

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ ЛУННОГО И МЕТЕОРИТНОГО ВЕЩЕСТВА

© 2019 г. С. И. Шорников

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН
119991 Москва, ул. Косыгина, 19
e-mail: sergey.shornikov@gmail.com

Поступила в редакцию 24.01.2019 г.
Поступила после доработки 30.01.2019 г.
Принята к публикации 05.02.2019 г.

Представлен термодинамический подход к моделированию процессов испарения лунного и метеоритного вещества. Сопоставление результатов модельных расчетов и экспериментальных данных показало высокую точность разработанного подхода в описании термодинамических свойств расплавов лунного и метеоритного вещества и его поведения при испарении. Наблюдаемые закономерности испарения расплавов согласуются с термодинамическими величинами, характеризующими остаточные расплавы.

Ключевые слова: термодинамика испарения расплавов, Ca–Al-включения в хондритах

DOI: 10.31857/S0016-7525648794-802

Исследования высокотемпературного испарения вещества являются актуальными для понимания космохимических и геохимических явлений. Так, в космохимии они важны для реконструкции возможной термической эволюции лунных и метеоритных материалов, состав которых может быть описан в рамках оксидной системы CaO–MgO–FeO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ и, в частности, вещества так называемых Ca–Al-включений (Grossman et al., 2000, 2008), а в геохимии – для изучения высокоскоростных ударных процессов (Yakovlev et al., 2000).

Термодинамический подход для описания испарения хондритных материалов был впервые использован Гроссман и др. (Grossman et al., 2000, 2008; Alexander, 2001, 2002). Они использовали модели CMAS и *pMelts* для вычисления трендов испарения многокомпонентных расплавов.

В основе модели CMAS, разработанной Берманом (Berman, 1983), лежит модифицированное уравнение Маргулеса. Для описания термодинамических свойств расплавов тройной оксидной системы CaO–Al₂O₃–SiO₂ (Berman, Brown, 1984) необходимо было рассчитать 24 параметра – 6 параметров Маргулеса для каждой бинарной системы и 6 параметров для самой тройной системы. Эти параметры были найде-

ны в результате решения уравнения Маргулеса четвертой степени, оптимизированного для экспериментальной базы данных по термодинамическим свойствам 24 твердых и 3 жидких фаз системы CaO–Al₂O₃–SiO₂, включая стандартную энтальпию и энтропию образования, молярные объемы и температурные зависимости теплоемкости этих фаз. Однако рассчитанные термодинамические значения тройной системы в ряде случаев весьма далеки от экспериментальных данных.

Модель *pMelts* разработана Гиорсо и др. (Ghiorso, Carmichael, 1980; Ghiorso et al., 2002) и ориентирована на широкий спектр составов и условия кристаллизации магматических расплавов. Условия равновесия рассчитываются методом минимизации энергии Гиббса в рамках теории регулярных растворов. Следует отметить, что достоверность моделирования равновесий в расплавах столкнулась с рядом трудностей, обусловленных, по мнению самих авторов (Ghiorso, 1997), проблемами термодинамической обработки и качеством экспериментальных данных, используемых в модели. При решении задачи нахождения термодинамического равновесия требуется согласование используемых данных с термодинамическими свойствами чистых веществ, что обнаруживалось при тестировании модели. Берман и Браун (Berman, Brown,

1984) считают, что модель расплава не может описать фазовые равновесия в расплавах и расчитать термодинамические свойства композиций, находящихся вне допустимого диапазона концентраций.

Рассмотренные проблемы не смогли повлиять на ряд попыток Гроссмана и его коллег удовлетворительно описать испарение различных объектов, важных для космохимии. Собственно, эти обстоятельства и обусловили наш интерес к проблеме описания испарения многокомпонентного оксидного расплава. Далее мы представляем термодинамический подход к моделированию процессов испарения лунного и метеоритного вещества и представляем некоторые результаты расчетов в сравнении с доступными экспериментальными данными.

Показано (Казенас, 2004), что процесс испарения сложных оксидных соединений представляет собой комбинацию реакций испарения простых оксидов и реакций образования газообразных сложных оксидов. Простые газообразные оксиды представляют собой соединения элементов с кислородом: CaO, MgO, FeO, AlO, Al₂O, AlO₂, TiO, TiO₂, SiO, SiO₂. Сложными газообразными оксидами являются соединения нескольких элементов с кислородом: AlSiO, MgAlO, CaAlO, CaSiO, CaSiO₂, CaSiO₃, CaTiO₃. Сложные газообразные оксиды обладают следующими свойствами (Shornikov, Yakovlev, 2015): 1) увеличение температуры испарения приводит к увеличению содержания сложных оксидов в газовой фазе над конденсированной фазой оксидного соединения; 2) образование сложных газообразных оксидов происходит не в реакциях синтеза в газовой фазе, а при испарении конденсированной фазы оксидного соединения.

Все газообразные атомарные и молекулярные оксидные формы имеют аналоги, находящиеся в конденсированном состоянии. Однако эти возможные конденсированные соединения могут существовать только при определенных температурах и давлении.

В случае испарения составов оксидной системы CaO–MgO–FeO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ в газовой фазе преобладают атомарные формы и простые оксиды, содержание сложных газообразных оксидов в паре незначительно.

Известно (Куликов, 1971), что простые оксиды, находящиеся как в кристаллическом, так и в жидком состоянии, за некоторыми исключениями, испаряются без изменения состава конденсированной фазы. Как правило, испарение

оксидных соединений, находящихся в кристаллическом состоянии, также происходит без изменения состава конденсированной фазы.

