

ОБЗОР ОСНОВНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПЕРВОГО ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА, ОБРАЗОВАННОГО В СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЕ¹

© 2023 г. М. А. Иванова*

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: meteorite2000@mail.ru

Поступила в редакцию 30.01.2023 г.

После доработки 23.03.2023 г.

Принята к публикации 28.03.2023 г.

В работе представлен обзор основных современных исследований самого раннего твердого вещества Солнечной системы – тугоплавких объектов, к которым относятся Са,Аl-включения (CAIs), некоторые хондры и амёбовидные оливиновые агрегаты. Больше внимание уделено Са,Аl-включениям. В обзоре не рассматриваются льды, так как они не относятся к каменному веществу, и до-солнечные зерна, которые присутствовали в Солнечной системе на момент ее образования и сохранились в веществе примитивных хондритов. Обзор состоит из введения, нескольких глав, заключения, списка литературы и специальных сокращений. Дополнительные материалы опубликованы в двух приложениях. В литературном обзоре представлены результаты предыдущих исследований за последние 50 лет и освещены новые задачи, стоящие перед исследователями в изучении CAIs, далее приводятся описание современных методов изучения и подходов, результаты исследования хронологии процессов ранней Солнечной системы, морфология, минералогия и петрография новых, малоизученных представителей CAIs из разных типов хондритового вещества (CV3 и CH-CB), изотопные и геохимические характеристики этих объектов, включая распределение РЗЭ в ультратугоплавких CAIs. Поиску генетических связей между типами первичного вещества и изучению основных процессов формирования CAIs посвящена отдельная глава, в которой представлены результаты теоретического моделирования и экспериментального исследования процесса испарения. В заключении суммируются основные выводы, сделанные на основе полученных данных и подводятся итоги многолетнего изучения тугоплавких объектов хондритов.

Ключевые слова: возраст Солнечной системы, хронология процессов ранней Солнечной системы, Са,Аl-включения (CAIs), пластическая деформация, ультратугоплавкие (UR) CAIs, химическое и изотопное фракционирование, редко-земельные элементы, изотопный состав кислорода, испарение и конденсация

DOI: 10.31857/S0016752523080034, **EDN:** OBGPLK

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	760
1. ИССЛЕДОВАНИЯ ТУГОПЛАВКИХ ОБЪЕКТОВ ЗА ПОСЛЕДНИЕ 50 ЛЕТ И НОВЫЕ НАУЧНЫЕ ЗАДАЧИ	761
1.1. Типы тугоплавких Са,Аl-включений	762
1.2. Химический состав минералов Са,Аl-включений	764
1.3. Валовый химический состав Са,Аl-включений	765
1.4. Распределение редко-земельных элементов в Са,Аl-включениях	766
1.5. Изотопный состав кислорода Са,Аl-включений	767
1.6. Условия и время формирования первых твердых образований Солнечной Системы	768
1.6.1. Al–Mg-изотопная систематика Са,Аl-включений	769
1.6.2. ⁵³ Mn– ⁵³ Cr систематика Са,Аl-включений	772
1.6.3. ⁴¹ Ca и ¹⁰ Be в Са,Аl-включениях	772
1.6.4. U–Pb возраст тугоплавких включений и хондр	772
1.7. Современные проблемы в изучении тугоплавких включений	773

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0016752523080034 для авторизованных пользователей.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	775
2.1. Образцы и методы изучения морфологии, петрографии, минералогии и валового химического состава тугоплавких объектов	775
2.2. Определение структуры неизвестного кальциевого алюмината	775
2.3. Рентгено-флюоресцентный анализ с применением синхротронного излучения (SRXRF)	776
2.4. Определение изотопного состава кислорода <i>in situ</i>	776
2.5. Измерение изотопов свинца, урана, магния, алюминия, марганца и хрома	776
3. ХРОНОЛОГИЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ	779
3.1. ^{207}Pb — ^{206}Pb хронология и термальные события в протопланетном диске	779
3.1.1. ^{206}Pb — ^{207}Pb возраст формирования CAIs и хондр	780
3.2. ^{26}Al — ^{26}Mg систематика датирования форстерит-содержащих CAIs типа В	786
3.2.1. Образцы форстеритовых включений В типа	786
3.2.2. Результаты исследования Al—Mg систематики	787
3.2.3. Избыток ^{26}Mg ($\delta^{26}\text{Mg}^*$) и $^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$ отношение в CAIs	788
3.2.4. Характеристика величины $\delta^{25}\text{Mg}$	791
3.2.5. Интервал времени образования CAIs, определенный по Al—Mg изотопной систематике	794
3.3. ^{53}Mn — ^{53}Cr хронология Ca—Fe силикатов аккреционной CAIs CV3 хондритов	794
3.3.1. CAIs, выбранные для исследования изотопов марганца и хрома	795
3.3.2. Результаты изучения Cr—Mn системы вторичных минералов	796
3.3.3. Время образования Ca—Fe силикатов на родительском теле CV3 хондритов	799
3.3.4. Особенности вещества включений Vigarano	800
3.3.5. Условия формирования окисленной (CV3ox) и восстановленной (CV3red) подгруппы CV3 хондритов	801
Выводы	802
4. ТУГОПЛАВКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ CV3 ХОНДРИТОВ	803
4.1. Морфология включений и процессы пластической деформации в протопланетном облаке	803
4.1.1. Морфология CAIs	803
4.1.2. Результаты исследования включений в форме простого и вогнутого диска	803
4.1.3. Деформированные расплавленные объекты в хондритах и их предполагаемое происхождение	806
4.1.4. Термальная история крупнозернистых расплавленных включений	808
4.1.5. Формирование дисковых и чашеобразных CAIs типа В в результате аэродинамической деформации	809
4.1.6. Каймы Варк—Ловеринга вокруг чашеобразных CAIs	811
4.2. Структурно-минералогические типы и валовый химический состав CAIs CV3 хондритов	811
4.3. Составные включения CV3 хондритов	815
4.3.1. Петрография и минералогия CAI 3N и составляющих его объектов	817
4.3.1.1. Окаймленные включения, захваченные в CAI 3N	819
4.3.1.2. Включения без каймы, захваченные в CAI 3N	821
4.3.2. Валовый химический состав CAI 3N и захваченных CAIs	821
4.3.3. Составное включение CAI 3N: результат локальной плотности распределения частиц в небуле и происхождения крупных CAIs в CV хондритах	823
4.3.4. Валовые химические составы захваченных в CAI 3N включений с высоким содержанием магния	824
4.4. Ультратугоплавкие включения CV3 хондритов	827
4.4.1. Минералогия и петрография ультратугоплавких включений CV3 хондритов 3N-24, 33E-1 и 40E-1	827

4.4.1.1. Ультратугоплавкое включение 3N-24 составного CAI 3N из CV3 хондрита NWA 311	827
4.4.1.2. Ультратугоплавкое включение 33E-1 составного CAI 33E из CV3 хондрита Ефремовка	829
4.4.1.3. Ультратугоплавкое включение 40E-1 и вмещающее включение 40E из CV3 хондрита Ефремовка	831
4.4.2. Валовый химический состав ультратугоплавких включений	832
4.4.3. Являются ли CAIs 3N-24, 33E-1 и 40E-1 действительно ультратугоплавкими CAIs?	833
4.4.4. Многоступенчатое формирование составных CAIs, содержащих ультратугоплавкие CAIs	836
4.5. Распределение редкоземельных элементов ультратугоплавких включений CV3 хондритов	840
4.5.1. Проблемы определения РЗЭ в минералах UR CAIs	842
4.5.2. Распределение РЗЭ в минералах UR CAIs	843
4.5.3. “Ультратугоплавкая” природа UR CAIs CV3 хондритов	845
4.6. Изотопный состав кислорода минералов ультратугоплавких включений и вмещающих их CAIs	847
4.6.1. Изотопный состав кислорода минералов составного CAI 3N, содержащего ультратугоплавкое включение 3N-24 из CV3 хондрита NWA 3118	847
4.6.2. Изотопный состав кислорода минералов составного CAI 33E, содержащего ультратугоплавкое включение 33E-1 из CV3 Ефремовка	848
4.6.3. Изотопный состав кислорода минералов составного CAI 40E, содержащего ультратугоплавкое включение 40E-1 из CV3 хондрита Ефремовка	848
4.6.4. Эволюция изотопного состава кислорода минералов UR CAIs	848
Выводы	853
5. ХАРАКТЕРИСТИКА И ПРОИСХОЖДЕНИЕ CAIs УГЛИСТЫХ ХОНДРИТОВ СН-СВ ТИПА	855
5.1. Петрография и минералогия CAIs СН-СВ хондритов	855
5.1.1. Гросситовое включение E-005, содержащее дмитрийивановит, из СН хондрита NWA470	857
5.2. Валовый состав CAIs СН-СВ хондритов	858
5.3. Происхождение CAIs СН-СВ хондритов	859
5.3.1. Конденсационное происхождение CAIs СН-СВ хондритов	859
5.3.2. Особенности формирования гросситовых CAIs СН-СВ хондритов, содержащих кротит/дмитрийивановит	862
Выводы	865
6. РОЛЬ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ В ОБРАЗОВАНИИ CAIs РАЗНЫХ ТИПОВ	867
6.1. Термодинамическое моделирование испарения расплавов CAIs	867
6.2. Экспериментальное изучение испарения расплавов CAIs	868
6.3. Включения, выбранные для моделирования валовых составов расплавов при испарении	869
6.4. Результаты термодинамического моделирования испарения расплавов CAIs	871
6.5. Результаты экспериментального изучения испарения расплавов CAIs	872
6.6. Влияние исходных отношений $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и MgO/SiO_2 в расплаве на тенденции процессов спарения	875
6.7. Значение процесса испарения для происхождения CAIs СН-СВ хондритов	876
6.8. Особенности испарения и конденсации CAIs типа В, С, шпинелевых тонкозернистых CAIs и захваченных CAIs в составном включении	880
Выводы	880
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ	881
Список используемых сокращений	882
Список литературы	884

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на интенсивное развитие космических исследований и современные полеты к астероидам разных типов, метеориты и их компоненты были и остаются основным источником информации о ранней протопланетной истории Солнечной системы. Изучение любого метеорита обогащает и расширяет наши знания в этом направлении, а в метеоритные коллекции продолжают поступать с космических тел уникальные метеориты, содержащие новые в природе минеральные фазы.

