
ИМПУЛЬСНЫЙ НАГРЕВ КОНДЕНСАТОВ ГАЗОВО-ПЫЛЕВОЙ НЕБУЛЫ КАК МЕХАНИЗМ СОПРЯЖЕННОГО ОБРАЗОВАНИЯ СИЛИКАТНЫХ ХОНДР И МЕТАЛЛА

А. А. Арискин, О. И. Яковлев, К. А. Бычков,
Г. С. Бармина, Г. С. Николаев

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН
ariskin@geokhi.ru

В работе представлена обновленная версия модели МЕТЕОМОД (2008), позволяющая рассчитывать эволюцию состава хондритовых систем в процессе восстановления Fe-Ni-металла при нагревании исходного материала выше силикатного ликвидуса (Ariskin et al., 2007; Bychkov et al., 2006). Вычисления с использованием этой модели продемонстрировали подобие расчетных пропорций металла и состава комплементарного силикатного расплава главным свойствам обыкновенных хондритов. Это явилось аргументом в поддержку гипотезы, что причиной различной восстановленности металла и силикатных хондр являлись вариации максимальных температур при разогреве протохондритовых систем выше ликвидуса оливина (Арискин и др., 1997). Образование металла и протохондритовых расплавов по механизму термического восстановления не зависит от окислительно-восстановительных условий в газовой-пылевой небуле. Фактором восстановления является рост температуры, который приводит к понижению растворимости металла в расплаве. Для развития этой гипотезы мы провели серию низкobarических расчетов, моделирующих термическое восстановление конденсатов газа солнечного состава в присутствии первичной пылевой компоненты. Вычисления проводились с использованием минеральных составов, представляющих продукты конденсации солнечной небулы при 800–1200 К (на основе конденсационной модели Петаева и Вуда, код SWPI). Эти составы подвергались «численному плаванию» выше оливинового ликвидуса при ~1550–2100° С и постоянной летучести кислорода ($\lg f_{O_2} = -6,5$). При этом наблюдалось накопление металла, в результате которого сформировалась последовательность остаточных расплавов, обедненных FeO и обогащенных SiO₂ на фоне роста MG# системы. Нетривиальный результат этих расчетов состоит в том, что модельные соотношения между количеством и составом Fe-Ni-фазы оказались идентичны наблюдаемым характеристикам металла в обыкновенных хондритах типов LL, L и H. Таким образом, процессы импульсного нагрева протохондритового материала могли явиться важным фактором ранней высокотемпературной дифференциации и формирования первичных металлических фаз и комплементарных силикатных глобуль (Yakovlev et al., 2008).

Постановка проблемы

В начале 1980-х гг. Кинг (King, 1982, 1983) провел экспериментальные исследования термического воздействия концентрированного пучка солнечных лучей на образцы метеоритов и земных базальтов. Быстрый разогрев этих материалов в низком вакууме до температур выше 2000° С приводил к образованию крупных капель несмешиваемой металлической

фазы как результат локального восстановления железа из силикатной жидкости. Подобные явления находили аналогии с результатами более ранних экспериментов по плавлению перидотитов в высокочастотной установке при 1700° С в аргонной атмосфере (Бармина и др., 1974). Эффективное восстановление металла наблюдалось также в опытах по плавлению и испарению метеоритов Крымка, Саратов и Мурчисон (Yakovlev et al., 1985; Яковлев и др., 1987, 2003). Этот процесс был назван *термовосстановлением* (Яковлев и др., 1987). Представленные экспериментальные данные нашли подтверждение в результатах термодинамических расчетов на основе ЭВМ-модели МЕТЕОМОД (Ariskin et al., 1997), характеризующих эволюцию состава хондритовых систем при последовательном нагревании и восстановлении исходного материала при температурах 1570–2100° С (Арискин и др., 1997). Вычисления с использованием обновленной версии этой модели (Bychkov et al., 2006) продемонстрировали подобие рассчитанных пропорций и состава продуктов

Авторы благодарны А. А. Борисову, который в начале 1990-х гг. разработал уравнения равновесия системы «силикат – металл», на основе которых стало возможным построение первых моделей кристаллизации мафит-ультрамафитовых магм с учетом сепарации металлической фазы. Мы также признательны М. И. Петаеву, который любезно предоставил для расчетов конденсации ДПО фортрановский код программы SWPI и дал ряд ценных замечаний по содержанию работы. Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 18 «Проблемы зарождения биосферы Земли и ее эволюции».

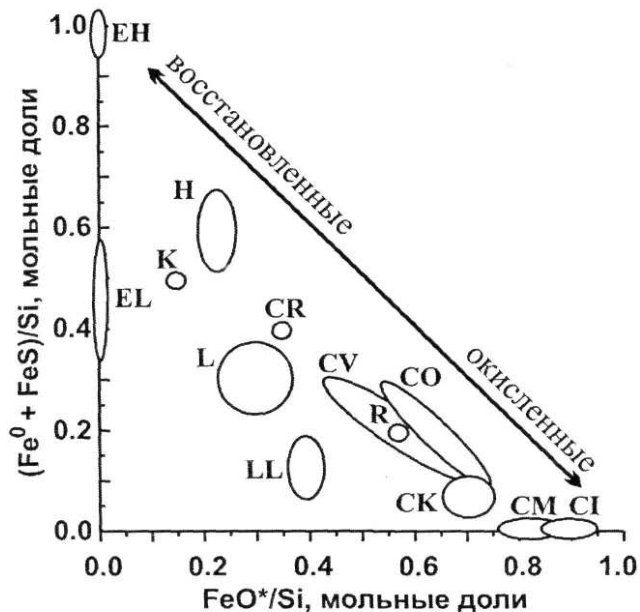


Рис. 1. Диаграмма окисленности различных групп хондритов, по обзору (Krot et al., 2003). Относительное содержание восстановленного железа в форме металла и сульфида показано в зависимости от содержания железа в силикатах и оксидах

термовосстановления (металл и силикатный расплав) характеристикам минеральных фаз в некоторых типах обыкновенных хондритов (Ariskin et al., 2006). Это позволило высказать предположение, что разогрев протохондритового источника при температурах выше силикатного ликвидуса может рассматриваться как важный фактор, приводящий к формированию минералого-химической специфики силикатных хондр и закономерных вариаций состава металла (Yakovlev et al., 2008). Признание реалистичности и анализ геохимических особенностей этого механизма приводят к парадоксальному выводу, что различия окислительно-восстановительных условий в солнечной небуле могли и не играть определяющей роли в процессах восстановления металла. Степень восстановления металлической фазы из примитивного «солнечного» источника определялась не масштабами отклонений редокс-условий от буфера железо-вюстит (IW), а главным образом – интенсивностью нагрева и амплитудой соответствующего температурного скачка. При быстром разогреве до температур 1600–2000° С присутствие восстановительного агента (углерод, водород) не является необходимым условием для образования и сепарации металлической фазы из расплавленного протохондритового материала.

Подобная постановка проблемы позволяет по-новому взглянуть на одну из парадигм метеоритики, согласно которой образование обыкновенных хондритов в последовательности LL → EH контролировалось переходом к более восстановительным условиям (см., например, Rubin et al., 1988). Здесь уместно напомнить, что со времен Г. Прайора (Prior, 1916)

общепринятым критерием разделения хондритов по окислительно-восстановительному состоянию является отношение металлической и закисной форм железа. Хондрит считается тем более восстановленным, чем выше в нем содержание металла и ниже железистость сосуществующих оливина и пироксена (первое правило Прайора). Энстатитовые хондриты рассматриваются как наиболее восстановленная группа хондритов, а углистые – как наиболее окисленная (рис. 1). Такое понимание состава хондритов привело к генетической концепции о существовании в протосолнечной небуле зон с различными окислительно-восстановительными обстановками, где и формировались различные типы хондритов. Согласно расчетным данным различия в окислительно-восстановительных условиях образования E-хондритов и C-хондритов составляют ~10 порядков f_{O_2} (Nagahara, 1986). Следует также заметить, что в самом первичном веществе протосолнечной туманности металлическое железо, по-видимому, отсутствовало. Основанием этому служит состав наиболее примитивных объектов Солнечной системы – углистых хондритов CI, в которых металлического железа нет. Эти хондриты, по-видимому, представляют уплотненную межзвездную пыль, которая за всю историю своего существования не испытала даже слабого нагрева (> 100° С) (Симоненко, 1985). Отсутствие хондр в углистых хондритах CI также свидетельствует об отсутствии каких-либо признаков нагрева и плавления. Можно предположить, что образование металла, равно как и образование хондр, могло произойти в едином процессе нагрева этой первичной пыли выше температуры плавления.

Предложенная концепция термического восстановления протохондритовых материалов позволяет связать количество металла, вариации его состава и степени восстановленности силикатов с различной степенью разогрева исходного материала при импульсном термическом воздействии. Таким образом, находят естественное объяснение сопряженность и комплементарность формирования силикатной и металлической составляющих обыкновенных хондритов (см., например, Kong, Ebihara, 1997; Connolly et al., 2001; Campbell et al., 2005). Как будет показано ниже, количество и состав металла, образующегося в подобных процессах, контролируются амплитудой разогрева порядка 400–500° С.

Теоретические основы и развитие модели МЕТЕОМОД

Термодинамический анализ показывает, что в изобарно-изотермических гетерогенных системах, включающих силикатный расплав, процесс последовательного разделения фаз (кристаллизации минерала либо отделения несмешивающейся жидкости) при понижении температуры контролируется парциаль-

ным изменением свободной энергии Гиббса относительно количества фазы, выделяющейся из расплава (см., например, Френкель и др., 1988; Арискин, Бармина, 2000):

$$\partial G/\partial n = -\Delta H (T_2/T_1 - 1), \quad (1)$$

где $n > 0$ – количество минерала или ликванта, ΔH – энтальпия соответствующего фазового перехода, а равновесные температуры T_1 и T_2 представляют исходное и текущее состояние гетерофазовой системы. Поскольку реакции кристаллизации силикатов экзотермические, где $\Delta H_{кр} < 0$ варьируют обычно от -60 до -140 КДж/моль (Bouhifd et al., 2007), повышение степени кристаллизации системы ($\partial n > 0$) на фоне понижения температуры $T_2 < T_1$ представляет самопроизвольный процесс, характеризующийся понижением свободной энергии системы ($\partial G < 0$).

Иная ситуация с термохимическим описанием кристаллизации или ликвации железа:



Известно, что реакции разложения твердых оксидов требуют затрат большого количества тепла. В частности, для диапазона температур $1600\text{--}2100$ К энтальпия реакции $\text{FeO}_{тв} = \text{Fe}^0 + 0,5\text{O}_2$ по данным из системы ДИАНИК (Шапкин, Сидоров, 2004) варьирует от 267 до 255 КДж/моль. Очевидно, что выделение нульвалентного железа из силикатного расплава представляет также высокоэндотермический процесс. В этом случае принципиальная возможность протекания реакции (2), предполагающая понижение свободной энергии системы в процессе увеличения количества восстановленного металла ($\partial n > 0$):

$$\partial G/\partial n = -\Delta H_{\text{FeO}} (T_2/T_1 - 1) < 0, \quad (3)$$

реализуется при выполнении условия $T_2/T_1 - 1 > 0$, которое эквивалентно возрастанию температуры $T_2 > T_1$. Таким образом, экспериментально установленные эффекты термовосстановления железа из базальтов и гипербазитовых материалов (Бармина и др., 1974; King, 1982, 1983; Яковлев и др., 1987, 2003) находят термодинамическое обоснование как результат поглощения системой тепла (энергии) и связанного роста температуры. По существу, этот вывод подтверждает известную эмпирическую закономерность, что при постоянной летучести кислорода растворимость переходных металлов в силикатных расплавах с повышением температуры понижается (см., например, Holzheid et al., 1994).

Графическим выражением этой закономерности и иллюстрацией ожидаемых эффектов термовосстановления могут служить изоплеты растворимости (активности) FeO в расплаве, представленные на рис. 2 а в координатах «летучесть кислорода – температура». Эти графики построены на основе двух источников информации. Линия буферного равнове-

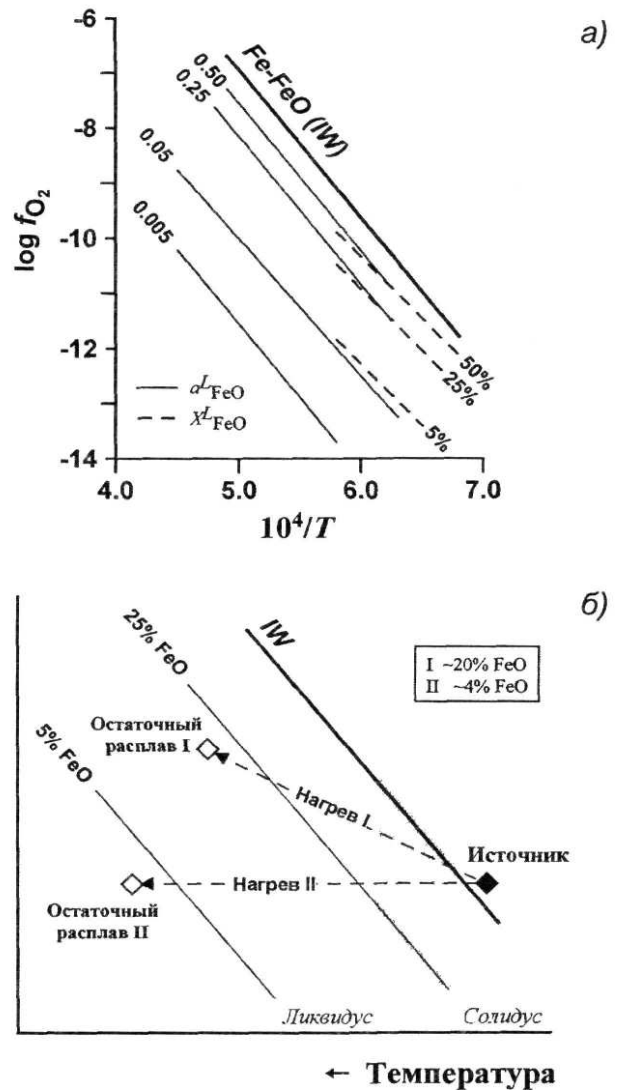


Рис. 2. Графики изоплет активности и растворимости FeO в силикатных расплавах (а) и принципиальная схема термического восстановления металлического железа из протехондритового источника (б). Линия буферного равновесия IW и изоплеты активности FeO оценены по (7) на основании термохимических данных для реакции разложения оксида железа (Myers, Eugster, 1983); линии равной растворимости FeO рассчитаны при помощи эмпирического уравнения (Арискин и др., 1992). Стрелки на рис. 2 б представляют возможные траектории нагрева, которые приводят фигуративную точку исходного состава на соответствующую изоплету растворимости в надликвидусной области (25 % FeO). Дальнейшее нагревание предполагает последовательное восстановление металла с образованием остаточных расплавов (источника силикатных хондр?), в разной степени обедненных FeO и обогащенных SiO₂ (нормативным энстатитом)