Однако испарение расплавленных оксидных соединений (или их твердых растворов) происходит с изменением состава конденсированной фазы, и процесс испарения может быть описан уравнением Герца-Кнудсена (Казенас, 2004):

$$\Delta q_i = \alpha_i p_i \sqrt{M_i / 2\pi RT}, \quad (1)$$

которое позволяет рассчитать количество испарившегося *i*-го компонента расплава (Δq_i) с молекулярной массой M_i при температуре T , если известно его равновесное парциальное давление (p_i). Коэффициент парциального испарения (α_i), характеризующего изменение структуры компонента расплава при его переходе в газовую фазу, в этом случае равен единице (Shornikov, 2015).

Значения p_i можно определить из величин активности компонента (a_i) в расплаве согласно соотношению Льюиса (Lewis, Randall, 1923):

$$p_i = a_i p_i^\circ, \quad (2)$$

где p_i и p_i° – парциальное давление *i*-того компонента газовой фазы над расплавом и над индивидуальным веществом (чистый компонент) соответственно. Поскольку значения p_i° хорошо известны (Chase, 1998), а значения a_i могут быть определены как экспериментально (Hastie et al., 2000), так и теоретически (Bale et al., 2016) с достаточной точностью, данный метод расчета p_i представляется оптимальным.

Для расчета активностей в оксидных расплавах наиболее широко применяются модели, основанные на теории идеальных ассоциированных растворов (Prigogine, Defay, 1954). Эти модели рассматривают раствор как идеальную смесь мономерных молекул и ассоциативных комплексов при всех концентрациях. Наблюдаемые экспериментально значительные отклонения от идеальности в теории идеальных ассоциированных растворов объясняются взаимодействиями, приводящими к образованию в растворе ассоциированных комплексов. В этом случае взаимодействия между различными видами молекул, приводящими к ассоциации, не рассматриваются, поскольку образующую ассоциацию, по определению, можно считать комплексом, и система «мономер – комплекс» должна быть приблизительно идеальной.

В качестве параметров модели используются стандартные энергии Гиббса образования (ΔG_i°) конденсированных фаз, входящих в рассматриваемую многокомпонентную систему, образо-

ванную из произвольного числа компонентов. В случае достижения равновесия энергия смешения (ΔG^m) принимает минимальное значение, что эквивалентно решению системы уравнений массового баланса компонентов для всех реакций, протекающих в системе при заданном составе. Отметим, что модели описывают все термодинамические свойства многокомпонентных систем при любой температуре.

Такой подход для расчета термодинамических свойств оксидных расплавов двойных, тройных и многокомпонентных систем был успешно применен ранее, в частности в работах Шульца и Шахматкина (Шахматкин, Шульц, 1978, 1980; Shakhmatkin, Vedishcheva, 1998), а также в работах Хэсти и др. (Hastie et al., 1982; Hastie, Bonnell, 1985), Фегли и др. (Fegley, Cameron, 1987; Schaefer, Fegley, 2004), Зайцева и др. (Zaitsev et al., 2006). В соответствии с этим подходом условия равновесия рассчитываются на основе следующего уравнения (Eriksson, 1971; Hastie et al., 1982):

$$\Delta G^m = \sum_i (\Delta G_i^\circ + RT \ln a_i). \quad (3)$$

В случае расчетов величин a_i в расплаве системы CaO–MgO–FeO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ требуется надежная термодинамическая база данных значений ΔG_i° для конденсированных фаз наиболее важных двойных и тройных подсистем расплава (Bale et al., 2016). Используемая в настоящей работе термодинамическая база данных основана главным образом на собственных экспериментальных результатах, полученных методом кнудсеновской высокотемпературной масс-спектрометрии в интервале температур 1600–2500 К для систем CaO–Al₂O₃ (Shultz, Shornikov, 1995; Shornikov et al., 1997; Shornikov, 2003), CaO–TiO₂ (Шорников, 2015), CaO–SiO₂ (Stolyarova et al., 1991; Shornikov, Archakov, 2000; Шорников, 2003), MgO–Al₂O₃ (Shornikov, 2017; 2017a, 2018), MgO–SiO₂ (Kambayashi, Kato, 1983, 1984; Zaitsev et al., 2006; Shornikov, 2006), FeO–Al₂O₃ (Шорников, 2017), FeO–TiO₂ (Шорников, 2018), FeO–SiO₂ (Шорников, 2015a), Al₂O₃–TiO₂ (Шорников, Шорникова, 2018), Al₂O₃–SiO₂ (Shornikov et al., 1994, 1999; Shornikov, 2004), CaO–MgO–Al₂O₃ (Allibert et al., 1979; Шорников, 2011), CaO–MgO–SiO₂ (Shornikov et al., 1997a; Shornikov, 2016), CaO–Al₂O₃–SiO₂ (Шорников и др., 1996; Shornikov, 2007), CaO–TiO₂–SiO₂ (Shornikov et al., 2000; Shornikov, 2011), MgO–Al₂O₃–SiO₂ (Shornikov, Archakov, 2001; Shornikov, 2008a) и CaO–MgO–FeO–Al₂O₃–SiO₂ (Shornikov, 2008). Рассчитанные значения ΔG_i°

конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над многокомпонентным расплавом для температуры 2000 К приведены в табл. 1.

В качестве примера на рис. 1 представлены расчеты активностей оксидов и энергии смешения в расплавах системы MgAl₂O₄–SiO₂ при температуре 2050 К в сопоставлении с экспериментальными данными, полученными масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (Shornikov, Archakov, 2001). Из рис. 1 видно удовлетворительное соответствие рассчитанных величин a_i и ΔG^m экспериментальным данным.