Все компоненты метеоритов важны для изучения, но особенно уникальную информацию содержат Са,Al-включения (CAIs), амебовидные включения (AOAs) и хондры. Эти компоненты сохранили до наших дней следы самых ранних процессов химического и изотопного форакирования, происходивших на заре существования Солнечной системы.

Полагают, что основными процессами на стадии формирования твердого вещества были конденсация и испарение, затем вещество подвергалось агломерации, плавлению и кристаллизации. Поскольку вещество могло быть удалено из высокотемпературной области протосолнечного диска, а затем снова возвращено в эту область, процессы плавления и испарения неоднократно повторялись. Механизмы этого радиального транспорта мало изучены (Shu et al., 1996; Ciesla, 2009; Bjerkeli et al., 2016).

Процессы равновесной и фракционной конденсации были исследованы достаточно детально (Yoneda, Grossman, 1995; Petaev, Wood, 1998), так же, как и процесс плавления и испарения (Grossman, 2000). Однако, находки новых минеральных фаз и новых типов первичного вещества не вполне согласуются с предложенными механизмами образования, поэтому их изучение становится наиболее актуальным и поднимает новые проблемы. Не до конца ясной представлялась временная последовательность самых первых процессов, протекающих на заре существования Солнечной системы при образовании первого твердого вещества, интервал его формирования и вторичные

процессы преобразования, происходившие после аккреции родительских астероидов.

Обнаружение включений новых типов CAIs по морфологии, структуре, минеральному составу, — составных, ультратугоплавких, включений с неизвестной природой изотопных аномалий (FUN) — потребовало поиска крупных CAIs для исследования по мере усовершенствования возможностей приборной базы. Необходимо было найти и изучить крупные включения новых типов, размер которых позволил бы провести комплексное минералого-петрографическое, геохимическое и изотопное исследование каждого отдельного объекта. К сожалению, за 60 лет изучения многие уникальные типы CAIs были полностью израсходованы в результате разных исследований, в связи с чем возникла острая необходимость в пополнении и изучении новой коллекции представителей первого твердого вещества Солнечной системы, особенно Са,Al-включений. Чтобы провести комплексное всестороннее изучение CAIs на современном уровне, требовались новые методы и подходы.

Термодинамическое моделирование и экспериментальные исследования совершенствовались со временем, и стало возможным объединить данные минералого-петрографических, геохимических и изотопных исследований с модельными расчетами и экспериментальными результатами. Это дало возможность многограннее охарактеризовать процессы образования первого твердого вещества Солнечной системы и получить некоторые ограничения на существующие общепринятые модели.

Неясно было также происхождение CAIs из разных типов хондритового вещества (CV3 и CH-CV хондриты), сформированных в разных геохимических и изотопных резервуарах, и были неизвестны генетические взаимосвязи между включениями разных типов. Таким образом, из вышесказанного очевидны актуальные задачи, которые следует решать исследователям и в каких направлениях продолжать работать с этим уникальным веществом — свидетелем образования Солнечной системы.

1. ИССЛЕДОВАНИЯ ТУГОПЛАВКИХ ОБЪЕКТОВ ЗА ПОСЛЕДНИЕ 50 ЛЕТ И НОВЫЕ НАУЧНЫЕ ЗАДАЧИ

Согласно существующим представлениям, основанным на результатах многолетних космохимических и астрофизических исследований Солнечная система начала формироваться из фрагмента огромного облака межзвездного газа и пыли. Под действием гравитации, возможно, в результате взрыва сверхновой, газопылевое облако начало сжиматься. Значительная его часть оказалась в центре гравитационного сжатия, что впоследствии образовало звезду — Солнце, а из вещества, которое не попало в центр гравитации, сформировался протопланетный диск в результате вращения вокруг Солнца. Из этого диска впоследствии образовались планеты, астероиды и другие тела Солнечной системы.

Вещество диска разогревалось в основном за счет диссипации турбулентности и частично за счет энергии молодого Солнца. Пылевое вещество испарялось. Однако на данный момент преобладает точка зрения, что высокие температуры, в основном, в ближних к Солнцу регионах ($r < 3\text{--}3.5$ а.е.), которые были необходимы для испарения окислов титана, кальция, алюминия из пыли, не могли возникнуть в самом околосолнечном диске. Образование первого вещества связывают с неравномерностью темпов аккреции диска и возникающих при этом кратковременных вспышках/выбросах энергии. Такие вспышки наблюдались на заключительной стадии формирования звезд. С понижением температуры газ, который образовался в результате испарения пыли, конденсировался. При этом часть твердых микрозерен пыли, которая не испарилась, оставалась на периферии диска. В дальнейшем частицы слипались в более крупные образования и затем в результате аккреции (аккумуляции) формировали планетезимали.

Новообразованное в Солнечной системе вещество удалялось из области формирования звездным ветром или в результате турбулентной диффузии (Shu et al., 1996; Ciesla, 2010; Yang, Ciesla, 2012), оно было рассредоточено по диску и аккретировало в астероидные и даже кометные тела (Brownlee et al., 2006). Тугоплавкие включения были обнаружены среди твердых частиц кометы 67P/Чурюмова—Герасименко (Paquette et al., 2016) и в пылевой компоненте кометы Wild 2, доставленной на Землю в ходе проекта Stardust (Simon et al., 2008). До 2010–2012 гг. не было до конца ясно, каково время или интервал времени конденсации газа и в какое время или период жизни протопланетного диска протекало образование первого твердого вещества Солнечной системы, как оно перемещалось в протопланетном диске, насколько сложен был этот процесс и многостадийен.

Почти 60 лет назад было обнаружено, что существует некоторый тип метеоритов, углистые хондриты, которые содержат в виде отдельных составляющих эти первые твердые образования (MacPherson, 2014). К первым твердым образованиям, за исключением досолнечных зерен, сформированных до образования Солнечной системы, но сохранившихся в диске, и льда, образующегося в холодных далеких областях диска, относятся: 1) так называемые “белые” тугоплавкие Ca,Al-включения, или сокращенно CAIs (Ca,Al-inclusions), состоящие в основном из тугоплавких минералов кальция, алюминия, магния и титана, 2) амебовидные оливиновые агрегаты AOAs (amoeboid olivine aggregates), состоящие из оливина, Al-диопсида, анортита и шпинели и 3) хондры — округлые образования, состоящие из железо-магнезиальных силикатов и обычно погруженные в тонкозернистую матрицу (MacPherson, 2014; Иванова, 2016).

Известно, что CAIs наиболее распространены в углистых хондритах CV3 типа. Впервые наиболее подробно они были описаны в метеорите Allende (CV3), который упал в Мексике в 1969 г., и классифицированы по структуре и минеральному составу Гроссманом (Grossman, 1975) и Варком (Wark, 1987), а затем их изучение было продолжено многими исследователями. В нашей стране подробно изучался метеорит Ефремовка, CV3 хондрит, содержащий большое количество включений (Назаров и др., 1985; Ulianov et al., 1989). Кроме метеорита Ефремовка в метеоритной коллекции Российской академии наук есть CV3 хондриты, которые обогащены крупными тугоплавкими включениями, например, метеорит NWA 3118, найденный в Марокко. В этом метеорите находятся включения размером >1 см, что позволило комплексно и многосторонне изучить каждое CAI различными методами. CAIs находят также и в других типах хондритового вещества, например, в энстатитовых и редко — в обыкновенных хондритах. В CAIs, AOAs и хондрах как раз сохранились до наших дней следы процессов, происшедших в газопылевом облаке на самой ранней стадии эволюции Солнечной системы, то есть, непосредственно, следы изотопного и химического фракционирования.

Остается загадкой, какое количество CAIs могло остаться в диске и попасть в разные типы хондритов. Вдвойне озадачивает то, что CAIs чаще всего встречаются в тех метеоритах, которые образовались дальше всего от Солнца. В то время как CAIs обычно составляют 0.5–3 об. % углистых хондритов, образовавшихся вдали от Солнца (на основании содержания летучих и спектрального соответствия с астероидами C-типа), <0.1 об. % их содержание в энстатитовых и обыкновенных хондритах, которые образовались намного ближе к Солнцу (на что указывает содержание летучих



Рис. 1. Строение гипотетического тугоплавкого Ca,Al-включения (MacPherson, 2014).

веществ и спектральное соответствие астероидов E- и S-типа). В некоторых типах хондритов, таких как G хондриты, CAIs вообще не были обнаружены (Ivanova et al., 2020).

