

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО И ИЗОТОПНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ МАГНИЯ И КРЕМНИЯ ПРИ ИСПАРЕНИИ Са-Al-ВКЛЮЧЕНИЙ ХОНДРИТОВ

© 2019 г. О. И. Яковлев^{а,*}, С. И. Шорников^{а,**}

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН

Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19

e-mail: *yakovlev@geokhi.ru; **sergey.shornikov@gmail.com

Поступила в редакцию 17.01.2019 г.

После доработки 30.01.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Экспериментальное изучение изменений состава Са-Al-включений хондритов при испарении свидетельствует о тесной взаимосвязи химического и изотопного фракционирования этого вещества. Теоретическое описание связи осуществляется с помощью уравнений скорости испарения компонента расплава (уравнение Герца-Кнудсена) и изотопного фракционирования Рэлея. Принятая в зарубежной литературе форма уравнения Рэлея, выведенная из уравнения Герца-Кнудсена, сталкивается с трудностями при интерпретации экспериментальных данных. Несовпадение экспериментальных и модельных данных объясняется тем, что используемый в уравнении Рэлея «идеальный» фактор изотопного фракционирования не учитывает его зависимости от температуры и состава испаряющегося расплава. В статье приведено альтернативное выражение уравнения Рэлея и новое выражение скорости испарения Герца-Кнудсена с учетом активности компонента расплава. Активность компонента определяется показателем кислотности-основности расплава Са-Al-включения, что в свою очередь оказывает влияние на испарительное фракционирование изотопов магния и кремния.

Ключевые слова: Са-Al-включения хондритов, уравнение Рэлея, уравнение Герца-Кнудсена, испарение, кислотно-основное взаимодействие, активность компонента расплава

DOI: 10.31857/S0016-7525648777-793

ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературные процессы испарения силикатных расплавов вызывают у исследователей большой интерес в связи с изучением уникального вещества Солнечной системы – Са-Al-включений хондритов. В англоязычной литературе это вещество обозначается как CAIs (аббревиатура от «Ca-Al-Inclusions»). CAIs представляют самые древние объекты Солнечной системы с возрастом 4.567 млрд лет. Они состоят в основном из тугоплавких минералов – гибонита, шпинели, мелилита, фассаита, анортита, перовскита, а в химическом отношении – из труднолетучих (Al_2O_3 , CaO , TiO_2) и умеренно летучих (MgO и SiO_2) оксидов. В составе CAIs наблюдаются удивительные изотопные характеристики: дочерние продукты ряда короткоживущих изотопов (^{10}Be , ^{26}Al , ^{41}Ca , ^{60}Fe и др. (McKeegan, Davis, 2003)), аномально высокое содержание ^{16}O и высокий показатель масс-независимого фракционирования изотопов кислорода ($\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O} \approx -24\text{‰}$ (Ushikubo et al., 2017)). В CAIs

обнаружены также отчетливые признаки масс-зависимого изотопного фракционирования Mg, Si, O и вместе с тем для ряда элементов – признаки нелинейных изотопных аномалий неизвестной природы. Большинство исследователей придерживаются мнения, что CAIs образовались при конденсации газа солнечного состава на самой ранней стадии эволюции Солнца. Некоторые исследователи развивают альтернативную гипотезу, согласно которой CAIs являются объектами, образовавшимися за пределами солнечной системы. По современным представлениям, после возникновения первичных (конденсатных) продуктов заметную роль в формировании составов CAIs играли процессы фракционного высокотемпературного испарения. Отмечаемые в CAIs большие испарительные массопотери Mg, Si и O и их изотопные характеристики хорошо воспроизводятся в экспериментах по испарению соответствующих расплавов в вакууме.

Са-Al-включения хондритов тщательно и глубоко изучены и продолжают изучаться. Им

посвящено огромное количество публикаций, охватывающих различные аспекты строения, химического и изотопного состава, и здесь мы можем лишь порекомендовать читателю важные, на наш взгляд, сборники обобщающих статей («Treatise on geochemistry», 2003; «Chondrites and the protoplanetary disk», 2005; «Chondrules and the protoplanetary disk», 2011) и посмотреть библиографию в статьях известных авторов, работающих по данной теме (Grossman et al., 2008; MacPherson, 2014; Иванова, 2016). Одни из последних результатов исследований можно найти в специальном номере GCA, v. 201 за 2017 год.

В настоящее время CAIs по степени и характеру изотопного фракционирования разделяются на два класса — нормальные и аномальные. Последний класс обычно обозначают как FUN CAIs — аббревиатура от «Fractionation and Unidentified Nuclear CAIs». FUN CAIs можно перевести как богатые Ca и Al включения хондритов с изотопными аномалиями, обусловленными фракционированием неясной природы или неизвестного происхождения. В нормальных CAIs наблюдаются сравнительно небольшие, но отчетливо выраженные масс-зависимые эффекты фракционирования изотопов магния и кремния, достигающие обычно $\sim 3\%$ (Richter et al., 2002). Как уже отмечено выше, изотопное фракционирование хорошо воспроизводится в испарительных экспериментах в вакууме и поэтому хорошо объясняется именно испарительным процессом, который трансформировал вещество CAIs после его первичного конденсационного образования (Richter et al., 2002, 2007; Knight et al., 2005; Mendybaev et al., 2013). Большая часть аномальных CAIs по химическому и минеральному составу похожи на нормальные CAIs. Однако в отличие от нормальных они характеризуются очень большим масс-зависимым изотопным фракционированием Mg и Si (например, $\delta^{25}\text{Mg}$ может достигать $\sim 40\%$, а $\delta^{29}\text{Si} \sim 17\%$ (Williams et al., 2017)) и масс-независимыми изотопными аномалиями неизвестного происхождения по целому ряду элементов, например, Ca, Ti, Cr, Ba и некоторым другим (Park et al., 2017). Наблюдаемое в FUN CAIs существенное обогащение тяжелыми изотопами магния и кремния также объясняется значительным испарением масс умеренно летучих оксидов MgO и SiO₂. Проведенные в последние годы испарительные опыты с составами предположительно первичного вещества CAIs показали, что расплавный остаток по химическим и масс-зависимым изотопным характеристикам аналогичен в целом веществу FUN

CAIs. Опыты показали, что испарение расплавов с массопотерями магния и кремния от 30 до 80% могут обеспечить фракционирование изотопов до уровней $\delta^{25}\text{Mg} = 6\text{--}30\%$ и $\delta^{29}\text{Si} = 3\text{--}15\%$ (Mendybaev et al., 2010, 2013, 2017).

Изучение испарения и сопряженного с ним химического и изотопного фракционирования дало в руки исследователей инструмент для определения первичных составов конденсатов, которые, как оказалось, могут значительно отличаться от составов теоретически предсказанных Л. Гроссманом и др. (Grossman et al., 2000). К тому же, изучение испарения CAIs открывают возможности для определения температуры и давления среды, в которой происходили процессы испарения и кристаллизации богатого кальцием и алюминием вещества хондритов. Параллельно с накоплением массива экспериментальных данных была разработана теоретическая модель химического и изотопного фракционирования расплава при испарении. Однако, несмотря на несомненные успехи в экспериментальном изучении химического и изотопного фракционирования CAIs, справедливо будет отметить, что удовлетворительного теоретического описания испарения многокомпонентных расплавов пока не достигнуто. В настоящей статье мы обращаем внимание на известные «нестыковки» теории и эксперимента и выскажем свои соображения на причины их возникновения. Другая цель нашего исследования — рассмотрение физико-химического фактора, влияние которого на испарение многокомпонентного расплава оказалось вне внимания наших зарубежных коллег. Речь пойдет о кислотно-основном факторе силикатного расплава (Коржинский, 1959). Его роль в химическом фракционировании CAIs была рассмотрена нами в статье (Яковлев и др., 2017). Здесь же мы покажем, как фактор кислотности-основности может повлиять на изотопное фракционирование и, в частности, на относительное разделение изотопов магния и кремния в испаряющемся расплаве CAI.

ТРАДИЦИОННЫЙ ПОДХОД ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО И ИЗОТОПНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ РАСПЛАВА ПРИ ИСПАРЕНИИ

Теоретические и прикладные аспекты испарительного фракционирования расплавов CAIs представлены в многочисленных работах (Davies et al., 1990; Tsuchiyama et al., 1999; Richter et al., 2002, 2004, 2007; Grossman et al., 2000, 2008;

Mendybaev et al., 2013, 2017) и др. В кратком изложении теорию химического и изотопного фракционирования при испарении можно свести к двум уравнениям — Герца-Кнудсена и Рэлея.

Химическое фракционирование (уравнение Герца-Кнудсена)

Уравнение Герца-Кнудсена, описывающее скорость испарения вещества, имеет вид:

$$J_i = \varphi_i (P_i - P'_i) / (2\pi R T m_i)^{1/2}, \quad (1)$$

где J_i — скорость испарения или поток вещества i при испарении с поверхности конденсированной фазы (моль/см²сек); φ_i — коэффициент испарения i -го вещества; P_i — давление насыщенного пара i -го вещества (дин/см²); P'_i — парциальное давление i -го вещества в окружающем паре; m_i — молекулярный вес i -го вещества (г/моль); R — газовая постоянная (эрг/(моль К); T — абсолютная температура.

Уравнение Герца-Кнудсена является типичным кинетическим уравнением, в котором скорость потока J_i вещества i определяется действующей силой процесса, а именно разницей давления насыщенного пара вещества и парциального давления этого вещества в окружающем паре, т.е. $\Delta P = (P_i - P'_i)$. Испарение происходит, если $P_i > P'_i$. Если $P'_i > P_i$ — происходит конденсация, а в случае равенства $P_i = P'_i$ система равновесна, и скорость испарения равна нулю. В среде абсолютного вакуума скорость испарения максимальна, и уравнение Герца-Кнудсена записывается в виде:

$$J_i = \varphi_i P_i / (2\pi R T m_i)^{1/2}. \quad (2)$$

Следует обратить внимание на положение температурного члена, который находится в знаменателе, что, казалось бы, противоречит прямой зависимости скорости испарения от температуры. Но дело в том, что с ростом температуры упругость пара резко возрастает и растет значительно быстрее, чем температура в степени $-1/2$. В результате скорость испарения J_i с ростом температуры возрастает. Следует также обратить внимание на коэффициент испарения φ_i , который определяется экспериментально и представляет собой отношение измеренной скорости испарения с открытой поверхности образца в вакууме к гипотетической скорости, вычисленной по формуле Герца-Кнудсена (2) без φ_i . Коэффициент испарения меньше или равен единице и ассоциируется со структурными изменениями молекул в момент их перестройки и выхода в газовую фазу с по-

верхности конденсированной фазы. В работах (Tsuchiaima et al., 1999; Alexander, 2001; Richter et al., 2002, 2004, 2007, 2011; Davis et al., 2005; Fedkin et al., 2006; Knight et al., 2009; Mendybaev et al., 2017) значениям коэффициента испарения уделяется повышенное внимание, так как этот коэффициент может существенно понизить скорости испарения и, соответственно, исказить эффект химического фракционирования. Коэффициент испарения сложным образом зависит от целого ряда факторов и не доступен пока теоретическому расчету. Установлено, однако, что он зависит от состава расплава и состава окружающего газа (Fedkin et al., 2006). Надо сказать, что на сегодняшний день экспериментальные определения коэффициента испарения противоречивы и ненадежны. Экспериментальные оценки коэффициентов испарения φ_{Mg} и φ_{SiO} (Richter et al., 2007; Knight et al., 2009) значительно отличаются от единицы, хотя причины такого отклонения остаются неясными (Mendybaev et al., 2017). Вместе с тем в ряде экспериментальных работ (Шорников, 2015) показано, что коэффициент испарения следует учитывать в случае испарения кристаллической фазы, а в случае испарения жидкой фазы им можно пренебречь.