сия «железо – вюстит» (IW) дана на основании термохимических расчетов (Myers, Eugster, 1983)

$$\lg f_{\text{O}_2} = -26834,7/T + 6,471, \quad (4)$$

которые были использованы также при построении изоплет активности FeO (тонкие линии) на основе выражений для константы равновесия реакции (2):

$$\lg K_{(2)} = \lg(a_{\text{FeO}}) + 0,5 \lg f_{\text{O}_2} - \lg(a_{\text{FeO}}^L) = -\Delta G_{\text{FeO}}/2,303RT, \quad (5)$$

$$2 \lg K_{(2)} = -2\Delta G_{\text{FeO}}/2,303RT = -2\Delta H_{\text{FeO}}/2,303RT + 2\Delta S_{\text{FeO}}/2,303R, \quad (6)$$

в приближении $a_{\text{FeO}} = 1$:

$$\lg f_{\text{O}_2} = 2[\lg K_{(2)} + \lg(a_{\text{FeO}}^L)] = -26834,7/T + 6,471 + 2 \lg(a_{\text{FeO}}^L). \quad (7)$$

Пунктирные линии на рис. 2а характеризуют оценки растворимости FeO в силикатных расплавах (X_{FeO}^L) при помощи эмпирического уравнения, построенного по результатам 396 экспериментов при температурах 1150–1327°С (Roeder, 1974; Doyle, Naldrett, 1986; Doyle, 1988) и предложенного в работе (Арискин и др., 1992). Сравнение этих данных указывает на согласованность термодинамической и экспериментальной информации, которая выражается в наличии субпараллельных трендов изменения X_{FeO}^L и a_{FeO}^L и их совпадении или близости для диапазона температур, в котором калибровалась данная эмпирическая зависимость.

Термодинамические соотношения, показанные схематично на рис. 2б, воспроизводят принципиальный характер этой связи между $\lg f_{\text{O}_2}$, обратной температурой и содержанием FeO в силикатной жидкости, см. уравнения (2)–(7). При этом проявляются химические последствия возможного термического восстановления железа из ультраосновного источника в процессе его импульсного нагрева. Две пунктирные стрелки на этом графике указывают направления изменения интенсивных параметров, если допустить условия постоянной или переменной летучести кислорода. В обоих случаях подразумевается, что рост температуры начинается с твердого состояния исходной системы, линия нагрева пересекает гетерофазовую область и продолжается в поле силикатного расплава (рис. 2б). Предположим, что источник содержал 25 мас. % FeO. В зависимости от амплитуды температурного скачка линия нагрева может попасть на изоплету растворимости, отвечающую содержанию 25 мас. % FeO в силикатной жидкости при определенных T - f_{O_2} -параметрах. Точка пересечения с данной изоплетой для каждой траектории отвечает термодинамическому равновесию зарождающейся металлической фазы и расплава исходного состава. Дальнейший нагрев вдоль заданной траектории означает попадание фигуративной точки в метастабильную область изоплет пониженной растворимости FeO. Таким образом, продолжение нагревания исходной системы может протекать только в режиме восстановления из расплава некоторого количества железа – в соответствии с термодинамическими ограничениями (2)–(7).

Эти иллюстрации наглядно демонстрируют комплексность процесса восстановления металла и эволюции остаточного расплава в условиях, когда

линии роста температуры пересекают изоплеты растворимости FeO в направлении $X_{\text{FeO}}^L = 0$. Графики на рис. 2б позволяют также сформулировать предварительные выводы о масштабах возможного восстановления металла. Очевидно, что показанная здесь траектория нагрева II ($\lg f_{\text{O}_2} = \text{const}$) дает пример более эффективного отделения металлической фазы, поскольку соответствующая изоплета растворимости достигается при более низкой температуре по сравнению с траекторией I. Развивая эту логику, приходим к выводу, что нагревание вдоль T - f_{O_2} -траекторий, параллельных буферу IW, вообще не должно приводить к восстановлению металла. Наиболее эффективным способом отделения металлической фазы следовало бы признать (не показанный здесь) режим нагрева, при котором летучесть кислорода понижается по мере повышения температуры. Таким образом, количество восстановленного металла определяется T - f_{O_2} -траекторией и степенью перегрева исходного расплава относительно предельно допустимой растворимости железа для каждого конкретного состава. Присутствие восстановительного агента в этой схеме не играет решающей роли. При известных содержаниях углерода в пыли и водорода в окружающем газе роль этих компонентов может сводиться к связыванию кислорода, образующегося в результате термического восстановления железа (2). Можно также предположить, что в условиях открытой конденсированной системы (под «системой» будем понимать первичную пыль небулы) выделяющийся при нагревании кислород рассеивается в разреженной газовой среде. Таким образом, мы исходим из допущения, что скоротечный (импульсный) нагрев пылевой составляющей допланетного облака не приводит к существенным изменениям пропорций газовых компонентов и наиболее реалистичным режимом термовосстановления являлись условия $f_{\text{O}_2} \approx \text{const}$. Эти принципы были реализованы в первой отладочной версии ЭВМ-программы МЕТЕОМОД, предназначенной для моделирования выделения металлического железа из (прото)хондритовых источников при температурах выше силикатного ликвидуса (Арискин и др., 1997).

Предварительные вычисления

Техника моделирования эффектов термического восстановления по реакции (2) может состоять в расчетах количества железа при заданной (возрастающей) температуре расплава или прогнозировании роста температуры по мере последовательного восстановления металлической фазы. Второй способ оказывается более удобным, поскольку разработанная нами программа МЕТЕОМОД (Арискин et al., 1997) решает задачу равновесия не при заданной температуре, а при фиксированном соотношении остаточного расплава и выделившихся из него минеральных

фаз – по алгоритму, представленному в (Френкель и др., 1988). Добавление в эту модель эмпирического уравнения растворимости FeO (Арискин и др., 1992) позволило провести серию тестовых расчетов, моделирующих термовосстановление железа из расплава, состав которого отвечал отожженному образцу LL-хондрита Saint Severin (Jurewicz et al., 1995). Эти расчеты проводились в условиях постоянного давления кислорода $\lg f_{O_2} = -10$, которое было подобрано таким образом, чтобы первые порции металлической фазы оказалась равновесны с исходной жидкостью при температуре чуть выше силикатного ликвидуса – около 1570°C (рис. 3). Результаты моделирования показали, что при таких начальных условиях более 90 % металла выделяется в диапазоне температур, на $400\text{--}500^\circ\text{C}$ превышающих ликвидус оливина. При этом наблюдается комплементарное накопление SiO_2 , что приводит к увеличению содержания нормативного Opx и эволюции остаточного расплава в направлении безжелезистых («энстатитовых») составов (Арискин и др., 1997). Эти результаты находят определенные аналогии в эволюции состава модельных расплавов и валовых составов силикатной составляющей обыкновенных хондритов (обеднение FeO, накопление нормативного Opx в направлении более восстановленных хондритов). Однако дальнейшее развитие модели требует аргументации на основании геохимических данных. Учитывая сопряженность этой химической эволюции с процессом выделения металлической фазы, мы акцентируем внимание на поведении сидерофильных элементов. Ниже будут представлены результаты, основанные на возможности моделирования эволюции состава при выделении Fe-Ni-сплавов.

Учет переменности состава металла

Для решения этой задачи были использованы результаты дополнительных калибровок, позволяющих совместить в одном вычислительном коде эмпирические зависимости по растворимости FeO и NiO в силикатных расплавах (Арискин et al., 1996; Borisov, Ariskin, 1996) и термодинамическую модель активности Fe и Ni в Fe-Ni-сплавах широкого диапазона составов (Tomiska, Neckel, 1985). Уравнение растворимости FeO калибровалось на том же массиве 396 экспериментов, проведенных при атмосферном давлении в диапазоне $-14,5 < \lg f_{O_2} < -11,0$ (Roeder, 1974; Doyle, Naldrett, 1986; Doyle, 1988), см. выше. Экспериментальные данные по растворимости NiO включали результаты 33 опытов на природных составах в обогащенных никелем Fe-Ni-капсулах (Campbell et al., 1979; Snyder, Carmichael, 1992) и 22 опытов на составах Di-An эвтектики в равновесии с металлическим Ni (Holzheid et al., 1994). Эти эксперименты проводились при $P = 1$ атм, температурах $1122\text{--}1437^\circ\text{C}$ и более окислительных условиях $-12,6 < \lg f_{O_2} < -8,2$. Содержания Ni в модельных расплавах варьировали

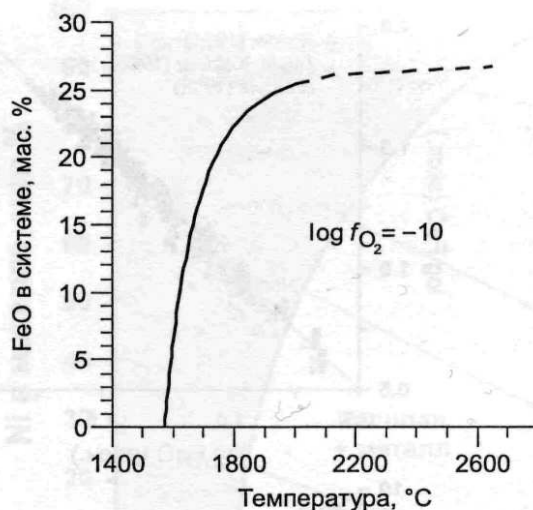


Рис. 3. Зависимость количества металла, образованного в результате термического восстановления хондритового расплава, от температуры комплементарной остаточной жидкости. Исходный состав отвечает отожженному (с пониженным содержанием летучих элементов) LL-хондриту Saint Severin. Расчеты проводились с использованием программы МЕТЕОМОД (Арискин et al., 1997) для условий постоянной фугитивности кислорода ($\lg f_{O_2} = -10$). Исходный состав этого хондрита приведен в табл. 6

на три порядка. Отличие этих калибровок от подхода (Арискин и др., 1992) касалось методики параметризации данных, которая проводилась на основе уравнения

$$\lg (X_{\text{MeO}}^L / a_{\text{Me}}^M) - 0,5 \lg f_{O_2} = h/T(\text{K}) + d_i X_i, \quad (8)$$

где X_{MeO}^L – содержание FeO или NiO в расплаве (мол. %), a_{Me}^M – активность Fe или Ni в металле по модели (Tomiska, Neckel, 1985), а регрессионные параметры h и d_i учитывали эффекты температуры и состава жидкости (в пересчете на безжелезистую и безникелевую матрицу, мол. %). При разделении обшего железа на пропорции Fe^{3+} и Fe^{2+} катионов в расплаве использовалось эмпирическое уравнение (Борисов, Шапкин, 1989). Соответствующие регрессионные параметры приведены в табл. 1.

На рис. 4 показаны результаты тестирования точности этих уравнений путем решения обратной задачи для представленного массива экспериментальных данных. На рис. 4 а, б сопоставляются наблюдаемые и модельные содержания NiO и FeO в расплавах при заданных температуре, $\lg f_{O_2}$, составах металла и силикатной жидкости. Можно отметить хорошую точность воспроизведения данных – особенно в отношении NiO для диапазона 100–200 ppm (Holzheid et al., 1994) и уровне содержаний 1–2 мас. % (Campbell et al., 1979; Snyder, Carmichael, 1992). Подобные вычисления были проведены также в отношении $\lg f_{O_2}$ и температуры при известных содержаниях NiO и FeO в расплаве. Эти результаты показаны на рис. 4 в, г и демонстрируют высокую точ-