На рис. 2 показано соответствие расчетов трендов испарения экспериментальным данным, полученным при температуре 2173 К для различных расплавов Ca–Al-включений – 5aN-3 (Ivanova et al., 2018), CAI 4 (Mendybaev, Richter, 2016) и CAI B (Richter et al., 2007), исходные составы которых приведены в табл. 2. Сопоставляя рис. 2a и рис. 2б, можно заметить влияние исходного количества x_{CaO} в расплаве (табл. 2) на характер испарения: в исходных составах 5aN-3 и CAI 4 содержится приблизительно одинаковое количество MgO и SiO₂, однако превышающее исходное количество CaO в расплаве состава CAI 4 препятствует испарению SiO₂ из расплава.

Экспериментальные данные об изменении составов многокомпонентных расплавов при испарении довольно скудны. В настоящей работе рассмотрены результаты наиболее подробных высокотемпературных исследований двух различных расплавов системы CaO–MgO–FeO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ с определением состава x_i и количества остаточного расплава q в процессе испарения. Первый из них представлял собой образец лунного глиноземистого базальта, испарение которого было изучено масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в интервале температур 1577–2502 К (Markova et al., 1986). Второй образец являлся синтетическим оксидным материалом с элементным составом, соответствующим солнечно-му, испарение которого в интервале температур 1673–2273 К изучалось с помощью графитовых вакуумных печей (Wang et al., 2001).

Как можно заметить из рис. 3a и 3б, результаты расчетов изменения состава двух различных по составу расплавов системы CaO–MgO–FeO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ при испарении в интервалах температур 1850–2400 и 1700–2300 К, соответственно, совпадают с экспериментальными результатами. Для обоих расплавов характер-

Таблица 1. Стандартные энергии Гиббса образования конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над системой CaO–MgO–FeO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ при температуре 2000 К, рассчитанные в настоящей работе

Конденсированные фазы				Газовая фаза	
Твердые фазы	ΔG°_{2000} , кДж/моль	Жидкие фазы	ΔG°_{2000} , кДж/моль	Компоненты газовой фазы	ΔG°_{2000} , кДж/моль
CaO	–421.511	CaO	–409.450	Ca	–21.080
MgO	–376.430	MgO	–345.380	Ca ₂	77.075
Al ₂ O ₃	–1033.869	Al ₂ O ₃	–1018.664	CaO	–74.308
FeO	–146.291	FeO	–152.867	Mg	–57.263
TiO ₂	–583.299	TiO ₂	–577.637	Mg ₂	34.414
SiO ₂	–550.476	SiO ₂	–550.607	MgO	–107.759
CaAl₂O₄	–1517.600	CaAl₂O₄	–1521.781	Al	82.257
CaAl₄O₇	–2567.915	CaAl₄O₇	–2566.521	Al ₂	191.266
CaAl₁₂O₁₉	–6714.869	-	-	AlO	–74.765
Ca ₃ Al ₂ O ₆	–2375.802	-	-	AlO ₂	–99.108
Ca ₅ Al ₆ O ₁₄	–5431.722	-	-	Al ₂ O	–292.198
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	–12797.385	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	–12882.862	Al ₂ O ₂	–385.783
CaTiO₃	–1097.162	CaTiO₃	–1086.922	Al ₂ O ₃	–404.059
Ca ₃ Ti ₂ O ₇	–2586.656	-	-	Fe	130.028
Ca ₄ Ti ₃ O ₁₀	–3708.030	-	-	Fe ₂	383.352
CaSiO ₃	–1058.628	CaSiO ₃	–1064.401	FeO	67.370
Ca ₂ SiO ₄	–1531.242	Ca ₂ SiO ₄	–1522.120	FeO ₂	35.366
Ca ₃ SiO ₅	–1945.934	-	-	Si	167.228
Ca ₃ Si ₂ O ₇	–2577.486	-	-	Si ₂	216.304
MgAl₂O₄	–1454.460	MgAl₂O₄	–1435.549	Si ₃	265.892
MgSiO₃	–956.936	MgSiO₃	–963.013	Si ₄	278.763
Mg₂SiO₄	–1360.399	Mg₂SiO₄	–1351.811	SiO	–248.438
Al ₂ TiO ₅	–1625.208	Al ₂ TiO ₅	–1622.180	SiO ₂	–314.875
Al ₄ TiO ₈	–2649.215	-	-	Si ₂ O ₂	–546.135
Al ₂ SiO ₅	–1596.884	-	-	Ti	191.645
Al ₂ Si ₂ O ₇	–2079.741	-	-	TiO	–125.135
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	–4254.309	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	–4223.411	TiO ₂	–337.178
FeAl ₂ O ₄	–1189.680	FeAl ₂ O ₄	–1189.518	Ti ₂ O ₃	–663.737
FeTiO ₃	–730.540	FeTiO ₃	–743.874	Ti ₂ O ₄	–826.662
FeTi ₂ O ₅	–1309.606	-	-	O	121.662
Fe ₂ TiO ₄	–870.076	Fe ₂ TiO ₄	–881.055	O ₂	0.000
FeSiO ₃	–701.651	-	-	O ₃	273.851
Fe ₂ SiO ₄	–839.970	Fe ₂ SiO ₄	–848.079	O ₄	193.351
CaAl ₂ SiO ₆	–2083.286	-	-	CaTiO ₃	–661.870
CaAl₂Si₂O₈	–2654.359	CaAl₂Si₂O₈	–2666.733	AlSi	1136.071
Ca₂Al₂SiO₇	–2593.512	Ca₂Al₂SiO₇	–2606.167	AlSiO	–208.996
Ca₃Al₂Si₃O₁₂	–4217.301	-	-	MgAlO	–265.016
CaMgSiO ₄	–1461.894	-	-	-	-
CaMgSi₂O₆	–2038.188	CaMgSi₂O₆	–2065.893	-	-
Ca₂MgSi₂O₇	–2478.460	Ca₂MgSi₂O₇	–2498.156	-	-
Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	–2976.156	-	-	-	-
Ca ₃ MgAl ₄ O ₁₀	–3844.251	Ca ₃ MgAl ₄ O ₁₀	–3843.595	-	-
CaTiSiO ₅	–1689.686	CaTiSiO ₅	–1717.151	-	-
MgAl ₂ SiO ₆	–1980.995	-	-	-	-
Mg ₂ Al ₄ SiO ₁₀	–3451.173	-	-	-	-
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	–5773.135	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	–5794.061	-	-
Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	–3859.457	Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	–3872.296	-	-

