

АММИАК В МЕТЕОРИТАХ И ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ

А.П.Виноградов, К.П.Флоренский, В.Ф.Волынец

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского АН СССР, Москва

Давно было обнаружено нахождение NH_4Cl — нашатыря — в вулканических образованиях — лавах, вулканических бомбах, лапиллях, пепле (Bunsen [1], Brun [2], Matteucci [3], Quensel [4], Stoklasa [5], Zies [6] Вернадский [7] и многие другие). Особенно много NH_4Cl обнаруживается в дымах и газах поствулканических эксгаляций. Несколько лет тому назад мы убедились, что лава многих Камчатских вулканов — Ключевской сопки, Авачи, Шивелуча, Билюкая и др. содержала $\sim 10^{-1} - 10^{-3}\%$ NH_4^+ ,

В свое время Bracannot [8], Delesse [9], Erdmann [10], Gautier [11], Rayleigh [12] и др., а в наше время Stevenson [13], Wlotzka [14], Scalen [15]¹ нашли, что во всех горных породах обнаруживается NH_4^+ .

Как показали многочисленные опыты Wlotzka [14], Stevenson [16] и др. и наши собственные — аммиачный азот изверженных пород составляет более 50–90% от всего азота, находящегося в породе.

В осадочных породах аммиачный азот дает такую же картину, но абсолютное содержание N или N– NH_3 в осадочных породах в несколько раз выше, чем в изверженных. Происхождение его в осадочных породах, естественно, имеет отличный характер от изверженных пород, но мы вопроса о состоянии азота в осадочных породах совершенно не касаемся.

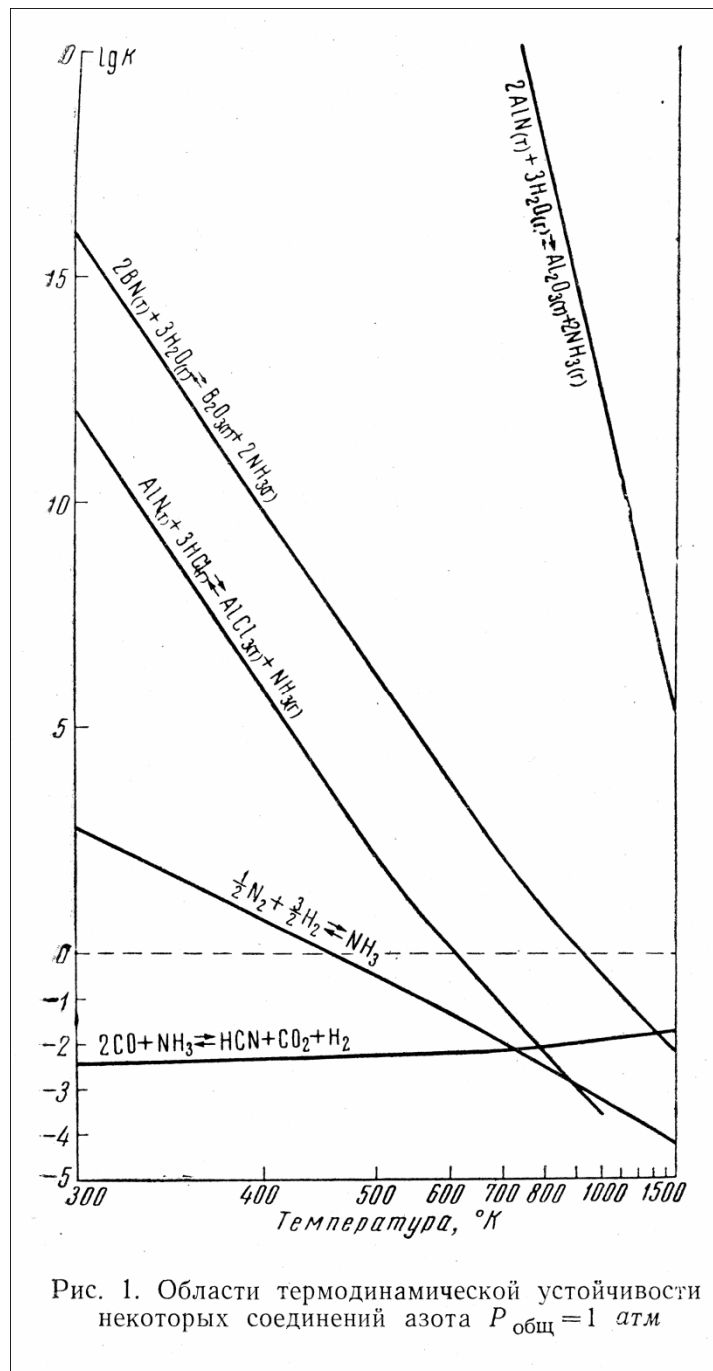
Образование NH_4Cl при вулканических и поствулканических процессах объясняли по-разному, а именно: 1) из азотсодержащих тканей организмов, погибших под действием лавы, 2) нахождением в минералах лавы нитридов (железа и др.), которые под влиянием H_2O превращаются в NH_3 , 3) синтезом NH_3 на разогретой лаве из N_2 атмосферы, 4) в изверженных породах азот уже находился в виде NH_4^+ , 5) образованием NH_3 при выделении газов из изверженных пород (конвертирование).