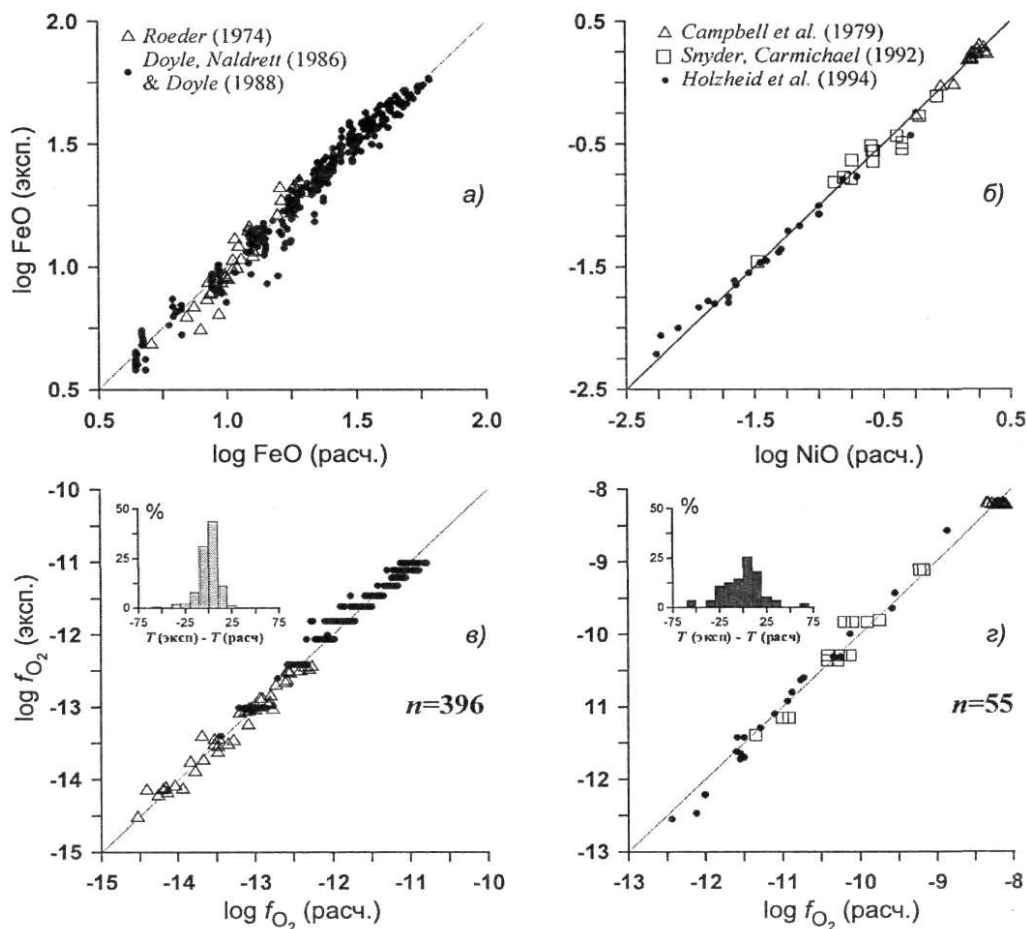


Рис. 4. Результаты тестирования точности уравнений растворимости FeO и NiO в силикатных расплавах (8) для содержаний этих оксидов, $\lg f_{O_2}$ и температуры (Borisov, Ariskin, 1996). Вычисления с использованием параметров из табл. 1: слева – расчеты по FeO, справа – NiO. Стандартные отклонения при решении обратной задачи (1σ): а – 0,035, б – 0,049, в – 0,070, г – 0,097

Таблица 1

Регрессионные константы h и d_i в уравнении (8) для описания растворимости FeO и NiO в силикатных расплавах (Borisov, Ariskin, 1996)

Параметры	«FeO»-уравнение ($n = 396$)	«NiO»-уравнение ($n = 55$)
$1/T, K$	11185,7 (158,7)	7771,7 (909,5)
$\lg f_{O_2}$	0,5	0,5
SiO ₂	0,00357 (0,00100)	-0,01223 (0,00452)
TiO ₂	0,01045 (0,00149)	0,02683 (0,01505)
Al ₂ O ₃	0,00301 (0,00176)	0,02419 (0,01146)
MgO	0,00172 (0,00107)	0,00275 (0,00934)
CaO	-0,00411 (0,00147)	-0,00950 (0,00586)
Na ₂ O	-0,02027 (0,00374)	-0,04076 (0,04048)
K ₂ O	-0,03894 (0,00247)	-0,05223 (0,02598)

В скобках указаны стандартные отклонения (1σ).

ность оценки летучести кислорода (в пределах $\pm 0,1 \lg f_{O_2}$). Представление о точности расчета температуры дают гистограммы на нижних графиках.

Топологические особенности модели «силикат – металл»

Рассмотренные выше уравнения растворимости FeO и NiO (8) с параметрами из табл. 1 были объединены в одном программном модуле, что позволило разработать модель равновесия Fe-Ni-сплавов с силикатными расплавами, характеризующимися разным отношением Fe/Ni. Эта модель была адаптирована к базовому коду программы МЕТЕОМОД (Ariskin et al., 1997), при помощи которой были проведены исследования стабильности Fe-Ni-сплавов и зависимости состава металла от T - f_{O_2} -параметров и содержания NiO в жидкости (Bychkov et al., 2006). Численные эксперименты моделировали условия равновесия Fe-Ni-металла в надликвидусной области хондритового расплава Saint Severin (рис. 5) при вариациях содержаний NiO от 10 ppm до 1 мас. %. Расчеты проводились в диапазоне летучести кислорода $-15 \leq \lg f_{O_2} \leq -7$, при этом установлены поля стабильности металлической фазы при разном содержании NiO в жидкости (рис. 5) и выявлены закономерности вариаций состава Fe-Ni-металла в координатах «Ni (в металле) – $\lg f_{O_2}$ » (рис. 6).

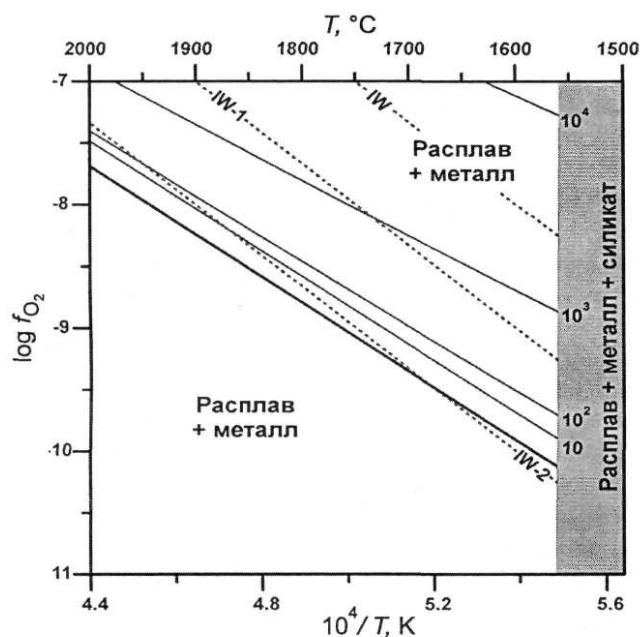


Рис. 5. Изоплеты растворимости NiO в надликвидусном хондритовом расплаве, находящемся в равновесии с Fe-Ni-сплавом (тонкие сплошные линии, ppm). Расчеты проведены с использованием обновленной «никелевой» версии модели МЕТЕОМОД (Ariskin et al., 1997; Bychkov et al., 2006) для состава, отвечающего LL-хондриту Saint Severin (см. рис. 2). Пунктиром показаны линии буферных равновесий, параллельные IW. Утолщенная линия представляет изоплету растворимости чистого железа в том же хондритовом расплаве, рассчитанную при помощи эмпирического уравнения (Аришкин и др., 1992). Серым фоном обозначена субликвидусная область данного состава при $T < 1560^\circ\text{C}$

На рис. 5 сопоставляются расчетные изоплеты растворимости NiO в надликвидусной области хондритового расплава, которые отвечают равновесию с металлической фазой переменного состава. Эти изоплеты с небольшими вариациями угла наклона секут линии буферных равновесий, параллельные IW, и демонстрируют, что увеличение содержания NiO в расплаве приводит к расширению поля стабильности Fe-Ni-металла в области более окислительных условий. При концентрации NiO $\sim n \times 10^3$ ppm обогащенная Ni металлическая фаза выделяется при f_{O_2} на 1,5–2 лог. ед. выше относительно условий равновесия чистого железа с расплавом. Эта ситуация несет потенциал для исследования связи между составом металла и окислительно-восстановительными условиями среды, в которой могли протекать процессы силикатного хондрообразования, выделения и сепарации металлической фазы.

О составе металла, равновесном с хондритовым расплавом при заданных редокс-условиях, позволяет судить диаграмма, показанная на рис. 6. Этот график также построен по принципу изоплет, связывающих содержание Ni в металле (мол. %) с концентрацией в расплаве NiO и T - f_{O_2} -параметрами. Для последую-

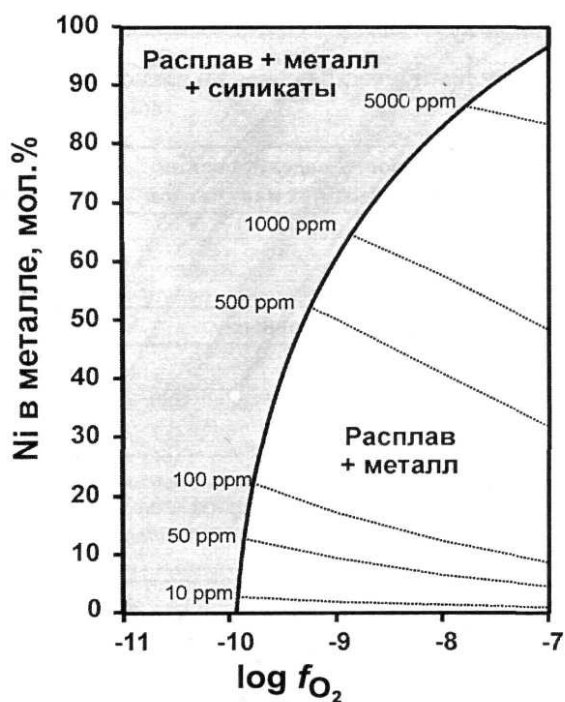


Рис. 6. Диаграмма зависимости состава Fe-Ni-сплава выше силикатного ликвидуса хондрита от T - f_{O_2} условий для различных содержаний NiO в жидкости. Параметры расчетов см. на рис. 5. Изотерма силикатного ликвидуса хондрита $T = 1560^\circ\text{C}$ показана жирной линией; изотермы в надликвидусной области примерно «параллельны» этой кривой. Пунктир – изоплеты растворимости NiO. Каждой точке на этих изоплетах отвечает конкретный состав металлической фазы

щего сопоставления с составами металла в обыкновенных хондритах представляет интерес, что результаты расчетов указывают на существование при $T > 1560^\circ\text{C}$ поля устойчивости относительно богатой Ni металлической фазы – условно «тэнита» ($> 10\%$ Ni, если NiO в расплаве > 50 – 100 ppm) и обедненного никелем «камасита» ($< 10\%$ Ni, если NiO в расплаве < 50 ppm). Эти сплавы не имеют отношения к структурам распада и представляют высокотемпературные продукты восстановления металла.

Результаты этих расчетов показывают, что состав Fe-Ni может являться индикатором условий эволюции надликвидусных хондритовых систем. Таким образом, несмотря на некоторые несовершенства программы МЕТЕОМОД (возможна разработка более последовательной модели активности компонентов металла, учет данных о коэффициентах распределения сидерофильных элементов и т. д.), она может быть использована как геохимический инструмент для исследований процессов термического восстановления. Эффективность применения этой модели для генетических реконструкций определяется возможностью оценки состава протохондритового источника, который мог быть подвергнут высокотемпературному нагреву.

Таблица 2

Термодинамическая основа и возможности расчетов на основе различных алгоритмов моделирования конденсации газа солнечного состава

Возможности моделирования и задания входных параметров	VAPORS <i>Ebel, Grossman (2000)</i>	Шапкин, <i>Сидоров (2004)</i>	CWPI <i>Petaev, Wood (2005)</i>
Число химических элементов	23	18*	19
компонентов газа	374	всего ~250 соединений	203
конденсированных фаз	125		488
База термодинамических данных	<i>Berman (1988)</i>	ДИАНИК	<i>Berman (1988)</i>
Твердые растворы:			
Ol	+	нет	+
Orx	+	нет	+
Srx	+	нет	+
Spinel	+	нет	+
Plag	+	нет	+
Метал (Fe-Ni)	+	+	+
Силикатный расплав	+	нет	нет
Равновесная конденсация	+	+	+
Фракционная конденсация	нет	+	+
Варьирование отношения пыль/газ в исходной системе	+	нет	+
Кинетика нуклеации и роста зерен металла и Ol	нет	нет	+

* Минимальный набор для представленных моделей, включающий компоненты системы H-He-O-P-S-N-C-Si-Al-Fe-Ni-Mn-Cr-Ti-Mg-Ca-Na-K.

Моделирование эволюции состава металла при термическом восстановлении конденсатов ДПО

Существуют многочисленные свидетельства, что большинство силикатных хондр формировались путем переплавления ранее конденсированного протовещества в условиях взаимодействия с газовой составляющей ДПО (см., например, *Libourel et al., 2006*). При этом предполагается, что такое плавление могло носить характер импульсного нагрева, за время которого не успевали существенно испариться умеренно летучие компоненты, включая FeO и SiO₂ (*Ebel, 2005*). Поэтому можно допустить, что последствия высокотемпературной испарительной дифференциации (по крайней мере, для некоторых сидерофильных элементов) проявились в большей мере на стадии остывания расплава и закалки первичных хондр, тогда как исходный состав этих силикатных глобуль контролировался скорее составом конденсата солнечной небулы и масштабами его термического восстановления (рис. 2). При попытках численного моделирования подобных явлений в качестве начальных параметров необходимо задать вероятный состав первичного «солнечного» конденсата. Это возможно на основе использования современных моделей конденсации ДПО, учитывающих вариации *P-T*-параметров и пропорций газовой и пылевой компоненты.

Различия конденсационных моделей

В последние годы в литературе обсуждаются три модели конденсации газа солнечного состава – VAPORS (*Ebel, Grossman, 2000*), CWPI (*Petaev et al., 2003; Petaev, Wood, 2005*) и программа (*Шапкин, Сидоров, 2004*). Эти модели представляют продукт развития вычислительных кодов, которые были представлены в 1990-х гг. и впоследствии модернизированы с учетом расширения числа компонентов, набора варьируемых параметров и кинетических режимов конденсации. Основные характеристики этих программ представлены в табл. 2. Все они построены по принципу минимизации изобарно-изотермического потенциала Гиббса $G_{P,T}$ для систем, включающих около 20 наиболее распространенных химических элементов (250–600 химических соединений) при *P-T*-параметрах, отвечающих гипотетическим условиям эволюции допланетного облака (начальные температуры конденсации около 1800 К и давление 10⁻³–10⁻⁵ атм). Процедуры поиска минимума функции $G_{P,T}$ у разных авторов несколько отличаются, а программа Шапкина и Сидорова (1994–2004) дополнена возможностью контролировать устойчивость решения задачи термодинамического равновесия.