Примечания. Жирным шрифтом выделены соединения, обнаруженные в Ca–Al-включениях в хондритах.

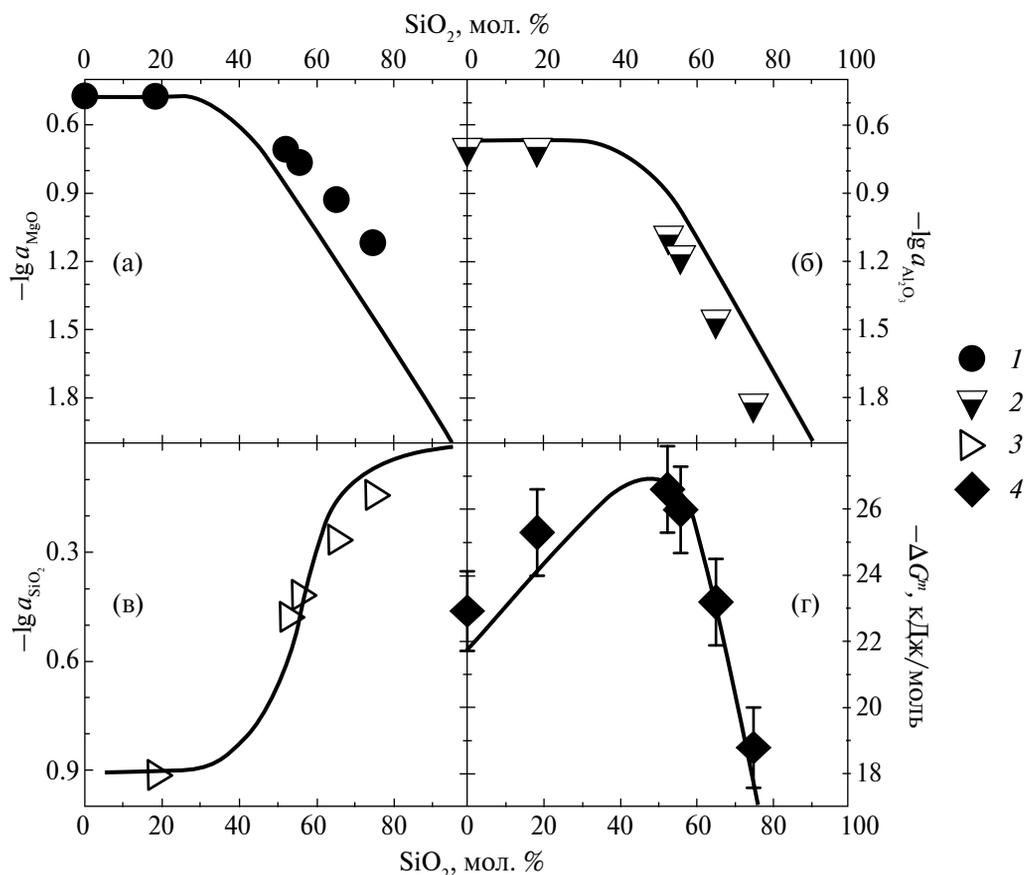


Рис. 1. Активности MgO (а), Al₂O₃ (б), SiO₂ (в) и энергия смешения (г) в расплавах системы MgAl₂O₄–SiO₂ при температуре 2050 К. Символами изображены экспериментальные значения активностей MgO (1), Al₂O₃ (2), SiO₂ (3) и энергии смешения в расплавах (4), полученные в работе (Shornikov, Archakov, 2001), линиями – соответствующие величины, рассчитанные в настоящей работе.