Авторы работы Cuzzi et al. (2003) показали, что CAIs образовались ближе к Солнцу и распространились наружу через диск за счет турбулентной диффузии согласно идее (Yang, Ciesla, 2012). В работе (Boss et al., 2012) аналогичным образом авторы предположили, что гравитационная неустойчивость может рассеивать CAIs по диску. Это объясняет, как CAIs могут распространяться по диску, но не объясняет, почему CAIs настолько распространены в метеоритах, образовавшихся дальше всего от Солнца. Проблема остается нерешенной, как CAIs аккретировали преимущественно в углистые хондриты (Desch et al., 2018).

Традиционно, после визуального исследования метеоритных образцов изготавливаются шлифы включений, которые изучаются целым комплексом современных методов исследования (Scott, Krot, 2005, 2014).

1.1. Типы тугоплавких Ca,Al-включений

CAIs — сложные по своему образованию объекты (Иванова, 2016; Ivanova et al., 2021). Сначала предполагалось, что это простые первичные агрегаты высокотемпературных конденсатов, но на сегодняшний момент ясно, что в истории формирования они подвергались взаимодействию с небулярным газом, неоднократному нагреванию, приводящему к разным эпизодам полного и неполного плавления и испарению в разной степени, ударным преобразованиям, а также вторичной минерализации в солнечной туманности и/или на родительском астероиде (MacPherson, 2014). Это и отражается в их строении, разных ти-

пах оболочки, сложных генерациях отдельных фаз и ассоциации первичных и вторичных минералов.

Первичные минералы CAIs — это те, которые образуются первыми в определенном процессе, например, при конденсации, при кристаллизации расплава, или при перекристаллизации в твердом состоянии. Вторичными фазами являются такие минералы, которые образуются в результате замещения при реакциях с газом или расплавом, обычно на краях первичной фазы. Например, в тонкозернистых нерасплавленных мелилитовых включениях встречается замещение анортитом и кальциевым пироксеном, но в то же время во включениях, которые однозначно кристаллизуются из капель расплава, анортит и кальциевый пироксен являются первичными фазами.

Схематично наиболее типичное мелилитовое включение из CV3 хондрита представлено на рис. 1. Внутренняя часть, как правило, сложена первичными минералами мелилита, которые вмещают более мелкие кристаллы шпинели, гибонита, иногда перовскита. Тонкозернистые вторичные минералы замещают мелилит по границам зерен. Окружает все включение кайма Варк-Ловеринга, названная в честь ее исследователей (Wark, Lovering, 1977), представляющая последовательность мономинеральных слоев тех же минералов, что находятся и во внутренней части включений — мелилита, шпинели, пироксена, но образование которых происходило уже после формирования ядра включений. Хотя принято считать, что кайма WL образовывалась во время коротких периодов нагрева, который испытали CAIs, место, время, механизмы их формирования и возраст остаются малоизученными. Предлагаемые механизмы включают конденсацию (Wark, Lovering, 1976), высокотемпературные метасоматические реакции с газом солнечной туманности (Ruzicka, 1997), испарение

(Wark, Boyton, 2001) и сочетание этих процессов (Simon et al., 2005).

Окружает кайму Варка–Ловеринга аккреционная кайма, состоящая из тонкозернистого агрегата оливина и пироксена, подобная материалу матрицы хондрита, но отличная от него по структуре.

Размеры и морфология CAIs разнообразны. Среди них встречаются крупные разновидности (более 2 см), в основном, в CV и CM хондритах, а самые маленькие – в SB и CH хондритах (<100 мкм). По морфологии выделяются амебовидные, округлые, эллипсоидные и компактные включения. Размеры и морфология включений во многом свидетельствует об их транспорте в протосолнечном диске (Boss et al., 2020).

Среди CAIs различают тонкозернистые и грубозернистые разновидности. По минеральному составу среди тонкозернистых CAIs выделяются рыхлые типа A (FTA) и шпинелевые тонкозернистые включения (Brearley, Jones, 1998). Среди грубозернистых CAIs по минеральному составу выделяются компактные A (CTA), B (B1 и B2) и C типы (MacPherson, Huss, 2005). Подразделение на типы основано на вариациях в модалном составе включений, основными минералами которых являются мелилит, шпинель, богатый Al- и Ti-пироксен, анортит и форстерит. Остальные минералы – гибонит, гроссит, перовскит и другие – являются, как правило, акцессорными в этих типах CAIs. Например, включения A типа состоят в основном из мелилита и шпинели; B тип сложен главным образом Al,Ti-пироксеном и шпинелью, содержит анортит; C тип, или богатые плагиоклазом включения, состоят в основном из анортита и Al,Ti-пироксена; тонкозернистые шпинелевые CAIs обогащены шпинелью.

Однако в других типах углистых хондритов (CH и CB) богатых металлом (Weisberg et al., 2001; Krot et al., 2002) по сравнению с остальными типами углистых хондритов, кроме вышеупомянутых включений, чаще всего встречаются гросситовые и гибонитовые включения из-за преобладания этих минералов в модалном составе. Эти включения имеют небольшой размер, но являются наиболее тугоплавкими по сравнению с общей выборкой включений CV3 хондритов, так как состоят в основном из наиболее тугоплавких минеральных фаз и представляют большой интерес для исследователей.

Среди большого многообразия типов CAIs обнаружены включения особого типа – FUN-включения (Fractionated and Unidentified Nuclear effect), характеризующиеся сильным масс-зависимым фракционированием изотопных систем Mg, Si и O, нелинейными неидентифицированными изотопными аномалиями нескольких элементов (Ca, Ti, Sr, Ba, Nd, Sm) и низким содержанием коротко-

живущего ^{26}Al (период полураспада 0.7 млн лет) (Wasserburg et al., 1977). При этом по минералогическому типу FUN-включения не отличаются от обычных. Предполагалось, что этот тип CAIs, возможно, образовался до привнесения и гомогенного распределения короткоживущего ^{26}Al (Lee et al., 1980; Sahijpal, Goswami, 1989) или после его распада. Таким образом, FUN-включения, возможно, содержат информацию о составе первичной пыли Солнечной туманности и самых ранних процессах, или свидетельствуют о разном фракционировании в разных условиях, например, при низких и высоких давлениях в протопланетном диске. Известно, что FUN-включения крайне редки среди общего числа разнообразных видов включений. Однако согласно наиболее современным представлениям FUN-включения возможно образовались в условиях отличных от обычных CAIs, в физико-химической обстановке, допускающей образование неидентифицированных изотопных аномалий.

Многие CAIs разных типов содержат металлические зерна, представляющие собой смесь железоникелевого сплава со сплавом металлов платиновой группы (MacPherson, 2014). Также в CAIs из окисленной подгруппы CV3 хондритов можно встретить фрейдлинги, представляющие собой ассоциацию различных минералов: металла, сульфидов, оксидов и фосфатов, которые были детально описаны и изучены в работе (El Goresy et al., 1978). Сейчас считается, что фрейдлинги – это результат вторичных изменений, сульфидизации первоначально металлических зерен, которые наблюдаются в восстановленной подгруппе CV3 хондритов (MacPherson, 2014).

В последнее время были обнаружены сложные или составные включения, содержащие ультратугоплавкие нодулы (UR CAI). Поскольку они крайне малы по размеру, проводить комплексное минералогическое и изотопное исследование до настоящего времени было невозможно. Только единичные исследования ранее были выполнены, например, такие, как работы (Palme, 1982; Davis, 1984; Hinton et al., 1988; Weber et al., 1995; Simon et al., 1996; El Goresy et al., 2002; Hi-yagon et al., 2003; Ushikubo et al., 2004; Uchiyama et al., 2008; Aleon, 2010). В этих работах было показано присутствие ультратугоплавких минералов, таких как Sc-пироксен, Y-перовскит и Zr,Sc-оксиды, и их аномальный химический состав, обогащенный Zr, Y, Sc и Ti относительно не только CI (солнечного состава), но и относительно обычных типов CAIs (Типа A, B и C). В некоторых работах приводится изотопный состав кислорода отдельных минералов, который продемонстрировал, в основном, обедненность ^{16}O ультратугоплавких минералов.

1.2. Химический состав минералов Са,Al-включений

Как упоминалось выше, основных минералов Са,Al-включений CM, CO и CV3 хондритов всего четыре — это шпинель, мелилит, пироксен и анортит, важен также и перовскит. В ассоциации Са,Al-включений CH-SB хондритов основными минералами, помимо вышеназванных, могут быть алюминаты кальция, наиболее тугоплавкие минералы, такие как гибонит и гроссит.

Мелилит в CAIs представляет бинарный твердый раствор геленита $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ и акерманита $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Это постепенный переход составов между крайними членами ряда, геленитом и акерманитом с минимумом, соответствующим составу мелилита — акерманит ~72 мас. %. По обе стороны бинарной системы от минимума состав кристаллизующегося мелилита является функцией температуры, чем выше температура, тем более глиноземистый мелилит. Соответственно, с понижением температуры в системе мелилит становится более магнезиальным, формируется магматическая зональность кристаллов — центр богат алюминием, края — магнием. Такая зональность формируется при кристаллизации мелилита из высокоглиноземистого расплава и называется “нормальной” (Stolper, 1982). В отличие от нормальной зональности в кристаллах мелилита некоторых включений встречается обратная зональность — центр кристалла более магнезиальный, а края — глиноземистые. Такая обратная зональность возникает, в основном, при испарении включений и встречается в типе A CAIs. При прямой конденсации газа солнечного состава сначала должен формироваться глиноземистый мелилит, поскольку температура конденсации оксида Al гораздо выше, чем Mg, и поэтому центр мелилита конденсационных CAIs всегда обогащен Al по сравнению с краями.