В расчетах по формуле Герца-Кнудсена необходимо учитывать формы частиц в паре и, соответственно, их молекулярный вес. Например, при испарении кремнезема в паре обычно присутствуют атомные, субатомные и молекулярные частицы — Si, SiO и SiO₂, а при испарении оксида магния — Mg и MgO (Казенас, Чижигов, 1976). Общее давление пара оксидов кремния и магния над расплавом выражается суммой парциальных давлений наблюдаемых атомно-молекулярных форм частиц: $P_{[Si]} = p_{Si} + p_{SiO} + p_{SiO_2}$ и $P_{[Mg]} = p_{Mg} + p_{MgO}$. Здесь надо сказать о принятых обозначениях оксидов при написании общих давлений компонентов в паре. Имеется в виду, что, например, запись $P_{[Si]}$ обозначает сумму парциальных давлений паровых форм, содержащих в своем составе кремний. То же относится и к общим (суммарным) скоростям испарения. Общая скорость испарения оксидного компонента расплава складывается из отдельных скоростей испарения каждой паровых форм оксида. Например, скорость испарения MgO из расплава в вакууме, согласно формуле (2), равна:

$$J_{[Mg]} = J_{Mg} + J_{MgO} = \frac{\varphi_{Mg} P_{Mg}}{\sqrt{2\pi R T m_{Mg}}} + \frac{\varphi_{MgO} P_{MgO}}{\sqrt{2\pi R T m_{MgO}}}.$$

Определение скорости испарения магния и кремния из расплава упрощается, если принять во внимание экспериментально установленные факты, что в парах над силикатными расплавами значительно (примерно на 2 порядка величины парциального давления) преобладают формы атомарного магния (Mg) и субоксидного кремния (SiO) (Казенас, Цветков, 2008; Яковлев и др., 1984, 1987; Маркова и др., 1986). В этом случае скоростями испарения других форм частиц пара можно пренебречь, и тогда скорости испарения оксидных компонентов расплава MgO и SiO₂ с высокой степенью достоверности могут быть определены по формулам:

$$J_{[Mg]} = \varphi_{Mg} P_{Mg} / (2\pi RT m_{Mg})^{1/2} \text{ и}$$

$$J_{[Si]} = \varphi_{SiO} P_{SiO} / (2\pi RT m_{SiO})^{1/2} .$$

Обычно в расчетах рассматриваются отношения скоростей испарения, которые зависят от отношения коэффициентов испарения наиболее распространенных форм частиц пара, отношения парциальных давлений и отношения их молекулярных весов:

$$\frac{J_{[Si]}}{J_{[Mg]}} = \frac{\varphi_{SiO} P_{SiO}}{\varphi_{Mg} P_{Mg}} \sqrt{\frac{m_{Mg}}{m_{SiO}}} . \quad (3)$$

Выражение (3) используется в целях сравнительного изучения химического фракционирования компонентов расплава.

Изотопное фракционирование.

Связь уравнений Рэлея и Герца-Кнудсена

Форма выражения (3) применима также для расчетов отношений скоростей испарения изотопов и, соответственно, для описания изотопного фракционирования при испарении расплава. Для любой пары изотопов *i* — тяжелый и *k* — легкий некоторого элемента можно записать:

$$\frac{J_i}{J_k} = \frac{\varphi_i P_i}{\varphi_k P_k} \sqrt{\frac{m_k}{m_i}} . \quad (4)$$

Обычно и это не является большой ошибкой, значения коэффициентов испарения изотопов принимаются равными и, соответственно, их отношение равно единице. Это существенно упрощает выражение (4), и тогда, например, для пары изотопов магния ²⁴Mg и ²⁵Mg можно записать:

$$\frac{J_{^{25}\text{Mg}}}{J_{^{24}\text{Mg}}} = \frac{P_{^{25}\text{Mg}}}{P_{^{24}\text{Mg}}} \sqrt{\frac{m_{^{24}\text{Mg}}}{m_{^{25}\text{Mg}}}} = \frac{P_{^{25}\text{Mg}}}{P_{^{24}\text{Mg}}} \sqrt{\frac{24}{25}} , \quad (5)$$

а для пары изотопов кремния ²⁸Si и ³⁰Si:

$$\frac{J_{^{30}\text{SiO}}}{J_{^{28}\text{SiO}}} = \frac{P_{^{30}\text{SiO}}}{P_{^{28}\text{SiO}}} \sqrt{\frac{m_{^{28}\text{SiO}}}{m_{^{30}\text{SiO}}}} \approx \frac{P_{^{30}\text{SiO}}}{P_{^{28}\text{SiO}}} \sqrt{\frac{44}{46}} . \quad (6)$$

Здесь под обозначениями $J_{^{25}\text{Mg}}$ и $J_{^{24}\text{Mg}}$ понимаются скорости испарения оксидов магния, содержащих магний с массовыми числами 25 и 24. Аналогичный смысл имеют обозначения $J_{^{30}\text{SiO}}$ и $J_{^{28}\text{SiO}}$. В формуле (6) частицы субоксида кремния содержат кислород, неопределенность массового числа которого в данной формуле может внести в расчеты некоторую неточность. Однако этой неточностью можно пренебречь, помня о том, что ~99% кислорода состоит из изотопа ¹⁶O.

Как отмечалось во введении, признаки масс-зависимого изотопного фракционирования Mg, Si, O в CAIs и особенно в FUN CAIs объясняются процессом испарения. Для теоретического моделирования процесса исследователи используют уравнение дистилляции Рэлея, выведенное еще в 1896 г. Уравнение имеет несколько форм записи, но применительно к изотопному фракционированию зарубежные авторы записывают его, как правило, в виде:

$$\frac{R}{R_0} = F^{\alpha-1} , \quad (7)$$

где *R* — наблюдаемое при испарении изотопное отношение в расплаве (*L*); *R*₀ — начальное изотопное отношение в расплаве (*L*₀) до испарения; *F* — доля элемента, остающегося в расплаве (1 > *F* > 0) и, наконец, *α* — член уравнения, который называют фактором изотопного фракционирования. *R* и *R*₀ в выражении (7) принято записывать так, чтобы тяжелый изотоп был в числителе отношения, а легкий — в знаменателе. При этом условии отношение *R/R*₀ > 1. Если, например, раскрыть уравнение для пары изотопов магния ²⁴Mg и ²⁵Mg, то оно будет иметь вид:

$$\frac{(x_{^{25}\text{Mg}}/x_{^{24}\text{Mg}})^L}{(x_{^{25}\text{Mg}}/x_{^{24}\text{Mg}})^L_0} = F_{Mg}^{\alpha-1} . \quad (8)$$

При описании фракционного испарения изотопов два уравнения — Рэлея и Герца-Кнудсена — можно связать друг с другом через фактор изотопного фракционирования *α*, который может быть выведен из уравнения Герца-Кнудсена. Обратим в связи с этим особое внимание на работу А. Тсучиямы с соавт. (Tsuchiama et al., 1999) и работы Ф. Рихтера с соавт. (Richter et al., 2002, 2004, 2007, 2011), в которых вывод выражения *α* и соответствующая форма уравнения Рэлея проводятся наиболее последовательно.

В кратком изложении логика вывода А. Тсучиямы с соавт. для некоторой пары изотопов i и k приводит к следующему результату. Возьмем формулу (5) и представим ее как

$$\frac{J_i}{J_k} \frac{P_i}{P_k} = \sqrt{\frac{m_k}{m_i}}. \quad (9)$$

Отношение скоростей испарения может быть выражено как отношение концентраций изотопов i и k в паре

$$\frac{J_i}{J_k} = \left(\frac{X_i}{X_k}\right)^V,$$

а отношение давлений, которое определяется концентрацией изотопов в расплаве (т. к. $P_i \sim X_i^L$),

может быть выражено как отношение концентраций изотопов i и k в расплаве:

$\frac{P_i}{P_k} = \left(\frac{X_i}{X_k}\right)^L$, и тогда выражение (9) будет иметь вид:

$$\left(\frac{X_i}{X_k}\right)^V \left/\left(\frac{X_i}{X_k}\right)^L\right. = \sqrt{\frac{m_k}{m_i}}. \quad (10)$$

Как будет показано ниже, выражение в левой части равенства (10) действительно есть фактор изотопного фракционирования α по определению (Ganguly, Saxena, 1987). Согласно выводу (Tsuchiaima et al., 1999), уравнение Рэлея, записанное как $\left(\frac{X_i}{X_k}\right)^L \left/\left(\frac{X_i}{X_k}\right)^{L_0}\right. = F^{(\alpha-1)}$, может

иметь α в виде $\sqrt{\frac{m_k}{m_i}}$. Поскольку принято, что

изотоп i тяжелее k , то подкоренное выражение < 1 . Очевидно также, что чем больше α отличается от единицы, тем эффективнее разделение изотопов.