¹ К сожалению, с оригиналом работы Scalen мы не имели возможности познакомиться.

Первое объяснение носит частный характер, так как NH_4^+ обнаруживается и в лавах в таких районах, где никогда никакой растительности не было, и в вулканическом пепле.

Нитриды в вулканических породах были обнаружены в единственном случае (см. A.Scacchi [17], F.Zambonini [18]), что уже ставит под сомнение объяснение появления аммония в значительных количествах из гипотетических нитридов пород. Термодинамические расчеты показывают их нестабильность в условиях существования магматических расплавов (см. рис. 1).

Что же касается последних трех предположений, то они требовали экспериментальной проверки. Вот почему мы решили изучить процессы дегазации изверженных горных пород и определить характер состояния N в этих породах. Удивительным образом оказалось, что почти нет данных о содержании NH_3 в метеоритах и ультраосновных породах. Между тем, в свете идей, развиваемых одним из нас (А.П.Виноградов) о процессе расщепления вещества метеоритов на вещество мантии и земной коры, представляло несомненный интерес определить состояние N в метеоритах, дунитах, базальтах. Именно этот вопрос и был в центре нашего внимания.



МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ И ВЫДЕЛЕНИЕ АЗОТА

Известны различные методы выделения азота и определения NH_3 в горных породах — простым выщелачиванием водой, нагреванием породы в вакууме (Hoeting [19], Maune [20]), вакуумным дроблением породы, путем химического разрушения породы щелочью или кислотой и т. д. Все эти методы обычно заканчиваются определением выделившегося NH_3 с реактивом Несслера. Наиболее спорным при этом являются способы предварительного освобождения породы от вкрапления солей NH_4Cl , освобождения от воздушного азота, и т. п. случайных вторичных примесей азота в разных формах.

На основании собственного опыта, для освобождения от посторонних порода загрязнений, мы применяли предварительный прогрев размельченной породы в вакууме при $3 \cdot 10^{-6}$ мм Hg при 220–250° С в течение 5 часов.

Было использовано два параллельных метода выделения азота из пород: а) путем непосредственного нагревания породы в вакууме до 1500° С, б) путем разложения породы пиррофосфорной кислотой при нагревании.

Все работы по определению N–NH₃ в породах, как-то: измельчение материала, отгонка NH₃, непосредственное определение NH₃ и т. п. проходили в помещении, свободном от заражения NH₃ и в закрытом боксе, через который проходил воздух, свободный от следов NH₃, и контролировались проведением холостых опытов в тех же условиях.

Выделение азота методом вакуумного плавления производилось методом высокочастотного нагрева до 1500° С² предварительно дегазированного молибденового нагревателя в алундовом тигле, на который малыми порциями сыпался в вакууме измельченный до зерен менее 3 мм образец, предварительно прогретый в вакууме, как это было сказано выше. Расплавленная порода выдерживалась в вакууме $3 \cdot 10^{-6}$ мм Hg в течение 3 час., причем выделившийся газ прокачивался насосом Тепплера через холодную съемную ловушку при –70° С, затем через печь со смесью Cu + CuO, нагретую до 800° С через другую печь с Cu при t 400° С, в газоаналитической установке (К.П.Флоренский [21]), позволяющей манометрически определять N₂ и инертные газы, после сжигания N₂ на металлическом Са.

Контрольные анализы показали, что N–NH₃ частично улавливается охлаждаемой ловушкой, по-видимому, в виде NH₄Cl, а частично разлагается при расплавлении породы, причем величина разлагающейся части зависит от ширины зоны, режима и среды нагрева, скорости откачки и т. п., что вызывает известную неопределенность результатов.

Мы отдаем предпочтение химическому методу.

Метод химического разложения. Известно, что фосфорная кислота легко разрушает некоторые силикатные минералы (Talvitie [22]). Нами предложен метод разрушения пород в смеси орто- и пиро-фосфорных кислот для выделения связанного азота. Для этого 2,5 г тонкорастертого образца помещалось в кварцевую ампулу, которая закрывалась таким образом, чтобы пар выходил под некоторым избыточным давлением. Затем в ампулу заливалось 15 мл 85% химически чистой ортофосфорной кислоты. При постепенном нагревании до 240° С с осторожным перемешиванием, ортофосфорная кислота теряет воду и переходит в пирофосфорную, растворяющую большинство силикатов с выпадением

² Дальнейшее повышение температуры до 2000° не дает дополнительных количеств N в заметном количестве.

коллоидной кремневой кислоты. После полного разложения образца из охлажденного раствора (при pH 9–10) отгонялся NH_3 с паром в приемник, содержащий 5 мл 0,01 N HCl, и полученный конденсат колориметрировался с реактивом Несслера. До и после измерения образца проводились холостые опыты, указывающие на отсутствие заражения аммиаком. Применяемая нами ортофосфорная кислота содержала от 0,8 до $1,06 \cdot 10^{-4}\%$ N– NH_3 /мл кислоты. Точность измерения составляет $\pm 2 \cdot 10^{-4}\%$ N– NH_3 .