Шпинель MgAl_2O_4 является универсальной по составу для всех видов включений. Химический состав ее варьирует, в основном, по содержанию железа и детально изучен (Brearley, Jones, 1998), но, в основном, большие различия наблюдаются в составе шпинели кайм Варк-Ловеринга и центральной части включений. Шпинель является наиболее устойчивым минералом в отношении сохранности первичной характеристики изотопного состава кислорода, а также Al-Mg-систематики, ввиду того, что температурные события не перезапускают эту изотопную систему.

Пироксен в Са,Al-включениях в основном высоко-кальциевый, с разным содержанием алюминия и титана. Минерал в основном кристаллизуется из расплава включений, как это наблюдается в CAIs типа B. Его состав существенно отличается в центральной и краевой части CAIs, особенно во включениях типа B и имеет разное отношение $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$, связанное с окислительно-восстанови-

тельными условиями кристаллизации пироксена. Как правило, во внешней кайме Варк-Ловеринга встречается Al,Ti-диопсид. Высоко-титанистый и высоко-глиноземистый пироксен, названный фассаитом, может находиться как в центральной, так и в периферийной части включений и характеризоваться зональностью состава по Al и Ti. Также среди разновидностей пироксена встречается гроссманит $\text{CaTi}^{3+}\text{AlSiO}_6$, кушироит $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ и девисит CaScAlSiO_6 (Ma, Rossman, 2009).

Хотя появление корунда, как первого основного конденсата из газа солнечного состава, и предсказано термодинамическими расчетами равновесной конденсации, встречается он крайне редко. Чаше всего корунд встречается во включениях CM и CO хондритов (Bodenan et al., 2020). А наиболее распространенным минералом среди кальциевых алюминатов в CAIs является гибонит $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, который впоследствии может быть замещен на (Fe,Mg) $\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$. Перовскит очень часто встречается во включениях типа A и B и имеет постоянный химический состав, отвечающий формуле CaTiO_3 .

CAIs богатые гибонитом были известны в CM хондритах, а позже обнаружены в CH-SB хондритах, где они относительно многочисленны. Они были всесторонне изучены в CM хондритах (Macdougall, 1979, 1981; MacPherson et al., 1983, 1984; Hinton et al., 1988; Fahey et al., 1987; Ireland, 1988, 1990; Ireland et al., 1988; Sahijpal et al., 2000; Liu et al., 2009, 2012). Эти CAIs, в основном, состоят только из гибонита или гибонита со шпинелью и перовскитом. Гибонит варьирует по форме от одиночных изолированных кристаллов, находящихся в матрице метеоритов (пластинчатые кристаллы гибонита, PLACs, Ireland, 1988), до рыхлых агрегатов кристаллов и компактных сферул, которые, вероятно, кристаллизовались из капель расплава. Редкие образцы помимо гибонита содержат корунд (Bar-Matthews et al., 1982; MacPherson et al., 1984; Simon et al., 2002).

Гроссит CaAl_4O_7 встречается крайне редко в CAIs CM, CO, CV хондритов, в основном он широко распространен во включениях CH-SB хондритов (Weisberg et al., 1995; Krot et al., 2002).

Анортит в CAIs обычно не содержит ни натрия, ни калия в химическом составе. Он может быть, как первичной магматической фазой, во включениях типа B, так и вторичным минералом, образованным в результате замещения мелилита, во включениях типа A. Богатые анортитом и кальциевым пироксеном CAIs по химическому составу являются, возможно, связующим звеном между алюминиевыми хондрами и богатыми силикатом CAIs.

Уникальными являются минералы ультратугоплавких включений, они содержат Y-перовскит, Sc-пироксен и Zr,Y,Sc-оксиды (Simon et al., 1996;

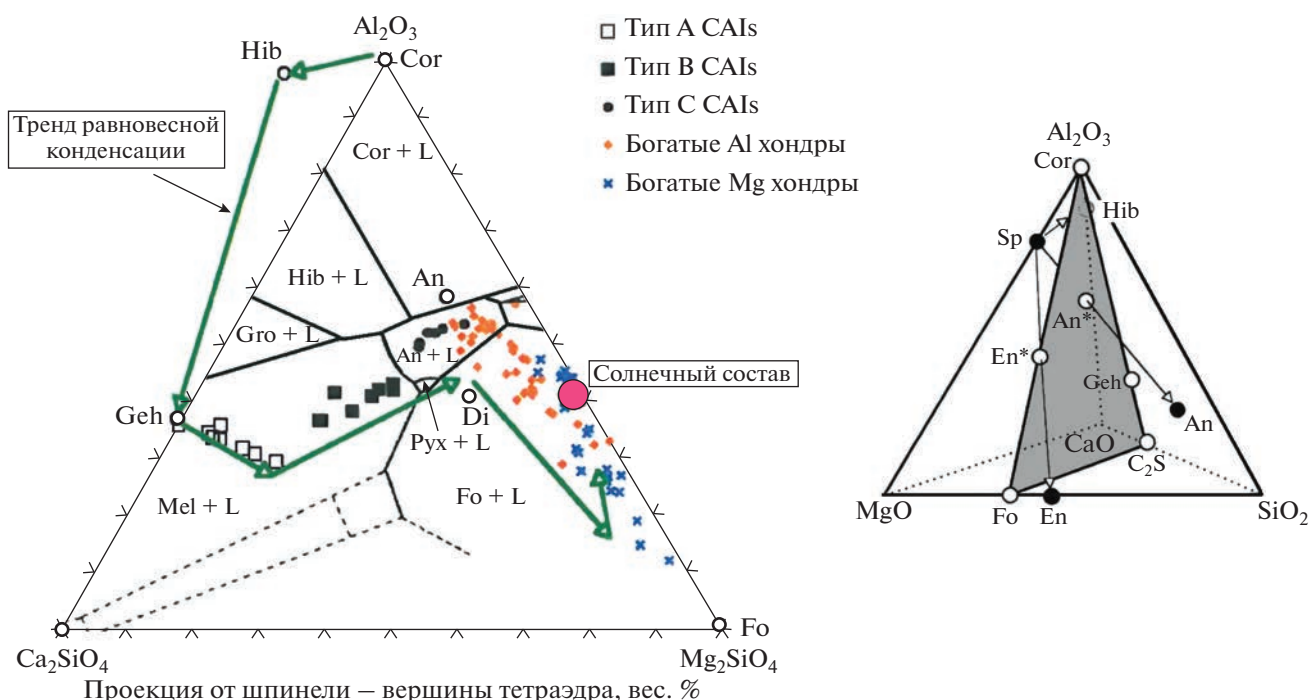


Рис. 2. Валовый химический состав основных типов Ca,Al-включений, богатых Al- и Fe,Mg-хондр CV3 хондритов (MacPherson, 2014), и тренд составов конденсирующихся твердых образований, рассчитанных при равновесной конденсации (Yoneda, Grossman, 1995). Составы AOAs совпадают с составами Fe,Mg-хондр и отдельно не выделяются. Эта диаграмма представляет собой грань $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Mg}_2\text{SiO}_4$ тетраэдра $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgAl}_2\text{O}_4$, вершина которого является шпинелью в системе CMAS ($\text{CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_4$) (правый рисунок, MacPherson, Huss, 2005).

El Goresy et al., 2002), об изучении которых будет подробно изложено в главе 4. Были обнаружены также совсем экзотические минералы, квазикристаллы, в ассоциации с CAIs частиц углистого хондрита Khatyrka, но их внеземное происхождение вызывает сомнение (Ivanova et al., 2017a, 2018).

1.3. Валовый химический состав Ca,Al-включений

Ca,Al-включения по химическому составу выделяются в группы на диаграмме $\text{CaSiO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Mg}_2\text{SiO}_4$ (MacPherson, Huss, 2005) (рис. 2). Эта диаграмма представляет собой грань $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Mg}_2\text{SiO}_4$ тетраэдра $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgAl}_2\text{O}_4$, вершина которого является шпинелью в системе CMAS ($\text{CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_4$) (рис. 2).

На диаграмме имеются поля составов типичных включений А, В, С типов и богатых форстеритом включений В типа, а также показано для сравнения поле богатых Al хондр и амёбовидных агрегатов, которые совпадают с составами Fe,Mg-хондр и на рис. 2 не выделяются. Предполагается, что богатые Al хондры могли образоваться в результате смешения вещества CAIs с обычными оливин-пироксеновыми хондрами, а составы амёбовидных агрегатов совпадают с составами обычных оливин-пироксеновых хондр. Тонкозернистые шпинели

нелевые CAIs образуют свое поле составов на диаграмме между составами включений С типа и форстерит-содержащими включениями типа В (рис. 2).

Хотя разные типы включений в основном и попадают в соответствующие поля составов, но остается много неясных вопросов в поведении химических элементов на самой ранней стадии эволюции вещества в разных процессах. Например, богатые форстеритом включения типа В находятся в поле форстерит + шпинель на диаграмме, что означает, что эти минералы первыми кристаллизуются из расплава, а за ними следуют пироксен, мелилит или анортит (Bullock et al., 2012). Однако состав мелилита в центральной зоне включений магнезиальный (больше Ak75), что находится по одну сторону от температурного минимума бинарной системы акерманит–геленит, а мелилит внешней оболочки включения имеет геленитовый, более глинозёмистый состав и, таким образом, состав мелилита находится по разные стороны от минимума на ликвидусе, что не согласуется с простой фракционной кристаллизацией минералов из расплава. Скорее всего, форстеритовые включения В типа подверглись испарению после плавления в небулярных условиях, что отразилось на составе их мелилита.

