенсивная диффузия летучей компоненты из системы может происходить лишь в пограничном слое вблизи контакта с внешней средой (рис. 5). Важно отметить несколько факторов, непосредственно влияющих на сценарий диффузии легкого элемента. Во-первых, скорость ухода легкого элемента из системы будет определяться не только диффузией во внешней оболочке, но и самодиффузией этого элемента в объеме самого образца с соединением (см. рис. 5). Очевидно также, что возникающий на границе слой из восстановленного элементарного вещества (в нашем случае германия) будет препятствовать дальнейшей диффузии легкого элемента, поскольку может легко связывать летучую компоненту (в нашем случае — кислород), выделяющуюся из внутренних областей образца. Однако интенсивная реакция разложения может поддерживаться при непрерывном перемещении летучего элемента в область контакта с внешней средой, например в результате конвекции. То есть разложение может происходить достаточно быстро при жидком состоянии соединения в целом или при наличии жидкой эвтектической фракции между соединением и элементом или внешней средой (см. рис. 5).

Таким образом, даже при высоких давлениях ~ 200 –300 кбар для GeO_2 и ~ 1 –1,5 Мбар для SiO_2 реакция

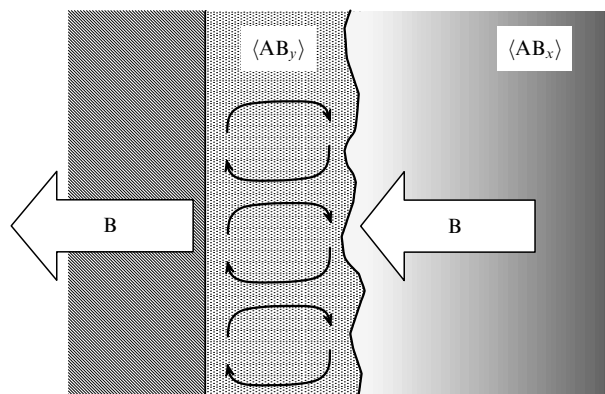


Рис. 5. Реакция разложения соединения AB_x (среда справа) в значительной степени зависит от скорости истечения или диффузии летучего элемента В во внешнюю среду через материал контейнера (среда слева). Однако скорость реакции разложения будет существенно зависеть и от скорости самодиффузии элемента В в образце AB_x . Наличие флюидной фазы на границе раздела (промежуточная среда), например, эвтектической смеси с усредненным составом $\langle \text{AB}_y \rangle$ (где $y < x$), может значительно ускорять перенос элемента В за счет конвективных потоков и, следовательно, влиять на скорость реакции разложения.

разложения может идти достаточно интенсивно лишь при температурах, близких к соответствующим температурам плавления: ~ 2500 –3000 К для GeO_2 и 4000–4500 К для SiO_2 . Заметим, что, согласно [26], при давлениях 20–30 ГПа при нагревании до температур 2000–2500 К действительно наблюдается частичное разложение GeO_2 . Систематических исследований SiO_2 при статических давлениях ~ 1 Мбар и температурах ~ 4000 К до сих пор не проводилось.

7. Разложение оксидов под давлением — возможный геологический источник кислорода. Механизм образования ядра Земли

Вывод о возможности реакций разложения стехиометрических соединений легких элементов при нагревании под давлением в случае более быстрой диффузии легкого компонента в окружающую среду необычайно важен для геофизики. Разложение под давлением устойчивых при нормальных условиях соединений может приводить к выделению из недр небесных тел легких компонент, таких, как Н, О, N и С. Принято, что при дегазации внутренних областей планет на поверхность поступают главным образом нейтральные легкие элементы, не вступающие по пути в химическую реакцию, такие, как Ne и Ar [4]. Что касается основных составляющих земной атмосферы — азота и кислорода, то считается, что наличие первого обусловлено первичной атмосферой, а также разложением аммиака [27], в то время как наличие кислорода обусловлено наличием на Земле живых организмов, участвующих в фотосинтезе [28]. Иными словами, практически весь кислород атмосферы Земли имеет биологическое происхождение.

Действительно, согласно геологическим данным, на рубеже 2 млрд лет существования Земли количество кислорода в атмосфере составляло лишь 1 % от современного [29] и было обусловлено главным образом разложением паров воды под действием ультрафиолетового излучения. Основная масса свободного кисло-

рода в атмосфере Земли возникла менее 1 млрд лет назад, что связывается с интенсивным фотосинтезом живых организмов [29]. При этом считается, что геологических источников, приводящих к высвобождению кислорода, не существует. Между тем на возможность реакций частичного или полного восстановления оксидов под давлением указывали многие исследователи. Так, Стишов отмечал, что возможное восстановление SiO_2 в недрах Земли до окисла SiO с выделением кислорода должно приводить к окислению всего железа в мантии и выделению кислорода на поверхность Земли, если лежащие выше породы в какой-то степени проницаемы для кислорода [30].