В работе (Richter et al., 2007) уравнение Рэлея приведено в виде:

$$\frac{R_{ik}}{R_{ik,o}} = F_k^{\alpha_{ik}-1},$$

где R_{ik} — изотопное отношение в остаточном расплаве; $R_{ik,o}$ — то же изотопное отношение в исходном расплаве до испарения; F_k — оставшаяся в результате испарения доля наиболее распространенного в расплаве изотопа k . Например, для магния это наиболее распространенный изотоп ^{24}Mg , а для кремния — ^{28}Si . Что касается символа α_{ik} , который Ф. Рихтер называет кинетиче-

ским фактором изотопного фракционирования, то его вывод из уравнения Герца-Кнудсена, хотя и приводит, по сути, к тому же результату, что и у А. Тсучиямы, но имеет при этом более сложное содержание и равен:

$\alpha_{ik} = \alpha_{ik}^{\text{Eq}} \alpha_{ik}^{\text{Kin}}$. Здесь α_{ik}^{Eq} — равновесный фактор

изотопного фракционирования, равный

$\alpha_{ik}^{\text{Eq}} = \left(\frac{X_i}{X_k}\right)^L \left/\left(\frac{X_i}{X_k}\right)^V\right.$, а α_{ik}^{Kin} — кинетический фак-

тор изотопного фракционирования, равный

$$\alpha_{ik}^{\text{Kin}} = \frac{\Phi_i}{\Phi_k} \sqrt{m_k/m_i}. \quad (11)$$

Как отмечается в статье (Richter et al., 2011), вывод, приводящий к конечному выражению

α_{ik} , предполагает, что $\alpha_{ik}^{\text{Eq}} \approx 1$, то есть предполагается, что изотопное фракционирование между равновесным расплавом и окружающим газом столь мало, что им можно пренебречь. Предполагается также, что отношение коэффициентов испарения $\Phi_i/\Phi_k = 1$. Тогда в итоге получается:

$$\alpha_{ik} \approx \alpha_{ik}^{\text{Kin}} = \sqrt{m_k/m_i}. \quad (12)$$

Ф. Рихтер с соавт. называют α_{ik} кинетическим фактором изотопного фракционирования. С учетом выражения (12) формула Рэлея в окончательном виде записывается как

$$\frac{R}{R_o} \approx F^{(\sqrt{m_k/m_i}-1)}. \quad (13)$$

В работе (Richter, 2004) отмечено, что полученное выражение является «приблизительной версией уравнения Рэлея, которое обычно используется в практике описания процесса изотопного фракционирования при достаточно малых значениях параметра F ». Формула (13) базируется на двух допущениях:

1) $\left(\frac{X_i}{X_k}\right)^L \left/\left(\frac{X_i}{X_k}\right)^V\right. \approx 1$, что означает пренебрежимо

малое изотопное фракционирование при равновесии пар-расплав; 2) $\Phi_i/\Phi_k = 1$, что предполагает разделение изотопов только за счет фактора α_{ik} , равного $\sqrt{m_k/m_i}$ (см. выражение 11). Привлека-

тельность выше обозначенных допущений состоит в том, что они позволяют легко рассчитывать α_{ik} , так как для этого надо всего лишь подставить в выражение (13) известные массы изотопных частиц в газе. Из формулы (13) следу-

ет, что фактор изотопного фракционирования представляет собой постоянную величину. В этом случае α_{ik} предлагается называть «идеальным», а соответствующий испарительный процесс — «идеальным» процессом изотопного фракционирования. При использовании в расчетах «идеального» фактора следует также помнить о дополнительных ограничениях, которые приняты при его выводе: 1) кинетический фактор изотопного фракционирования не зависит от постоянно изменяющегося при испарении состава остаточного расплава; 2) остаточный расплав должен быть изотопно-гомогенным, т.е. успевать постоянно перемешиваться; 3) между расплавом и паром должно иметь место термодинамическое равновесие, но возникающий при испарении пар должен постоянно и мгновенно удаляться из системы и не контактировать с остаточным расплавом. Все вышеперечисленные ограничения делают «идеальный» фактор Ф. Рихтера весьма уязвимым для критики, и совсем не удивительно, что он сталкивается с трудностями при интерпретации экспериментальных данных.

Хотя в ряде случаев расчеты по формуле Рэлея (13) дают неплохое соответствие с экспериментом (Dauphas et al., 2004; Richter, 2004), однако в большинстве работ (Richter et al., 2002, 2004, 2011; Janney et al., 2004; Davis et al., 2005; Knight et al., 2009; Mendybaev et al., 2017) отмечается расхождение значений «идеального» фактора с данными опыта. Экспериментальные определения α_{ik} однозначно свидетельствовали, что изотопы всегда были менее фракционированы, чем ожидалось в соответствии с $\alpha_{ik} \approx \sqrt{m_k/m_l}$.

Например, для изотопов калия «идеальный» фактор должен быть равен $(39/41)^{0.5}$. Эксперимент по испарению расплава в вакууме показал, что фракционирование соответствует фактору $(39/41)^{0.43}$ (Richter et al., 2011). На примере изотопов магния и кремния эксперимент показал, что α_{Mg} и α_{Si} значительно ближе к единице, чем «идеальные» факторы, рассчитанные как $\sqrt{24/25}$ и $\sqrt{44/45}$ (кремнезем испаряется из расплава в форме SiO) (Davis et al., 1990; Wang et al., 2001; Richter et al., 2002; Knight et al., 2009). Бесплодные попытки объяснить противоречие между теорией и экспериментом привели некоторых исследователей к заключению, что причина неудач состоит в принятых при выводе α_{ik} упрощениях (Janney et al., 2004; Davis et al., 2005). В настоящее время ряд исследователей (Richter, 2004; Janney et al., 2004; Mendybaev et al., 2017)

высказывает мнение, что, по-видимому, предположение о равенстве коэффициентов испарения изотопов в некоторых случаях некорректно и что имеются небольшие различия в их величинах, то есть $\phi_l/\phi_k \neq 1$. Однако, как отмечают эти исследователи, «с теоретической точки зрения мы нуждаемся в понимании причин того, почему отношение коэффициентов испарения отличается от единицы» (Richter et al., 2007). В своей недавней работе Р. Мендыбаев (Mendybaev, 2018) высказал предположение, что причина отклонений «идеальных» факторов от экспериментальных «обусловлена формой частиц в газе при переходе оксида из жидкости в газ при неравновесных условиях». Серьезные сомнения в применимости формулы (13) вызывает то, что α_{ik} представляет постоянную и независимую величину. Это противоречит наблюдениям (Davis et al., 2005; Richter et al., 2007), согласно которым α_{ik} зависит от температуры испарения расплава. По данным (Knight et al., 2009), фактор изотопного фракционирования «на самом деле не постоянен и определенно зависит от состава исходного расплава». К такому же выводу пришли исследователи в работах (Mendybaev et al., 2017, 2018).

Таким образом, можно констатировать, что принятая зарубежными авторами версия уравнения Рэлея (13), которая, как было сказано, обычно используется в практике описания изотопного фракционирования в процессе испарения расплава, не дает удовлетворительного соответствия с данными эксперимента и поэтому должна быть изменена.

АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ФОРМА УРАВНЕНИЯ РЭЛЕЯ

По нашему мнению, теоретический подход вывода α из уравнения Герца-Кнудсена нельзя признать корректным. Трудности в интерпретации экспериментальных данных нам представляются естественными, так как предлагаемое выражение фактора изотопного фракционирования — $(\sqrt{m_k/m_l})$ — отличается от известного, а уравнения Рэлея (7 и 13) могут иметь другие вид и содержание.

Фактор изотопного фракционирования

Для получения известного в изотопной геохимии выражения α необходимо провести термодинамический анализ изотопного межфазового разделения. Сделаем это на примере разделения изотопов магния ^{24}Mg и ^{26}Mg между сосуществующими в равновесии расплавом (L) и паром (V).

Рассмотрим обменную реакцию: $^{26}\text{Mg}^{\text{L}} + ^{24}\text{Mg}^{\text{V}} = ^{26}\text{Mg}^{\text{V}} + ^{24}\text{Mg}^{\text{L}}$.

Константа равновесия обменной реакции равна:

$$K_a = \exp(-\Delta G^\circ / RT) = \frac{a_{^{26}\text{Mg}}^{\text{V}} a_{^{24}\text{Mg}}^{\text{L}}}{a_{^{26}\text{Mg}}^{\text{L}} a_{^{24}\text{Mg}}^{\text{V}}} =$$

$$= \frac{x_{^{26}\text{Mg}}^{\text{V}} x_{^{24}\text{Mg}}^{\text{L}}}{x_{^{26}\text{Mg}}^{\text{L}} x_{^{24}\text{Mg}}^{\text{V}}} \cdot \frac{\gamma_{^{26}\text{Mg}}^{\text{V}} \gamma_{^{24}\text{Mg}}^{\text{L}}}{\gamma_{^{26}\text{Mg}}^{\text{L}} \gamma_{^{24}\text{Mg}}^{\text{V}}} = K_x \cdot K_\gamma, \quad ,$$

где a — активность изотопов в расплаве и паре; x — концентрации (мольные доли) изотопов в расплаве и паре; γ — коэффициенты активности изотопов в расплаве и паре; ΔG° — изменение стандартного потенциала Гиббса обменной реакции (в стандартном состоянии пар и расплав содержат только один изотоп); T — абсолютная температура; R — газовая постоянная.

Отсюда следует:

$$K_x = \frac{x_{^{26}\text{Mg}}^{\text{V}} x_{^{24}\text{Mg}}^{\text{L}}}{x_{^{26}\text{Mg}}^{\text{L}} x_{^{24}\text{Mg}}^{\text{V}}} = \exp(-\Delta G^\circ / RT) \frac{\gamma_{^{26}\text{Mg}}^{\text{L}} \gamma_{^{24}\text{Mg}}^{\text{V}}}{\gamma_{^{26}\text{Mg}}^{\text{V}} \gamma_{^{24}\text{Mg}}^{\text{L}}}.$$

Уравнение показывает, что разделение изотопов между сосуществующими фазами определяется термодинамическими условиями реакции, т.е. зависит от температуры, давления (так как $\Delta G^\circ = f(T, P)$) и от состава системы (K_x). Состав системы определяет характер химического взаимодействия изотопов в сосуществующих фазах, что в переводе на язык термодинамики выражается коэффициентами активностей изотопов (γ_i). Как показывает опыт, изотопное фракционирование слабо зависит от вариаций состава сосуществующих в равновесии фаз. Объясняется это тем, что изотопы элемента в фазе имеют приблизительно одинаковые химические свойства. В целях упрощения выражения K_x можно принять, что коэффициенты активности изотопов в фазе приблизительно одинаковы, то есть:

$\gamma_{^{24}\text{Mg}}^{\text{L}} \approx \gamma_{^{26}\text{Mg}}^{\text{L}}$ и $\gamma_{^{24}\text{Mg}}^{\text{V}} \approx \gamma_{^{26}\text{Mg}}^{\text{V}}$. Соответственно, $K_\gamma \approx 1$, а константа равновесия запишется в виде:

$$K_x = \exp(-\Delta G^\circ / RT) = \frac{x_{^{26}\text{Mg}}^{\text{V}} x_{^{24}\text{Mg}}^{\text{L}}}{x_{^{26}\text{Mg}}^{\text{L}} x_{^{24}\text{Mg}}^{\text{V}}} \quad (14)$$

