



中国科学院昆明分院
Kunming Branch Chinese Academy of Sciences



公告: 昆明分院拟提名申报2020年度云南省科学技术奖励项目 (版纳植物园) 相关信息公告 (../zylz/202007/t2020070...)

Q 请输入关键词

搜索

首页 (../..) > 科研进展 (../)

科研进展 (../)



地化所在嫦娥五号月壤中首次发现歧化反应成因的单质金属铁

地球化学研究所 2022-09-02 小中大

此前Apollo等月壤样品的研究结果认为,月壤中的纳米级单质金属铁(nanophase iron particles, np-Fe⁰)主要形成于陨石、微陨石轰击引起的汽化沉积作用(vapor deposition)或者太阳风主要组分H⁺注入引起的还原作用。前者得到了大量月壤样品分析以及模拟实验结果的验证从而被学术界广泛认同,而后者迄今为止尚缺少充足的直接证据并缺少机理解释。嫦娥五号月壤是人类44年以来再一次获得的月球返回样品,同时与Apollo以及Luna样品具有不同的采样位置、矿物组成以及演化历史,因此有可能为研究单质金属铁的形成机制提供新的证据。

中国科学院地球化学研究所与昆明理工大学联合研究团队针对嫦娥五号表取月壤粉末(CE5C0200YJFM00302)中的铁橄榄石颗粒开展了深入与细致的分析工作,在亚微米级尺度的二次撞击坑中发现了歧化反应成因单质金属铁的可靠证据。同时,理论计算的结果表明该

二次撞击坑的形成速度低于3.0km/s。歧化反应成因纳米级单质金属铁的发现与证实，革新了数十年来学术界对月壤中单质金属铁形成机制的既有认知。同时由于低速撞击作用广泛存在于太阳系之中，因此对于研究月球特别是两极永久阴影区、小行星以及外太阳系固态天体表壤中单质金属铁的形成机制具有广泛的参考与借鉴意义。2022年9月1日该成果 “*Impact-driven disproportionation origin of nanophase iron particles in Chang'E-5 lunar soil sample*” 以长文 (article) 在*Nature Astronomy*期刊在线发表。

纳米级单质铁首次发现于Apollo月壤样品中，其光谱改造效应已经得到了广泛和深入的研究，取得了较为系统和准确的认识。然而，对于单质金属铁的形成机制，长期以来被认为与微陨石轰击引起的汽化沉积作用以及太阳风 H^+ 注入引起的还原作用密切相关。前者得到了大量月壤样品分析以及模拟实验的验证，从而被学术界广泛认同。而后者虽有部分模拟实验与样品分析等研究结果的支持，但对其形成机理与反应过程尚未获得明确的认识。

铁橄榄石是嫦娥五号月壤的主要含铁矿物之一，同时也少见于Apollo等月壤之中，因此被选择为重点研究对象。研究团队首先在部分铁橄榄石颗粒表面非晶层中发现了原位热分解成因的单质金属铁，为嫦娥五号月壤中存在新的成因机制的纳米金属铁提供了直接证据，相关研究结果已于2022年2月发表于*Geophysical Research Letters*期刊上。随着工作的持续深入，研究团队在一颗铁橄榄石颗粒的表面发现分布有亚微米级尺度的微型撞击坑，同时表面熔融溅射物较少，保存了较好的撞击改造的特征。