Разложение SiO_2 на металлический кремний и свободный кислород под давлением со сдвигом предполагалось Верещагиным с сотрудниками [10]. Сорохтин и Буллен [31, 32] развивали идеи о реакции разложения оксидов железа как о возможном источнике свободного кислорода. При этом отмечалось, что выделяющийся из ядра кислород уходил на окисление оставшихся в мантии свободного железа, углерода и других элементов. Лишь после того как основная масса этих элементов оказалась окисленной, свободный кислород через рифтовые зоны мог поступать в атмосферу. В [33] в качестве возможного геологического источника свободного кислорода предлагались процессы гранитизации. Идеи о разложении оксидов и других соединений легких элементов под давлением также активно развивал Кусков [6]. С точки зрения предложенной Кусковым модели потеря кислорода на границе ядра и мантии может объяснить скачкообразное изменение плотности [6].

Недавние исследования скоростей диффузии разных элементов, в том числе кислорода, кремния, магния, продемонстрировали, что диффузия кислорода по границам зерен оксидов действительно происходит на порядок быстрее, чем диффузия атомов металлов, например Mg [34]. Оценки, сделанные на основании экспериментальных данных о скоростях диффузии кислорода [34], показывают, что за времена $\sim 10^9$ лет кислород мог продиффундировать на 100–1000 км. Существующие в Земле конвективные восходящие потоки (плюмы) должны ускорить процесс выхода кислорода на поверхность. Это хорошо согласуется с современными данными о диффузии инертных газов: по оценкам, за время жизни Земли произошла дегазация около 70 % содержащихся в ней газов [4, 35, 36].

Граница между ядром и мантией Земли соответствует давлению $\approx 1,36$ Мбар и температурам ~ 3000 – 4000 К [4], что вполне может соответствовать давлениям и температурам разложения силикатов железа и магния, из которых в основном состоит нижняя мантия. Скачок плотности на границе ядро–мантия составляет от 5,56 до 9,9 г см^{-3} [4]. Возможное разложение силикатов на основе железа (FeSiO_3 и FeSiO_4) приводило бы к образованию свободного кислорода и расплава железо–кремний. Численные оценки плотности такого расплава могут быть сделаны из уравнения состояния железа и кремния [37] и соответствуют значениям 9–10 г см^{-3} , а увеличение плотности, связанное с выделением кислорода, составляло бы 50–60 %. Наличие силикатов магния должно приводить к понижению плотности расплава. Не исключено, что процессы гравитационной дифференциации приводят к обогащению нижней мантии более тяжелыми железистыми силикатами, в резуль-

тате чего именно железо и кремний являются основными элементами ядра Земли. Во всяком случае идея о первоначальной однородности Земли, состоящей из оксидов, и образовании металлического ядра вследствие их разложения на кислород и металлический расплав выглядит вполне привлекательной и не противоречит надежно установленным данным о внутреннем строении Земли. Кроме того, известно, что процессы основной дегазации Земли и образования ядра Земли скоррелированы по времени [6].

8. Заключение

Суммируя предыдущие разделы, необходимо подчеркнуть, что в настоящей работе экспериментально продемонстрирована возможность реакции разложения под давлением стабильного стехиометрического соединения GeO_2 на чистый германий и кислород, связанная с уходом летучего элемента наружу, во внешнюю среду. Данный пример является яркой иллюстрацией того, что разложение оксидов под давлением в мантии Земли может служить геологическим источником для возникновения свободного кислорода атмосферы и, кроме того, дает дополнительные аргументы в пользу альтернативной модели образования металлического ядра Земли.

Авторы хотели бы выразить признательность С.М. Стишову, О.Л. Кускову, Е.Н. Яковлеву и Н.А. Бенделиани за плодотворные дискуссии.