Следует обратить внимание, что константа равновесия K_x эквивалентна константе (или коэффициенту) разделения K_D . Действительно, перегруппировав мольные доли в выражении K_x , получим привычную форму константы разделения:

$$\frac{x_{^{26}\text{Mg}}^{\text{V}} x_{^{24}\text{Mg}}^{\text{L}}}{x_{^{26}\text{Mg}}^{\text{L}} x_{^{24}\text{Mg}}^{\text{V}}} = \left(\frac{x_{^{26}\text{Mg}}}{x_{^{24}\text{Mg}}} \right)^{\text{V}} / \left(\frac{x_{^{26}\text{Mg}}}{x_{^{24}\text{Mg}}} \right)^{\text{L}} = K_D \quad (15)$$

Заметим также, что константа разделения K_D представляет собой отношение двух констант (коэффициентов) распределения:

$$K_D = \left(\frac{x_{^{26}\text{Mg}}}{x_{^{24}\text{Mg}}} \right)^{\text{V}} / \left(\frac{x_{^{26}\text{Mg}}}{x_{^{24}\text{Mg}}} \right)^{\text{L}} =$$

$$= \left(\frac{x_{^{26}\text{Mg}}^{\text{V}}}{x_{^{26}\text{Mg}}^{\text{L}}} \right) / \left(\frac{x_{^{24}\text{Mg}}^{\text{V}}}{x_{^{24}\text{Mg}}^{\text{L}}} \right) = K_d'' / K_d', \quad (16)$$

где $K_d' = \frac{x_{^{24}\text{Mg}}^{\text{V}}}{x_{^{24}\text{Mg}}^{\text{L}}}$ константа (коэффициент) рас-

пределения изотопа ^{24}Mg ; $K_d'' = \frac{x_{^{26}\text{Mg}}^{\text{V}}}{x_{^{26}\text{Mg}}^{\text{L}}}$ константа

(коэффициент) распределения изотопа ^{26}Mg . Здесь необходимо внести ясность в некоторые термины, которые мы будем использовать в данной статье. Во-первых, термин «константа» употребляется в теории, если необходимо подчеркнуть равновесное в термодинамическом смысле перераспределение изотопа системы. В практических случаях, когда K_D , K_d определены аналитически, лучше употреблять термин «коэффициент» и, соответственно, «коэффициент разделения» и «коэффициент распределения». Во-вторых, под терминами «константа разделения», «коэффициент разделения» будем понимать распределение двух компонентов или изотопов между двумя фазами, а под термином «константа распределения» и «коэффициент распределения» — распределение одного компонента или изотопа между сосуществующими фазами (Жариков, 2005).

Вернемся к выражениям (14) и (15), из которых следует:

$$K_D = \left(\frac{x_{^{26}\text{Mg}}}{x_{^{24}\text{Mg}}} \right)^{\text{V}} / \left(\frac{x_{^{26}\text{Mg}}}{x_{^{24}\text{Mg}}} \right)^{\text{L}} = \exp(-\Delta G^\circ / RT) \quad (17)$$

В изотопной геохимии константу разделения K_D выделяют особо и обозначают обычно символом α . Именно эту константу называют фактором изотопного фракционирования (Ganguly, Saxena, 1987). В отечественной литературе α называют коэффициентом фракционирования, или коэффициентом разделения изотопов (Га-

лимов, 2001). Из выражения (17) α для изотопов ^{24}Mg и ^{26}Mg можно записать в виде:

$$\alpha = \left(\frac{X_{26\text{Mg}}^V}{X_{24\text{Mg}}^V} \right) / \left(\frac{X_{26\text{Mg}}^L}{X_{24\text{Mg}}^L} \right). \quad (18)$$

Как известно, в геохимической практике константа разделения компонентов обменной реакции (K_D), зависящая от температуры и давления, широко используется в целях термобарометрии. Но в изотопной геохимии константа ($K_D \equiv \alpha$) для термобарометрии практически не используется, так как в обменной изотопной реакции величина ΔG° очень мала и, соответственно, α по величине близка к единице. Но, тем не менее, необходимо помнить, что канонический фактор изотопного разделения зависит от температуры и состава системы и не является постоянной величиной.

Напомним также, что в вышеприведенных работах (Richter et al., 2004, 2007, 2011) каноническая форма фактора изотопного фракционирования (18), ввиду близости ее к единице опускается, а α_{ik} , которую называют кинетическим фактором изотопного фракционирования, приравнивается к корню квадратному из отношения масс изотопов (см. формулу (12)). Называя α_{ik} кинетическим фактором изотопного фракционирования, Ф. Рихтер с соавт. тем самым как бы подчеркивают, что именно различие масс и, соответственно, различие кинетических энергий изотопных частиц определяет изотопное разделение между расплавом и паром. Однако, строго говоря, кинетический фактор изотопного фракционирования записывается иначе (Галимов, 2001) и численно определяется отношением констант скоростей обменной изотопной реакции. Легко показать, что термодинамический и кинетический подходы к описанию химического (и изотопного) равновесия идентичны и приводят к выводу одной и той же константы равновесия. Из выражения (14) следует:

$$K_x = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right).$$

Константа может быть выражена также через константы скорости прямой и обратной реакции:

$$K_x = \frac{k_{\text{прямая}}}{k_{\text{обратная}}}.$$

$$\text{Отсюда: } \frac{k_{\text{прямая}}}{k_{\text{обратная}}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right).$$

Но выше показано, что $K_x = K_D \equiv \alpha$. Таким образом, термодинамический подход к опреде-

лению α не противоречит кинетическому, а величина ΔG° является просто другим, неявным выражением кинетической энергии изотопных частиц, определяющей фракционирование изотопов. В связи с этим акцентировать внимание на том, что α_{ik} является именно кинетическим фактором фракционирования, не имеет смысла.

Вывод уравнения Рэлея для системы пар – расплав

Процессы испарения в вакууме с постоянным выносом из системы паровой фазы могут привести к значительному изотопному фракционированию. Существенное разделение изотопов достигается при многократном повторении единичной операции. В условиях вакуумного испарения это происходит вследствие кумулятивного эффекта, когда даже при значениях $\alpha \approx 1$ в пар перегоняются относительно большие массы расплава (Бродский, 1952).

Уравнение Рэлея в принятой форме (7) не вполне корректно и требует, по нашему мнению, более строгого вывода. Общий вывод уравнения для случая фракционной кристаллизации расплава можно найти в книге Б. Вуда и Д. Фрейзера (Вуд, Фрейзер, 1981). Воспользуемся логикой этого вывода и покажем, как должно выглядеть уравнение для случая распределения изотопа элемента между паром и эволюционирующим в процессе испарения расплавом. Возьмем для конкретики распределение изотопа магния с массовым числом 24.

Пусть ^{24}Mg распределен между равновесными расплавом и паром, а отношение молярных долей изотопа в паре и расплаве запишем как

$$K_d' = \frac{X_{24\text{Mg}}^V}{X_{24\text{Mg}}^L}, \text{ где } X_{24\text{Mg}}^V \text{ и } X_{24\text{Mg}}^L - \text{молярные доли } ^{24}\text{Mg}$$

в паре и в расплаве; отсюда $X_{24\text{Mg}}^V = K_d' X_{24\text{Mg}}^L$. Ис-

ходную концентрацию изотопа в расплаве до

его испарения обозначим как $X_{24\text{Mg}}^{\text{ol}} = \frac{n_{24\text{Mg}}^{\text{ol}}}{N^{\text{ol}}}$,

где $n_{24\text{Mg}}^{\text{ol}}$ – начальное число молей изотопа в рас-

плавле; N^{ol} – общее (суммарное) число молей элементов и их изотопов в расплаве. В процессе испарения элементы и изотопы разделяются между остаточным расплавом и паром: $N^{\text{ol}} = N^L + N^V$, где N^L – общее число молей элементов и их изото-

пов, остающихся в расплаве в процессе испарения; N^V — общее число молей элементов и их изотопов, выделившихся в пар в процессе испарения. Введем символ F для обозначения относительно количества или доли остаточного расплава, образующегося в процессе испарения:

$$F = \frac{N^L}{N^{oL}}.$$

Доля расплава изменяется в пределах от единицы (на начальной стадии испарения) до нуля (на стадии полного испарения и перехода расплава в пар). Соответственно, относительное количество, или доля пара, будет равна $(1-F) = N^V/N^{oL}$.

Мольная доля изотопа в испаряющемся расплаве равна

$$x_{24Mg}^L = \frac{n_{24Mg}^L}{N^L}; \text{отсюда } n_{24Mg}^L = N^L x_{24Mg}^L. \quad (19)$$

При фракционном испарении в каждом бесконечно малом акте отделения изотопа из расплава в пар мольная доля ^{24}Mg в отделяющейся порции пара будет равна

$$x_{24Mg}^V = \frac{-dn_{24Mg}^L}{-dN^L} = \frac{dn_{24Mg}^V}{dN^V}. \quad (20)$$

Уравнение Рэлея выводится при условии постоянства K'_D , что, вообще говоря, является серьезным допущением. Кроме того, уравнение выводится при условии постоянства температуры. Таким образом, при выводе уравнения решается задача поиска зависимости изменения концентрации изотопа от F , то есть доли расплава, остающейся в системе расплав-пар в процессе изотермического испарения. Для решения задачи проинтегрируем выражение (19): $dn_{24Mg}^L = N^L dx_{24Mg}^L + x_{24Mg}^L dN^L$. Разделив все члены уравнения на dN^L , получим:

$$\frac{dn_{24Mg}^L}{dN^L} = \frac{N^L}{dN^L} dx_{24Mg}^L + x_{24Mg}^L.$$

Легко заметить, что в левой части уравнения записано выражение (20), то есть x_{24Mg}^V , что можно представить в виде $x_{24Mg}^V = K'_D x_{24Mg}^L$. Таким образом, получим:

$$K'_D x_{24Mg}^L = \frac{N^L}{dN^L} dx_{24Mg}^L + x_{24Mg}^L \text{ и}$$

$$x_{24Mg}^L (K'_D - 1) = \frac{N^L}{dN^L} dx_{24Mg}^L.$$

Приведем последнее выражение к удобному для интегрирования виду:

$$\frac{dx_{24Mg}^L}{x_{24Mg}^L} = (K'_D - 1) \frac{dN^L}{N^L}, \text{ или}$$

$$d \ln x_{24Mg}^L = (K'_D - 1) d \ln N^L.$$

Проинтегрируем это выражение: в левой части — в пределах от исходной концентрации изотопа x_{24Mg}^{oL} до концентрации изотопа на данный момент испарения расплава x_{24Mg}^L ; в правой части — от начального, общего, числа молей вещества в исходном расплаве N^{oL} до оставшегося в результате испарения числа молей N^L , оставшихся в расплаве:

$$\int_{x_{24Mg}^{oL}}^{x_{24Mg}^L} d \ln x_{24Mg}^L = (K'_D - 1) \int_{N^{oL}}^{N^L} d \ln N^L.$$