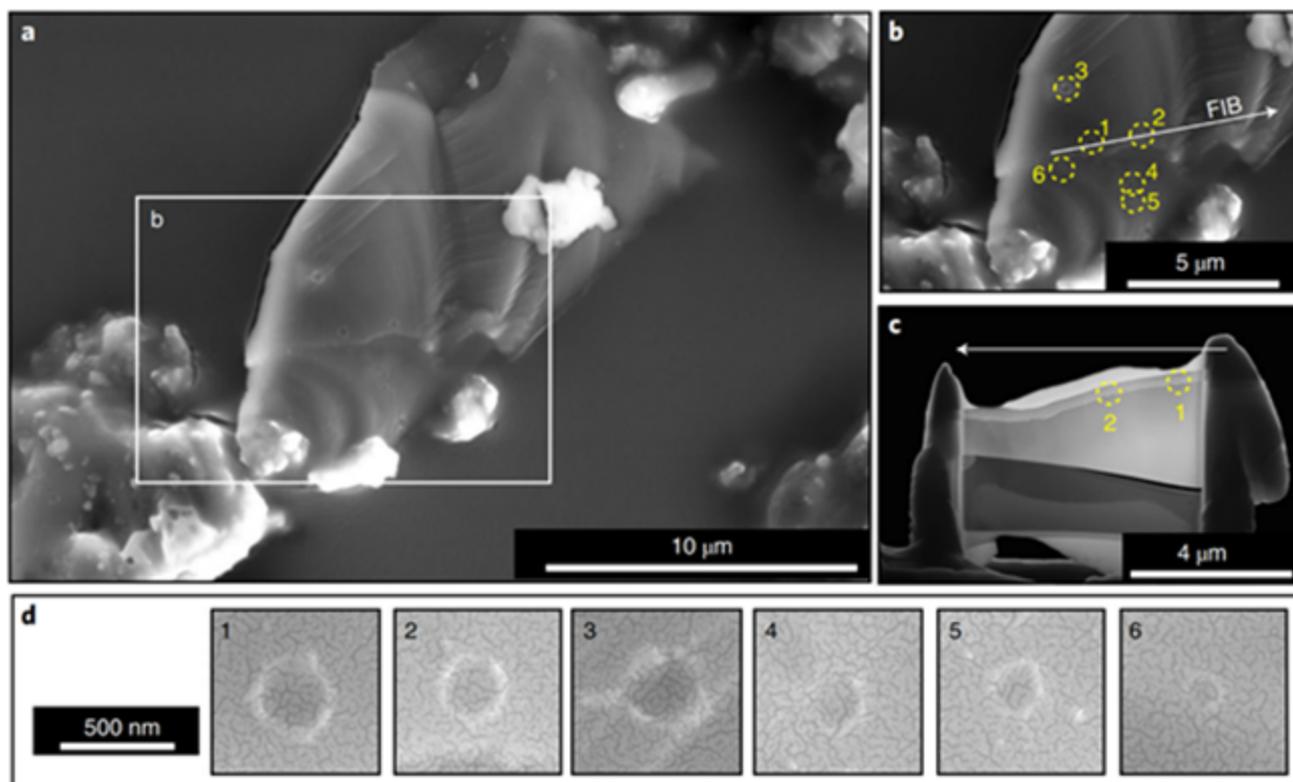


图1. a, d: 嫦娥五号月壤铁橄榄石颗粒表面微型撞击坑的二次电子图像 (Second Electron Image, SE) ; b, c: 聚焦离子束 (Focus Ion Beam, FIB) 制备的微撞击坑超薄切片

研究团队使用聚焦离子束对两个选定的微撞击坑制备了超薄切片，进一步的透射电镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 研究结果表明，这两个不同直径的微撞击坑具有相似的结构特征，包括：(1) 撞击过程中惯性力产生的凹陷区和撞击坑；(2) 橄榄石在撞击体的动能产生的温度和压力作用下形成的非晶层；(3) 非晶层中 $np\text{-Fe}^0$ 含量丰富，浅层直径较大 $\approx 10\text{ nm}$ ，深层直径较小 $\approx 3\text{ nm}$ ；(4) 非晶区域边缘的单晶橄榄石的晶体结构中产生了晶格缺陷；(5) 冲击延伸方向产生的附加非晶区；(6) 撞击坑周围存在溅射沉积物；(7) 表面覆盖的外来撞击体残余物。