ПОЛУЧЕННЫЕ ДАННЫЕ

Нахождение азота в метеоритах. Имеются лишь весьма скудные данные, преимущественно старых авторов. Методом вакуумного нагрева определял содержание азота Dewar [23], Chamberlin [24], Wright [25], Flight [26] и др. При сравнительно низком содержании N_2 в обычных хондритах, повышенные количества его обнаружены в углистом хондрите Orgueil (Dewar, $1 \cdot 10^{-1}\%$) и в некоторых железных метеоритах. Wlotzka определил содержание N– NH_3 в 6 хондритах и получил среднее содержание в $7,8 \cdot 10^{-4}\%$ (König u. a. [27]).

Обращалось внимание, что азот в каменных метеоритах находится в связанной форме (например, Lippman [28]). Затем был найден единственный раз под микроскопом кристаллик нитрида TiN (осборнит) в каменном метеорите Bustee (Bannister [29]) и, наконец, в железном метеорите Toluca определено $3,3 \cdot 10^{-3}\%$ N_2 , причем 60% этого азота извлекалось водой (Buddhue [30]), очевидно, в виде связанного азота. В таблице 1 приведены наши данные по содержанию аммиачного азота.

Обращает на себя внимание значительный разброс в содержании аммиачного азота в разных кусках одного и того же железного метеорита. Не исключена возможность закономерного изменения в содержании азота с глубиной, как это показывают измерения на образце Сихотэ-алиньского метеорита 2093. Это требует дополнительного изучения. Можно видеть тенденцию более высокого содержания аммиачного азота в железных метеоритах — например, в одном из образцов Сихотэ-алиньского метеорита найдено до $1,9 \cdot 10^{-2}\%$ (см. также другие железные метеориты по сравнению с каменными). В железо-каменном метеорите Брагин содержание аммиачного азота не велико, как в силикатной, так и в железной фракции.

В каменных метеоритах содержание аммиачного азота колеблется значительно меньше, причем, ахондриты может быть, содержат несколько более N– NH_3 , чем хондриты; в среднем обе группы дают $2,61 \cdot 10^{-3}\%$, за исключением интересного ахондрита Norton County, который содержит $5,3 \cdot 10^{-3}\%$ N– NH_3 , но в котором в последнее время был обнаружен осборнит (И.А.Юдин, С.И.Смышляев [31]).

Количество аммиачного азота, выделяемого из метеоритов

Образец	Содержание аммиачного азота, % (вес.) $\times 10^{-4}$	
	метод химического разложения	метод плавления в вакууме
I. Каменные метеоры		
(хондриты)		
Еленовка	27	—
Еленовка (после прогрева)	18	—
Саратов	27	—
Саратов (после прогрева)	24	—
Жовтневый Хутор	15	—
Кунашак	38	—
Кунашак (после прогрева)	8	5
(ахондриты)		
Stannern	19	—
Юрчук	32	—
Norton Country (после прогрева)	53	—
II. Железо-каменные		
Брагин	16	—
Брагин (оливиновая фракция)	22	—
III. Железные		
Сихотэ-алиньский (0–2 см). Обр. №2108	$\left\{ \begin{array}{l} 179 \\ 163 \\ 193 \end{array} \right.$	
Сихотэ-алиньский (2–4 см). Обр. №2018		29
Сихотэ-алиньский. Обр. №2093 (от поверхности 2–4 см) А		53
То же (последовательно от поверхности до 22 см вглубь) Б	41	
То же В	25	
» » Г	16	
» » Д	19	
Мальдяк	107	
Великониколаевский прииск	59	
Арус (Ярдымлинский). Обр. 3	68	

Таким образом, в различных метеоритах азот содержится в такой форме, которая при отгонке в вакууме или химическом выделении обнаруживается в виде NH_4^+ .

Нахождение азота в дунитах. Единственное известное нам определение аммиачного азота приводится Stevenson (докембрий, Jackson County, North Carolina) — $1 \cdot 10^{-7}$

$^3\%$ N–NH₃, что составляет 90% от всего азота породы. Ниже, в табл. 2 приводим наши данные для ряда дунитов из разных мест.

Таблица 2

Содержание аммиачного азота в дунитах

Образец	Содержание аммиачного азота, % (вес.) $\times 10^{-4}$	
	метод химического разложения	метод плавления в вакууме
Дунит		
Мончегорск, Кольский п-ов, №1684	8	—
Дунит, Нань-Шань, Китай, №3	11	—
То же, №1	14	16,2
» » , №2	12	—
Дунит, Мончегорск, №1677	11	—
Дунит, Собско-Войкарский массив, Полярный Урал, №1021	12	—
Дунит, Гора Соловьева, Тагильский массив, Урал, №1044	9	—
Дунит, Гора Соловьева, Сроедний Урал, №1050	13	—
Дунит, Собско-Вайкарский массив, Полярный Урал, №1022	22	—
То же, №1020	16	—
Дунит, там же №1025	7	—
Меймечит, Гулинская интрузия, Сибирь, №1010	12	—
Дунит, серпентинизированный, Уктусский массив, Урал (после прогрева), №1051	33	11,1
Перидотит, Северный Урал, №2796	46	—
То же (после прогрева), №2796	39	7

В противоположность метеоритам различные дуниты содержат удивительно одинаковое количество N–NH₃ $\sim 1 \cdot 10^{-3}\%$, т. е. в 2–3 раза менее, чем содержат каменные метеориты. По содержанию азота и меймечит, содержащий повышенное количество воды, не отличим от дунитов. Более низкое содержание N–NH₃ в дунитах, чем в метеоритах в общем согласуется с представлением о процессе выплавления первичного (метеоритного) вещества Земли и потери при дегазации части N–NH₃ в атмосферу или земную кору (А.П.Виноградов [32, 33]). Вследствие этого содержание азота в дунитах стало заметно меньше.