Недавние исследования показали, что химический состав многих CAIs является промежуточ-

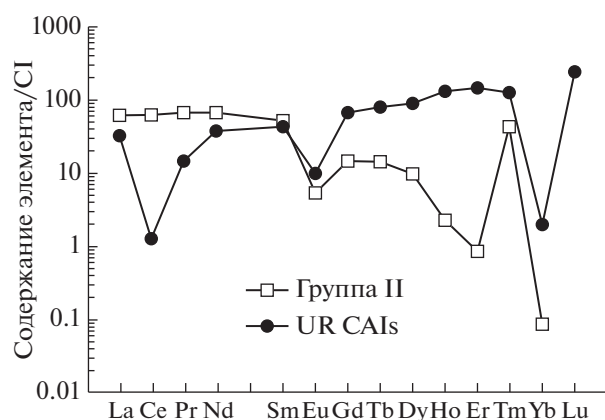


Рис. 3. Распределение редкоземельных элементов группы II и комплементарное распределение РЗЭ в валовых составах CAIs (MacPherson, 2014). Элементы расположены слева направо по мере увеличения их атомного радиуса.

ным между разными типами, например, А и В (Lin et al., 2006) и часто перекрывается. Это предполагает непрерывный ряд между этими типами, что может указывать на последовательный переход химического состава вещества-предшественника CAIs, либо на разную степень испарения или реконденсации во время их плавления (Krot et al., 2007). Например, переход состава от включений А типа, не содержащих анортит, к богатым анортитом включениям В типа требует дополнительной компоненты, обогащенной кремнеземом. Это возможно в результате замещения мелилита вторичным анортитом до процесса плавления включения, в результате чего и образуется состав в переходной области между включениями А и В. Эти наблюдения требуют подтверждения исследованиями большой выборки включений.

Валовые химические составы гросситовых и шпинель-гибонитовых включений находятся далеко за пределами известных типов CAIs на тройной диаграмме в поле составов гроссита и гибонита. Они отличаются несолнечным Ca/Al отношением от типичной выборки CAIs CV3 хондритов, имеющих солнечное Ca/Al отношение (Krot et al., 2008b).

1.4. Распределение редкоземельных элементов в CAIs

Важной характеристикой химического состава CAIs является характер распределения редкоземельных элементов (РЗЭ). В основном распределение согласуется с летучестью элементов — CAIs обогащены тугоплавкими РЗЭ относительно солнечного состава (среднего состава CI хондритов) и обеднены наиболее летучими РЗЭ. Выделяется несколько схем распределения РЗЭ, которые в основном имеют плоский вид, с пиками, характеризующими обогащение или обеднение

относительно летучих элементов — европия и иттербия. И хотя CAIs обогащены РЗЭ, отношения между элементами в основном солнечные.

Впервые был обнаружен особенный тип распределения РЗЭ, так называемая группа распределения — II (Boynnton, 1975; Mason, Martin, 1977), которая характеризуется большим фракционированием РЗЭ, обеднением тугоплавкими РЗЭ (тяжелыми РЗЭ за исключением Tm) относительно среднелетучих и летучих РЗЭ (рис. 3). Авторы работы (Davis, Grossman, 1979) показали, что такое поведение связано с фракционной конденсацией, при которой фаза, содержащая наиболее труднолетучие РЗЭ, была удалена из области реакции с газом, а из оставшегося газа конденсировались остальные РЗЭ, за исключением наиболее летучих (европия и иттербия). Такой фазой мог быть перовскит или гибонит.

Группой II распределения РЗЭ в основном характеризуются нерасплавленные тонкозернистые шпинельные включения CV3 хондритов и гибонитовые включения CM хондритов. Комплементарная группе II картина распределения РЗЭ должна характеризовать ультратугоплавкие включения (Simon et al., 1996; El Goresy et al., 2002). “Ультратугоплавкое” распределение РЗЭ показывает обогащение труднолетучими РЗЭ по сравнению с летучими, и представляет наиболее высокотемпературную фракцию конденсатов, удаленных из протопланетного диска до конденсации вещества, характеризующего группу II (рис. 3). В последнее время получены данные о РЗЭ новых, детально ранее не исследованных ультратугоплавких CAIs, о которых будет изложено в главе 4 (Ivanova et al., 2013, 2014).

Последние данные по изотопному фракционированию РЗЭ (Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb) в CAIs указывают на то, что каноническая фракционная конденсация не вполне объясняет поведение РЗЭ, а распределение РЗЭ группы II лучше объясняется термальными процессами, которые испытала пылевая составляющая протопланетного диска (Hu et al., 2021). Вопреки ожиданиям распределения изотопов РЗЭ, характерного для равновесной конденсации, были обнаружены значительные вариации изотопного состава для наиболее тугоплавких РЗЭ и умеренные изотопные вариации для наименее тугоплавких РЗЭ, свидетельствующие о неравновесном процессе. Формирование группы II CAIs можно объяснить двухэтапным процессом, включающим испарение с последующей реконденсацией. На первой стадии вещество-предшественник с хондритовым составом РЗЭ подвергался быстрому испарению. Самые летучие и умеренно летучие РЗЭ полностью испарились в газовую фазу, что мало отразилось на изотопном фракционировании. Наиболее труднолетучие РЗЭ были испарены лишь частично, что приве-

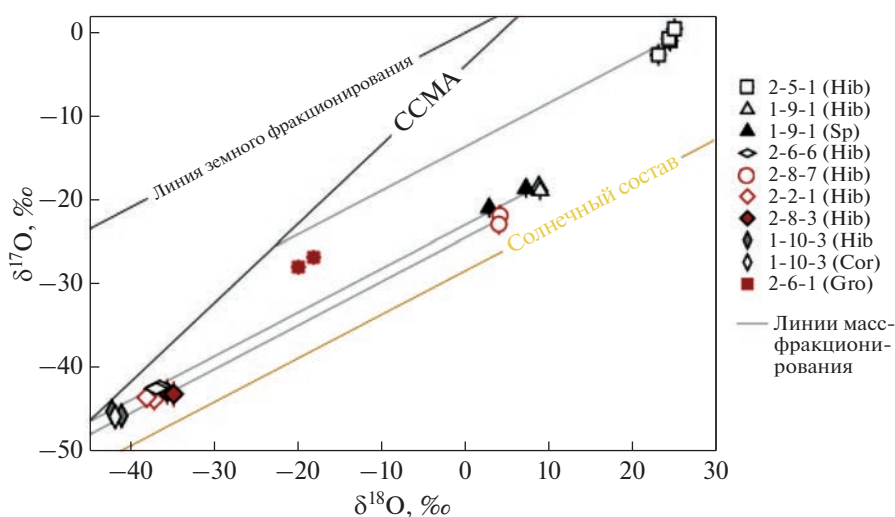


Рис. 4. Трехизотопная диаграмма кислорода, показывающая данные SIMS для минералов восьми FUN CAIs (Koor et al., 2018). Перечисленные фазы (Hib: гибонит, Sp: шпинель, Cor: корунд, Gro: гроссит) соответствуют анализируемым минералам CAIs. Изотопный состав кислорода Солнца соответствует составу, полученному в проекте Genesis ($\Delta^{17}\text{O} = 28\text{‰}$, где $\Delta^{17}\text{O}$ — отклонение от линии земного масс-фракционирования) (McKeegan et al., 2011). Погрешности в пределах 2σ . ССМА — линия изотопного состава кислорода безводных силикатов углистых хондритов. Линии масс-фракционирования минералов FUN CAIs показаны серым цветом.

ло к их обеднению и значительному изотопному фракционированию в газе. На второй стадии газ был изолирован от твердого вещества и затем конденсировался с образованием CAIs типа II в условиях, близких к равновесным. Наиболее труднолетучие и среднелетучие РЗЭ на этом этапе полностью конденсировались и унаследовали характер изотопного распределения в газе. Наиболее летучие РЗЭ только частично конденсировались и, следовательно, обедняли CAIs.

Отсутствие фракционирования среди летучих РЗЭ, указывает на то, что охлаждение, вызывающее конденсацию, должно быть достаточно медленным, чтобы поддерживать состояние близкое к равновесию. Таким образом, распределение РЗЭ группы II не является моментальным отражением последовательности конденсации, а, скорее всего, является свидетельством комплексной термальной обработки пылевой составляющей диска.

Ультратугоплавки включения крайне редки и, в основном, входят в состав сложных или составных CAIs (El Goresy et al., 2002). Об условиях их формирования, изотопном составе кислорода и составе РЗЭ до настоящего времени было известно немного. Отдельные редкие анализы были сделаны для UR CAIs (Simon et al., 1996; El Goresy et al., 2002), которые показали “ультратугоплавок” характер распределения РЗЭ.

1.5. Изотопный состав кислорода Ca,Al-включений

В основном все CAIs из CV3 хондритов располагаются вдоль линии с наклоном ~ 0.95 на трехи-

зотопной диаграмме кислорода (Clayton et al., 1977) (рис. 4), называемой линией безводных минералов углистых хондритов (ССАМ), и характеризуются независимым от массы обогащением ^{16}O (относительно ^{17}O и ^{18}O). Большинство процессов разделяют изотопы по массе, то есть ^{18}O фракционирует в два раза больше, чем ^{17}O относительно ^{16}O . В CAIs ^{17}O и ^{18}O почти одинаково фракционированы, что подразумевает принципиально другой механизм.