Главные различия связаны с использованием баз термодинамических данных и моделей твердых растворов для конденсированных фаз. Модели VAPORS и CWPI используют согласованную базу данных (*Berman, 1988*) для главных петрогенных компонентов (Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-

H_2O-CO_2), скорректированную для некоторых важнейших реакций и дополненную информацией для Ni, Cr, Mn и газов системы H-He-C-N-O. А. И. Шапкин и Ю. И. Сидоров проводили расчеты с использованием базы термодинамических данных ДИАНИК, разработанной в ГЕОХИ РАН и адаптированной для решения космохимических задач. Что касается твердых растворов, то здесь различия принципиальны. Авторам моделей (Ebel, Grossman, 2000; Petaev et al., 2003) удалось включить алгоритм (Ghiorso, Sack, 1995), предложенный для описания свободной энергии Гиббса в растворах оливина, плагиоклаза, пироксенов и шпинелидов (см. обзор Petaev, Wood, 2005). Тогда как в программе Шапкина-Сидорова постулируется возможность раздельной конденсации минералов для главных «породообразующих» фаз – форстерита и фаялита, альбита и анортита, диопсида и геденбергита (табл. 2). Третий важный момент связан с возможностью моделирования состава высокотемпературного силикатного расплава как конденсированной фазы. Из перечисленных моделей только программа VAPORS дает последовательное решение этой задачи на основе модели регулярного раствора компонентов жидкости (см. детали калибровки программы MELTS – Ghiorso and Sack, 1995). В программе CWPI этот блок расчетов недоработан, а в программах Шапкина и Сидорова отсутствует.

Применение моделей, не учитывающих возможности образования силикатной жидкости, обычно оправдывают проведением расчетов при относительно низком давлении газа 10^{-3} – 10^{-4} атм, которое приводит к конденсации твердых фаз, минуя поле стабильности силикатного расплава. Это справедливо для идеального солнечного газа, состав которого отвечает фотосфере Солнца (Anders and Grevesse, 1989), а его конденсация приводит к образованию практически нацело восстановленных минеральных парагенезисов, включающих форстерит и энстатит (рис. 7). Вариации состава «солнечного газа» с целью моделирования более окисленных хондритовых материалов (которые могли являться источником силикатных хондр, содержащих существенное количество FeO) приводят к расширению поля стабильности силикатного расплава в области умеренных и высоких отношений пыль/газ в исходном ДПО (рис. 8). В этом случае становится важным последовательный учет конденсации в жидкую фазу (Alexander, 2004).

Сопоставление предложенных алгоритмов обычно проводят путем сравнения модельных последовательностей конденсации для идеального солнечного газа, в котором пропорции «условных» пылевого и газового компонентов отвечают отношению пыль/газ = 1 (см. ниже). В табл. 3 представлены некоторые результаты подобных расчетов для солнечного состава (Anders, Grevesse, 1989) при $P = 10^{-3}$ бар. Эти условия подразумевают отсутствие жидких продуктов конденсации (за исключением металла) (Шапкин, Сидоров, 2004; Petaev, Wood, 2005).

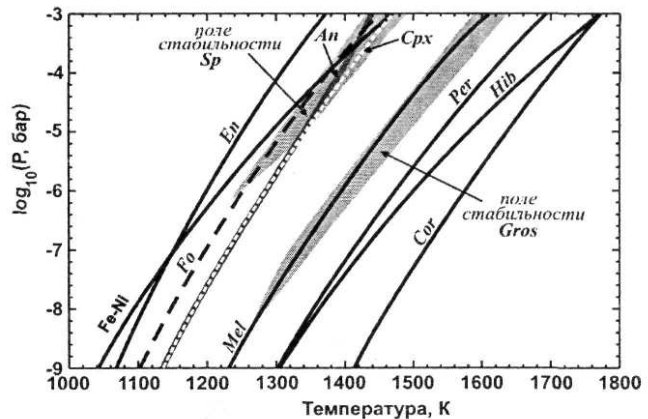


Рис. 7. Последовательность равновесной конденсации газа солнечного состава (Anders, Grevesse, 1989), рассчитанная по программе CWPI (Petaev, Wood, 2005)

Не трудно видеть, что в целом программы VAPORS, CWPI и Шапкина-Сидорова дают согласованные результаты, которые демонстрируют последовательную смену Ca-Al-оксидов породообразующими силикатами. Однако абсолютные температуры и интервалы стабильности конкретных минеральных парагенезисов могут существенно различаться. При этом результаты моделирования (Ebel, Grossman, 2000; Petaev, Wood, 2005) оказываются ближе, чем данные расчетов по программе Шапкина-Сидорова. Эти различия включают отсутствие в модели (Шапкин, Сидоров, 2004) гибонита и гроссита, а также наличие двух температурных уровней появления главных компонентов породообразующих оксидов и силикатов – плеонаста (1466°C) и герцинита (610°C), форстерита (1431°C) и фаялита (423°C), анортита (1418°C) и альбита (819°C). Это принципиально отличает расчеты данных авторов от других моделей, в которых легкоплавкие компоненты (герцинит, Fa, Ab) «появляются» (хотя и в малых количествах) в соответствующих твердых растворах на 600 – 1000°C раньше. Такое несоответствие не может не сказываться на пропорциях главных фаз конденсированных систем и (что особенно важно) составах минералов. В частности, оценку «средней» магнезиальности оливина в модельном конденсате (Шапкин, Сидоров, 2004) проводили путем деления расчетного количества Fo в системе на сумму молекулярных количеств Fo и Fa как самостоятельных фаз. В моделях (Ebel, Grossman, 2000; Petaev, Wood, 2005) содержание Fo в оливине рассчитывается для твердого раствора оливина.

Мы акцентируем внимание на данном вопросе потому, что здесь кроется причина еще одного важного минералогического отличия в составе расчетных конденсатов идеального солнечного газа. Результаты расчетов (Ebel, Grossman, 2000; Petaev, Wood, 2005) в случае равновесной конденсации дают содержание Fa в оливине не более 0,1 мол. %, тогда как программа Шапкина-Сидорова позволяет получить до 20–25 % Fa в «усредненном» оливине из конденсированного

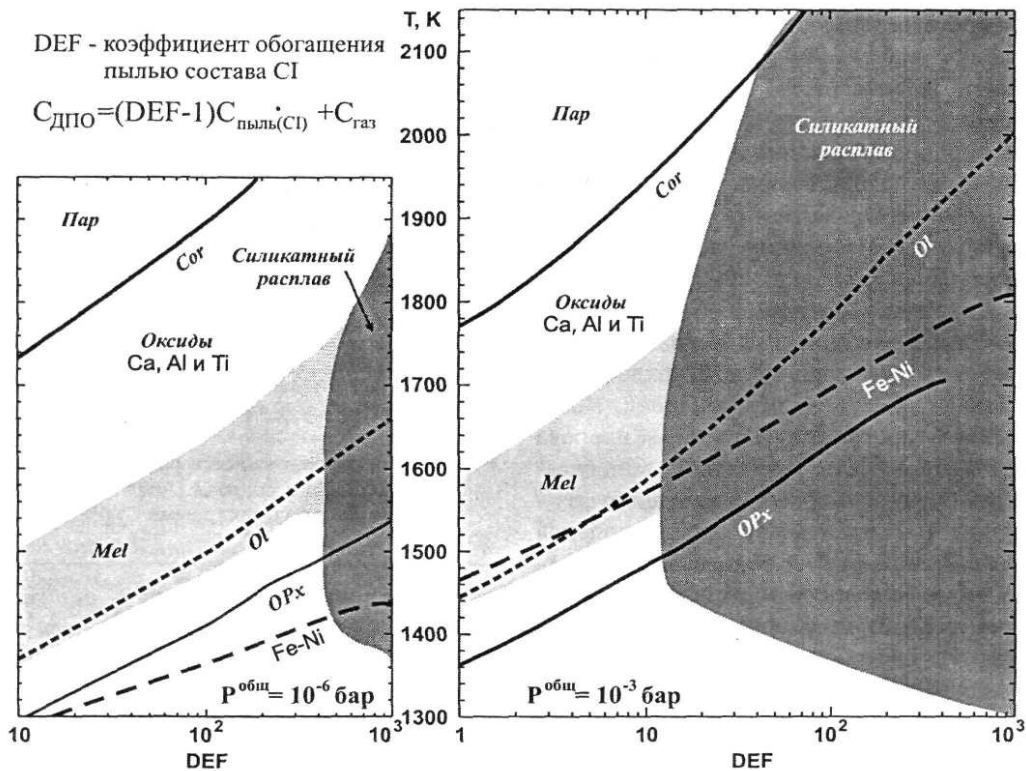


Рис. 8. Поля стабильности расплава в зависимости от давления и отношения пыль/газ в небулярном облаке. По данным обзора (Petaev, Wood, 2005), с изменениями

материала. Видимо по этой причине данным авторам не пришлось столкнуться с проблемой крайне высокой восстановленности продуктов конденсации идеального солнечного газа (Anders, Grevesse, 1989) и необходимостью варьирования состава ДПО для выбора условий, отвечающих более окисленным силикатным хондрам, которые содержат существенные количества FeO (*Fa* в оливине).

Влияние отношения пыль/газ в солнечной небуле

Решение проблемы относительной «окисленности» областей ДПО, где проходили процессы образования протисточника силикатных хондр, находят в пространственных вариациях состава «солнечного газа» (Ebel, Grossman, 2000; Petaev et al., 2003; Alexander, 2004). При этом подразумевается, что постоянство валового состава Солнечной системы не противоречит тому, что на разном удалении от центра диска состав ДПО варьировал по латерали и вертикали (Дорофеева, Макалкин, 2004; Zanda et al., 2006). Физические причины подобных вариаций могут быть различны, но специалисты по моделированию конденсационных процессов в качестве меры или степени отличия от идеального солнечного газа используют «коэффициент пылевого обогащения» (*dust enrichment factor, DEF*) или соотношения пыль/газ в исходной системе. В частности, в (Ebel, Grossman, 2000) для расчета состава обогащенных пылевым конденсатом систем использовался принцип смеше-

ния двух компонентов – идеального солнечного газа и «пыли», отвечающей среднему составу углистых хондритов CI (табл. 4).

На рис. 9 приведены результаты расчетов по программе VAPORS, моделирующих изменение летучести кислорода ($\lg f_{\text{O}_2}$) при конденсации систем, отвечающих разным коэффициентам пылевого обогащения *DEF* (табл. 4). Эти данные показывают, что увеличение *DEF* приводит к повышению кислородного потенциал в равновесной газовой системе. Это является результатом перераспределения атомов O, H и C между силикатами и важнейшими компонентами солнечного газа, включая H_2 , CO, H_2O и CO_2 . Повышение летучести кислорода в газовой среде происходит за счет разделения «восстановленных» (H_2 , CO) и «окисленных» (H_2O , CO_2) компонентов. Причем степень такого разделения растет по мере накопления пылевого компонента в системе: при $DEF \sim 500\text{--}1000$ редокс-условия конденсирующей системы на 1,5–2 лог. ед. оказываются ниже буфера железистит (IW). При этих условиях значительная часть железа входит в силикатную фракцию в виде FeO.

Представленный выше подход (табл. 4, рис. 9) подразумевает, что композиционная составляющая «пылевой компоненты» изначально присутствует в солнечном газе, состав которого можно описать как смесь двух крайних «миналов» – идеального газа (включающего H + He + Ne + Ar) и пыли состава CI (с учетом солнечных распространенностей элементов). Существуют возможности выражения вариаций

Таблица 3

Последовательности конденсации минеральных фаз из газа солнечного состава
(Anders, Grevesse, 1989) при $P = 10^{-3}$ бар

Минеральная фаза	VAPORS <i>Ebel, Grossman (2000)</i>		<i>Шапки и Сидоров (2004)</i>		CWPI <i>Petaev, Wood (2005)</i>	
	Температурный диапазон, К (появление – исчезновение фаз)					
Корунд, Al_2O_3	1770	1726	1771	1466	1775	1751
Гибонит, $CaAl_{12}O_{19}$	1728	1686	–	–	1770	1495
Гроссит, $CaAl_4O_7$	1698	1594	–	–	1656	1606
Перовскит, $CaTiO_3$	1680	1458	1692	1412	1692	1465
$CaAl_2O_4$	1624	1568	–	–	–	–
Мелилит (ss)	1580	1434	1640*	1440	1608	1450
Гроссит, $CaAl_4O_7$	1568	1502	–	–	–	–
Гибонит, $CaAl_{12}O_{19}$	1502	1488	–	–	–	–
Шпинель(ss)	1488	1400	1466 ^{2*}	1418	1495	1431
Металл (ss)	1462		1459 ^{3*}		1472	
Клинопироксен (ss)	1458		1440 ^{4*}	398	1466	
Оливин (ss)	1444		1431 ^{5*}		1449	
Плагиоклаз (ss)	1406	1318	1418 ^{6*}	610	1460	
Ti_3O_5	1368	1342	1412	1253	1380	
Ортопироксен (ss)	1366		1381 ^{7*}		1372	
Ti_4O_7	–		–	–	1350	
Кордиерит, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	1330		–	–	–	
Cr-шпинелид (ss)	1230		–	–	1170	
Альбит ($NaAlSi_3O_8$)			819	407		
Герцинит ($FeAl_2O_4$)			610			
Фаялит (Fe_2SiO_4)			423			

Примечания. * Геленит ($Ca_2Al_2SiO_7$), ^{2*} плоннаст ($MgAl_2O_4$), ^{3*} металлическое железо, ^{4*} диопсид ($CaMgSi_2O_6$), ^{5*} форстерит (Mg_2SiO_4), ^{6*} анортит ($CaAl_2Si_2O_8$), ^{7*} энстатит ($MgSiO_3$).

состава ДПО при помощи пропорций (соотношений) других «условно солнечных» компонентов. Традиция подобного описания берет начало от работы (Wood, Hashimoto, 1993) и включает рассмотрение четырех главных составляющих солнечного вещества – «газа» (H + He), «льда» (H, C, N, O), «органики» (H, C, O) и «пыли» (по разности от солнечного состава). Программа CWPI допускает вариации соотношений для этих конечных членов, которые приводят к изменению состава ДПО и соответствующих окислительно-восстановительных условий. Таким образом, интегральный пылевой компонент в модели CWPI представлен как смесь «льда», «органики» и «остаточной пыли», в пропорциях, обеспечивающих солнечные распространенности элементов.