Список литературы

1. Коржинский Д.С. *Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов* (М.: Изд-во АН СССР, 1957)
2. Томпсон Дж. Б. (мл.), в сб. *Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии* (Под ред. В.С. Соболева) (М.: ИЛ, 1963) с. 171 [Thompson J. B. (Jr) *Am. J. Sci.* **253** (2) (1955)]
3. Кусков О.Л., Хитаров Н.И. *Геохимия* (1) 18 (1974)
4. Anderson D. L. *Theory of the Earth* (Boston: Blackwell Sci. Publ., 1989)
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Статистическая физика* Ч. 1 (М.: Наука, 1976)
6. Кусков О.Л., Хитаров Н.И. *Термодинамика и геохимия ядра и мантии Земли* (М.: Наука, 1982)
7. Яковлев Е.Н. *Сверхтвердые материалы* (Киев) (5) 14 (2001)
8. Яковлев Е.Н., Воронов О.А., Рахманина А.В. *Сверхтвердые материалы* (Киев) (4) 8 (1984)
9. Попова С.В., частное сообщение
10. Верещагин Л.Ф. и др. *ДАН СССР* **196** 817 (1971)
11. Richet P. *Phys. Chem. Miner.* **17** 79 (1990)
12. Балицкий В.С. и др., в сб. *Экспериментальное и теоретическое моделирование процессов образования минералов* (Под ред. В.А. Жарикова, В.В. Федькина) (М.: Наука, 1998) с. 498
13. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* Т. II, кн. 1, 2 (Под ред. В.П. Глушко и др.) (М.: Наука, 1979)
14. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* Т. III, кн. 1, 2 (Под ред. В.П. Глушко и др.) (М.: Наука, 1981)
15. Фельц А. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (М.: Мир, 1986)
16. Brazhkin V. V. et al., in *Science and Technology of High Pressure: Proc. of the Intern. Conf. AIRAPT-17, Honolulu, Hawaii*, 25–30 July 1999 Vol. II (Eds M. H. Manghnani, W. J. Nellis, M. F. Nicol) (Hyderabad: Univ. Press — India, 2000) p. 861
17. Brazhkin V. V. et al. *Письма в ЖЭТФ* **71** 424 (2000)
18. Haines J., Léger J. M., Chateau C. *Phys. Rev. B* **61** 8701 (2000)
19. Brazhkin V. V. et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 145503 (2003)
20. Ono S. et al. *Am. Mineral.* **87** 99 (2002)
21. Jackson I. *Phys. Earth Planet. Interiors* **13** 218 (1976)

22. Khvostantsev L G, Vereshchagin L F, Novikov A P *High Temp.-High Press.* **9** 637 (1977)
23. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* Т. I, кн. 1, 2 (Под ред. В П Глушко) (М.: Наука, 1978)
24. Дриц М Е и др. *Свойства элементов*: Справочник (Под ред. М Е Дрица) (М.: Металлургия, 1985)
25. Кусков О Л, Хитаров Н И *ДАН СССР* **229** 725 (1976)
26. Haines J, Léger J-M *EOS Trans. AGU* **82** (47) T22E-08 (2001)
27. Fanale F P *Chem. Geol.* **8** 79 (1971)
28. Руттен М *Происхождение жизни* (М.: Мир, 1973)
29. Claud P *Sci. Am.* (11) 102 (1983)
30. Стишов С М "Строение Земли в свете экспериментальных исследований при высоких давлениях", в сб. *Химия земной коры: Тез. докл. Геохимической конф., посвященной 100-летию со дня рождения В.И. Вернадского, 14–19 марта, 1963 г.* (М.: Изд-во АН СССР, 1963) с. 9
31. Сорохтин О Г *ДАН СССР* **198** 1327 (1971)
32. Bullen K E *Moon* **7** 384 (1973)
33. Летников Ф А, Сизых Н В *Докл. РАН* **386** 538 (2002)
34. Van Orman J A et al. *EOS Trans. AGU* **82** (47) T21A-0844 (2002)
35. Kellogg L H *EOS Trans. AGU* **82** (47) T11I-01 (2001)
36. Ozima M *Geochim. Cosmochim. Acta* **39** 1127 (1975)
37. Тонков Е Ю *Фазовые превращения соединений при высоком давлении* Справочник Т. 1, 2 (М.: Металлургия, 1988)

Phase equilibria in partially open systems under pressure: the decomposition of stoichiometric GeO₂ oxide

V.V. Brazhkin, R.N. Voloshin, A.G. Lyapin, S.V. Popova
*High Pressure Physics Institute, Russian Academy of Sciences,
 142190 Troitsk, Moscow Region, Russian Federation
 Tel. (7-095) 334-00 11. Fax (7-095) 334-00 12
 E-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru*

The behaviour of a highly compressed substance in partially open thermodynamic systems is discussed. Unlike their closed counterparts, for open systems the time factor and effective pressure differences between various parts of the system should be taken into account. This proves to be relevant to many high-pressure experiments and especially so to geophysics, where celestial bodies are not closed with respect to their components. To demonstrate the unusual behaviour of partially open systems, results on the decomposition of stoichiometric GeO₂ oxide under heating and pressure are presented. It is shown that under a moderate pressure of or below 100 kbar, in most cases the high entropy of the volatile component is the key factor for the decomposition reaction of light element compounds, whereas at megabar pressures the specific volume ratios of the reaction components are more important. The results of the work suggest that the ultra-high pressure, high temperature decomposition of compounds with volatile components might be a source of planetary atmospheres. In particular, the decomposition of Fe, Si, and Mg oxides in the Earth's interior can serve as an additional geological oxygen source beyond the familiar biogenic source. An alternative model for the formation of the Earth's metal core is proposed within the framework of this hypothesis.

PACS numbers: 05.70.Fh, 05.70.Ln, 91.35.Lj

Bibliography — 37 references

Received 8 May 2003