Хотя общепринято считать, что линия ССАМ возникла в результате смешения двух изотопно различных резервуаров, богатых ^{16}O и бедных ^{16}O , природа этих резервуаров плохо изучена. Они могли быть (1), как показано авторами работы (Krot et al., 2010), изначальными и возникли в результате: (i) галактической химической эволюции (GCE) твердых тел и газа или (ii) недавнего вброса в протосолнечное молекулярное облако массивной звезды; сверхновой или (2) возникли в солнечной туманности в результате (i) эффекта самоэкранирования CO, при котором в результате фотодиссоциации CO под воздействием ультрафиолетовых волн произошло образование молекул кислорода, обогащенных ^{17}O и ^{18}O (Clayton, 2002; Lyons, Young, 2005), (ii) в результате других плохо изученных процессов.

Некоторые минералы, такие как шпинель, гибонит и анортит, обогащены ^{16}O ($\delta^{18}\text{O} = -40\text{‰}$), пироксен и мелилит могут иметь широкий диапазон составов, что связано с процессами смешения изотопного состава резервуаров, обедненного и обогащенного кислородом ^{16}O . Вторичные мине-

ралы включений, такие как нефелин и содалит, в основном, бедны ^{16}O и располагаются в конце линии ССАМ, ниже линии земного масс-фракционирования с наклоном 0.5, что предполагает флюидный процесс на родительском теле.

Изотопная зональность кислорода CAIs CV хондритов и кайм WL вокруг включений, состоящих из анортита, мелилита и перовскита, часто обедненных ^{16}O относительно шпинели, гибонита, Al,Ti-диопсида и форстерита, интерпретируется как доказательство неоднократного переноса CAIs между солнечной и планетарной областями диска (Simon et al., 2012, 2013, 2014; Needham et al., 2015). Однако, поскольку хондриты CV испытали метасоматические изменения на их родительском астероиде (Brearley, Krot, 2012), посткристаллизационный изотопный обмен кислорода в каймах Варк–Ловеринга CAIs во время взаимодействия в системе флюид–порода не могут быть полностью исключены (Cosarinsky et al., 2005a, b; Yoshitake et al., 2002; Matzel et al., 2011; Keller et al., 2014, Simon et al., 2014, Krot et al., 2021). Также многие углистые хондриты испытали нагрев после водного преобразования, что существенно отразилось на их изотопном составе кислорода (Ivanova et al., 2010, 2013b).

CAIs из других групп хондритов, например, СВ группы, часто обеднены ^{16}O , и это относится как к доминирующим наиболее тугоплавким расплавленным включениям, обогащенным гибонитом, гросситом и шпинелью, так и к менее тугоплавким включениям, обогащенным пироксеном и мелилитом (Krot et al., 2001a, 2012; Gounelle et al., 2007). В отличие от СВ хондритов CAIs CR и CH хондритов имеют изотопно однородный состав кислорода, но диапазон значений очень большой ($\Delta^{17}\text{O}$ от -35 до -5‰). В целом, включения больше похожи на типичные CAIs в других группах хондритов – менее тугоплавкие, сложенные мелилитом, шпинелью, Al,Ti-диопсидом и анортитом и окаймленные слоями анортита, Al-диопсида и форстерита. Эти CAIs имеют составы с высоким содержанием ^{16}O ($\Delta^{17}\text{O} = 24\text{‰}$). А 10% CH CAIs, текстурно и минералогически расплавные, обеднены изотопом ^{16}O аналогично обедненным ^{16}O расплавленным CAIs из СВ хондритов.

Это резко контрастирует с изотопным составом кислорода, обычно наблюдаемым в CAIs CV3 и CO3 хондритов. Такие данные позволяют предположить (Aleon et al., 2002, 2005), что CR CAIs испытали меньше вторичных изменений, чем CAIs CV и CO хондритов и ясно демонстрируют, что большинство CAIs CV хондритов изначально имели однородный изотопный состав, который был изменен в результате вторичных процессов.

FUN-включения, природа изотопного фракционирования которых не определена, имеют

изотопный состав кислорода, обогащенный ^{16}O ($\delta^{18}\text{O} = -41\text{‰}$). Этот состав эволюционировал в результате дистилляции расплава, изотопный состав кислорода которого образует линию с наклоном 0.5 (рис. 4), однако авторы работ (Davis et al., 2000; Krot et al., 2008a) показали, что линия их изотопного масс-фракционирования пересекает ССАМ тренд, соответствуя разной степени обогащения ^{16}O .

Последние данные миссии НАСА Genesis (McKeegan et al., 2011) подтвердили, что солнечный изотопный состав кислорода обогащен ^{16}O ($\delta^{18}\text{O} \sim -50\text{‰}$), а кометарные частицы, изученные во время миссии Wild – обеднены ^{16}O . Существование обогащенного и обедненного ^{16}O резервуаров на данный момент подтверждено многими современными исследованиями CAIs (Krot et al., 2010). В работе было предложено, что наиболее простой способ объяснить дихотомию изотопного состава кислорода в Солнечной системе, это предположить, что межзвездный газ был обогащен изотопом ^{16}O , а межзвездная пыль – обеднена ^{16}O и преобладала в межзвездном пространстве в отличие от модели звездного выброса.

Поскольку последний выброс был существенно обогащен ^{17}O и ^{18}O относительно газа межзвездного пространства, как предполагается в работе (McKeegan et al., 2011), то галактическая химическая эволюция должна была привести к обедненному ^{16}O твердому веществу и к обогащенному ^{16}O газовому резервуару. Изотопный состав кислорода богатых MgO и FeO хондр и реликтовых минералов, найденных в них, также подтверждает существование двух резервуаров кислорода (Ushikubo, Kimura, 2021).

Изотопный состав кислорода ультратугоплавких включений практически не определялся. Было сделано несколько единичных измерений (Ushikubo et al., 2004; Aleon et al., 2010), которые показали гетерогенный изотопный состав кислорода, что подробно будет обсуждаться в разделе 4.5 главы 4, посвященной ультратугоплавким включениям.

1.6. Условия и время формирования первых твердых образований Солнечной системы

На основании термодинамической теории последовательности конденсации (Grossman, 1972), Ca,Al-включения CV3 хондритов рассматривались как самые ранние тонкозернистые конденсаты. Они образовались в протопланетном диске из газа, обогащенного изотопом кислорода ^{16}O , приблизительно солнечного химического состава, при температуре $>1600\text{K}$, давлении $<10^{-4}$ бар и, следовательно, являются наиболее древними твердыми объектами, окружавшими молодое Солнце (MacPherson, 2014). Особенности минерального,

химического и изотопного составов позволяют предполагать, что их образование может быть связано с наиболее ранними событиями в эволюции Солнца и Солнечной системы — испарением, конденсацией и агломерацией.

Многие Са,Al-включения претерпели испарение и плавление, которое могло протекать в сравнительно узком интервале времени в результате ударных волн, а некоторые включения неоднократно были вовлечены в эти процессы в результате турбулентных потоков и переноса вещества под действием биполярных выбросов (Shu et al., 1996) и вторичным попаданием на диск.

Температурам конденсации элементов было посвящено несколько работ. Самые известные из них — это публикации Wasson (1985) и Lodders (2003, 2010), данные которых используются в настоящей работе. Недавно авторы работы (Wood et al., 2019) опубликовали новые расчетные данные по температурам конденсации, которые уточняют и дополняют результаты Lodders (2003).

Современные геохимические, изотопные и термодинамические данные, полученные в результате исследований Са,Al-включений из группы СН-СВ хондритов, указывают на иные условия формирования, отличные от условий формирования CAIs из самой распространенной группы CV3 углистых хондритов (Krot et al., 2012b). Было показано, что формирование CAIs из СН-СВ хондритов лучше объясняется моделью конденсации с частичной изоляцией конденсатов (Petaev, Wood, 1998), чем равновесной конденсацией (Grossman, 1972). Альтернативная точка зрения апеллирует все же к процессу конденсации, но предполагает образование нового газо-пылевого резервуара в результате либо локального импактного события на поверхности ранее образовавшегося тела (Wasson, Kallemeyn, 1990), либо столкновения планетезималей в допланетном облаке (ДПО) на поздних стадиях его эволюции до диссипации богатого H_2 газа (Krot et al., 2005). Последняя гипотеза основана на более молодом возрасте хондр СВ хондритов, по сравнению с возрастом хондр из углистых хондритов, определенном в этой работе (Connelly et al., 2012). Согласно гипотезе о столкновении планетезималей газопылевой резервуар, из которого проходила конденсация, должен был характеризоваться другими отношениями пыль/газ в системе и, возможно, имел химический состав отличный от солнечного. Об этом свидетельствует несколько популяций тугоплавких включений в СН-СВ хондритах — наиболее тугоплавких, гросситовых и гибонитовых включений, и обычной популяции включений (типа А, В, С, тонкозернистых, рыхлых и форстеритовых из CV3 хондритов) (Krot et al., 2008b; Ivanova et al., 2008). Это требовало подтверждения различий их валовых составов.

Отклонение валовых составов CAIs особенно СН-СВ хондритов приводило исследователей к мысли о значительной роли испарения в процессе образования CAIs, и изучалось в течение многих лет (Davis et al., 1990; Floss et al., 1998; Wang et al., 2001; Richter et al., 2002, 2007; Knight et al., 2009; Mendybaev et al., 2013, 2017, 2021). Однако экспериментальный подход не являлся всеобъемлющим и применялся только к конкретным составам CAI, поэтому его следует продолжать и развивать.