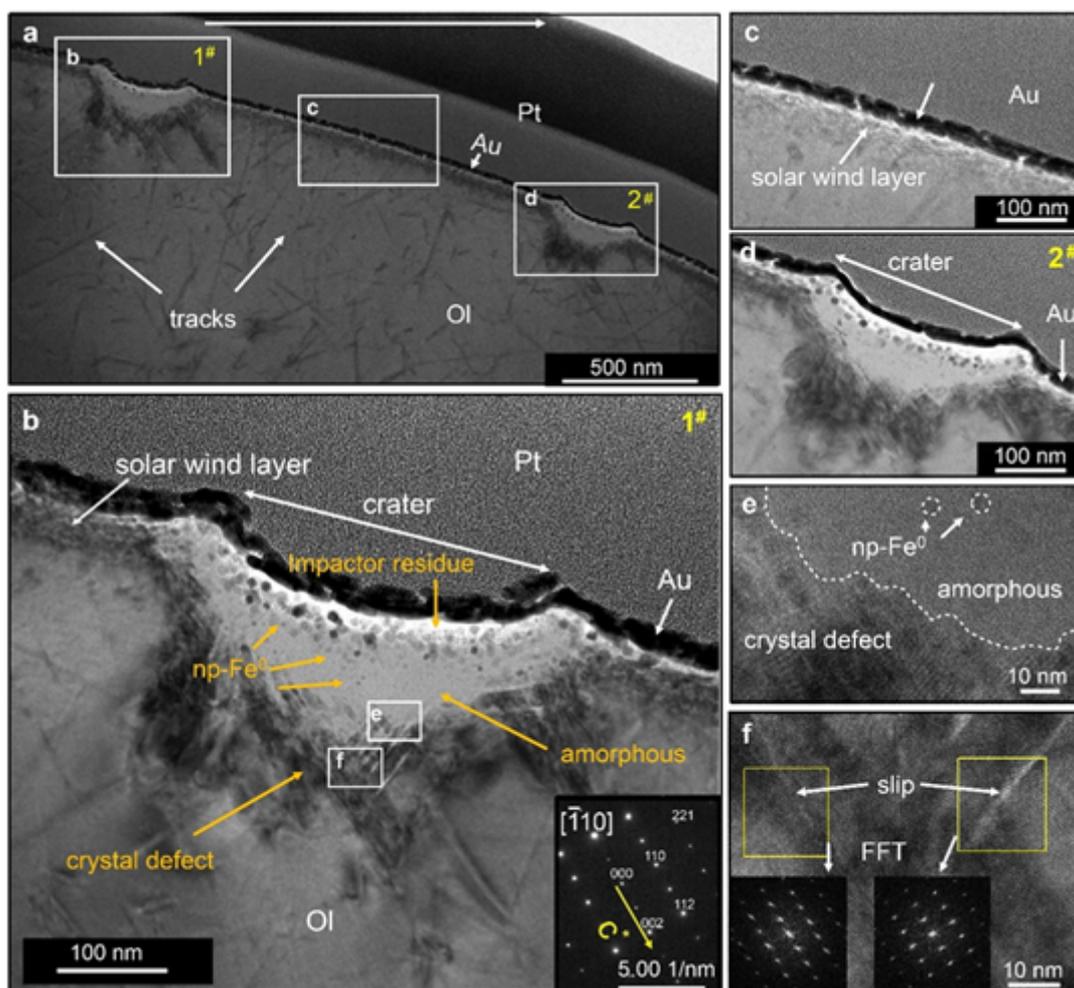


图2. a: 微撞击坑超薄切片的透射电镜明场图像；b-d: 微撞击坑边缘及内部分布的非晶层、纳米级单质金属铁颗粒以及晶格损伤；e-f: 微撞击坑底部的纳米级单质金属铁和晶格缺陷

透射电镜明场图像显示太阳风注入形成的缺陷层的厚度为60-80 nm，并没有完全非晶化而是具有辐射损伤的特征。此外，缺陷层作为一个整体仍然遵循基底橄榄石的晶体取向。这表明太阳风和宇宙射线辐射尚未完全破坏橄榄石的晶体结构或使其重新结晶。同时，橄榄石颗粒表面没有太阳风离子大量注入形成的气泡等结构特征，由此认为这些微撞击坑受太阳风改造的程度较为微弱。