Получим в результате:

$$\ln \frac{x_{24Mg}^L}{x_{24Mg}^{oL}} = (K'_D - 1) \ln \frac{N^L}{N^{oL}}.$$

$\frac{N^L}{N^{oL}}$ — доля расплава, остающегося в процессе

испарения. Выше мы обозначили это отношение символом F . Перепишем последнее выражение в виде:

$$\ln \frac{x_{24Mg}^L}{x_{24Mg}^{oL}} = (K'_D - 1) \ln F,$$

и окончательно в форме, известной, как уравнение Рэлея:

$$\frac{x_{24Mg}^L}{x_{24Mg}^{oL}} = F^{(K'_D - 1)}. \quad (21)$$

В данной записи уравнение Рэлея показывает зависимость содержания изотопа ^{24}Mg в расплаве от количества или доли остаточного в результате испарения расплава F . Заметим при этом, что в формуле (21) K'_D представляет постоянный по величине коэффициент распределения изотопа между расплавом и равновесным паром. Как отмечалось выше, в реальном процессе по мере испарения расплава коэффициент распределения изменяется, так как изменяется состав расплава, обедняющийся

или обогащающийся i -ым изотопом. Заметим также, что по условию задачи процесс фракционирования рассматривается как крайне неравновесный, так как предполагается, что на каждый момент времени изотермического процесса пар (равновесный!) мгновенно удаляется из системы.

Для дальнейшего изложения важно еще раз подчеркнуть, что F — это доля расплава, остающегося в процессе испарения. Легко показать, повторив вывод уравнения Рэлея, что вместо параметра F , отображающего суммарную долю остаточного расплава, можно ввести параметр доли остатка магния в расплаве — F_{Mg} . Тогда уравнение (21) будет иметь вид:

$$\frac{X_{24Mg}^L}{X_{24Mg}^{oL}} = F_{Mg}^{(K_d' - 1)} \quad (22)$$

Общая конфигурация уравнения осталась прежней, но численная зависимость $\frac{X_{24Mg}^L}{X_{24Mg}^{oL}}$ от

доли остаточного расплава несколько изменилась. В работах (Richter et al., 2002; Mendybaev et al., 2013) под F понимается, как правило, оставшаяся в расплаве доля самого распространенного изотопа магния — ^{24}Mg и, соответственно, F_{24Mg} . По аналогии с магнием показатель F для кремния записывается либо в виде F_{Si} , либо F_{28Si} (Knight et al., 2009; Mendybaev et al., 2013).

В заключение этого раздела следует еще раз обратить внимание на форму уравнения Рэлея (21), которая разительно отличается от формы (13), выведенной с помощью уравнения Герца-Кнудсена. Во-первых, в уравнении (21) константа K_d не есть корень квадратный из отношения масс изотопов и, во-вторых, отсутствует α — канонический фактор изотопного фракционирования (см. выражение (18)). Тем не менее уравнение Рэлея легко может быть выражено и с учетом α . Запишем уравнение (21) для изотопа ^{25}Mg :

$$\frac{X_{25Mg}^L}{X_{25Mg}^{oL}} = F_{Mg}^{(K_d' - 1)} \quad (23)$$

где $K_d'' = \frac{X_{25Mg}^V}{X_{25Mg}^L}$. Если разделить выражение (23)

на (22), получим:

$$\frac{X_{25Mg}^L}{X_{24Mg}^L} = \frac{X_{25Mg}^{oL}}{X_{24Mg}^{oL}} F_{Mg}^{(K_d'' - K_d')} \quad (24)$$

Выражение (24) описывает процесс фракционирования, когда между расплавом и паром разделяются два изотопа. Оно показывает зависимость отношения содержаний изотопов в остаточном расплаве от количественной доли Mg в этом расплаве по мере его испарения. Следует напомнить, что по условию задачи степень $(K_d'' - K_d')$ при F_{Mg} остается постоянной величиной на всем протяжении процесса изотермического испарения.

Проведем простые преобразования для того, чтобы ввести α в полученное выражение. Так как α по определению равно (см. выражения (16) и (18)):

$$\alpha = \left(\frac{X_{25Mg}^V}{X_{24Mg}^V} \right) / \left(\frac{X_{25Mg}^L}{X_{24Mg}^L} \right) = \frac{K_d''}{K_d'} \quad ,$$

то $K_d'' = \alpha K_d'$. Включение этого соотношения

в (24) дает форму уравнения Рэлея с учетом фактора изотопного фракционирования:

$$\frac{X_{25Mg}^L}{X_{24Mg}^L} = \frac{X_{25Mg}^{oL}}{X_{24Mg}^{oL}} F_{Mg}^{K_d'(\alpha - 1)} \quad (25)$$

Сравним полученное выражение (25) с выражениями (8). Можно видеть, что выражение (25), хотя и содержит фактор изотопного фракционирования, но α не входит так однозначно в степень при F , как в выражении (8). Преимущество нашего подхода к выводу уравнения Рэлея хорошо видно при сравнении форм (24) и (25) с формой (13), которую используют в работах (Davis et al., 1990; Richter et al., 2002, 2004, 2007; Grossman et al., 2008; Mendybaev et al., 2013, 2017). В формуле (13) так называемый «идеальный» фактор изотопного фракционирования и степень при F ($\sqrt{m_k/m_i} - 1$) представляют собой

постоянную величину при любой температуре испарения и при любом составе расплава, что не оставляет никаких возможностей для объяснения причин отклонений изотопного фракционирования от «идеального». Напротив, в формах уравнения (24) и (25) коэффициенты распределения K_d' и K_d'' , как и их отношение равно K_D и, соответственно, α , зависят от температуры и состава. Тогда появляется возможность объяснить наблюдения А. Дэвиса и Ф. Рихтера (Davis et al., 2005; Richter et al., 2007) о зависимости α от температуры и понять выводы К. Найта и Р. Мендыбаева (Knight et al., 2009; Mendybaev et al., 2017) о зависимости α от состава расплава. Вместе с тем следует помнить, что при описании процесса изотопного фракционирования мо-

дельные формулы (24) и (25) не являются совершенными, так как они выведены при условии постоянства K'_d и K''_d на протяжении всего процесса испарения. Опыт, однако, показывает, что процесс фракционирования изотопов зависит от длительности испарения (Yu et al., 2003). Это происходит вследствие постоянного изменения состава испаряющегося расплава, и поэтому K'_d и K''_d изотопов не могут быть постоянными на протяжении всего процесса испарения.

ИСПАРЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО РАСПЛАВА. УРАВНЕНИЕ ГЕРЦА-КНУДСЕНА С УЧЕТОМ АКТИВНОСТИ

Главный вывод проведенного нами теоретического исследования состоит в том, что ныне популярная в литературе форма уравнения Рэлея (13), выведенная из уравнения Герца-Кнудсена, должна быть признана не вполне пригодной для анализа фракционного испарения изотопов. Между тем при испарении расплавов химическое и изотопное фракционирование взаимосвязаны, и уравнение Рэлея указывает на эту связь, так как параметр F в уравнении — это доля элемента, остающегося в остаточном расплаве в результате именно фракционного испарения данного элемента. Очевидно, что сравнительные величины параметров F_{Mg} и F_{Si} , определяющих фракционное испарение изотопов Mg и Si , определяются в свою очередь скоростями испарения $J_{[Mg]}$ и $J_{[Si]}$.

Здесь снова надо обратиться к вопросу о факторах, определяющих скорости испарения компонентов расплава. Влияние некоторых факторов было рассмотрено в разделе «Химическое фракционирование (уравнение Герца-Кнудсена)». Однако при описании испарения многокомпонентных расплавов уравнение Герца-Кнудсена нуждается в трансформации, так как равновесное давление пара компонента-оксида определяется не только температурой расплава и упругостью пара индивидуального оксида, но и его термодинамической активностью, а именно концентрацией оксида в расплаве и его коэффициентом активности.

В работах (Richter et al., 2002; Yu et al., 2003; Mendybaev et al., 2017) можно найти доказательства того, что между активностью компонента расплава и скоростью его испарения определенно существует связь. Р Мендыбаев выразил эту связь в виде отношений скоростей испарения MgO и SiO_2 и их активностей:

$$\frac{J_{[Si]}}{J_{[Mg]}} \propto \frac{a_{SiO_2}}{a_{MgO}}. \quad (26)$$

Следует, однако, заметить, что почти все авторы, интерпретируя экспериментальные данные с помощью теории термодинамической активности, видят в активности прежде всего концентрацию компонента. В работе (Richter et al., 2002) был сделан вывод, что скорости испарения кремния и магния из расплавов, близких по составу к CAIs, «пропорциональны соответствующим равновесным давлениям паров SiO и Mg , которые в свою очередь отражают активности SiO_2 и MgO в расплаве». При этом отмечается, что в расплавах с повышенным содержанием SiO_2 (>35 мас.%) активность SiO_2 больше активности MgO , и поэтому кремний испаряется быстрее магния. И, наоборот, в расплавах с повышенным содержанием MgO , где его активность больше активности SiO_2 , магний испаряется быстрее кремния. Те же выводы сделаны в работе (Mendybaev et al., 2017), где говорится о сравнительно большей скорости испарения магния и кремния в тех расплавах, где выше их концентрация и, соответственно, активность. Интересно отметить, что правило — чем больше активность, тем больше скорость — не всегда согласуется с экспериментом. Так, в работе Ф. Рихтера и др. (Richter et al., 2002) приведены данные, которые показывают, что, несмотря на уменьшение по ходу испарения расчетной активности и концентрации MgO в модельном расплаве «CAI Type B», испарительный поток магния увеличивается. По нашему мнению, этот пример хорошо показывает, что в активности компонента расплава следует видеть не только его концентрацию, но и коэффициент активности, о роли которого при испарении будет сказано ниже.