Знания об образовании вещества Солнечной системы во многом зависят от точных хронологических данных — времени и скорости преобразования протопланетного диска, состоявшего из газа и пыли, в твердое вещество (Иванова, 2016). Многочисленные данные по изотопным аномалиям указывают на то, что образование тугоплавких включений, как древнейшего вещества Солнечной системы, возможно, связано с последними этапами нуклеосинтеза звезд (McKeegan et al., 2000). Следовательно, Са,Al-включения являются свидетелями эпохи зарождения Солнечной системы, переноса первого твердого вещества в протопланетном диске в результате биполярных выбросов и диффузии частиц и постаккреционного формирования пород, слагающих астероиды и планеты.

В отличие от тугоплавких Са,Al-включений, хондры представляют собой коагулированные агрегаты пыли, которые довольно быстро плавлись и охлаждались при более низкой температуре, (<1000 K) и при более высоком давлении газа ($>10^3$ бар), что в результате приводило к формированию их магматической порфиновой структуры (Scott, 2007). Несмотря на их формирование в результате различных процессов (конденсации и аккреции пыли), которые могли проходить в разной физико-химической обстановке, тугоплавкие включения и хондры имеют общую историю, когда они подвергались высоко-энергетичным событиям.

1.6.1. Al—Mg-изотопная систематика Са,Al-включений

Современные методы датирования ранних процессов Солнечной системы, как упоминалось выше, базируются на изучении вещества тугоплавких включений и хондр, в основном используя ^{26}Al — ^{26}Mg хронометр (Иванова, 2016). В целом, основная выборка CAIs CV3 хондритов формировалась в интервале до 200000 лет (рис. 5). Ранние результаты показывали, что хондры сформировались через 1–2 млн лет после формирования CAIs (Kita et al., 2005). На основании этих данных предполагалось, что источники нагрева для тугоплавких включений и хондр были различны. Однако ^{26}Al — ^{26}Mg метод хронологии

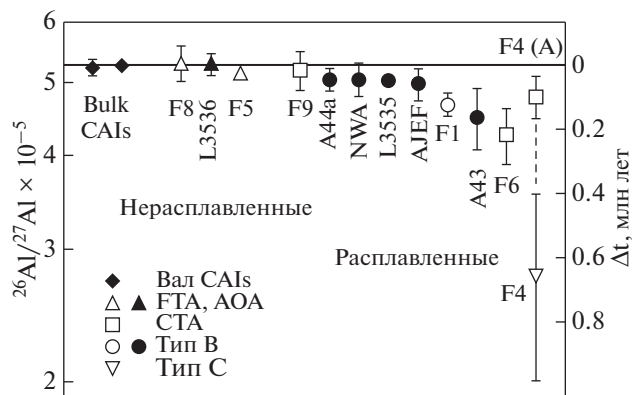


Рис. 5. Al–Mg изотопный возраст формирования Ca,Al-включений, данные из работы (MacPherson, 2014). Нерасплавленные включения (FTA) и амёбовидные оливиновые агрегаты (AOA) в основном древнее, чем расплавленные грубозернистые CAIs. Большинство CAIs формировались в течение ~ 0.2 млн лет, за исключением одного CAIs, C типа (F4), которое подверглось переплавлению ~ 0.7 млн лет от начала формирования CAIs.

подвергался существенной критике из-за неясности в распределении материнского ^{26}Al в пространстве и во времени в протопланетном диске (Larsen et al., 2011). Несмотря на то, что последние исследования больше подтверждают однородное распределение ^{26}Al в области формирования CAIs CV3 хондритов, многие спорные вопросы еще остаются. Требуется больше данных для подтверждения интервала образования CAIs.

^{26}Al – ^{26}Mg изотопная система служит высокоточным хронометром ранней Солнечной системы, основой которого является распад короткоживущего ^{26}Al с превращением его в ^{26}Mg (период полураспада ~ 0.72 млн лет).

Разница в возрастах устанавливается по различию в первичном отношении $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$, который определяется по наклону изохрон, полученным по разным включениям. Алюминий является труднолетучим элементом, а магний – умеренно летучим элементом в минералах CAIs, поэтому в результате конденсации образуются фазы с высоким соотношением Al/Mg, которые можно использовать для датирования. Al–Mg изотопная систематика четко фиксирует высокотемпературные события в протопланетном диске, а не низкотемпературные астероидальные процессы.

Самый большой вопрос при использовании Al–Mg систематики, как упоминалось выше, – было ли гомогенным распределение ^{26}Al в протосолнечном диске. Такие объекты как FUN-включения, содержащие изотопные аномалии, характеризуются почти неразличимым избытком ^{26}Mg и, следовательно, отсутствием ^{26}Al во время их формирования. Этот результат может указывать

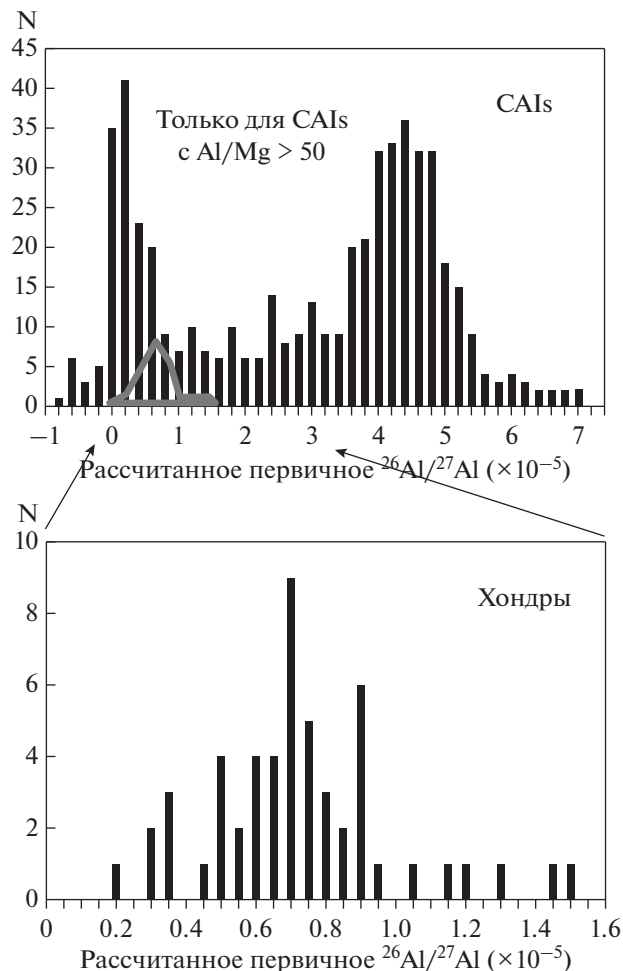


Рис. 6. Гистограмма рассчитанного первичного отношения $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ для CAIs и хондр. Данные показывают бимодальное распределение, с пиками значений $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al} \sim 0$ и 5×10^{-5} . Пик значений около нуля включает данные для FUN-включений, но в основном отражает эффект поздних процессов преобразования вещества – термических событий и процессов вторичного (водного) преобразования, когда ^{26}Al уже практически распался. Серая линия представляет форму пика значений для хондр для сравнения с CAIs. Данные из работы (MacPherson, 2014).

на то, что Солнечная система не была гомогенна по отношению к ^{26}Al и поэтому Al–Mg систематика может вызывать сомнение в ее использовании, либо интерпретация должна быть другой. Так, например, авторы работы (MacPherson et al., 1995) проанализировали все имеющиеся данные по первичному $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}_0$) в CAIs и показали бимодальность в распределении первичного отношения (рис. 6). Большинство данных соответствуют пику значений $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0 \sim 4.5 \times 10^{-5}$, а оставшиеся CAIs, включая FUN-включения, определяют пик значений $\sim 0.7 \times 10^{-5}$. Таким образом, небулярная изотопная гетерогенность, в основном, может быть связана с природой CAIs.

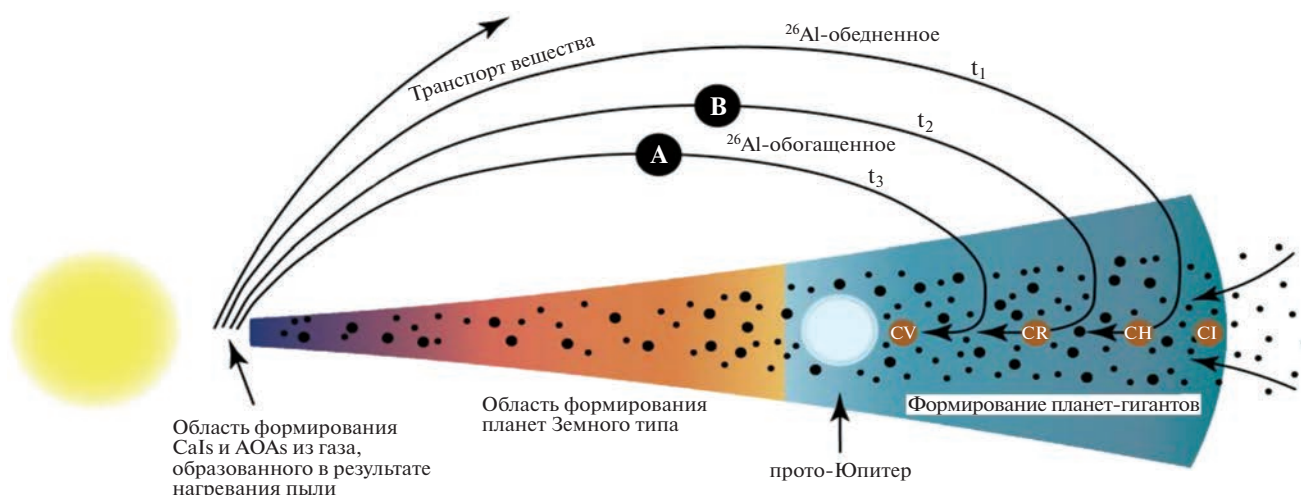


Рис. 7. Схема диска, показывающая транспортировку и рециркуляцию тугоплавкого вещества внутреннего диска в область аккреции планет-гигантов (Larsen et al., 2020).