В этом состоит отличие состава «негазовой составляющей» по (Petaev et al., 2003) от CI-компонента, использованного (Ebel, Grossman, 2000). Наиболее контрастно эти различия проявляются для C, N и O, которые демонстрируют обогащение рассчитанной таким образом «остаточной пыли» относительно

состава CI примерно в 13, 52 и 3 раза соответственно (Petaev, Wood, 2005). По этой причине при оценке обогащенных пылью составов ДПО в модели CWPI используются более низкие значения отношения пыль/газ (обычно в интервале 0,1–50) по сравнению с программой VAPORS (100–1000). Эти различия не носят принципиального характера, поскольку независимо от численного значения DEF или отношения пыль/газ достижение одинаковой степени окисленности конденсирующей системы требует близких валовых составов для исходного ДПО. Обе модели позволяют варьировать эти композиционные характеристики в широких пределах, учитывая, что повышение отношения пыль/газ в исходной системе смещает общее давление стабильности силикатного расплава в область пониженных значений (рис. 8).

Определенным преимуществом программы VAPORS по сравнению с кодом CWPI является возможность расчета состава конденсированной силикатной жидкости. Однако этот плюс не имеет решающего значения, если учесть, что основой подобных

Таблица 4

Относительные атомные распространенности элементов в идеальном газе солнечного состава, CI-компоненте (нормализовано на 10^6 атомов Si) и модельных составах, обогащенных «пылью» относительно состава Солнца

	AG89 (=I)	Dust (=CI)	«100 × CI»	«1000 × CI»	II	III
H	$2,79 \times 10^{10}$	$5,28 \times 10^6$	$2,84 \times 10^{10}$	$3,32 \times 10^{10}$	$7,32 \times 10^6$	$2,83 \times 10^6$
He	$2,72 \times 10^9$		$2,72 \times 10^9$	$2,72 \times 10^9$	$2,72 \times 10^5$	$2,72 \times 10^5$
C	$1,01 \times 10^7$	$7,56 \times 10^5$	$8,50 \times 10^7$	$7,65 \times 10^8$	$6,00 \times 10^6$	$1,01 \times 10^4$
N	$3,13 \times 10^6$	$5,98 \times 10^4$	$9,05 \times 10^6$	$6,28 \times 10^7$	$3,13 \times 10^2$	$3,13 \times 10^3$
O	$2,38 \times 10^7$	$7,63 \times 10^6$	$7,80 \times 10^8$	$7,65 \times 10^9$	$4,92 \times 10^7$	$3,71 \times 10^7$
F	$8,43 \times 10^2$	$8,43 \times 10^2$	$8,43 \times 10^4$	$8,43 \times 10^5$		
Ne	$3,44 \times 10^6$		$3,44 \times 10^6$	$3,44 \times 10^6$		
Na	$5,74 \times 10^4$	$5,74 \times 10^4$	$5,74 \times 10^6$	$5,74 \times 10^7$	$5,74 \times 10^4$	$5,74 \times 10^4$
Mg	$1,07 \times 10^6$	$1,07 \times 10^6$	$1,07 \times 10^8$	$1,07 \times 10^9$	$1,07 \times 10^6$	$1,07 \times 10^6$
Al	$8,49 \times 10^4$	$8,49 \times 10^4$	$8,49 \times 10^6$	$8,49 \times 10^7$	$8,49 \times 10^4$	$8,49 \times 10^4$
Si	$1,00 \times 10^6$	$1,00 \times 10^6$	$1,00 \times 10^8$	$1,00 \times 10^9$	$1,00 \times 10^6$	$1,00 \times 10^6$
P	$1,04 \times 10^4$	$1,04 \times 10^4$	$1,04 \times 10^6$	$1,04 \times 10^7$	$1,04 \times 10^4$	$1,04 \times 10^4$
S	$5,15 \times 10^5$	$5,15 \times 10^5$	$5,15 \times 10^7$	$5,15 \times 10^8$	$5,15 \times 10^5$	$5,15 \times 10^5$
Cl	$5,24 \times 10^3$	$5,24 \times 10^3$	$5,24 \times 10^5$	$5,24 \times 10^6$	$5,24 \times 10^3$	$5,24 \times 10^3$
Ar	$1,01 \times 10^5$		$1,01 \times 10^5$	$1,01 \times 10^5$		
K	$3,77 \times 10^3$	$3,77 \times 10^3$	$3,77 \times 10^5$	$3,77 \times 10^6$	$3,77 \times 10^3$	$3,77 \times 10^3$
Ca	$6,11 \times 10^4$	$6,11 \times 10^4$	$6,11 \times 10^6$	$6,11 \times 10^7$	$6,11 \times 10^4$	$6,11 \times 10^4$
Ti	$2,40 \times 10^3$	$2,40 \times 10^3$	$2,40 \times 10^5$	$2,40 \times 10^6$	$2,40 \times 10^3$	$2,40 \times 10^3$
Cr	$1,35 \times 10^4$	$1,35 \times 10^4$	$1,35 \times 10^6$	$1,35 \times 10^7$	$1,35 \times 10^4$	$1,35 \times 10^4$
Mn	$9,55 \times 10^3$	$9,55 \times 10^3$	$9,55 \times 10^5$	$9,55 \times 10^6$	$9,55 \times 10^3$	$9,55 \times 10^3$
Fe	$9,00 \times 10^5$	$9,00 \times 10^5$	$9,00 \times 10^7$	$9,00 \times 10^8$	$9,00 \times 10^5$	$9,00 \times 10^5$
Co	$2,25 \times 10^3$	$2,25 \times 10^3$	$2,25 \times 10^5$	$2,25 \times 10^6$	$2,25 \times 10^3$	$2,25 \times 10^3$
Ni	$4,93 \times 10^4$	$4,93 \times 10^4$	$4,93 \times 10^6$	$4,93 \times 10^7$	$4,93 \times 10^4$	$4,93 \times 10^4$

Примечания. AG89 – состав Солнца по (Anders, Grevesse, 1989), который использовался нами в качестве состава I (табл. 5 и 6). Составы «100 × CI» и «1000 × CI» представляют расчеты состава ДПО по методике (Ebel, Grossman, 2000): $C_{ДПО} = (DEF - 1)C_{пыль} + C_{AG89}$. Составы II и III представляют варианты с различными пропорциями «условно солнечных» компонентов по методике (Wood, Hashimoto, 1993; Petaev et al., 2003): II – пропорции пыль/«органика»/газ/лед = 1/1/0,0001/0,0001; III – пропорции пыль/органика/газ/лед = 1/0,001/0,0001/0,001.

расчетов является модель активности компонентов расплава MELTS, реалистичность которой даже в калибровочном диапазоне температур (ниже ликвидуса базальт-перидотитовых систем) вызывает вопросы у самих авторов (Ghiorso et al., 2002). Программа CWPI выглядит привлекательно в плане проведения конденсационных расчетов в условиях частичной или полной изоляции конденсированного материала (табл. 2). Для первых численных экспериментов по термическому восстановлению конденсатов ДПО мы остановили свой выбор на модели CWPI, программный код которой был любезно предоставлен М. И. Петаевым.

Эволюция состава расплава и металла при термовосстановлении

Модельные расчеты проводились в два этапа. Сначала по программе CWPI были оценены составы

«солнечных» конденсатов для разных температур конденсации и газопылевого отношения, затем составы этих модельных конденсатов использовались в программе МЕТЕОМОД при моделировании их нагрева и восстановления выше ликвидусных температур.

Расчеты по конденсации включали задание P - T параметров в солнечной небуле для области вероятного хондрообразования (соотношений пыль–газ) и валового состава конденсирующей системы. Давление в небуле по оценкам разных авторов находится в пределах 10^{-4} – 10^{-3} атм, а его вариации в этом диапазоне не сильно сказываются на порядке конденсации, за исключением реверсии «оливин – металл» (рис. 7). В наших расчетах принималось $P = 10^{-4}$ атм (см., например, Дорофеева, Макалкин, 2004). Ключевой момент – задание исходного состава ДПО. Собственно «идеальный солнечный состав» подразумевает использование одной из двух популярных моделей –

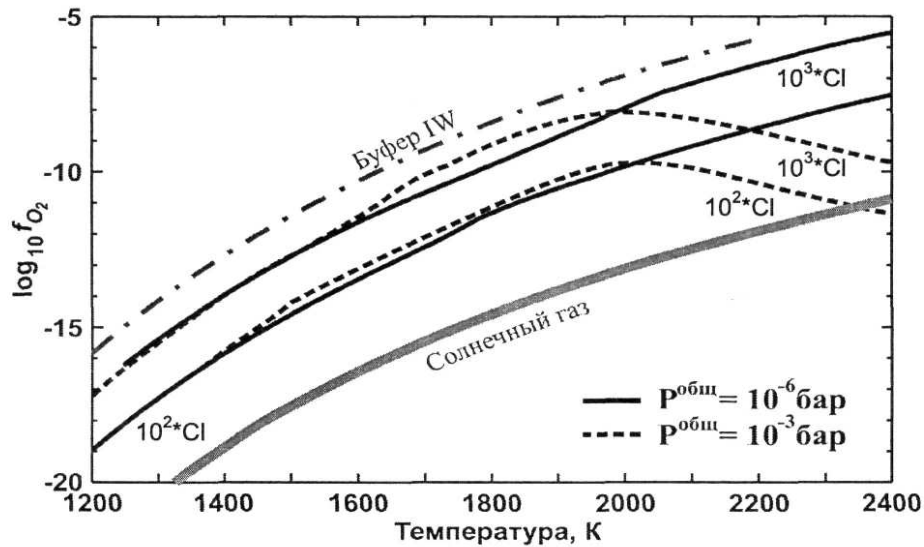


Рис. 9. Вариации летучести кислорода в зависимости от температуры равновесия «солнечного газа» с конденсатами ДПО. Результаты расчетов по программе VAPORS при двух давлениях для двух «солнечных» составов, различающихся коэффициентом обогащения «пылью» – DEF (100× и 1000×), по данным (Ebel, Grossman, 2000)

Таблица 5

Минеральный состав модельных конденсатов, рассчитанный при помощи программы CWPI (Petaev et al., 2003; Petaev, Wood, 2005)

Мас. %	I		II		III		
	1000 К	800 К	1000 К	800 К	1200 К	900 К	800 К
OI	25,65	15,48	4,74	6,02	46,44	41,00	43,08
Металл	32,22	31,34	1,27	17,60	24,66	7,70	7,04
Orx	31,77	42,00	–	29,53	12,60	12,76	10,88
Srx	2,60	2,84	–	–	2,83	3,02	3,37
Плагиоклаз	7,45	6,69	–	7,93	10,31	9,71	10,10
Шрейберзит	–	0,87	–	0,67	–	–	–
Периклаз	–	–	9,04	–	–	–	–
Шпинель	–	0,67	3,77	–	–	0,72	0,78
Сульфид (куб. мод.)	–	–	15,75	5,59	–	–	–
Fe-Ni-сульфид	–	–	–	9,12	–	23,27	23,31
CaS	–	–	2,75	1,50	–	–	–
Графит	–	–	13,61	21,33	–	–	–
Силициды (Me/Si)	–	–	48,48	–	–	–	–
β-кristобалит	–	–	–	–	0,71	–	–
Витлокит	–	–	–	–	–	–	0,85
Другие фазы	≤ 0,31	≤ 0,11	≤ 0,59	≤ 0,71	≤ 2,45	≤ 1,82	≤ 0,59

Примечания. I–III – см. модельные составы ДПО в табл. 4. Приведены только фазы, количество которых в модельных конденсатах составляет не менее 0,5 мас. %.

(Anders, Grevesse, 1989) и (Lodders, 2003). Однако этот наиболее примитивный (усредненный по небуле) состав солнечного вещества можно варьировать за счет пропорций пыли и газа как «условных солнечных компонентов». При помощи программы CWPI мы получили и исследовали три варианта протохондритового источника на основе данных (Anders, Grevesse, 1989): (I) канонический состав Солнца (AG89)

с ненарушенными пропорциями «условно солнечных» компонентов и два сильно обогащенных пылевой составляющей – (II) с относительно высоким (пропорции пыль/«органика»/газ/лед = 1/1/0,0001/0,0001) и (III) пониженным содержанием углерода (пыль/органика/газ/лед = 1/0,001/0,0001/0,001). Содержание газа в составах II и III было понижено на четыре порядка (табл. 4). Температуры конденсации для этих

Таблица 6

Химический состав модельных конденсатов и бедного металлом LL-хондрита в приближении полного окисления железа и никеля

Мас. %	I		II		III			STS
	1000 К	800 К	1000 К	800 К	1200 К	900 К	800 К	
SiO ₂	31,67	32,99	33,77	32,69	32,77	32,66	32,66	40,78
TiO ₂	0,11	0,11	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11
Al ₂ O ₃	2,58	2,38	2,46	2,35	2,36	2,35	2,35	2,38
«FeO»	35,38	35,51	36,75	35,18	35,26	35,16	35,13	26,01
MnO	0,01	0,01	0,35	0,37	0,36	0,37	0,37	0,32
MgO	25,43	23,77	21,63	23,56	23,61	23,53	23,53	25,31
CaO	2,05	1,88	1,95	1,86	1,87	1,86	1,86	1,93
Na ₂ O	0,00	0,02	0,00	0,88	0,79	0,95	0,96	1,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,04	0,03	0,05	0,08	-
P ₂ O ₅	0,13	0,39	0,31	0,40	0,27	0,40	0,40	0,22
Cr ₂ O ₃	0,47	0,56	0,58	0,56	0,56	0,56	0,56	0,58
«NiO»	2,15	2,02	2,09	2,00	2,00	2,00	2,00	1,35
T _{об} , °C	1595	1587	1568	1567	1558	1558	1558	1552

Примечания. I–III – см. модельные составы ДПО и продуктов их конденсации в табл. 4. Содержания оксидов железа и никеля рассчитывались на основе состава модельных конденсатов (табл. 5) как «FeO» = FeO + Fe и «NiO» = NiO + Ni. Состав STS отвечает валовому составу LL-хондрита Saint Severin по данным (Jurewicz et al., 1995). Температура силикатного ликвидуса оценивалась при помощи Ol-термометров, использованных в программе МЕТЕОМОД (Ariskin et al., 1997); содержание NiO в расплавах при этом не учитывалось.