Много лет назад на связь активности и скорости испарения указывалось в наших работах (Яковлев и др., 1972, 1973, 1976). Была предложена зависимость скорости испарения с учетом активности компонента расплава. Утверждалось, что при равновесии многокомпонентного раствора-расплава со своим паром парциальное давление i -го компонента P_i определяется активностью (a_i) этого компонента в расплаве. Связь парциального давления компонента с активностью выражается обобщенным законом Рауля-Генри: $P_i = P_i^0 a_i$, где P_i^0 — равновесное давление пара i -го вещества над расплавом этого вещества, взятого в чистом виде, при данной тем-

пературе. Активность компонента, по определению, выражается произведением концентрации x_i (мольной доли) компонента на его коэффициент активности γ_i ($a_i = \gamma_i x_i$). Как следует из закона Рауля-Генри, парциальное давление компонента тем больше, чем больше концентрация этого компонента в расплаве (x_i) и чем больше значение коэффициента активности (γ_i). По своему смыслу коэффициент активности является интегральным показателем межмолекулярного взаимодействия компонента в расплаве. Если все компоненты имеют $\gamma_i = 1$, то расплав следует считать идеальным раствором. В реальном растворе коэффициент активности может быть как больше, так и меньше единицы. В силикатных расплавах, относящихся к классу реальных растворов, коэффициенты активности компонентов, как правило, меньше единицы (отрицательное отклонение от закона Рауля), что означает взаимное притяжение разнородных молекул расплава. При пониженных значениях коэффициента активности переход компонента в газовую фазу затруднителен, что выражается в понижении его парциального давления над расплавом. С увеличением температуры испарения действие межмолекулярных сил ослабевает, и расплавная система приближается к состоянию идеального раствора. Согласно выражению Рауля-Генри это означает, что с увеличением температуры коэффициент активности будет стремиться к единице, и, соответственно, значение активности компонента будет приближаться к значению его концентрации в многокомпонентном расплаве.

С учетом закона Рауля-Генри формула Герца-Кнудсена (1) должна быть переписана в виде:

$$J_i = \phi_i (P_i^0 a_i - P_i') / (2\pi R T m_i)^{1/2},$$

а с учетом $a_i = \gamma_i x_i$ полное выражение скорости испарения компонента из многокомпонентного расплава будет иметь вид:

$$J_i = \phi_i (P_i^0 x_i \gamma_i - P_i') / (2\pi R T m_i)^{1/2}. \quad (27)$$

При испарении в вакууме $P_i' \approx 0$. В этом случае выражение скорости испарения компонента упрощается:

$$\begin{aligned} J_i &= \phi_i (P_i^0 a_i) / (2\pi R T m_i)^{1/2} = \\ &= \phi_i (P_i^0 x_i \gamma_i) / (2\pi R T m_i)^{1/2}. \end{aligned} \quad (28)$$

Выражения (27) и (28), несмотря на внешнее сходство с известной формой уравнения Герца-Кнудсена (1, 2), отражают принципиально новые зависимости скорости испарения. Они по-

казывают, что скорость испарения компонента из многокомпонентного расплава определяется не только давлением пара этого компонента, взятого в чистом виде, но также его концентрацией в расплаве и коэффициентом активности. Зависимость скорости испарения компонента от концентрации хорошо показана в упомянутых выше экспериментальных работах (Richter et al., 2002; Yu et al., 2003; Mendybaev et al., 2017). Однако роль коэффициента активности в процессе испарения, хотя и отмечается в литературе (Yu et al., 2003), но подробно в ней не рассматривается. Между тем коэффициент активности компонента расплава является важнейшим параметром, определяющим характер химического (Яковлев, Шорников, 2017) и, как будет показано ниже, изотопного фракционирования. Это происходит вследствие зависимости коэффициента активности от постоянно меняющейся в процессе испарения расплава химической среды, что, согласно зависимости (28), определяет постоянно меняющиеся скорости испарения компонентов.

Все вышесказанное непосредственно относится к вопросу химического фракционирования расплавов CAIs при испарении. В изотермических условиях, согласно преобразованной формуле Герца-Кнудсена (28), отношение скоростей испарения кремния и магния в вакууме будет зависеть от дополнительных параметров — концентраций MgO и SiO_2 в расплаве и их коэффициентов активности. По сравнению с отношением скоростей (3) новое отношение принимает вид:

$$\frac{J_{[\text{Si}]}}{J_{[\text{Mg}]}} = \frac{\phi_{\text{SiO}} P_{\text{SiO}}^0 x_{\text{SiO}_2} \gamma_{\text{SiO}_2}}{\phi_{\text{Mg}} P_{\text{Mg}}^0 x_{\text{MgO}} \gamma_{\text{MgO}}} \sqrt{\frac{m_{\text{Mg}}}{m_{\text{SiO}}}}. \quad (29)$$

Зависимость (29) полнее раскрывает взаимосвязь скоростей испарения кремния и магния от параметров испарения, включая активности компонентов расплава, и снимает неопределенность этой связи (26), представленной Р. Мендыбаевым с соавт. (Mendybaev et al., 2017).

ВЛИЯНИЕ ФАКТОРА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ИЗОТОПНОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПРИ ИСПАРЕНИИ РАСПЛАВА

Зависимости скорости испарения компонентов от их активности в расплаве (27, 28) ставят вопрос о роли коэффициента активности в химическом и изотопном фракционировании. В работе (Яковлев и др., 2017) было раскрыто значение кислотно-основного фактора расплава в химическом фракционировании вещества CAIs. Было

показано, в частности, как по мере увеличения химической основности расплава происходила инверсия летучести оксидов магния и кремния, что приводило к ускорению испарительных массопотерь оксида магния и замедлению массопотерь оксида кремния. В данном разделе статьи мы рассмотрим влияние кислотно-основного фактора расплава на связь скоростей испарения MgO и SiO₂ с изотопным фракционированием магния и кремния.

В теории кислотно-основного взаимодействия компонентов расплава (Коржинский, 1959) значение коэффициента активности компонента зависит от валового показателя кислотности-основности расплава, коим является активность ионов кислорода, которые присутствуют в расплаве вследствие частичной диссоциации оксидных компонентов. Не останавливаясь подробно на деталях теории, скажем лишь о главных ее следствиях. Активность ионов кислорода ($a_{O^{2-}}$) является показателем основности-щелочности силикатного расплава. Она определяет значения коэффициентов активности оксидов в зависимости от кислотно-основных свойств самих оксидов. Формулы связи кислотно-основного фактора расплава ($a_{O^{2-}}$) с коэффициентами активности интересующих нас оксидов магния и кремния имеют вид:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{MgO}}{\partial \ln a_{O^{2-}}} = \beta_{MgO},$$

где β — степень диссоциации MgO в расплаве:

$$\beta_{MgO} = \frac{[Mg^{2+}]}{[Mg^{2+}] + [MgO]} ; \quad (30)$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_{SiO_2}}{\partial \ln a_{O^{2-}}} = -\lambda_{SiO_2},$$

где λ — степень ассоциации SiO₂ в расплаве:

$$\lambda_{SiO_2} = \frac{[SiO_3^{2-}]}{[SiO_3^{2-}] + [SiO_2]}. \quad (31)$$

Знак минус у λ_{SiO_2} означает, что оксид кремния в расплаве является не донором ионов кислорода, а их акцептором. Данные зависимости показывают, что с ростом основности расплава или активности ионов кислорода коэффициент активности и в целом активность MgO повышаются, а коэффициент активности и активность SiO₂ понижаются.

Применительно к вопросам испарения CAIs их составы могут быть описаны в рамках четвертной оксидной системы CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂. По кислотно-основным свойствам оксиды системы разделяются на кислотный — SiO₂, амфотерный — Al₂O₃ и два основных — CaO и MgO. Причем CaO обладает сильными основными свойствами и, соответственно, большими значениями степени диссоциации, чем MgO. По этой причине оксид кальция является главным донором ионов кислорода в расплаве, и, следовательно, его концентрация играет главную роль в определении валового показателя основности расплава. Логично предположить тогда, что соотношения (30) и (31) отражают зависимости коэффициентов активности MgO и SiO₂ от концентрации CaO, и, таким образом, чем больше в расплаве содержание CaO (а оно повышается по ходу испарения), тем выше должны быть значения активности MgO и ниже значения активности SiO₂. Расчеты зависимости активностей MgO и SiO₂ от концентрации CaO были представлены в нашей работе (Яковлев и др., 2017), и они полностью подтвердили предсказания теории кислотно-основного взаимодействия Д. С. Коржинского. Из вышесказанного следует важный вывод, что на соотношение скоростей испарения MgO и SiO₂, записанное в выражении (29), через соответствующие коэффициенты активности оказывает влияние на содержание CaO в расплаве.

Общий принцип кислотно-основного взаимодействия имеет прямое отношение к явлениям изотопного фракционирования. Согласно выведенным нами зависимостям (27, 28), активность компонента определяет давление, а оно — скорости испарения $J_{[Mg]}$ и $J_{[Si]}$, которые в свою очередь определяют величины F_{Mg} и F_{Si} и в конечном итоге — $\delta^{25,26}Mg$ и $\delta^{29,30}Si$. Напомним, что δ^xMg и δ^xSi — это относительные изотопные составы остаточных после испарения расплавов, которые выражаются как

$$\delta^xMg = \left(\frac{(^xMg/^{24}Mg)_{sample}}{(^xMg/^{24}Mg)_{standard}} - 1 \right) \times 1000 (‰)$$

$$\text{и } \delta^xSi = \left(\frac{(^xSi/^{28}Si)_{sample}}{(^xSi/^{28}Si)_{standard}} - 1 \right) \times 1000 (‰),$$

где $(^xMg/^{24}Mg)_{standard}$ и $(^xSi/^{28}Si)_{standard}$ — известные изотопные отношения в стандартных образцах.

Взаимозависимость скоростей испарения $J_{[Mg]}$ и $J_{[Si]}$ с $\delta^{25,26}Mg$ и $\delta^{29,30}Si$ была подтверждена экспериментально. В работах Р. Мендыбаева

(Mendybaev et al., 2014, 2017) было показано, что большая скорость испарения магния из расплава по сравнению с кремнием приводит к большей степени изотопного фракционирования магния ($\delta^{25,26}\text{Mg}$) по сравнению с кремнием ($\delta^{29,30}\text{Si}$). В случае большей скорости испарения кремния по сравнению с магнием наблюдается более высокая степень изотопного фракционирования кремния. Замечено, что по мере замедления скорости испарения кремния фракционирование изотопов кремния также замедляется.