Нахождение азота в базальтах (основных породах). Для основных пород — базальтов — главным образом, известно довольно значительное число определений. Если даже оставить более ранние, не систематические определения (Erdmann [10], Stoklasa [5] и др.) N–NH₃ и считаться с более поздними данными, как более надежными, то картина

содержания N–NH₃ в базальтах становится довольно определенной. В табл. 3 мы приводим свои определения.

Таблица 3

Содержание азота в базальтах и других основных горных породах

Образец	Содержание аммиачного азота, % (вес.) x 10 ⁻⁴	
	метод химического разложения	метод плавления в вакууме
Диабаз, р. Могды, Сибирь, №1031	26	—
Долерит, Карроу, Ю. Африка	40	—
Базальт, Маркизские острова	42	—
Оливиновый базальт, о-в Таити	17	—
Андезит, о-в Пасхи	66	—
Биотитизированный габбродиабаз, Норильск, №1037	43	—
Эклогит, Казахстан, Кокчетавский массив, №1917	28	—
Диабаз, р. Подкаменная Тунгуска, №9/2	105	24
Базальт, Декан, Индия	64	—
То же (после прогрева)	60	38
Кимберлит, Трубка Мира, Сибирь	42	56
Габбро-диабаз оливиновый, протерозой (?)	—	—
Орьебашево, Урал, глуб. 2030 м, №22/11	—	25
Габбро-норит роговообманковый, Черемшан, Зап. Приуралье, глуб. 1818 м, №2–59а	—	4

Все они дают очень большой разброс содержания N–NH₃. Если эти данные согласовать с современными данными (например, Wlotzka [14], Stevenson [16]), то содержание аммиачного азота колеблется в основных породах — габбро, андезитах, базальтах, диабазах и т. п. от 1·10⁻² до 1·10⁻³% N–NH₃. Графическое изображение этих результатов см. на рис. 2.

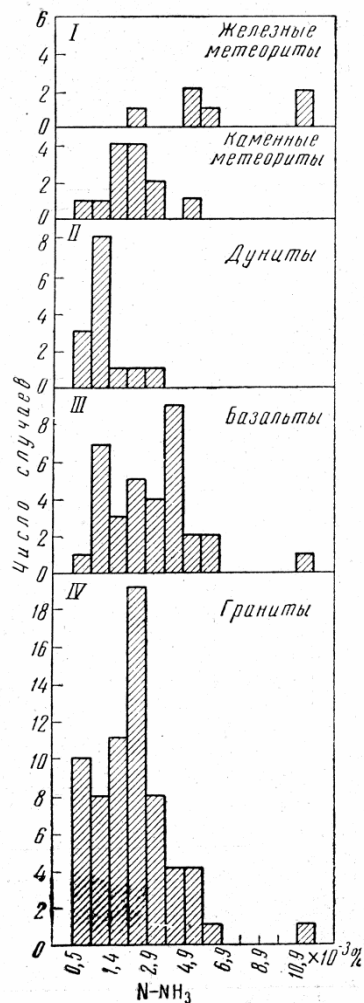


Рис. 2. Вариационные диаграммы содержания аммиачного азота в метеоритах и породах

Большинство исследователей принимает для собственно базальтов содержание $N-NH_3$ $2 \cdot 10^{-3}\%$, т.е. заметно выше содержания $N-NH_3$ в дунитах. Wlotzka [14] считает для габбро содержание $1,2 \cdot 10^{-3}\%$, а для базальтов $2 \cdot 10^{-3}\%$ $N-NH_3$. Однако надо считаться с непостоянством содержания $N-NH_3$ в основных породах и большим разбросом данных, который еще увеличится, если привлечь современные базальты Камчатки. Это, вероятно, связано с содержанием в этих породах, в ряде случаев, конденсированного NH_4Cl в тончайших порах породы.

Нахождение азота в гранитах. Среднее содержание $N-NH_3$ в гранитах по нашим данным $2,7 \cdot 10^{-3}\%$ $N-NH_3$. В тех же пределах содержание $N-NH_3$ в гранитах (Wlotzka [14] и Stevenson [13, 16]). Как показывают наши данные, в гранитах наблюдается резкое различие в содержании $N-NH_3$ в разных породообразующих минералах, что требует особого внимания при взятии средней пробы породы. Наиболее богатой по содержанию $N-NH_3$ частью гранита

оказывается слюда (биотит), которая может содержать до $1 \cdot 10^{-2}\%$ аммиачного азота в своем составе (табл. 4).