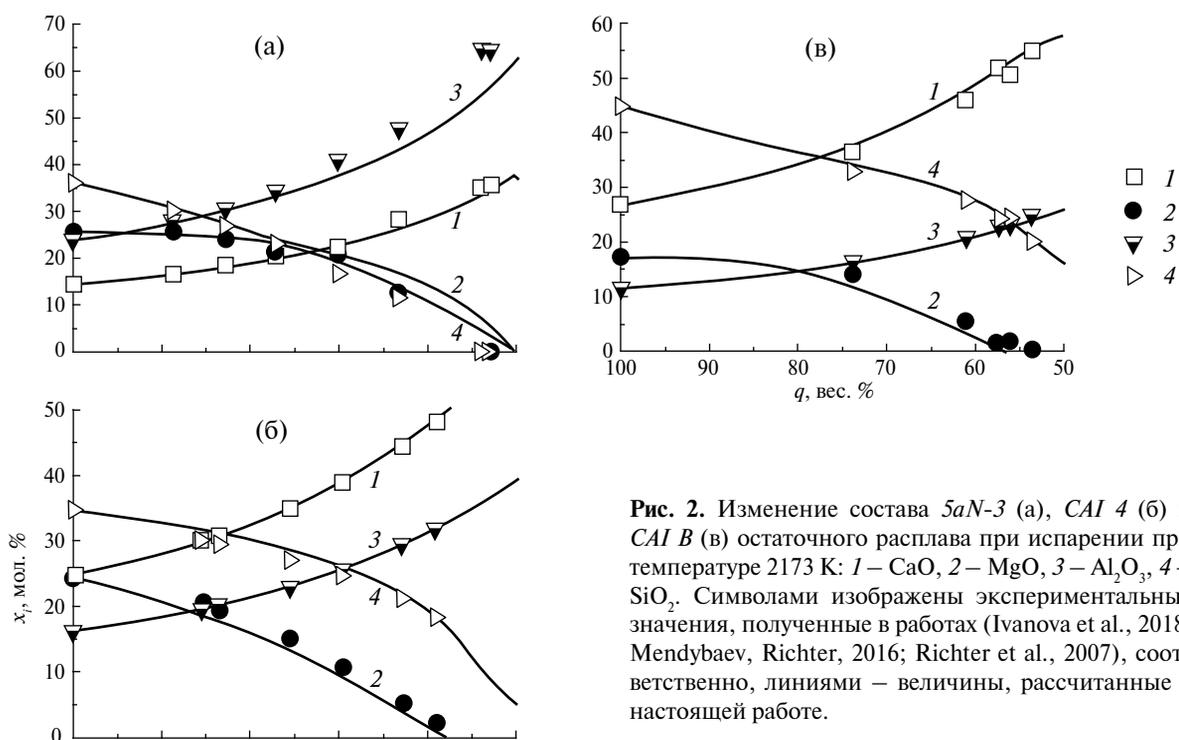


Рис. 2. Изменение состава 5aN-3 (а), CAI 4 (б) и CAI B (в) остаточного расплава при испарении при температуре 2173 К: 1 – CaO, 2 – MgO, 3 – Al₂O₃, 4 – SiO₂. Символами изображены экспериментальные значения, полученные в работах (Ivanova et al., 2018; Mendybaev, Richter, 2016; Richter et al., 2007), соответственно, линиями – величины, рассчитанные в настоящей работе.

Таблица 2. Исходные составы многокомпонентных оксидных расплавов и температурные условия их испарения

T, К	Содержание оксида, мол. %						Ссылка
	CaO	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	
2173	14.43	25.60	—	23.83	—	36.14	Ivanova et al., 2018
2173	24.10	24.32	—	15.52	—	36.06	Mendybaev, Richter, 2016
2173	26.76	17.05	—	11.41	—	44.78	Richter et al., 2007
1850–2400	19.44	7.26	3.98	18.72	0.25	50.35	Markova et al., 1986
1700–2300	2.08	35.15	29.18	1.38	0.08	32.13	Wang et al., 2001

но первоначальное испарение FeO, затем MgO и SiO₂, далее – TiO₂, и на последней стадии – испарение CaO из остаточного расплава вплоть до состава наименее летучего компонента расплава – Al₂O₃.

Этим закономерностям испарения расплавов системы CaO–MgO–FeO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ соответствуют рассчитанные при температурах

2400 и 2300 К, соответственно, значения активностей оксидов в расплавах (рис. 3в и 3г). Для зависимости a_{CaO} характерен максимум, соответствующий полному испарению из расплава MgO и SiO₂, при этом зависимости $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ и a_{TiO_2} показывают типичные минимумы. Для зависимости a_{MgO} также характерен максимум, последующее ее резкое понижение, по-видимому, вызвано