Очевидно также, что чем больше скорость испарения, например, магния ($J_{[\text{Mg}]}$) по сравнению со скоростью испарения кремния ($J_{[\text{Si}]}$), тем меньше по ходу испарения расплава становится величина F_{Mg} по сравнению с F_{Si} . Отсюда следует, что соотношение величин $J_{[\text{Mg}]} / J_{[\text{Si}]}$ определяет сравнительную эффективность разделения изотопов магния и кремния, что можно выразить как

$$\frac{J_{[\text{Si}]}}{J_{[\text{Mg}]}} \propto \frac{F_{\text{Mg}}}{F_{\text{Si}}} \propto \left(\frac{\delta^j \text{Si}}{\delta^i \text{Mg}} \right)^L$$

Выше было сказано, что кислотно-основной фактор расплава, показателем которого при испарении CAIs является концентрация оксида кальция, оказывает влияние на коэффициенты активности MgO и SiO_2 в расплаве. В процессе испарения расплава и по мере накопления в расплаве труднотлетучего оксида кальция коэффициент активности MgO будет увеличиваться, а коэффициент активности SiO_2 — уменьшаться. Можно, следовательно, утверждать, что по мере накопления в расплаве оксида кальция скорость испарения магния будет увеличиваться, а скорость испарения кремния — замедляться. Это приведет ко все большему различию в величинах F_{Mg} и F_{Si} и замедлению изотопного фракционирования $\delta^{29,30}\text{Si}$ по сравнению с $\delta^{25,26}\text{Mg}$.

Этот вывод подтверждается экспериментальными данными по изотопному фракционированию магния и кремния при испарении расплавов различных исходных смесей и температурах 1800–1900°C (Mendybaev et al., 2013; Mendybaev et al., 2017; Richter et al., 2007; Knight et al., 2009). Построенные по этим данным зависимости наглядно демонстрирует рисунок, что по ходу испарения и увеличения $\delta^{29,30}\text{Si}$ и $\delta^{25,26}\text{Mg}$ изотопное фракционирование кремния относительно магния явно замедляется. Очевидно, что наблюдаемый эффект замедления изотопного фракционирования кремния относительно магния сопряжен с уменьшением активности SiO_2 вследствие роста содержания CaO в расплаве. Интересно в связи с этим отметить, что тренд 3 получен при испаре-

нии оксидной смеси с наибольшим исходным содержанием CaO (23.1 мас. %), а слабовыраженный тренд 2 получен при испарении смеси с наименьшим содержанием CaO (9.1 мас. %). Надо сказать, что изображенные на рисунке тренды изотопного фракционирования были описаны в работах Р. Мендыбаева с соавт. (Mendybaev et al., 2013; Mendybaev et al., 2017), но авторы не раскрыли причины замедления фракционирования изотопов кремния. Р. Мендыбаев и др. лишь констатировали, что это замедление характерно для остаточных расплавов с высоким показателем общих испарительных массопотерь и массопотерь MgO . При этом авторы установили пороговое значение содержаний MgO в расплаве (<15 мас. %), ниже которого линейный тренд изотопного фракционирования магния и кремния нарушается.

Опираясь на теоретические представления о роли кислотно-основного фактора при испа-

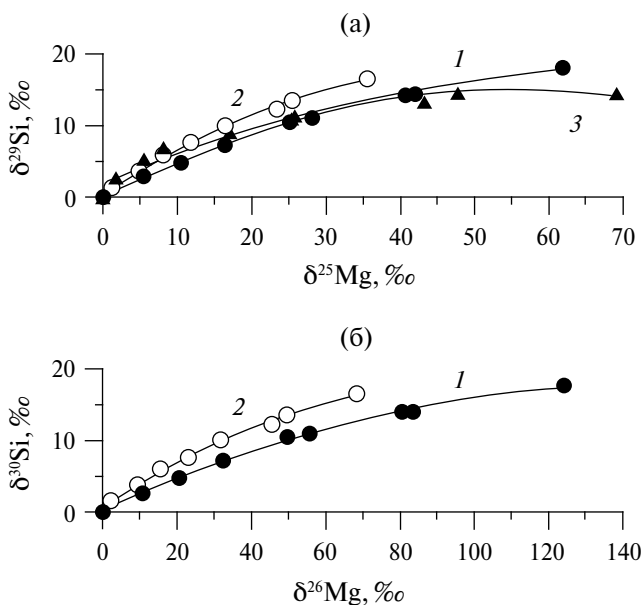


Рисунок. Изменение величин $\delta^{29}\text{Si}$, ‰ и $\delta^{25}\text{Mg}$, ‰ (а) и $\delta^{30}\text{Si}$, ‰ и $\delta^{26}\text{Mg}$, ‰ (б) в остаточных расплавах-аналогах CAIs в процессе их испарения. 1 — по данным (Mendybaev et al., 2013). Температура испарения 1900°C. 2 — по данным (Mendybaev et al., 2017). Температура испарения 1900°C. 3 — по данным (Richter et al., 2007) и (Knight et al., 2009). Температура испарения 1800°C–1900°C. Изотопные составы для продуктов опытов 1 и 2 были приведены к изотопным отношениям исходных образцов:

$$\delta^x \text{Mg} = \left(\frac{(^x\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{sample}}}{(^x\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{initial}}} - 1 \right) \times 1000 (\text{‰}) \text{ и}$$

$$\delta^x \text{Si} = \left(\frac{(^x\text{Si}/^{28}\text{Si})_{\text{sample}}}{(^x\text{Si}/^{28}\text{Si})_{\text{initial}}} - 1 \right) \times 1000 (\text{‰}).$$

рении расплава, становятся понятны некоторые экспериментальные наблюдения, приведенные в работах (Richter et al., 2002; Mendybaev et al., 2013, 2017, 2018). Выше мы ссылались на странные, на первый взгляд, результаты Ф. Рихтера с соавт., из которых следовало, что при уменьшении по ходу испарения концентрации MgO в расплаве скорость испарения магния увеличивалась. Этот парадоксальный результат легко объясняется тем, что, несмотря на падение концентрации MgO в расплаве, его активность поддерживается растущим значением коэффициента активности, которое определяется всевозрастающей по ходу испарения основности расплава. Растущее воздействие коэффициента активности MgO приводит к наблюдаемому росту скорости испарения магния из расплава. При испарении магния из CAIs расплавов мы имеем дело с разнонаправленным действием факторов, определяющих активность MgO — концентрации, которая понижает активность, и коэффициента активности, который повышает активность.

В работах Р. Мендыбаева постоянно обращается внимание на эволюционный тренд состава испаряющегося расплава (аналога CAI) от нормативно богатого форстеритом (Mg_2SiO_4) к нормативно богатому геленитом ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$). При этом отмечено уменьшение скорости испарения кремния и уменьшение темпа изменения изотопного фракционирования кремния относительно магния (Mendybaev et al., 2017). Описанный Р. Мендыбаевым тренд изменения состава означает, что расплав при испарении становится все более богатым кальцием и, соответственно, более основным. По ходу испарения постоянно изменяется кислотно-основной режим процесса, приводящий к изменению активностей и соотношений скоростей испарения магния и кремния (уменьшению активности и скорости испарения кремния) в расплаве и, как следствие, к ослаблению изотопного фракционирования кремния относительно магния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Форма уравнения Рэлея, выведенная из уравнения скорости испарения Герца-Кнудсена, обычно используется в практике описания изотопного фракционирования в процессе испарения расплава. Она называется «идеальной», так как фактор изотопного фракционирования здесь постоянен, отражая лишь различие масс изотопов ($\sqrt{m_k/m_i}$) при любой температуре испарения и при любом составе расплава. «Идеальная» фор-

ма уравнения Рэлея сталкивается с трудностями при интерпретации экспериментальных данных. В нашей статье дан вывод альтернативной формы уравнения Рэлея, куда входят коэффициенты распределения изотопов и их отношение, которое представляет общепринятое выражение фактора изотопного фракционирования, зависящее от температуры и состава испаряющегося расплава.

2. Приведено новое выражение уравнения Герца-Кнудсена, описывающее скорость испарения с учетом активности компонента расплава. Оно показывает принципиально новую зависимость скорости испарения компонента из многокомпонентного расплава, которая определяется не только давлением пара этого компонента, взятого в чистом виде, но также его концентрацией и коэффициентом активности в расплаве. Коэффициент активности компонента расплава является важнейшим параметром, определяющим характер химического фракционирования. Это происходит вследствие зависимости коэффициента активности от постоянно меняющейся в процессе испарения расплава химической среды, что, в соответствии с новой формой уравнения Герца-Кнудсена, определяет постоянно меняющиеся скорости испарения компонентов и, соответственно, составы расплава и пара.

3. Коэффициент активности компонента определяет также фракционирование изотопов магния и кремния при испарении расплавов CAIs. При испарении химическое и изотопное фракционирование взаимосвязаны, так как параметр F в уравнении Рэлея — это доля элемента, остающегося в остаточном расплаве в результате именно фракционного испарения данного элемента. Очевидно, что величины параметров F_{Mg} и F_{Si} определяются скоростями испарения $J_{[\text{Mg}]}$ и $J_{[\text{Si}]}$.

Общий принцип кислотно-основного взаимодействия имеет прямое отношение к явлениям изотопного фракционирования. Ранее было показано, что в процессе испарения расплава по мере накопления в расплаве труднолетучего оксида кальция, определяющего кислотно-основное свойство расплава, коэффициент активности MgO будет увеличиваться, а коэффициент активности SiO_2 — уменьшаться. Это приводит к увеличению по ходу испарения различий в величинах F_{Mg} и F_{Si} и к уменьшению темпа изотопного фракционирования кремния ($\delta^i\text{Si}$) относительно магния ($\delta^i\text{Mg}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бродский А.И. (1952) Химия изотопов. М.: Академия Наук СССР, 352 с.