составов варьировали в интервале 800–1200 К (табл. 5). При заданных параметрах вычислений легколетучие компоненты (CO, CO₂, H₂O, соединения серы, азота и щелочных металлов) концентрируются главным образом в газовой фазе, а средний минеральный состав расчетных конденсатов можно рассматривать как модель протоисточника силикатных хондр и металла, в разной степени обедненного летучими.

Представляет интерес сопоставление минеральных характеристик этих продуктов конденсации (табл. 5). В случае «солнечного состава» I они представлены смесью металла (примерно треть) и силикатов. Для углеродистого состава II отмечаем резко восстановленный характер системы, содержащей графит и силициды металлов. В продуктах конденсации наиболее обогащенного пылевой компонентой состава III доминирует оливин (41–46 мас. %) и металл-сульфидная смесь (вместе 25–30 %) при достаточно устойчивых пропорциях Or_x , Sr_x и плагиоклаза. Подобные минеральные составы рассматриваются нами как наиболее вероятные модельные системы для протохондритового источника. Результаты пересчета этих минеральных составов (табл. 5) на весовые содержания 12 «петрогенных» оксидов приведены в табл. 6. Устойчивость этих «петрохимических» характеристик не удивительна – по существу они представляют продукт виртуального окисления силикатной составляющей солнечного вещества. Для сравнения в последней колонке табл. 6 приведен состав LL-хондрита Saint Severin, являющегося одним из наиболее примитивных обыкновенных хондритов (Jurewicz et al., 1995). Очевидно, что состав это-

го LL-хондрита носит признаки раннего удаления из «солнечного состава» ~12 % металлической фазы с субхондритовыми пропорциями Fe и Ni.

Для последующих расчетов и сравнений мы выбрали продукт конденсации состава III при 1200 К (927° C) и систему, отвечающую хондриту Saint Severin (табл. 6). Эти параметры использовались в качестве характеристик валового состава протохондритовых систем при расчетах с использованием «никелевой» версии программы МЕТЕОМОД.

Моделирование термовосстановления начинается с расчета двух температур, отвечающих равновесию оливин – расплав (T_{Ol}) и металл – расплав (T_M) при произвольном значении $\log f_{O_2}$. Поскольку режим термического восстановления реализуется в надликвидусной области исходной системы, важно подобрать такое значение летучести кислорода, чтобы разница между температурой равновесия металла и ликвидусом оливина $T_M - T_{Ol} > \varepsilon_T$ (где $\varepsilon_T > 0$ порядка первых градусов). При выполнении этого условия и постоянном $\log f_{O_2}$ стартуют расчеты в режиме термовосстановления, когда температура растет по мере выделения металла переменного состава (см. траекторию II на рис. 2б). Для состава III (1200 К) в табл. 6 было подобрано $\lg f_{O_2} = -6,70$ ($T_{Ol} = 1558^\circ C$), для STS – $\lg f_{O_2} = -7,00$ ($T_{Ol} = 1552^\circ C$). Эти начальные параметры отвечают редокс-условиям ~IW + 1; начиная с температуры ~1740° C обе системы эволюционируют в условиях, более восстановительных по сравнению с буфером железо–вюстит. Это хорошо согласуется с данными по прямым измерениям летучести кислорода в разных типах обыкновенных

хондритов (Brett, Sato, 1984; McSween, Labotka, 1993), см. сводку (Schaefer, Fegley, 2007). В результате этих вычислений с шагом 1 мас. % получаем набор составов «хондрообразующих» жидкостей, равновесных при разных температурах с определенным количеством металлической фазы.

На рис. 10 показаны ковариации состава остаточных расплавов, равновесного состава и количества восстановленного металла для выбранных исходных составов в процессе термовосстановления. Для сравнения приведены оценки среднего состава для трех главных типов обыкновенных хондритов по данным (Schaefer, Fegley, 2007). Обе модельные системы охватывают широкий спектр температур (~1560–2200°С) и степени восстановленности исходных конденсатов, продукты плавления которых закономерно меняются в зависимости от пропорции выделенного металла. Для главных оксидных компонентов расчетные траектории демонстрируют монотонные тренды эволюции, связанные с обеднением расплава FeO и комплементарным накоплением остальных компонентов. Это очевидный результат. Отметим только – если обыкновенные хондриты рассматривать как смесь продуктов термовосстановления из расплава (хондры и металл) и примитивного конденсированного материала (матрица), то составы, подобные хондриту Saint Severin, достаточно хорошо аппроксимируют состав этого исходного вещества.

Интересны данные о соотношении состава и количества металла (рис. 10). В обоих случаях высокое содержание NiO и повышенная летучесть кислорода (~IW+1) вначале приводят к выделению высоконикелистой фазы с содержанием Ni около 90%. Однако уже при 5% восстановленного металла имеем содержание Ni около 30%, которое монотонно снижается в направлении «солнечного» соотношения Ni/Fe (табл. 6). Это нетривиальный результат, основанный на термодинамической модели Fe-Ni-сплавов (Tomiska, Neckel, 1985), экспериментальных данных о растворимости Fe и Ni в силикатных системах и T - f_{O_2} -режиме термовосстановления. Генетическое значение этих реконструкций рассмотрено ниже.

Обсуждение результатов

Эксперименты по плавлению возможных протохондритовых материалов (Cohen et al., 2004; Cohen, Hewins, 2004), результаты численного моделирования конденсационных процессов в небуле (см. выше) и данные локальных химических анализов для силикатных хондр и зерен металла в наиболее примитивных хондритах позволили приблизиться к оценке параметров ДПО в областях хондрообразования и обозначить геохимические противоречия при формулировке различных гипотез их формирования (Connolly et al., 2001; Campbell et al., 2005).

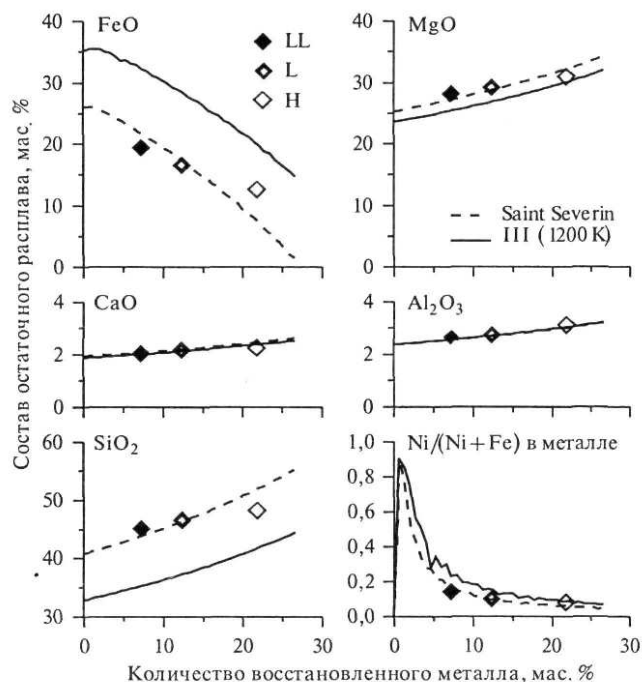


Рис. 10. Результаты моделирования термического восстановления металла из расплавов возможных протохондритовых источников. Исходные материалы включали модельный конденсат из газа «солнечного состава» (состав III при 1200 K) и источника, отвечающего примитивному LL-хондриту Saint Severin (STS), см. табл. 4–6. Расчеты проводились при температурах выше силикатного ликвидуса и $P = 1$ атм на основе обновленной версии программы МЕТЕОМОД (2006–2008): «шаг восстановления» 0,5 мас. %, $\lg f_{O_2} = \text{const}$ (-6,70 для III-1200 и -7,00 для STS). Средние составы типов LL, L и H обыкновенных хондритов – по данным (Schaefer, Fegley, 2007). Температурный интервал восстановленных расплавов ~1560–2200°С

Для металлической фазы предложено около десятка генетических схем, учитывающих:

- (1) конденсацию из солнечной небулы в твердую (Grossman, Wasson, 1985; Jones, 1994; Campbell et al., 2005) или жидкую (Ebel, Grossman, 2000; Varela et al., 2006) фазы;
- (2) восстановление FeO из протохондритового расплава за счет реакций с углеродом (Hanon et al., 1998; Connolly et al., 2001), водородом (Sears et al., 1996; Cohen, Hewins, 2004) или путем термического восстановления (Аришкин и др., 1997; Ariskin et al., 2006);
- (3) выделение металла в результате десульфуризации сульфида железа (см., например, Zanda et al., 1994);
- (4) реконденсацию Fe^0 за счет материала, выделенного ранее при испарении хондрообразующих расплавов (для CR2 хондритов – Connolly et al., 2001);
- (5) ударное воздействие на протохондритовый источник (Kallemeyn et al., 2001; Campbell et al., 2002);
- (6) восстановление из силикатов в процессах метаморфизма на родительском теле хондритов (Lee et al., 2002);
- (7) присутствие первичного (pre-existed) металла.

Крупномасштабные процессы хондробразования и формирования металла включают механизмы конденсации ДПО и выделения Fe-Ni-сплавов из высокотемпературных протохондровых расплавов. Главным аргументом в пользу конденсационного происхождения металла в хондритах являются примитивные (солнечные) соотношения Co/Ni в конденсированном материале, которые были предсказаны по результатам первых расчетов конденсации газа солнечного состава (*Grossman, Olsen, 1974*), и слабофракционированные спектры сидерофильных элементов, преобладающие в зернах металла из типоморфных образцов обыкновенных хондритов (*Krot et al., 2003; Campbell et al., 2005*). В последние годы привлекли внимание результаты исследований распределения сидерофильных элементов, полученные для углистых хондритов «CR-семейства», которые характеризуются незначительной степенью метаморфизма и высоким содержанием металлической фазы (*Kong, Palme, 1999; Connoly et al., 2001; Campbell et al., 2002; Campbell, Humayun, 2003, 2004*). В эту группу входят хондриты типа Ренаццо (собственно CR – *Weisberg et al., 1993*), CH (*Bischoff et al., 1993*) и бенкуббиниты (подтипы СВ_a и СВ_b – *Weisberg et al., 2001*). Эти объекты интересны тем, что сидерофильные элементы проявляют в них не только незначительные отклонения геохимических отношений от примитивных (солнечных) характеристик, но в ряде случаев демонстрируют комплементарность химического состава силикатных хондр и количества металлической фазы (*Connoly et al., 2001*). Данные по составу металла в бенкуббинитах и хондрите Grosvenor Mountains 95551 определенно указывают на невозможность объяснения полного спектра их геохимических характеристик в рамках модели конденсации из газовой в твердую фазу (*Campbell et al., 2002; Campbell, Humayun, 2003*).

Модели, учитывающие важную роль высокотемпературных хондробразующих расплавов, оперируют не только геохимическими отношениями, но учитывают также физические ограничения, основанные на структурных наблюдениях и оценке физико-химических параметров разделения в системе «силикат – металл». Эти ограничения включают несколько принципиальных наблюдений (*Connoly et al., 2001*):

(1) округлые формы и магматические структуры большинства хондр указывают, что они кристаллизовались из расплавленных капель;

(2) металл в силикатных хондрах также представлен изометричными глобулами или выполняет интерстиции между границами силикатных зерен – это свидетельство присутствия несмесимого металлического расплава;

(3) наличие жидкого Fe-Ni-сплава ($\leq 10\%$ Ni в металле) позволяет ввести ограничения на минимальную температуру гетерогенной хондробразующей системы – около 1510°C (*Swartzendruber et al., 1991*);

(4) с этой оценкой согласуются результаты экспериментов по плавлению хондр и расчетов их ликвидусных температур, указывающие на интервал $\sim 1550\text{--}1800^\circ\text{C}$ (см., например, *Cohen et al., 2000*).

Тот факт, что силикатные хондры и металл внутри хондр существовали в виде несмешивающихся расплавов, указывает на неизбежность эффективного разделения сидерофильных элементов. Геохимическим признаком такого фракционирования могут являться данные о зависимости валового состава силикатных хондр от количества присутствующего в них металла. Результаты таких оценок для хондритов типа Ренаццо (CR2) показывают, что хондры, обедненные металлом, оказываются обеднены сидерофильными элементами, независимо от их летучести (*Connoly et al., 2001*). Остается проблема устойчивых «нефракционированных» (солнечных) отношений Os/Ir, Ni/Fe, Co/Ni, Pt/Fe и др., которые характерны для центральных частей большинства металлических зерен (*Campbell et al., 2005*). Экспериментальные данные, полученные при $P = 1$ атм в условиях низкой фугитивности кислорода ($\lg f_{\text{O}_2} \leq -10$), указывают, что коэффициенты разделения «металл – силикат» в высокотемпературных «базальтовых» и «хондритовых» системах составляют $D_{\text{M-Sil}} \sim 10^2\text{--}10^3$ для умеренно сидерофильных элементов (Co, Ni) и достигают $D_{\text{M-Sil}} \sim 10^4$ для высокосидерофильных платиноидов (*Schmitt et al., 1989; Walter et al., 2000; Righter, 2003*). На основании этих данных предсказывались высокие содержания сидерофильных элементов в металле и фракционированный спектр распределения относительно «исходного» содержания железа в CI-хондритах. Преобладание в хондритах металлических зерен с содержанием около 5–5,5% никеля (Fe/Ni ~ 18) как будто противоречит этим оценкам, см. «солнечный» состав в табл. 4.