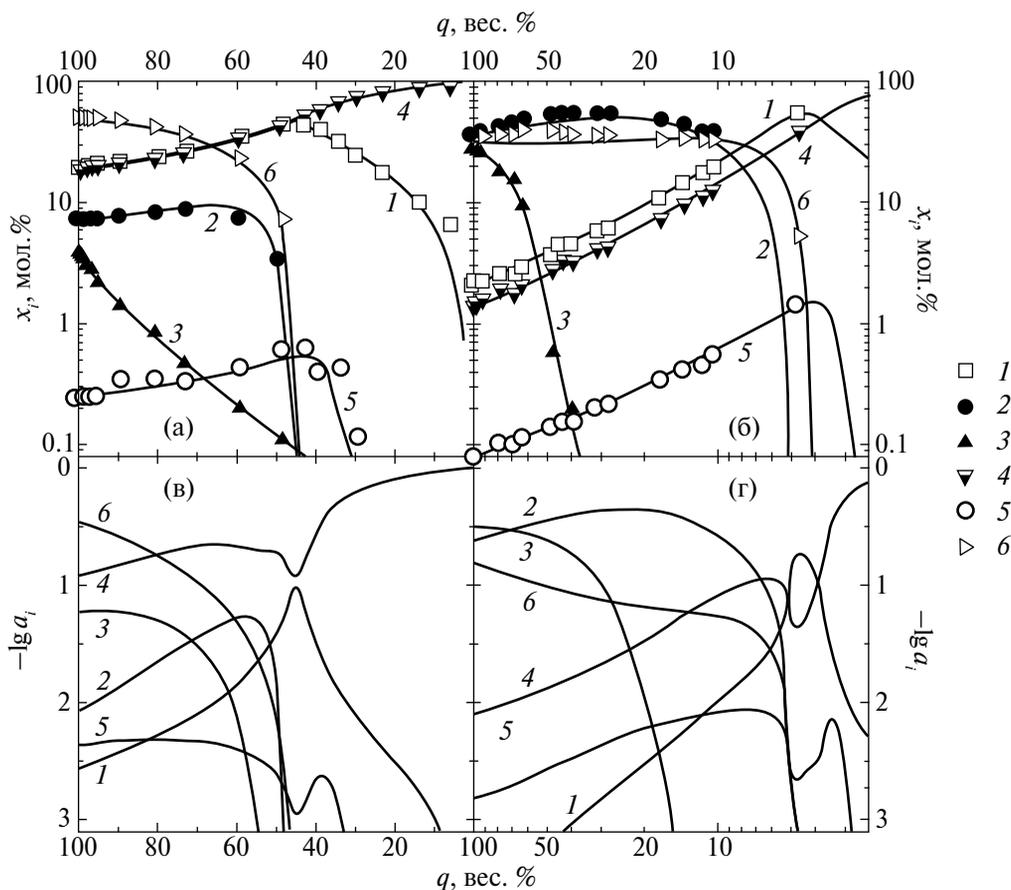


Рис. 3. Изменение составов расплава лунного глиноземистого базальта при испарении в интервале температур 1850–2400 (а) в работе (Markova et al., 1986) и расплава синтетического оксидного материала с элементарным составом, соответствующим солнечному, при испарении в интервале температур 1700–2300 К (б) в работе (Wang et al., 2001) и активности оксидов в расплавах при температурах 2400 К (в) и 2300 К (г). Обозначения: 1 – CaO, 2 – MgO, 3 – FeO, 4 – Al₂O₃, 5 – TiO₂, 6 – SiO₂. Символами изображены экспериментальные данные, полученные в работах (Markova et al., 1986; Wang et al., 2001), соответственно, линиями – величины, рассчитанные в настоящей работе.

отмеченным ростом x_{CaO} в расплаве, формирующим силикаты кальция, что препятствует более быстрому испарению SiO_2 из расплава. Высокотемпературные зависимости для a_{FeO} несколько не соответствуют составам остаточных расплавов, что обусловлено их более высокой относительной летучестью при более низких температурах (1700–2000 К), как показывают выполненные в настоящей работе расчеты.

ВЫВОДЫ

Таким образом, сопоставление модельных расчетов и экспериментальных данных по испарению лунного базальта и различных метеоритных материалов показало высокую точность разработанного подхода, позволяющего рассчитать как термодинамические свойства расплавов системы $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, так и их поведение при испарении. Наблюдаемые закономерности испарения расплавов согласуются с термодинамическими величинами, характеризующими остаточные расплавы.

Благодарности

Автор искренне благодарен О. И. Яковлеву (Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН) за постоянное внимание и полезное обсуждение при написании настоящей публикации и М. А. Назарову (Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН) за поддержку, оказанную автору при выполнении настоящей работы.

Источник финансирования

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 7 Президиума РАН «Экспериментальные и теоретические исследования объектов Солнечной системы и планетных систем звезд. Переходные процессы в астрофизике» и РФФИ в рамках научного проекта № 19-05-00801А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Казенас Е. К. (2004) Термодинамика испарения двойных оксидов. М.: Наука, 551 с.
- Куликов И. С. (1971) Условия конгруентности испарения химических соединений. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 7 (9), 1557–1560.
- Шахматкин Б. А., Шульц М. М. (1978) Термодинамические функции стеклообразующих расплавов системы $\text{Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ в интервале температур от 700 до 1000 °С. *Физика и химия стекла* 4 (3), 271–277.
- Шахматкин Б. А., Шульц М. М. (1980) Термодинамические функции стеклообразующих расплавов системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ в интервале температур 800–1200 °С. *Физика и химия стекла* 6 (2), 129–135.
- Шорников С. И., Столярова В. Л., Шульц М. М. (1996) Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Техника и технология силикатов* 3 (1–2), 8–22.
- Шорников С. И. (2003) Термодинамические свойства расплавов системы CaO-SiO_2 . Труды Междунар. научно-практической конф. *Наука, технология и производство силикатных материалов – настоящее и будущее*. М.: ЦПО Информатизация образования, 4, 196–201.
- Шорников С. И. (2011) Термодинамические свойства расплавов системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$. *Вестник ОНЗ РАН* 3, doi: 10.2205/2011NZ000230.
- Шорников С. И. (2015) Термодинамические свойства расплавов в системе CaO-TiO_2 . *Труды ВЕСЭМПГ*. М.: ГЕОХИ РАН, 191–194.
- Шорников С. И. (2015а) Термодинамические свойства расплавов в системе FeO-SiO_2 . *Труды ВЕСЭМПГ*. М.: ГЕОХИ РАН, 195–198.
- Шорников С. И. (2017) Термодинамические свойства расплавов в системе $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$. XVIII междунар. конф. *Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле*. М.: ИГЕМ РАН, 326–329.
- Шорников С. И. (2018) Термодинамические свойства расплавов в системе FeO-TiO_2 . XIX междунар. конф. *Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле*. М.: ИГЕМ РАН, 345–348.
- Шорников С. И., Шорникова М. С. (2018) Термодинамические свойства расплавов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. XIX междунар. конф. *Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле*. М.: ИГЕМ РАН, 349–352.
- Alexander C. M. O'D. (2001) Exploration of quantitative kinetic models for the evaporation of silicate melts in vacuum and in hydrogen. *Met. Planet. Sci.* 36 (2), 255–283.
- Alexander C. M. O'D. (2002) Application of MELTS to kinetic evaporation models of FeO-bearing silicate melts. *Met. Planet. Sci.* 37 (2), 245–256.
- Allibert M., Chatillon C., Lourtau R. (1979) Mise au point d'une technique de mesure d'active par spectrometrie de masse, dans les melanges d'oxides liquides: application au systeme $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ a 1960 K. *Rev. Int. Haut. Temp. Refr.* 16 (1), 33–37.
- Bale C.W., Belisle E., Chartrand P., Decterov S.A., Eriksson G., Gheribi A.E., Hack K., Jung I.-H., Kang Y.-B., Melancon C., Pelton A.D., Petersen S., Robelin C., Sangster J., Spencer P., Van Ende M.-A. (2016) FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. *CALPHAD* 54, 35–53.
- Berman R. G. (1983) A thermodynamic model for multicomponent melts, with application to the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Vancouver: Univ. British Columbia, 153 p.
- Berman R. G., Brown T. H. (1984) A thermodynamic model for multicomponent melts, with application to the system