Таблица 4

Содержание азота в гранитах и некоторых минералах

Образец	Содержание аммиачного азота, % (вес.) $\times 10^{-4}$	
	метод химического разложения	метод плавления в вакууме
Гнейсо-гранит, архей, Карелия, №44/2	22	—
Гранит, Рапакиви, Карелия, Балт 1	23	—
Гранит, Побережье Японского моря, р-н бухты Ольга, палеоцен, №2136	33	7
Гранит, Карелия, №787	13	7
Гранит, Дальний Восток, палеоцен, №2197	25	—
Гранит, Украина, Богуславка, в. архей, №754	27	—
Гнейсо-гранит, Пермь Нураминский гранит, слегка выветренный, №1117	51	—
Гранит, Кавказ, Абхазия, в. юра, №678	29	—
Гранит, Украина, №1052/1	26	—
То же (после прогрева)	18	26
Гранит, Карелия, №1135	—	9
Гранит микроклиновый, в. архей (?), Чекан, Ю. Урал, глуб. 1706 м, №8/2	—	17
Биотит из гранита, Украина, №1052/1	129	112
Биотит из гранита, Карелия, Вит. 15	—	13
Двуслюдяной гранит Дурулгуй, Забайкалье	72	—
а) Средняя проба породы	44	—
б) Пегматитовая жила в граните <i>a</i>	130	—
в) Мусковит из пегматита <i>б</i>	266	—
г) Биотит из пегматита <i>б</i>		

О ХАРАКТЕРЕ НАХОЖДЕНИЯ АЗОТА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МЕТЕОРИТАХ

Несомненно, что образцы исследуемых пород всегда загрязнены азотом атмосферы и, частично, биосферы, не имеющим отношения к азоту изверженных горных пород, требующему изучения. Такой вторичный азот, носящий характер загрязнений, может быть удален из образца прогревом в вакууме при температуре 200°.

В то же время давно известно, что азот при вакуумном нагреве выделяется труднее других газов. Это позволяет утверждать, что азот породы находится не в виде свободного N₂, например газовых включений, а прочно связан с минералами породы. Сравнительное изучение кинетики газоотдачи азота и инертных газов (см. рис. 3 и 4) показывает, что азот и

из гранита, и из базальта выделяется даже труднее, чем радиогенный Ar^{40} , находящийся в узлах кристаллической решетки минералов, энергия связи которого определена для слюд в 57–85 ккал/г-атом (Герлинг [34, 35] и др., Келлер [36]).

Основное количество азота из пород и минералов, при выделении его разными способами, появляется в виде NH_3 . Следовательно, либо в такой форме главным образом и находится N в породах и метеоритах, либо NH_3 образуется в момент разложения породы. Известны исследования (Wlotzka [14], Stevenson [37]), которые указывают, что в ряде пород — например, осадочных породах, гранитах и др. количество NH_4^+ пропорционально количеству K^+ в богатых им минералах — например слюдах. Размеры R_i ($K^{\pm} = 1,33 NH_4^+ = 1,43 \text{ \AA}$) K^+ и NH_4^+ и близость других физико-химических свойств вызывают соображения об изоморфном замещении K^+ на NH_4^+ . Получены синтетические калиевые минералы со сложной решеткой (цеолиты, слюда), в которых K^+ замещен на NH_4^+ .

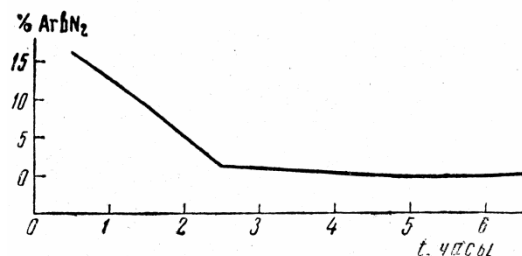


Рис. 3. Содержание Ar в N_2 , выделяемом при плавлении гранита № 687

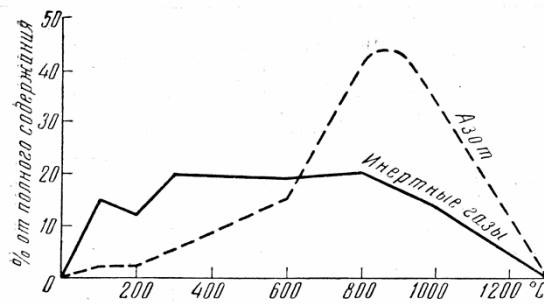


Рис. 4. Характер выделения инертных газов и азота при последовательном нагреве базальта № 9/2 в % от полного содержания данного газа

С другой стороны, не может быть исключен синтез NH_3 в породах в момент выделения N_2 и других газов при нагревании породы, или какой-либо другой ее обработке. Поэтому мы поставили опыты по синтезу NH_3 на породах при их нагревании под атмосферным давлением смеси $N_2 + 3H_2$. Опыты свелись к следующему:

1. Через базальтовую лаву, тщательно очищенную от NH_4^+ нагреванием в вакууме, пропускалась смесь $H_2 + N_2$ при $t 350^\circ C$ в присутствии паров H_2O и HCl . При скорости газа около 4 л/час за 20 час получено в виде возгона NH_4Cl на холодном конце трубки 38,7 γ N–

NH_3 ; в то же время в контрольном опыте, поставленном без добавления H_2 , найдено $8 \gamma \text{ N-NH}_3$.