- Вуд Б., Фрейзер Д. (1981) Основы термодинамики для геологов. М.: Мир, 181 с.
- Галимов Э.М. (2001) Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: Едиториал УССР, 256 с.
- Иванова М.А. (2016) Ca,Al-включения из углистых хондритов – самые древние образования Солнечной системы. *Геохимия* (5), 409–426.
- Ivanova M. A. (2016) Ca–Al–Rich Inclusions In Carbonaceous Chondrites: the Oldest Solar System Objects. *Geochem. Int.* **54** (5) 387–402.
- Жариков В.А. (2005) Основы физической геохимии. М.: Наука. Москов. Универ. 653 с.
- Казенас Е.К., Чижилов Д.М. (1976) Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 342 с.
- Казенас Е.К., Цветков Ю.В. (2008) Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ, 480 с.
- Коржинский Д.С. (1959) Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. *ДАН СССР* **128** (2), 383–386.
- Маркова О. М., Яковлев О. И., Семенов Г. А., Белов А. Н. (1986) Некоторые общие результаты экспериментов по испарению природных расплавов в камере Кнудсена. *Геохимия* (11), 1559–1569.
- Шорников С. И. (2015) Коэффициенты испарения оксидов, содержащихся в расплавах Ca–Al-включений в хондритах. *Геохимия* (12), 1110–1119.
- Shornikov S. I. (2015) Vaporization Coefficients of Oxides Contained in the Melts of Ca–Al–Inclusions. *Geochem. Int.* **53** (12) 1080–1089.
- Яковлев О.И., Косолапов А.И., Кузнецов А.В., Нусинов М.Д. (1972) Результаты исследования фракционного испарения базальтового расплава в вакууме. *ДАН СССР* **206** (4), 970–973.
- Яковлев О.И., Косолапов А.И., Кузнецов А.В., Нусинов М.Д. (1973) Особенности испарения К и Na из расплавов в вакууме. *Вестник Московского Университета, серия Геология*, (5), 85–88.
- Яковлев О.И., Косолапов А.И. (1976) Испарение расплавов в вакууме. *Планетология. Доклады Советских геологов на XXV сессии МГК*. М.: Наука, 253–270.
- Яковлев О. И., Маркова О. М., Семенов Г. А., Белов А. Н. (1984) Результаты эксперимента по испарению хондрита Крымка. *Метеоритика* (43), 125–133.
- Яковлев О. И., Маркова О. М., Белов А. Н., Семенов Г. А. (1987) Об образовании металлической формы железа при нагревании хондритов. *Метеоритика* (46), 104–118.
- Яковлев О. И., Рязанцев К. М., Шорников С. И. (2017) Роль кислотно-основного фактора при испарении тугоплавких включений хондритов. *Геохимия* (3), 224–229.
- Yakovlev O. I., Ryazantsev K. M., Shornikov S. I. (2017) The Role of Acidity–Basicity in Evaporating Refractory Inclusions in Chondrites. *Geochem. Int.* **55** (3) 251–256.
- Alexander C.M.O'D. (2001) Exploration of quantitative kinetic models for the evaporation of silicate melts in vacuum and in hydrogen. *Meteorit. Planet. Sci.* **36**, 255–283.
- Chondrites and the protoplanetary disk. (2005) (Eds. Krot A.N., Scott E.R.D., Reipurth B.). ASP Conference Series, **341**, 1009.
- Chondrules and protoplanetary disk. (2011) (Eds. Hewins R.H., Jones R.H., Scott E.R.D.). Cambridge: Cambridge University Press. 362.
- Dauphas N., Davis A.M., Mendybaev R., Richter F.M., Wadhwa M., Janney P.E., Foley N. (2004) Iron isotopic fractionation during vacuum evaporation of molten wustite and solar compositions. *Lunar Planet. Sci. XXXV (Abstracts)*, Houston TX: LPI, # 1585.pdf.
- Davis A.M., Hashimoto A., Clayton R.N., Mayeda T.K. (1990) Isotope mass fractionation during evaporation of Mg_2SiO_4 . *Nature* **347**, 655–658.
- Davis A.M., Alexander C.M.O'D, Nagahara H., Richter F.M. (2005) Evaporation and condensation during CAI and chondrule formation. In: *Chondrule and Planetary Disk* (Eds. Krot A.N., Scott E.R.D., Reipurth B). APS Conference Series **341**, 432–455.
- Ganguly J, Saxena S.K. (1987) Mixture and Mineral Reaction. Berlin: Springer-Verlag, 291 p.
- Grossman L., Ebel D.S., Simon S.B., Davis A.M., Richter F.M., Parsad N.M. (2000) Major element chemical and isotopic compositions of refractory inclusions in C3 chondrites: The separate roles of condensation and evaporation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64** (16), 2879–2894.
- Grossman L., Simon S.B., Rai V.K., Thiemens M.H., Hutcheon I.D., Williams R.W., Galy A., Ding T., Fedkin A.V., Clayton R.N., T.K. Mayeda T.K. (2008) Primordial compositions of refractory inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* (72), 3001–3021.
- Janney P. E., Mendybaev R. A., Dauphas N., Davis A. M., Richter F. M., Wadhwa M. (2004) “Nonideal” isotopic fractionation behavior of magnesium evaporation residues. *Lunar Planet. Sci. XXXV (Abstracts)*, Houston TX: LPI, # 2092.pdf
- Knight K.B., Kita N.T., Mendybaev R.A., Richter F.M., Davis A.M., Valley J.W. (2009) Silicon isotopic fractionation of CAI-like vacuum evaporation residues. *Geochim. Cosmochim. Acta* (73), 6390–6401.
- McKeegan K.D., Davis A.N. (2003) Early Solar system chronology. In *Treatise on geochemistry: meteorites, comets, and planets* (Eds. Davis A. M.). Elsevier Ltd., **1**, 711, (1.16) 431–460.
- MacPherson G.J. (2014) Calcium-Aluminum-Rich Inclusions in Chondritic Meteorites. *Meteorit. Cosmochem. Process.* **2**, 139–179.
- Mendybaev R.A., Richter F.M., Georg R.B., Janney P.E., Spicuzza M.J., Davis A.M., Valley J.W. (2013) Experimental evaporation of Mg- and Si-rich melts: Implications for the origin and evolution of FUN CAIs. *Geochim. Cosmochim. Acta* (123), 368–384.
- Mendybaev R. A., Williams C.D., Spicuzza M.J., Richter F.M., Valley J.W., Fedkin A.V., Wadhwa M. (2017) Thermal and chemical evolution in the early Solar System as recorded by FUN CAIs: Part II – Laboratory evaporation of

- potential CMS-1 precursor material. *Geochim. Cosmochim. Acta* (201), 49–64.
- Mendybaev R.A. (2018) Chemical and isotopic fractionations during evaporation of CAI-like melts. *81st Annual Meeting of The Meteoritical Society*. Moscow: LPI Contrib. No. 2067, #6313.pdf.
- Park C., Nagashima K., Krot A.N., Huss G.R., Davis A.M., Bizzarro M. (2017) Calcium-aluminum-rich inclusions with fractionation and unidentified nuclear effects (FUN CAIs): II. Heterogeneities of magnesium isotopes and ^{26}Al in the early Solar System inferred from in situ high-precision magnesium-isotope measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta* (201), 6–24.
- Richter F.M., Davis A.M., Ebel D.S., Hashimoto A. (2002) Elemental and isotopic fractionation of Type B calcium-, aluminum-rich inclusions: Experiments, theoretical considerations, and constraints on their thermal evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (3), 521–540.
- Richter F. M. (2004) Timescales determining the degree of kinetic isotope fractionation by evaporation and condensation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (23), 4971–4992.
- Richter F.M., Janney P.E., Mendybaev R.A., Davis A.M., Wadhwa M. (2007) Elemental and isotopic fractionation of Type B CAI-like liquids by evaporation. *Geochim. Cosmochim. Acta* (71), 5544–5564.
- Richter F.M., Mendybaev R.A., Christensen J.N., Ebel D.S., Gaffney A. (2011) Laboratory experiments bearing on the origin and evolution of olivine-rich chondrules. *Meteorit. & Planet. Sci.* 46 (8), 1152–1178.
- Treatise on geochemistry: meteorites, comets, and planets. (2003). (Ed: Davis A. M). Elsevier Ltd, 1, 711 p.
- Tsuchiyama A., Tachibana S., Takahashi T. (1999) Evaporation of forsterite in the primordial solar nebula; rates and accompanied isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (16), 2451–2466.
- Ushikubo T., Tenner T.J., Hiyagon H., Kita N.T. (2017) A long duration of the ^{16}O -rich reservoir in the solar nebula, as recorded in fine-grained refractory inclusions from the least metamorphosed carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* (201), 103–122.
- Yu Y., Hewins R. H., Alexander C. M. O'D., Wang J. (2003) Experimental study of evaporation and isotopic mass fractionation of potassium in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67 (4), 773–786.
- Wang J., Davis A.M., Clayton R. N., Mayeda T.K., Hashimoto A. (2001) Chemical and isotopic fractionation during the evaporation of the FeO-MgO-SiO₂-CaO-Al₂O₃-TiO₂ rare earth element melt system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65 (3), 479–494.
- Williams C.D., Ushikubo T., Bullock E.S., Janney P.E., Hines R.R., Kita N.T., Hervig R.L., MacPherson G.J., Mendybaev R.A., Richter F.M., Wadhwa M. (2017) Thermal and chemical evolution in the early solar system as recorded by FUN CAIs: Part I – Petrology, mineral chemistry, and isotopic composition of Allende FUN CAI CMS-1. *Geochim. Cosmochim. Acta* (201), 25–48.

THEORETICAL ANALYSES OF CHEMICAL AND MAGNESIUM AND SILICA ISOTOPE FRACTIONATION DURING VAPORIZATION OF CA-AL-INCLUSION OF CHONDRITE

© 2019 O. I. Yakovlev, S. I. Shornikov

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry,
Russia, 119991 Moscow, Kosygina st., 19
e-mail: yakovlev@geokhi.ru

Received: 17.01.2019

Received version received: 30.01.2019

Accepted: 12.02.2019

Experimental study of changes in the composition of Ca-Al-inclusions of chondrites during evaporation indicates a close relationship of chemical and isotopic fractionation of this substance. The theoretical description of the coupling is carried out using the equations of the evaporation rate of the melt component (the Hertz-Knudsen equation) and isotope Rayleigh fractionation. The form of Rayleigh equation taken in foreign literature, derived from the Hertz-Knudsen equation, faces difficulties in interpreting experimental data. The discrepancy between the experimental and model data is explained by the fact that the «ideal» isotope fractionation factor used in the Rayleigh equation does not take into account its dependence on the temperature and composition of the evaporating melt. The article presents an alternative expression of the Rayleigh equation and a new expression of the rate of evaporation of Hertz-Knudsen, taking into account the activity of the melt component. The activity of the component is determined by the acidity-basicity index of the melt Ca-Al-inclusion, which, in turn, affects the evaporative fractionation of magnesium and silicon isotopes.

Keywords: Ca-Al-inclusions of chondrite, Rayleigh equation, Hertz-Knudsen equation, vaporization, acid-basic interaction, melt component activity

(For citation: Yakovlev O.I., Shornikov S.I. Theoretical Analyses of Chemical and Magnesium and Silica Isotope Fractionation During Vaporization of Ca-Al-inclusion of Chondrite. *Geokhimiya*. 2019;64(8):777–793. DOI: 10.31857/S0016-7525648777-793)