- CaO–Al₂O₃–SiO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48** (4), 661–678.
- Chase M. W. (1998) NIST-JANAF Thermochemical Tables. *J. Phys. Chem. Ref. Data* (9), 1–1951.
- Eriksson G. (1971) Thermodynamic studies of high temperature equilibria. III. SOLGAS, a computer program for calculating the composition and heat condition of an equilibrium mixture. *Acta Chem. Scand.* **25** (7), 2651–2658.
- Fegley B., Cameron A. G. W. (1987) A vaporization model for iron / silicate fractionation in the Mercury protoplanet. *Earth Planet. Sci. Lett.* **82** (3–4), 207–222.
- Ghiorso M. S., Carmichael I. S. E. (1980) A regular solution model for met-aluminous silicate liquids: applications to geothermometry, immiscibility, and the source regions of basic magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.* **71** (4), 323–342.
- Ghiorso M. S. (1997) Thermodynamic models of igneous processes. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **25**, 221–241.
- Ghiorso M. S., Hirschmann M. M., Reiners P. W., Kress V. C. (2002) The pMELTS: An revision of MELTS aimed at improving calculation of phase relations and major element partitioning involved in partial melting of the mantle at pressures up to 3 GPa. *Geochem., Geophys., Geosystems* **3** (5), 1–36.
- 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., Mayeda T. K. (2008) Primordial compositions of refractory inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72** (12), 3001–3021.
- Hastie J. W., Plante E. R., Horton W. S., Bonnell D. W. (1982) Thermodynamic models of alkali-metal vapor transport in silicate systems. *High Temp. – High Press.* **14** (6), 669–679.
- Hastie J. W., Bonnell D. W. (1985) A predictive phase equilibrium model for multicomponent oxide mixtures. Part II: Oxides of Na–K–Ca–Mg–Al–Si. *High Temp. Sci.* **19** (3), 275–306.
- Hastie J. W., Bonnell D. W., Schenck P. K. (2000) Development and application of very high temperature mass spectrometry. Vapor pressure determinations over liquid refractories. *Pure Appl. Chem.* **72** (11), 2111–2126.
- Ivanova M. A., Mendybaev R. A., Shornikov S. I., Ryazantsev K. M., MacPherson G. J. (2018) Evaporation of spinel-rich CAIs melts: a possible link to CH-CB CAIs. *49th Lunar Planet. Sci. Conf. Abs.* #1965.
- Kambayashi S., Kato E. (1983) A thermodynamic study of (magnesium oxide + silicon dioxide) by mass spectrometry. *J. Chem. Thermodyn.* **15** (6), 701–707.
- Kambayashi S., Kato E. (1984) A thermodynamic study of (magnesium oxide – silicon dioxide) by mass spectrometry at 1973 K. *J. Chem. Thermodyn.* **16** (2), 241–248.
- Lewis G. N., Randall M. (1923) Thermodynamics and the free energy of chemical substances. N. Y.: McGraw-Hill. 653 p.
- Markova O. M., Yakovlev O. I., Semenov G. A., Belov A. N. (1986) Some general results of experiments on evaporation of natural melts in the Knudsen cell. *Geochem. Int.* **24** (11), 1559–1569.
- Mendybaev R. A., Richter F. M. (2016) Chemical and isotopic fractionation during evaporation of synthetic AOA- and FOB-like materials. *47th Lunar Planet. Sci. Conf. Abs.* #2929.
- Prigogine I., Defay R. (1954) Chemical Thermodynamics. London: Longmans. 576 p.
- 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** (22), 5544–5564.
- Schaefer L., Fegley B. (2004) A thermodynamic model of high temperature lava vaporization on Io. *Icarus* **169** (1), 216–241.
- Shakhmatkin B. A., Vedishcheva N. M. (1998) A thermodynamic approach to the modeling of physical properties of oxide glasses. *Glass Phys. Chem.* **24** (3), 229–236.
- Shornikov S. I., Stolyarova V. L., Shultz M. M. (1994) High temperature mass spectrometric study of 3Al₂O₃·2SiO₂. *Rapid Commun. Mass Spectr.* **8** (5), 478–480.
- Shornikov S. I., Stolyarova V. L., Shultz M. M. (1997) A mass–spectrometric study of vapor composition and thermodynamic properties of CaO–Al₂O₃ melts. *Russ. J. Phys. Chem.* **71** (1), 19–22.
- Shornikov S. I., Stolyarova V. L., Shultz M. M. (1997a) Vaporization and the thermodynamic properties of diopside. *Russ. J. Phys. Chem.* **71** (2), 174–178.
- Shornikov S. I., Archakov I. Yu., Shultz M. M. (1999) Evaporation and thermodynamic properties of the Al₂O₃–SiO₂ system. *Dokl. Phys. Chem.* **364** (4–6), 48–50.
- Shornikov S. I., Archakov I. Yu., Shultz M. M. (2000) Thermodynamic properties of the melts, containing titanium dioxide. *Proc. 9th World Conf. on Titanium*. St. Petersburg: CRISM Prometey, **3**, 1469–1473.
- Shornikov S. I., Archakov I. Yu. (2000) Mass spectrometric study of phase relations and vaporization processes in the CaO–SiO₂ system. *Glastech. Ber. Glass. Sci. Technol.* **73C2**, 51–57.
- Shornikov S. I., Archakov I. Yu. (2001) High temperature mass spectrometric study of vaporization processes and thermodynamic properties in the MgAl₂O₄–SiO₂ system. *High Temperature Corrosion and Materials Chemistry III*. Pennington: The Electrochem. Soc., **2001–12**, 322–329.
- Shornikov S. I. (2003) Thermodynamic properties of CaO–Al₂O₃ melts. *Experiment in Geosciences* **11** (1), 57–58.
- Shornikov S. I. (2004) Thermodynamic properties of Al₂O₃–SiO₂ melts. *Experiment in Geosciences* **12** (1), 15–16.
- Shornikov S. I. (2006) Thermodynamic properties of MgO–SiO₂ melts. *Experiment in Geosciences* **13** (1), 56–57.