Таким образом вновь образовалось $30 \gamma \text{ N-NH}_3$, что составляет около 1% от равновесной концентрации NH_3 в этих условиях.

2. Было испытано поведение смеси газов $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ над базальтом, дунитом и каменным метеоритом в замкнутом объеме (см. рис. 5).

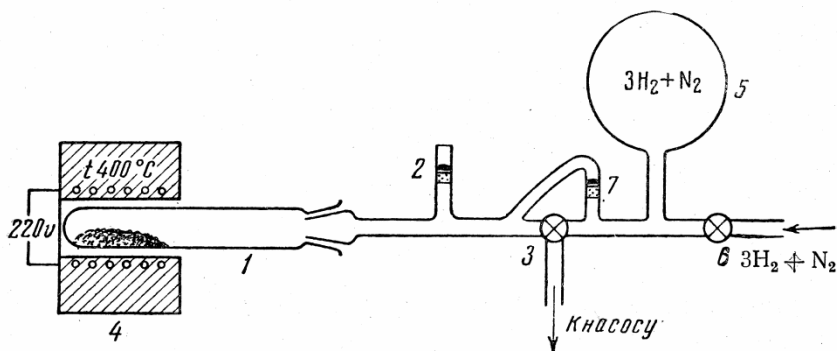


Рис. 5. Схема установки для синтеза NH_3 при атмосферном давлении
 1 — кварцевая пробирка, 2, 7 — ртутные клапаны, 3, 6 — краны, 4 — электропечь,
 5 — баллон со смесью газов

Навеску измельченного до фракции 0,25–1 мм образца загружали в кварцевую трубку 1, которая помещалась в трубчатую печь сопротивления 4. На стенку трубки в холодной зоне (около пробки) наносили несколько капель 85% H_3PO_4 , после чего трубку подсоединяли к системе, которую откачивали до $8 \cdot 10^{-3}$ мм Hg. Через кран 6 и ртутный клапан 7 (в котором ртуть налита на поверхность плотного стеклянного фильтра) систему заполняли тщательно очищенной от NH_3 смесью $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$. Резервный объем 5 и ртутные клапаны 2, 7 поддерживали давление газовой смеси около 1 атм. Печь 4 нагревалась до $t 400^\circ \text{C}$ и система выдерживалась длительное время. По окончании опыта стенки трубки и породу промывали водой, очищенной от NH_3 , и определяли содержание NH_4^+ , как в промывной воде, так и в породе.

а) 8 г базальта выдерживали в смеси газов в течение 24 час при $t 400^\circ \text{C}$. После опыта был найден прирост в $4,8 \cdot 10^{-4}$ г N-NH_3 , что составляет 210% прироста NH_4^+ по отношению к его содержанию в породе.

б) 8 г измельченного дунита (№1051, Уктаусский массив, Сев. Урал) выдерживали 24 часа в тех же условиях. После окончания опыта было смыто со стенок ампулы $1,74 \cdot 10^{-4}$ г N-NH_3 . Сама порода до опыта содержала $3,3 \cdot 10^{-4}$ г N-NH_3 , а после него — $2,53 \cdot 10^{-4}$ г N-NH_3 , что свидетельствует о частичной потере (перегонке) аммония породы. Следовательно, в процессе опыта возникло $(1,74 \cdot 10^{-4} + 2,53 \cdot 10^{-4}) - 3,3 \cdot 10^{-4} = 9,7 \cdot 10^{-5}$ г или $1,2 \cdot 10^{-5}$ г N-NH_3 на 1 г породы, т. е. 30% избыточного N-NH_3 от находившегося в породе.

в) Дунит был предварительно прокален при t 800° С, в течение 5 час под вакуумом. Несмотря на это, в породе оставалось $2,53 \cdot 10^{-4}$ г N–NH₃. Породу (8 г) выдерживали в смеси N₂ + 3H₂ при t 400° С, как это было указано выше, в течение 80 час., после чего в породе найдено $2,2 \cdot 10^{-4}$ г N–NH₃, а со стенок трубки смыто $5,4 \cdot 10^{-4}$ г. Следовательно, в процессе синтеза было получено $(5,4 \cdot 10^{-4} + 2,2 \cdot 10^{-4} - 2,53 \cdot 10^{-4}) = 5,07 \cdot 10^{-4}$ г или $6,3 \cdot 10^{-5}$ г избыточного N–NH₃ на грамм породы, что составляет прирост около 200%, по отношению к первоначальному содержанию аммиачного азота.

г) Аналогичный опыт был проведен с каменным метеоритом. Однако, относительно большое количество S (с FeS), содержащейся в метеорите, мешало опыту. Известно, что искусственный синтез аммиака с помощью катализаторов «отравляется» следами H₂S. Поэтому, хотя мы прогрели 5,8 г каменного метеорита (Саратов) при 800° в течение 10 час, а затем, как мы приняли, при 400° С в смеси N₂ + H₂ в течение 72 час, прирост N–NH₃ был мал — $3 \cdot 10^{-6}$ г/г метеорита. Очевидно, аналогичный опыт должен быть поставлен с силикатной фазой каменного метеорита, очищенной от FeS.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание N–NH₃ в метеоритах или изверженных горных породах не равномерно, разброс данных может быть очень значителен. Один образец от другого той же породы может различаться в несколько раз (см. Сихотэ-алиньский метеорит, отдельные фракции гранита и др.).