Между тем элементарный анализ законов разделения в системе «металл – силикат» дает очевидное объяснение этому противоречию. Рассмотрим 1 моль силикатной системы, содержащей некоторое количество оксидов Fe и Ni ($[\text{SiO}_2] + \dots + [\text{FeO}] + [\text{NiO}] + \dots = 1$ моль). Представим, что эта система разделена на f молей металла ($X_{\text{Ni}} + X_{\text{Fe}} = 1$) и $(1 - f)$ молей силикатного расплава с содержанием X_{FeO} и X_{NiO} . Уравнения баланса сидерофильных элементов для этой гетерогенной смеси:

$$[\text{FeO}] = (1 - f) X_{\text{FeO}} + f X_{\text{Fe}}, \quad (9a)$$

$$[\text{NiO}] = (1 - f) X_{\text{NiO}} + f X_{\text{Ni}}. \quad (9b)$$

В случае высоких коэффициентов распределения Ni между металлом и расплавом ($D_{\text{Ni}} \sim 10^3 \gg 0$) можно принять, что практически весь никель сконцентрирован в металле, т. е. справедливо $(1 - f)X_{\text{NiO}} \sim 0$:

$$1 / X_{\text{Ni}} = f / [\text{NiO}]. \quad (10)$$

С учетом стехиометрии выразим отношение Fe/Ni в металле как

$$X_{\text{Ni}}/X_{\text{Fe}} = X_{\text{Ni}} / (1 - X_{\text{Ni}}) = 1 / (1/X_{\text{Ni}} - 1). \quad (11)$$

Подстановка (10) в (11) дает прогнозный состав металлической фазы:

$$X_{\text{Ni}}/X_{\text{Fe}} = X_{\text{Ni}} / (1 - X_{\text{Ni}}) = 1 / (f/[NiO] - 1). \quad (12)$$

Уравнение (12) показывает, что вследствие высокой сидерофильности никеля состав равновесного металла не зависит от исходного содержания железа в системе, а определяется количеством восстановленной фазы f и содержанием NiO в источнике. Общее содержание железа служит ограничением $f \leq [FeO]$, которое в верхнем пределе отвечает полному восстановлению металла $f_{\text{max}} = [FeO]$. Если для примитивного, но окисленного «солнечного конденсата» принять $[FeO] \sim 0,352$ и $[NiO] \sim 0,02$ (табл. 6), то в случае максимальной степени восстановления получаем состав металла с отношением Ni/Fe $\sim 0,06$, которое близко хондритовому. Этот оценочный расчет демонстрирует, что наблюдаемый примитивный характер состава металлических зерен в хондритах не только не противоречит концепции восстановления из расплава, но, напротив, является прямым следствием разделения в системе «металл – силикат» при условии высокой степени протекания реакции (2). Эта логика, очевидно, применима к другим высоко-сидерофильным элементам, распределение которых также можно описать при помощи уравнений (10–12). Таким образом, могут найти объяснение отчетливые корреляции и выдержанность космохимических отношений в металле для низко- и умереннолетучих сидерофильных элементов – это также следствие высокой степени восстановления силикатных хондр. Косвенным подтверждением этой закономерности служат определения состава оливина в силикатных хондрах, которые обычно указывают на форстерит, содержащий не более 1–2 мол. % *Fa* (Krot et al., 2003). В этой связи представляются крайне важными данные по составам силикатных минералов в хондритах «CR-семейства», где содержание Ni в отдельных зернах металла достигает 8–12 % (Connolly et al., 2001; Campbell, Humayun, 2003). Такой состав можно рассматривать как указание на неполное восстановление металла из исходных расплавов и ожидаемый более железистый состав соответствующей силикатной матрицы.

Это обсуждение демонстрирует, что несмотря на предварительный характер полученных результатов предложенная концепция термического восстановления металла предлагает новые пути решения традиционных проблем метеоритики. Экспериментальные данные по плавлению гипербазитовых материалов, термодинамический анализ условий восстановления переходных металлов и представленные выше модельные построения (рис. 10) указывают на неизбежность образования металлической фазы из силикатного материала практически в любом высокоэнергетическом процессе, температура в котором

превышает 1500–2000° С. Если транслировать этот вывод на процессы образования первичных силикатных хондр и металлических глобул в солнечной небуле, то в качестве реальных физических механизмов предлагаются: (1) воздействие ударных волн на ДПО в результате взрыва сверхновой, (2) абляционный и/или аэродинамический нагрев при аккреции протопланетарного диска, (3) грозовые разряды в газопылевом облаке и (4) газодинамический ударный нагрев при столкновениях газовых струй разной плотности и температуры (Rubin, 2000). Подобные процессы можно рассматривать как «импульсные» – в том смысле, что характерное время их протекания не превышает долей секунды или первых минут. Можно заметить, что для практически полного восстановления металла при проведении экспериментов Кинга (King, 1983) было достаточно нагреть источник от 1400 до 3000° С за одну минуту. Хронология событий хондробразования в высокотемпературных процессах отвечает временному интервалу порядка 2 млн лет – от формирования СА1 до появления первых планетезималей (Trieloff, Palme, 2006). Рассмотренный механизм термовосстановления металла на самых ранних этапах эволюции газопылевого облака не противоречит W-Hf-систематике метеоритного вещества, согласно которой железные метеориты и металл хондритов имеют низкие значения $\alpha^{182}\text{W}$, от –4 до –3, при отношении Hf/W ≈ 0 (Jones, Palme, 2000).

Выводы

Мы привели экспериментальные доказательства (Бармина и др., 1974; King, 1982, 1983; Yakovlev et al., 1985; Яковлев и др., 1987, 2003), термодинамические аргументы (Аришкин и др., 1997) и модельные построения (Аришкин et al., 2006; Yakovlev et al., 2008) в пользу того, что главной причиной различий в степени восстановления металла и сопряженной эволюции состава силикатных хондр являлись вариации интервала температур при разогреве протохондритовых систем выше ликвидуса оливина (рис. 2 и 3). Таким образом, образование комплементарных хондр и металла как главных компонентов обычных хондритов можно рассматривать в контексте скоротечного процесса дифференциации, в котором масштабы разделения вещества можно напрямую связать со степенью (эффективностью) температурного воздействия. Численное моделирование траекторий термовосстановления из хондритовых и протохондритовых расплавов проводилось в приближении $\lg f_{O_2} = \text{const}$, что подразумевает отсутствие существенных вариаций состава газовой среды в условиях импульсного нагрева. Однако эта схема не обязательно предполагает постоянную летучесть кислорода. Для проявления эффектов термовосстановления металла возможны вариации $\lg f_{O_2}$ в условиях протосолнеч-

ной небулы, которые отвечают более пологому наклону зависимости $\lg f_{O_2}$ от обратной температуры по сравнению с буфером Fe-FeO (рис. 2). Это позволяет «перебросить мостик» от моделей конденсации ДПО к моделям термовосстановления – путем варьирования пропорции пылевой компоненты в системе (см. выше) и поиска оптимальных начальных условий конденсации для реализации последующих хондрообразующих процессов. Наличие восстановительного агента в этой схеме не играет решающей роли. Присутствие углерода и водорода может сводиться к связыванию кислорода, образующегося в результате термического восстановления системы. Это одно из главных следствий предложенной концепции хондрообразования.

Приведенные в статье результаты моделирования термического восстановления конденсатов из газо-пылевого облака представляют первую попытку в космохимии и метеоритике. Вычисления проводились на минеральных составах – продуктах конденсации солнечной небулы при 800–1200 К, которые были рассчитаны с использованием модели (Petaev, Wood, 2005 – код SWPI). Эти модельные конденсаты подвергались «численному плавлению» выше оливникового ликвидуса при ~1550–2100° С и $\lg f_{O_2} \approx -7$. При этом наблюдалось накопление металла, в результате которого сформировалась последовательность расплавов, обедненных FeO и обогащенных SiO₂ на фоне роста магнезиальности системы. Это ожидаемый результат. Нетривиальные следствия проведенных расчетов касаются модельных соотношений между количеством (мас. %) и составом (Ni/(Ni + Fe)) металлической фазы. Они оказались идентичны или близки наблюдаемым характеристикам металла в типах LL, L и H обыкновенных хондритов (рис. 10). Полученный результат рассматривается как свидетельство реалистичности процессов импульсного нагрева протохондритового материала, которые приводили к образованию первичных металлических фаз и комплементарных силикатных глобуль разного состава.

Построение подобных полигенетических моделей открывает возможности для систематического изучения влияния состава и P - T - f_{O_2} -параметров ДПО (включая пропорции пыль/газ, степень «фракционности» и кинетические эффекты конденсации), а также масштабов перегрева ранее конденсированных материалов на составы комплементарных металла и расплава («протосиликатных хондр»). Полученные результаты можно использовать для построения более «продвинутых» моделей, учитывающих возможность многократного нагрева исходных материалов и смешения продуктов термовосстановления и конденсации. Очевидно, что здесь необходимо учитывать и процессы испарительной дифференциации, предусмотрев возможность учета эффектов различного испарения петрогенных оксидов и микроэлементов при нагревании конденсатов (Alexander, 2004) и охлаждении хондр. Таким образом, в перспективе пред-

ставляется реальным численное моделирование широкого спектра обыкновенных и CR-хондритов, различающихся по степени восстановленности металла и другим петролого-геохимическим характеристикам.

Литература

- Арискин А. А., Бармина Г. С. (2000) Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм / Ред. И. Д. Рябчиков. М.: Наука. 363 с.
- Арискин А. А., Борисов А. А., Бармина Г. С. (1992) Моделирование равновесия железо-силикатный расплав в базальтовых системах // Геохимия. № 9. С. 1231–1240.
- Арискин А. А., Яковлев О. И., Борисов А. А. (1997) О возможности термовосстановления металла при нагревании хондритовых расплавов // Материалы сем. по эксперим. минералогии, петрологии и геохимии. М.: ГЕОХИ.
- Бармина Г. С., Ярошевский А. А., Шевалеевский И. Д. (1974) Распределение Si, Mg, Mn, Ca и Sr между кристаллами оливина и перидотитовым расплавом (по экспериментальным данным) // Геохимия. № 5. С. 773–789.
- Борисов А. А., Шапкин А. И. (1989) Новое эмпирическое уравнение зависимости отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в природных расплавах от их состава, летучести кислорода и температуры // Геохимия. № 6. С. 892–898.
- Дорофеева В. А., Макалкин А. Б. (2004) Эволюция ранней Солнечной системы. Космохимические и физические аспекты. М.: URSS. 264 с.
- Симошенко А. Н. (1985) Астерониды. М.: Наука. 201 с.
- Френкель М. Я., Ярошевский А. А., Арискин А. А., Бармина Г. С., Коттев-Дворников Е. В., Киреев Б. С. (1988) Динамика внутрикамерной дифференциации базитовых магм. М.: Наука. 216 с.
- Шапкин А. И., Сидоров Ю. И. (2004) Термодинамические модели в космохимии и планетологии. М.: URSS. 331 с.
- Яковлев О. И., Диков Ю. П., Герасимов М. В., Влотска Ф., Хут Й. (2003) Экспериментальное изучение факторов, определяющих состав стекол лунного реголита // Геохимия. № 5. С. 467–481.
- Яковлев О. И., Маркова О. М., Белов А. Н., Семенов Г. А. (1987) Об образовании металлической формы железа при нагревании хондритов // Метеоритика. Вып. 46. С. 104–118.
- Alexander C. M. O'D. (2004) Chemical equilibrium and kinetic constraints for chondrule and CAI formation conditions // Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 68. P. 3943–3969.
- Anders E., Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar // Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 53. P. 197–214.
- Ariskin A. A., Borisov A. A., Petaev M. I. (1996) Calculating metal-silicate equilibria in meteoritic igneous systems // Abs. LPSC XXVII (Houston). Pt 1. P. 37–38.
- Ariskin A. A., Petaev M. I., Borisov A. A., Barmina G. S. (1997) METEOMOD: a numerical model for the calculation of melting-crystallization relationships in meteoritic igneous systems // Meteoritics Planet. Sci. Vol. 32. № 1. P. 123–133.
- Ariskin A. A., Yakovlev O. I., Barmina G. S., Bychkov K. A. (2006) Modeling thermal reduction of chondritic melts producing metallic iron and residual silicate systems // Abs. 69th Meteoritical meeting (Zurich). #5009.