- Shornikov S. I. (2007) Thermodynamic properties of CaO–Al₂O₃–SiO₂ melts. *Experiment in Geosciences* **14** (1), 35–37.
- Shornikov S. I. (2008) Effect of redox conditions on the evaporation of oxide melts in the CaO–MgO–FeO–Al₂O₃–SiO₂ system. *Geochem. Int.* **46** (7), 724–729.
- Shornikov S. I. (2008a) Thermodynamic properties of MgO–Al₂O₃–SiO₂ melts. *Experiment in Geosciences* **15** (1), 147–149.
- Shornikov S. I. (2011) A thermodynamic investigation of evaporation of oxide melts containing titanium dioxide. *Vestn. Otd. Nauk Zemle* **3**, doi: 10.2205/2011NZ000231.
- Shornikov S. I., Yakovlev O. I. (2015) Study of complex molecular species in the gas phase over the CaO–MgO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ system. *Geochem. Int.* **53** (8), 690–699.
- Shornikov S. I. (2015) Vaporization coefficients of oxides contained in the melts of Ca–Al–inclusions in chondrites. *Geochem. Int.* **53** (12), 1080–1089.
- Shornikov S. I. (2016) Thermodynamic properties of the CaO–MgO–SiO₂ melts. *Experiment in Geosciences* **22** (1), 40–42.
- Shornikov S. I. (2017) Mass spectrometric investigation of evaporation processes of MgAl₂O₄. *Russ. J. Phys. Chem. A* **91** (1), 10–16.
- Shornikov S. I. (2017a) Thermodynamic properties of spinel MgAl₂O₄: a mass spectrometric study. *Russ. J. Phys. Chem. A* **91** (2), 287–294.
- Shornikov S. I. (2018) Mass spectrometric study of the thermodynamic properties of spinel solid solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A* **92** (8), 1447–1456.
- Shultz M. M., Shornikov S. I. (1995) Mass spectrometric study of the thermodynamic properties of calcium aluminate melts. *Dokl. Phys. Chem.* **340** (1–3), 17–19.
- Stolyarova V. L., Shornikov S. I., Ivanov G. G., Shultz M. M. (1991) High temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties of the CaO–SiO₂ system. *J. Electrochem. Soc.* **138** (12), 3710–3714.
- 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.
- Yakovlev O. I., Dikov Yu. P., Gerasimov M. V. (2000) Differentiation caused by impact-induced vaporization during the Earth's accretion. *Geochem. Int.* **38** (10), 937–954.
- Zaitsev A. I., Arutyunyan N. A., Shaposhnikov N. G., Zaitseva N. E., Burtsev V. T. (2006) Experimental study and modeling of the thermodynamic properties of magnesium silicates. *Russ. J. Phys. Chem.* **80** (3), 335–344.

THERMODYNAMIC MODELING OF EVAPORATION PROCESSES OF LUNAR AND METEORITE SUBSTANCE

© 2019 S. I. Shornikov

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science
Russia, 119991 Moscow, Kosygin st., 19*

Received: 24.01.2019

Received version received: 30.01.2019

Accepted: 05.02.2019

A thermodynamic approach to modeling the processes of evaporation of lunar and meteorite matter is presented. Comparison of the results of model calculations and experimental data showed high accuracy of the developed approach in the description of thermodynamic properties of melts of lunar and meteorite substance and its behavior at evaporation. The observed regularities of melt evaporation are consistent with the thermodynamic values characterizing the residual melts.

Keywords: thermodynamics of melt evaporation, Ca–Al–inclusions in chondrites

(For citation: Shornikov S.I. Thermodynamic Modeling of Evaporation Processes of Lunar and Meteorite Substance. *Geokhimiya*. 2019;64(8):794–802. DOI: 10.31857/S0016-7525648794-802)