Наиболее однообразные данные получены для дунитов. Распределение N–NH₃ в дунитах может быть наиболее равномерным. Исключительно большой разброс данных наблюдается в железных метеоритах. Наименьшее количество азота и N–NH₃ содержится в дунитах. Наибольшее количество отмечалось, может быть, случайно — в железных метеоритах (и слюдах). Представление о характере колебаний в содержании N–NH₃ в метеоритах и изверженных горных породах дает гистограмма рис. 2. Из нее видно, что в каменных и железных метеоритах содержание N–NH₃ выше, чем в дунитах. Это может быть объяснено тем, что вещество мантии Земли (отвечающее составу каменных метеоритов), при выплавлении и дегазации теряет часть N–NH₃. Распределение N–NH₃ между метеоритным веществом, дунитом и базальтом аналогично поведению в этом процессе многих литофильных элементов (А.П.Виноградов [32]).

О форме нахождения азота в метеоритах и изверженных горных породах. Может идти речь о двух материалах отдельно — железных метеоритах (и железной фракции железо-каменных метеоритов) и каменных метеоритах и изверженных горных породах. Из железных метеоритов основная масса азота выделяется в виде N–NH₃. Известно, что NH₃ лучше

растворяется в жидком железе, чем N_2 . Растворенный в железе (стали) азот находится в ионной форме, а в избытке образует соответствующие нитриды, выделяющиеся в виде самостоятельной фазы γ' . При удалении ионизированного азота он может образовать соединение — NH_3 из растворенных газов — N и H.

Из каменных метеоритов и изверженных горных пород, даже просто при длительном встряхивании с водою, или еще лучше со слабой кислотой — извлекают N– NH_3 в том или другом количестве, как это наблюдается и для K^+ (например для слюд и др. минералов). Вместе с тем, как мы показали, вещество метеоритов или изверженных горных пород, поглощая N_2 и H_2 увеличивает содержание в породе N– NH_3 — т. е. происходит синтез NH_3 на породе. Все это указывает, что азот в каменных метеоритах и изверженных горных породах может находиться в виде NH_4^+ , который, помимо того, может образоваться из растворенных в породе N и H (который может выделяться по реакции $3FeO + H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + H_2 + 15400 \text{ кал}$) — $N + 3H \leftrightarrow NH_3 + 22000 \text{ кал}$, т. е. синтезироваться при подходящих условиях. Таким образом, инертность азота, которая зависит от прочности связи двухатомной молекулы N_2 , теряется в момент поглощения и выделения азота горной породой, которое происходит в атомарной форме и способствует установлению термодинамических равновесий. Отсюда можно сделать вывод, во-первых, что в зависимости от t вулканических газов известная часть NH_3 может диссоциировать на N_2 и H_2 (t 1000–1200° C). Но при t 400° C, как это и имеет место при вулканической деятельности, появляется максимум дымов с NH_4Cl , что характерно для фумарольных газов. Во-вторых, N_2 , который обычно обнаруживается в вулканических газах, в какой-то части может являться ювенильным азотом пород. В-третьих, некоторая часть связанного азота пород может возникать в результате вторичных процессов синтеза NH_3 в земной коре.

Таким образом, метеорное вещество поглощало не только NH_3 , который по термодинамическим условиям мог присутствовать в протопланетном облаке, как показал H. Urey, но и непосредственно поглощение N_2 и H_2 (или H_2O) метеорным веществом могло повести к синтезу NH_3 . Во всех этих случаях этот азот — первичного, космического происхождения, который выделяется в атмосферу в результате вторичных процессов дегазации.

Выводы

1. N– NH_3 неравномерно распределен в метеоритах и изверженных горных породах.

Среднее содержание N– NH_3 в железных метеоритах $7,93 \cdot 10^{-3}\%$ (из 12 определений), в каменных метеоритах $2,62 \cdot 10^{-3}\%$ (из 10 определений) хондриты 2,24; ахондриты $3,5 \cdot 10^{-3}\%$; в

дунитах $1,38 \cdot 10^{-3}\%$ (из 13 определений); в базальтах $4,85 \cdot 10^{-3}\%$ (из 11 определений) и в гранитах $2,67 \cdot 10^{-3}\%$ (из 10 определений).

Максимальное количество N–NH₃ обнаружено в Fe-метеоритах и минимальное — в дунитах. При дегазации мантии Земли часть N–NH₃ теряется, и дуниты имеют минимум N–NH₃.

2. N–NH₃ с большим трудом выделяется из горных пород и метеоритов, но частично вымывается H₂O или кислотой, а при их нагревании летит с H₂O пород. Все это указывает, что азот находится в связанном состоянии и частично может находиться в виде N–NH₃. В Fe-метеоритах он, по-видимому, находится в виде иона азота, и при выделении образует NH₃.

3. Изверженные горные породы и каменная фракция метеоритов под смесью газов N₂ + 3H₂ при $P = 1 \text{ атм}$ и 400° C синтезируют NH₃. Таким образом N–NH₃ частично может получаться путем синтеза из первично захваченных элементарных газов N₂ + H₂ (или H₂ из H₂O).