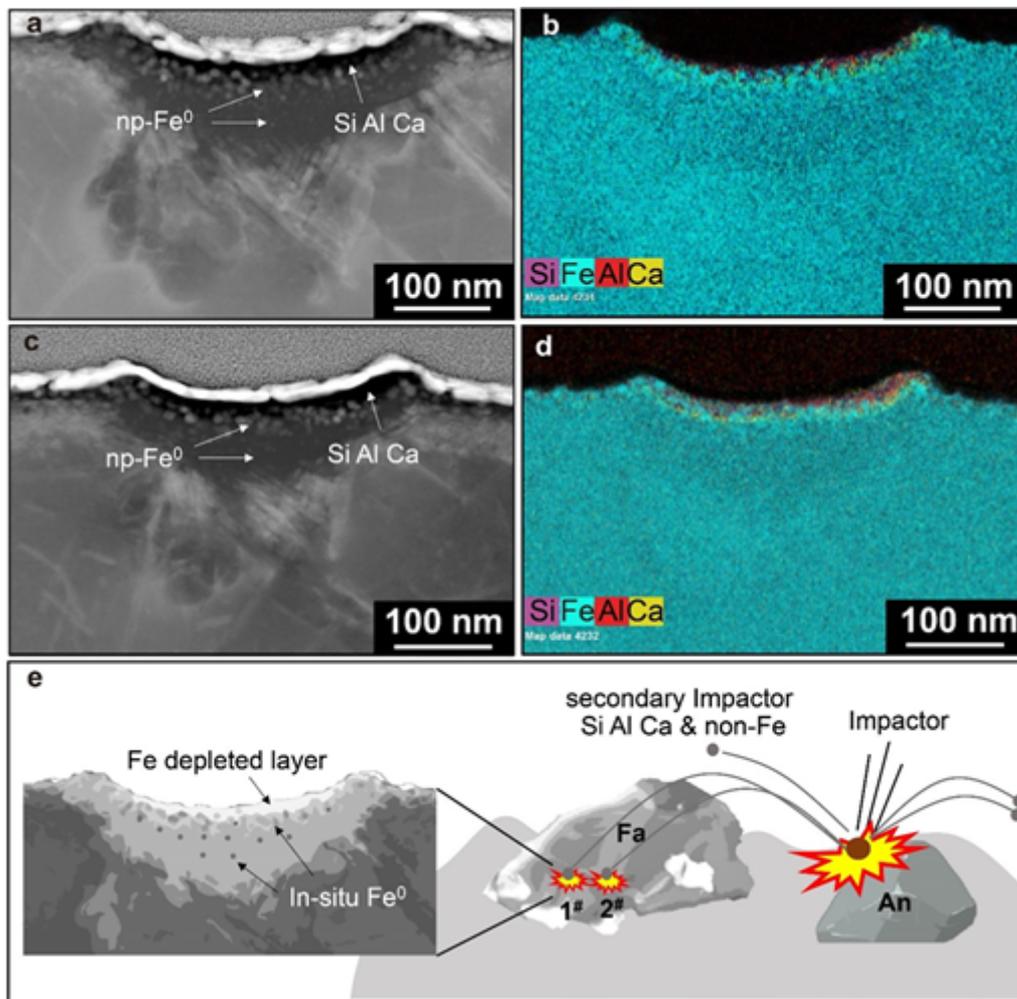


图3. a-d: 超薄切片中两个微撞击坑的剖面结构与元素组成的透射电镜分析结果，证明表面分布有来自于斜长石质撞击体的残留组分；e:二次微撞击坑形成过程的示意图

在微撞击坑的高角度环形暗场扫描透射电子显微镜（HAADF-STEM）图像和能量色散X射线光谱（EDS）图中，微撞击坑最外层存在富Al、Ca、Si的撞击体残留物，同时微撞击坑底部非晶层中的np-Fe⁰中不含有S和Ni元素。这表明np-Fe⁰既不是来自于撞击体也不是来自于其它撞击溅射物，极大可能原位形成于橄榄石熔融层中。此外，两个微撞击坑表层撞击体残留物的成分相近表明这组微撞击坑可能具有相同的起源，即形成于同一一次的撞击事件，而撞击体则为斜长质溅射物。