- Berman R. G. (1988) Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ // *J. Petrol.* Vol. 29. P. 445–522.
- Bischoff A., Palme H., Schultz L., Weber D., Weber H. W., Spettel B. (1993) Acfer 182 and paired samples, an iron-rich carbonaceous chondrite: Similarities with ALH85085 and relationship to CR chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 57. P. 2631–2648.
- Borisov A. A., Ariskin A. A. (1996) Fe and Ni solubility in silicate melts equilibrated with metal // *Abs. LPSC XXVII* (Houston). Pt 1. P. 133–134.
- Bouhifd M. A., Besson P., Courtial P., Gerardin C., Navrotsky A., Richet P. (2007) Thermochemistry and melting properties of basalt // *Contrib. Mineral. Petrol.* Vol. 153. P. 689–698.
- Brett R., Sato M. (1984) Intrinsic oxygen fugacity measurements on seven chondrites, a pallasite, and a tektite and the redox state of meteorite parent bodies // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 48. P. 111–120.
- Bychkov K. A., Ariskin A. A., Borisov A. A. (2006) Thermodynamic modeling of precipitation of Fe-Ni-metal in superliquidus chondritic systems // *Abs. 69th Meteoritical meeting* (Zurich). #5010.
- Campbell A. J., Humayun M. (2003) Formation of metal in Grosvenor Mountains 95551 and comparison to ordinary chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 67. P. 2481–2495.
- Campbell A. J., Humayun M. (2004) Formation of metal in the CH chondrites ALH 85085 and PCA 91467 // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 68. P. 3409–3422.
- Campbell A. J., Humayun M., Weisberg M. K. (2002) Siderophile element constraints on the formation of metal in the metal-rich chondrites Bencubbin, Weatherford, and Gujba // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 66. P. 647–660.
- Campbell I. H., Naldrett A. J., Roeder P. L. (1979) Nickel activity in silicate liquids: some preliminary results // *Can. Mineral.* Vol. 17. P. 495–505.
- Campbell A. J., Zanda B., Perron C., Meibom A., Petaev M. I. (2005) Origin and Thermal History of Fe-Ni-Metal in Primitive Chondrites // *Chondrites and the Protoplanetary Disk* / Eds. A. N. Krot, E. R. D. Scott, and B. Reipurth. ASP Conference Series. Vol. 341. P. 407–431.
- Cohen B. A., Hewins R. H., Yu Y. (2000) Evaporation in the young solar nebula as the origin of «just-right» melting of chondrules // *Nature.* Vol. 406. P. 600–602.
- Cohen B. A., Hewins R. H. (2004) An experimental study of the formation of metallic iron in chondrules // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 68. P. 1677–1689.
- Cohen B. A., Hewins R. H., Alexander C. M. O'D. (2004) The formation of chondrules by open-system melting of nebular condensates // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 68. P. 1661–1675.
- Connolly H. C. Jr., Huss G. R., Wasserburg G. J. (2001) On the formation of Fe-Ni-metal in Renazzo-like carbonaceous chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 65. P. 4567–4588.
- Doyle C. D., Naldrett A. J. (1986) Ideal mixing of divalent cations in mafic magma and its effect on the solution of ferrous oxide // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 50. P. 435–443.
- Doyle C. D. (1988) Prediction of the activity of FeO in multi-component magma from known values in $[\text{SiO}_2-\text{KAlO}_2-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8]-\text{FeO}$ liquids // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 52. P. 1827–1834.
- Ebel D. S. (2005) Model evaporation of FeO-bearing liquids: application to chondrules // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 69. P. 3183–3193.
- Ebel D. S., Grossman L. (2000) Condensation in dust-enriched systems // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 64. P. 339–366.
- Ghiorso M. S., Sack R. O. (1995) Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid–solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures // *Contrib. Mineral. Petrol.* Vol. 119. P. 197–212.
- Ghiorso M. S., Hirschmann M. M., Reiners P. W., and Kress V. C. (2002) III, The pMELTS: A revision of MELTS for improved calculation of phase relations and major element partitioning related to partial melting of the mantle to 3 Gpa // *Geochem. Geophys. Geosyst.* Vol. 3 (5). doi: 10.1029/2001GC000217.
- Grossman L., Olsen E. (1974) Origin of the high-temperature fraction of C2 chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 38. P. 173–187.
- Grossman J. N., Wasson J. T. (1985) The origin and history of the metal and sulfide components of chondrules // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 49. P. 925–939.
- Hanon P., Robert F., Chaussidon M. (1998) High carbon concentrations in meteoritic chondrules // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 62. P. 903–913.
- Holzheid A., Borisov A., Palme H. (1994) The effect of oxygen fugacity and temperature on solubilities of nickel, cobalt, and molybdenum in silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 58. P. 1975–1981.
- Jones R. H. (1994) Petrology of FeO-poor, porphyritic pyroxene chondrules in the Semarkona chondrite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 58. P. 5325–5340.
- Jones R. H., Palme H. (2000) Geochemical constraints on the origin of the Earth and Moon // *In Origin of the Earth and Moon* / Eds. R. M. Canup and K. Righter. Tucson: University of Arizona Press. P. 197–216.
- Jurewicz A. J. G., Mittlefehldt D. W., Jones J. H. (1995) Experimental partial melting of the St. Severin (LL) and Lost City (H) chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 59. P. 391–408.
- Kallemeyn G. W., Rubin A. E., Wasson J. T. (2001) Compositional studies of Bencubbin dark silicate host and an OC clast: Relationships to other meteorites and implications for their origin // *Lunar Planet. Sci.* Vol. 32. #2070.
- King E. A. (1982) Refractory residues, condensates and chondrules from solar furnace experiments // *J. Geophys. Res.* Vol. 87. P. A429–434.
- King E. A. (1983) Reduction, partial evaporation, and spattering: possible chemical and physical processes in fluid drop chondrules formation // *Chondrules and their origin.* P. 180–187.
- Kong P., Ebihara M. (1997) The origin and nebular history of the metal phase of ordinary chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 61. P. 2317–2329.
- Kong P., Palme H. (1999) Compositional and genetic relationship between chondrules, chondrule rims, metal, and matrix in the Renazzo chondrite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 63. P. 3673–3682.
- Krot A. N., Keil K., Goodrich C. A., Scott E. R. D., Weisberg M. K. (2003) Classification of meteorites // *Meteorites, Comets, and Planets* (Treatise on Geochemistry). Oxford: Elsevier-Pergamon. Vol. 1. P. 83–128.
- Lee M. S., Rubin A. E., Wasson J. T. (1992) Origin of metallic Fe-Ni in Renazzo and related chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 56. P. 2521–2533.
- Libourel G., Krot A. N., Tissandier L. (2006) Role of gas-melt interaction during chondrule formation // *Earth Planet. Sci. Lett.* Vol. 251. P. 232–240.

- Lodders K. (2003) Solar system abundances and condensation temperatures of the elements // *Astrophys. J.* Vol. 591. P. 1220–1247.
- McSween Jr. H. Y., Labotka T. C. (1993) Oxidation during metamorphism of the ordinary chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 57. P. 1105–1114.
- Myers J., Eugster H. P. (1983) The system Fe-Si-O: oxygen buffer calibrations to 1,500 K // *Contrib. Mineral. Petrol.* Vol. 82. P. 75–90.
- Nagahara H. (1986) Reduction kinetics of olivine and oxygen fugacity environment during chondrule formation // *Abs. 17th Lunar Planet. Sci. Conf.* P. 595–596.
- Petaev M. I., Wood J. A. (2005) Meteoritic constraints on temperatures, pressures, cooling rates, chemical compositions, and modes of condensation in the solar nebula // *Chondrites and the protoplanetary disk* / Eds. A. N. Krot, E. R. D. Scott, and B. Reipurth. ASP Conf. Ser. Vol. 341. P. 373–406.
- Petaev M. I., Wood J. A., Meibom A., Krot A. N., Keil K. (2003) The ZONMET thermodynamic and kinetic model of metal condensation // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 67. P. 1737–1751.
- Prior G. T. (1916) On the genetic relationship and classification of meteorites // *Miner. Magazine.* Vol. 18. P. 26–43.
- Righter K. (2003) Metal – silicate partitioning of siderophile elements and core formation in the early Earth // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* Vol. 31. P. 135–174.
- Roeder P. L. (1974) Activity of iron and olivine solubility in basaltic liquids // *Earth Planet. Sci. Lett.* Vol. 23. P. 397–410.
- Rubin A. E. (2000) Petrologic, geochemical and experimental constraints on models of chondrule formation // *Earth Sci. Rev.* Vol. 50. P. 3–27.
- Rubin A. E., Fegley B., Brett R. (1988) Oxidation state of chondrites // *Meteorites and the early solar system* / Eds. J. F. Kerridge and M. S. Matthews. Arizona: University of Arizona. P. 488–511.
- Schaefer L., Fegley B., Jr. (2007) Outgassing of ordinary chondritic material and some of its implications for the chemistry of asteroids, planets, and satellites // *Icarus.* Vol. 186. P. 462–483.
- Schmitt W., Palme H., Wanke H. (1989) Experimental determination of metal/silicate partition coefficients for P, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, Mo, and W and some implications for the early evolution of the Earth // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 53. P. 173–185.
- Sears D. W. G., Huang S., Benoit P. H. (1996) Open-system behavior during chondrule formation // *Chondrules and the Proto-planetary Disk* / Eds. R. H. Hewins, R. H. Jones, and E. R. D. Scott. Cambridge: Cambridge Univ. Press. P. 221–231.
- Snyder D. A., Carmichael I. S. E. (1992) Olivine-liquid equilibria and the chemical activities of FeO, NiO, Fe₂O₃, and MgO in natural basic melts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 56. P. 303–318.
- Swartzendruber L. J., Itkin V. P., Alcock C. B. (1991) The Fe-Ni (iron-nickel) system // *J. Phase Equilibria.* Vol. 12. P. 288–312.
- Tomiska J., Neckel A. (1985) Thermodynamics of solid Fe-Ni alloys – mass-spectrometric determination of thermodynamic mixing effects and calculation of the phase-diagram. *Ber. Bunsenges // Phys. Chem.* Vol. 89. P. 1104–1109.
- Trieloff M., Palme H. (2006) Early solar system chronology in astrophysical context // *Abs. 69th Meteoritical meeting (Zurich).* #5084.
- Varela M. E., Kurat G., Zinner E. (2006) The primary liquid condensation model and the origin of barred olivine chondrules // *Icarus.* Vol. 184. P. 344–364.
- Walter M. J., Newsom H. E., Ertel W., Holzheid A. (2000) Siderophile elements in the Earth and Moon: metal-silicate partitioning and implications for core formation // *Origin of the Earth and Moon* / Eds. R. M. Canup and K. Righter. Tucson: University of Arizona Press. P. 265–289.
- Weisberg M. K., Prinz M., Clayton R. N., Mayeda T. K. (1993) The CR (Renazzo-type) carbonaceous chondrite group and its implications // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 57. P. 1567–1586.
- Weisberg M. K., Prinz M., Clayton R. N., Mayeda T. K., Sugiura N., Zashu S., Ebihara M. (2001) A new metal-rich chondrite group-let // *Meteorit. Planet. Sci.* Vol. 36. P. 401–418.
- Wood J. A., Hashimoto A. (1993) Mineral equilibrium in fractionated nebular systems // *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 57. P. 2377–2388.
- Yakovlev O. I., Markova O. M., Belov A. N., Semenov G. A. (1985) The compositional evolution of meteorites produced by the vaporization of iron // *Abs. 16th Lunar Planet. Sci. Conf.* P. 928–929.
- Yakovlev O. I., Ariskin A. A., Barmina G. S., Bychkov K. A. (2008) Modeling Fe-Ni-metal and silicate melt compositions produced by thermal reduction of nebular condensates above the

ПРОБЛЕМЫ ЗАРОЖДЕНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ БИОСФЕРЫ

Под редакцией
академика
Э. М. Галимова

Совет Подпрограммы 1 Программы № 18
Президиума РАН «Проблемы зарождения
и эволюции биосферы»



URSS
МОСКВА

Проблемы зарождения и эволюции биосферы / Под ред. Э. М. Галимова.
М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2008. — 552 с.

Настоящее издание — сборник статей коллектива ученых, представляющих более двадцати институтов Российской академии наук (шести из девяти ее отделений) и других организаций, объединенных координированными исследованиями по Программе № 18 (Подпрограмма 1) Президиума РАН: «Проблемы зарождения и эволюции биосферы». В книге рассматриваются теоретические аспекты проблемы происхождения жизни. Выдвинуты оригинальные гипотезы. Изложены результаты экспериментального синтеза соединений, имеющих предбиологическое значение, включая АТФ. Рассмотрены фотоактивные системы. Особое внимание уделено проблемам реконструкции геохимической обстановки возникновения жизни на Земле, включая проблему формирования системы Земля—Луна. Рассмотрены процессы, протекавшие на допланетной стадии эволюции Солнечной системы и на ранней Земле. Сборник включает также статьи, освещающие отдельные стороны истории биосферы.

Опыт исследования одной из фундаментальных проблем естествознания — проблемы происхождения жизни — объединенными усилиями специалистов в области геохимии, физики, химии, биологии и математики, является уникальным. Полученные результаты и высказанные идеи будут интересны широкому кругу научных работников разного профиля и студентов.

Издательство «Книжный дом «ЛИБРОКОМ»». 117312, Москва, пр-т Шестидесятилетия Октября, 9.
Формат 60×90/8. Печ. л. 69. Зак. № 1665

Отпечатано с готовых диапозитивов в ООО «Полиграфический комбинат «Зауралье».
640022, Курган, ул. К. Маркса, 106.

ISBN 978-5-397-00279-0

© Российская академия наук, 2008
© Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2008



6659 ID 85506



Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, а также размещение в Интернете, если на то нет письменного разрешения владельцев.

- А. А. Ле-Захаров, А. М. Кривцов*
Разработка алгоритмов расчета столкновительной динамики гравитирующих частиц для моделирования образования системы Земля–Луна в результате гравитационного коллапса пылевого облака..... 329
- А. А. Арискин, О. И. Яковлев, К. А. Бычков, Г. С. Бармина, Г. С. Николаев*
Импульсный нагрев конденсатов газовой-пылевой небулы как механизм сопряженного образования силикатных хондр и металла 345

Глава IV. Обстановка на ранней Земле

- А. А. Кадик*
Дегазация мантии Земли при плавлении и формировании металлического ядра планеты: результаты экспериментального моделирования 367
- С. А. Силантьев, Е. В. Бибикова, А. А. Арискин*
Формирование первого силикатного вещества Земли: возможные механизмы и источники 381
- Ю. В. Наточин, Б. Н. Рыженко, Э. М. Галимов*
Роль солевого состава (K/Na) водной среды в биологической эволюции..... 403
- Ю. И. Зецер, Ю. Н. Киселев, Ю. В. Поклад, О. П. Попова,
В. А. Рыбаков, Р. А. Дмитриева, Т. В. Доскина, А. Е. Недачин*
Выживаемость бактерий и фагов под действием кратковременного нагрева, УФ-излучения и потока электронов 409

Глава V. События и факторы эволюции биосферы

- М. А. Федонкин*
Роль водорода и металлов в становлении и эволюции метаболических систем 417
- А. Л. Верещака*
Нанобиота Мирового океана: роль в современных экосистемах, возможности реконструкции древних экосистем 439
- М. С. Бараш*
Эволюция и развитие морской биоты в палеозое под влиянием абиотических факторов 457
- О. Н. Зезина*
Реликты и «живые ископаемые» как свидетели истории формирования современной фауны океана 479
- Г. Н. Батулин*
Накопление углеродистых и фосфатных отложений в фанерозое в связи с интенсивностью вулканизма 485