4. Таким образом, имеется два источника N–NH₃ в метеоритах и изверженных горных породах — непосредственное поглощение первичного NH₃, и синтезированный NH₃, при освобождении из породы первичного захваченного азота и водорода (или водорода H₂O).

Поступила в редакцию

2 августа 1963 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bunsen M.R.* Ann. Chim. Phys. III, 38, 289, 1853.
2. *Brun A.* Recherches sur l'Exhalaison Volcanique, Genf., 1911.
3. *Malleucci R.V.* Zbl. Mineral Geol., 45, 1901.
4. *Quensel P.D.* Zbl. Mineral, 1906, 497, 1906.
5. *Stoklasa J.* Zbl. Mineral 1907, 161, 1907.
6. *Zies E.G.* The valley of ten thousand smokes. Nat. Geogr. Soc. Wash. Contr. Techn. Papers, Vol. 1, Katmai Ser. No 4.
7. *Вернадский В.И.* О газовом обмене Земной коры. Изв. Имп. Акад. наук, С.-П. сер. VI, 6, 141, 1912.
8. *Bracannot H.* Ann. chim. Phys. 67, 104, 1838.
9. *Delesse A.* Ann. Mines Ser. 5, 18, 151, 1860.
10. *Erdmann H.* Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 1710, 1869.
11. *Gautier A.G.R.* Acad. Sci., Paris, 132, 932, 1901.
12. *Rayleigh.* Proc. Roy, Soc. A 170, 451, 1939.
13. *Stevenson F.J.* Science 130, 221, 1959.

14. *Wlotzka F.* Geochim. et Cosmochim. Acta, 24, 106, 1961.
15. *Scalen R.S.* Ann. Arbor, Michigan Microfilm No 59–1379.
16. *Stevenson F.J.* Geochim. et Cosmochim. Acta, 26, 797, 1962.
17. *Scacchi A.* Neues Jahrbuch f. Min. Geol. 11, 131, 1888.
18. *Zambonini P.* Mineralogia Vesuviana, 11 ed. Napoli, p. 75, 1935.
19. *Hoering T.* Variations in the nitrogen isotope abundance. Nuclear Processes in Geologic Settings, Proceedings of the Second Conference, Pennsylvania State University, Nat. Acad. Sci. — Nat. Research Council, Washington, Publ. 400, p. 39, 1956.
20. *Mayne K. I.* Geochim. et Cosmochim. Acta, 12, 185, 1957.
21. *Флоренский К.П.* Ж. анал. хим., т. XII, вып. 3, 1957.
22. *Talvitie N.A.* Anal. chem., 23, No 4, 623, 1951.
23. *Ansdell G., Dewar J.* Proc. Roy. Soc, 40, 552, 1886.
24. *Chamberlin R.* Th. J. Geol. 17, 565, 1909.
25. *Wright A.W.* Am. J. Sci., Ser. 3, 21, 1881.
26. *Flight W.* Phil. Trans., 173, 894, 1882.
27. *König H., Kell K., Hintenberger H., Wlotzka F. u. Begemann F.Z.* Naturforschung 16a, 1124, 1961.
28. *Lippman C.B.* Amer. Mus. Novit, 589, 1, 1932.
29. *Bannister F.A.* Miner Mag. 26, 36, 1941.
30. *Buddhue J.D.* Pop. Astron. 57, 400, 1949.
31. *Юдин И.А., Смышляев С.И.* Химико-минераграфическое исследование непрозрачных минералов ахондритов Norton County и Старое Песьяное. Доклад на X Метеоритной конференции. Май, 1962 г. Метеоритика, вып. 25 (в печати).
32. *Виноградов А.П.* Геохимия, №1, 1961.
33. *Виноградов А.П.* Изв. АН СССР, серия геол., №11, 1962.
34. *Герлинг Э.К. и Морозова И.М.* Геохимия, №4, 304, 1957.
35. *Герлинг Э.К., Яценко М.Л., Ермолин Г.М. и Баркан В.Г.* Тр. III сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций. Изд-во АН СССР, М., 1955.
36. *Келлер В.Д.* Принципы химического выветривания. Сб. «Геохимия литогенеза». Изд-во иностр. лит. М., 1963.
37. *Stevenson F.J.* Geochim. et Cosmochim. Acta, 19, 261, 1960.

AMMONIUM IN METEORITES AND IGNEOUS ROCKS

A.P.VINOGRADOV, K.P.FLORENSKI, V.F.VOLYNETZ

The main quantity of N in rocks is found to be in the combined form. During these investigations it was found that the contents of N–NH₃ in meteorites and igneous rocks changed in the same way as some other elements and dunites contain the smallest quantity of light melted volatile elements. It is in agreement with the mechanism of Earth's differentiation in the mantle and Earth's crust from the primary matter of meteoritic composition. Fe-meteorites show the greatest variations of N–NH₃ at the extraction.

The direct experiments of NH₃ synthesis in igneous rocks show that N–NH₃ can be captured by rocks not only in the form of NH₃, but synthesized during the absorption or extraction of nitrogen and hydrogen from the gas environment. The nitrogen from volcanoes contains some quantity of combined juvenile N which can be distorted to N₂ at high temperatures.