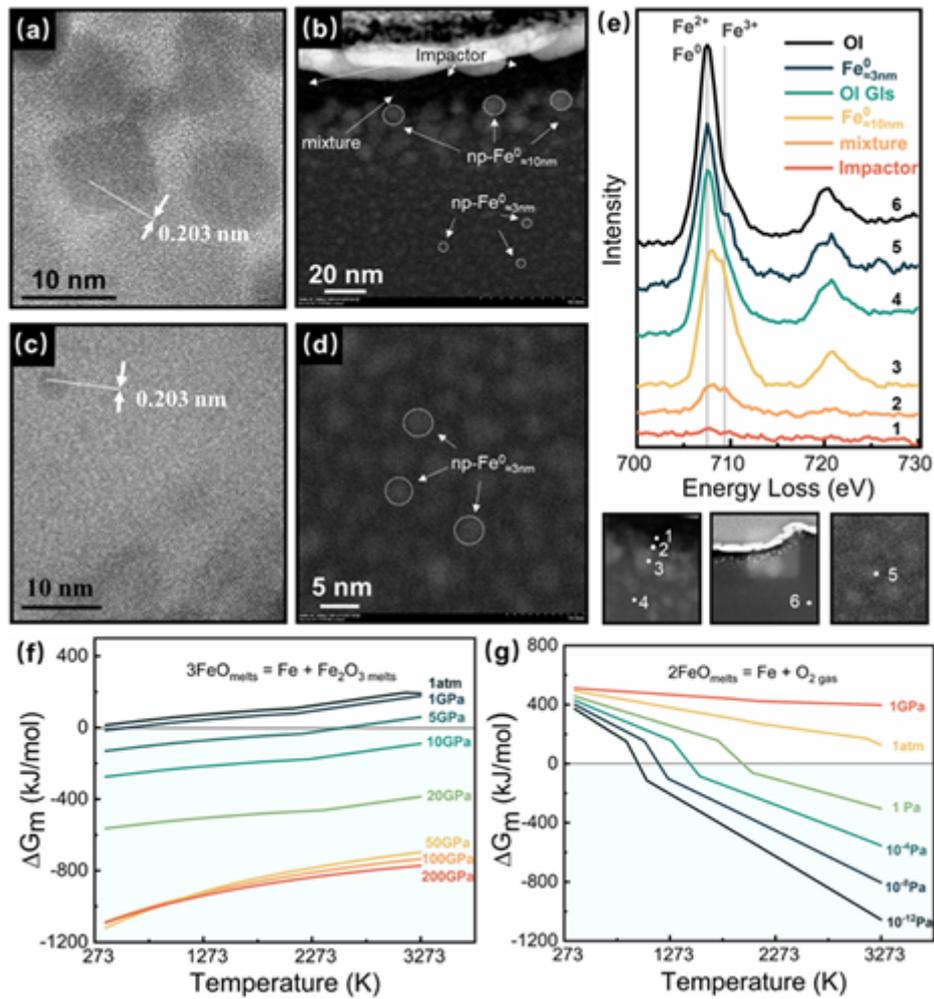


图4. a-e: 微撞击坑底部橄榄石熔融层中不同粒径np-Fe⁰的晶面间距与电子能量损失谱分析结果; f-g: FeO发生歧化反应与分解反应的吉布斯自由能计算结果

透射电镜的分析结果表明，微撞击坑中的np-Fe⁰均属于 α -Fe。此外，靠近微撞击坑表层的np-Fe⁰具有较大的粒径（约10 nm），而在非晶层深处具有较小的粒径（约3 nm）。Fe的电子能量损失谱(EELS)的L_{2,3}谱线表明橄榄石颗粒母体和微撞击坑熔融层中都有Fe²⁺的谱峰(707.5 eV)。此外，在冲击层和非晶层的混合区存在Fe³⁺峰(709.5 eV)，证明这些np-Fe⁰形成于撞击引发的橄榄石熔体中Fe²⁺的歧化反应。反应方程式为： $3\text{Fe}^{2+}_{\text{in melts}} = \text{Fe}_{\text{nanophase}} + 2\text{Fe}^{3+}_{\text{in melts}}$ 。热力学计算的结果表明，撞击过程中的高压能够有效促进Fe²⁺歧化反应的发生和进行，但当压强达到 5×10^{10} Pa以上后则对反应几乎无影响。通过能量守恒定律联立撞击体动能与基底的改造焓变，结合重积分的体积估算，可以得到撞击体的速度与粒径的关系。再通过惯性力产生的额外非晶区的撞击方向直径来获得撞击体粒径即可得到撞击速度小于3 km/s，撞击最大动压力可以满足歧化反应条件。

综合以上太阳风改造特征、撞击体残留物以及撞击坑底部熔融层中铁元素价态的分析结果，推断微撞击坑底部熔融层中np-Fe⁰的形成过程为：来自于斜长岩的撞击溅射物（速度小于3km/s）在撞击铁橄榄石的过程中，形成了多个二次微撞击坑，撞击过程的高温与高压引发了铁橄榄石发生熔融，同时其中的Fe²⁺发生歧化反应形成Fe⁰与Fe³⁺，其中Fe⁰在高温下进

一步生长形成np-Fe⁰。由于温度的不均一性，靠近撞击坑顶部的np-Fe⁰粒径较大，而靠近底部的np-Fe⁰粒径较小。

本研究工作首次在月壤中证明了歧化反应成因单质金属铁的存在，并对其形成过程进行了分析与讨论。歧化反应成因纳米级单质金属铁的发现与证实，革新了数十年来学术界对月壤中单质金属铁形成机制的既有认知。同时由于低速撞击作用广泛存在于太阳系之中，因此对于研究月球特别是两极永久阴影区、小行星以及外太阳系固态天体表壤中单质金属铁的形成机制具有广泛的参考与借鉴意义。

本文第一完成单位为中国科学院地球化学研究所，论文第一作者李琛为昆明理工大学与中国科学院地球化学研究所联合培养博士研究生，中国科学院地球化学研究所李阳项目研究员为论文通讯作者，昆明理工大学魏奎先教授为共同通讯作者。中科院地化所李雄耀研究员、刘建忠研究员，昆明理工大学马文会教授，中科院地化所博士研究生郭壮、硕士研究生邵凯瑞也参与了本研究工作。该成果得到了中国国家航天局嫦娥五号月壤样品（CE5C0200YJFM00302）的支持以及中科院类地行星先导专项（XDB 41000000）、国家自然科学基金委重点基金（41931077）、国防科工局民用航天项目（D020201）、中科院青年创新促进会（2020395）以及中科院前沿重点（ZDBS-SSW-JSC007-10, QYZDY-SSW-DQC02）等项目的资助。

论文信息：

Chen Li, Zhuang Guo, Yang Li*, Kairui Tai, Kuixain Wei*, Xiongyao Li, JianzhongLiu, and Wenhui Ma, 2022, Impact-driven disproportionation origin of nanophase iron particles in Chang' e-5 lunar soil sample. Nature Astronomy, Published online. (Available online 1 September 2022)

论文链接：

<https://www.nature.com/articles/s41550-022-01763-3>
(<https://www.nature.com/articles/s41550-022-01763-3>)

(李琛 李阳/供稿)

-----相关链接-----

-----院属机构-----

-----友情链接-----



中国科学院
CHINESE ACADEMY OF SCIENCES

单位邮编：650204 电话：0871-65223106 传真：0871-65223217

单位地址：云南省昆明市茨坝青松路19号 电子邮件：office@mail.kmb.ac.cn

中国科学院昆明分院版权所有

滇ICP备05000233号 滇公网安备53010302001225号 网站标识码:bm48000015