Однако, как показали более поздние исследования, CAIs с пиком $\sim 0.7 \times 10^{-5}$ на гистограмме свидетельствуют не о гетерогенности распределения ^{26}Al , а о более поздних процессах в истории формирования CAIs в то время, когда большая часть или весь исходный ^{26}Al уже распался. В работе (MacPherson et al., 2012) показано, что те включения, которые никогда не были расплавленными, имеют каноническое первичное отношение $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0 = (5.2 \pm 0.1) \times 10^{-5}$. Те CAIs, которые были расплавлены, характеризуются разбросом значений $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0 = (4.2\text{--}5.2) \times 10^{-5}$ (рис. 6), а включения, которые были переработаны (неоднократно переплавлены) в районе протопланетного облака, где формировались хондры, имели уже значение $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0 = 2.8 \times 10^{-5}$. Это означает, что процесс преобразования вещества CAIs длился 200 000 лет в протопланетном диске, и каноническое отношение $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0 = (5.2 \pm 0.1) \times 10^{-5}$ соответствует времени начального Al/Mg фракционирования, обусловленного процессами конденсации и/или испарения. Это фракционирование происходило в течение очень короткого периода, $< 10\,000$ лет, для всех предшественников CAIs, а последующие преобразования (неоднократное плавление и кристаллизация) могло приводить к перезапуску ^{26}Al – ^{26}Mg системы, но не являлось результатом интенсивного повторного фракционирования.

Недавние исследования (Larsen et al., 2020) привели к выводу, что богатые ^{26}Al тугоплавкие включения содержали богатую ^{26}Al пыль, которая образовалась менее, чем за 5 млн лет до формирования Солнца, тогда как включения с низким содержанием ^{26}Al (такие, как CAIs FUN типа) содержали пыль возрастом более 10 млн лет до фор-

мирования Солнца. В представлении авторов этой работы схема диска представлена на рис. 7, показывающем транспортировку и рециркуляцию тугоплавкого вещества внутреннего диска в область аккреции планет-гигантов. Богатые ^{26}Al включения CV хондритов попадают в аккреционную область родительского тела CV хондрита вблизи орбиты Юпитера, тогда как включения популяции между аккреционными областями, как CV, так и родительских тел CR хондритов, находятся на большем орбитальном расстоянии. Наиболее ранние тугоплавкие включения с низким содержанием ^{26}Al и самых малых размеров переносятся на большие гелиоцентрические расстояния для аккреции в родительские тела углистых хондритов CH типа. Однако эти выводы неоднозначны, так как не определен возраст CAIs CH–CV хондритов, а CAIs CV3 хондритов имеют как очень малые, так и большие размеры.

Авторы работы Gounelle et al. (2007), действительно, не обнаружили разрешимого избытка $^{26}\text{Mg}^*$ в изученных CV CAIs, что также согласуется с предположением (Krot et al., 2012a) о полном плавлении CV CAIs и обширной гомогенизации изотопов Mg в облаке ударного пара, образованного в результате столкновения планетезималей, что хорошо объясняет происхождение Fe,Ni-металла и магнезиальных непорфировых хондр CV хондритов (Rubin et al., 2003; Krot et al., 2005).

В большинстве гроссит- и гибонитовых CAIs CH хондритов также отсутствует разрешимый избыток $^{26}\text{Mg}^*$, и они имеют очень маленькие размеры, по сравнению с CAIs CV хондритами.

Недавно с помощью ^{26}Al – ^{26}Mg хронометра были определены значения возраста формирования кайм Варк–Ловеринга, которые окружают тугоплавкие включения (Mane et al., 2015). Результаты

показали, что минимальный промежуток времени между формированием внутренней части тугоплавких включений и их каймами Варк—Ловеринга составляет 590 000—690 000 лет и свидетельствует о том, что в этот период времени CAIs еще не аккретировали в родительское тело. Однако более поздние уточненные данные исследования возраста кайм Варк—Ловеринга (Krot et al., 2019a) показали, что более поздний возраст внешней оболочки включений CV хондритов, испытавших изменения на родительском теле, как раз соответствуют времени этих преобразований на родительском теле хондритов, и, на самом деле, минералы слоев каймы Варк—Ловеринга образовались в том же регионе диска, что и CAIs, из газа, обогащенного ^{16}O . Относительный Al—Mg возраст образования редких форстерит-содержащих включений В типа (Ivanova et al., 2014), которые являлись хорошими кандидатами для поиска FUN CAIs, не были изучены и будут обсуждаться в главе 3.

Самые последние работы по комплексному изучению минералогии, изотопного состава кислорода и Al—Mg изотопной системы CAIs разных типов метеоритов, по-прежнему, противоречивы. Одни авторы подтверждают, а другие — опровергают однородное распределение магния в ранней Солнечной системе, поэтому пока этот вопрос остается открытым (Bodenan et al., 2020; Kawasaki et al., 2020).

1.6.2. ^{53}Mn — ^{53}Cr систематика Ca,Al-включений

Возможность датировать вторичные процессы, которые испытали CAIs на родительских астероидах, появилась с развитием Cr—Mn изотопной системы (Hutcheon et al., 1984). Данных по датированию вторичных преобразований до 2015 г. было очень мало (Иванова, 2016). Метод датирования с помощью Mn—Cr изотопной систематики был применен для исследования метасоматических преобразований, в котором анализировался фаялит в нескольких CV3 хондритах (Hutcheon et al., 1998; Hua et al., 2005; Jogo et al., 2009; Doyle et al., 2015). Результаты показали, что метод можно использовать для определения возраста водных и метасоматических преобразований на родительских астероидах хондритов.

В связи с этим интересны последние результаты изучения ^{53}Mn — ^{53}Cr систематики некоторых вторичных минералов (геденбергита, кирштейнита) аккреционных кайм, окружающих каймы Варк—Ловеринга вокруг тугоплавких включений, полученные в работе (MacPherson et al., 2017). Они будут представлены в главе 3.

1.6.3. ^{41}Ca и ^{10}Be в Ca,Al-включениях

Открытие авторами работ (Srinivasan et al., 1994, 1996) существования вымершего ^{41}Ca огра-

ничивает временной интервал между звездным нуклеосинтезом и образованием CAIs, так как этот изотоп имеет очень короткий период полураспада (~0.1 млн лет) (Иванова, 2016). Корреляция между ^{26}Al и ^{41}Ca указывает на то, что оба изотопа имеют одинаковый источник происхождения. Пока технически очень трудно подтвердить существование ^{41}Ca в ранней Солнечной системе, и эта проблема требует дальнейшего изучения.

Работа (McKeegan et al., 2000) показала существование другого короткоживущего изотопа в веществе CAIs — ^{10}Be . Этот изотоп не образуется в процессах нуклеосинтеза в звездах, а имеет спалогенное происхождение, и на сегодняшний момент неизвестно, образовался ли он в солнечной небуле под действием космических лучей около прото-Солнца, или образовался до коллапса молекулярного облака в результате галактического излучения в межзвездном пространстве. Другие авторы (Weilandt et al., 2012) предполагают вклад сразу нескольких источников ^{10}Be . В работе (Shu et al., 1996) был предложен механизм, в результате которого сформировавшиеся вблизи прото-Солнца CAIs были выброшены в протосолнечный диск (по модели “X-wind”), и существование ^{10}Be в CAIs поддерживает эту модель.

1.6.4. U—Pb возраст тугоплавких включений и хондр

В течение десятилетий CAIs были предметом интенсивного изучения в попытке расшифровать их происхождение (Иванова, 2016) и, в свою очередь, использовать в качестве источника информации о динамике протопланетного диска, который привел к формированию Солнечной системы (Lee et al., 1977). Несмотря на то, что CAIs и хондры — два типа объектов, образовавшихся с помощью разных механизмов (например, конденсации или скопления пыли) в разных средах (Blichert-Toft et al., 2010), они имеют общую историю воздействия кратковременных высокоэнергетических событий и температур. Понимание временной эволюции высокотемпературных событий, о которых свидетельствуют CAIs и хондры, является важным шагом в расшифровке механизмов, которые связаны с формированием Солнца и самой ранней эволюцией протопланетного диска.

Определение относительного времени образования CAIs и хондр, основанное на ^{26}Al — ^{26}Mg хронометре, показало, что интервал образования хондр составляет 2 млн лет после CAIs (Kita et al., 2005). Эта разница в возрасте долгое время использовалась в качестве главного наблюдения для моделей образования хондр и, кроме того, интерпретировалась так, что плавление CAIs и хондр было вызвано различными механизмами и/или источ-

никами тепла. Тем не менее, метод датирования по ^{26}Al — ^{26}Mg системе, как уже отмечалось выше, зависит от спорного предположения об однородном распределении ^{26}Al в пространстве и во времени, в пределах протопланетного диска (Larsen et al., 2011). Напротив, в датировках, основанных на долгоживущих радиоизотопных системах, используются содержания родительских и дочерних изотопов в образце и, следовательно, эти методы датирования в большей степени свободны от предположений об однородности родительских нуклидов в протопланетном облаке.

Из радиоизотопных систем, основанных на изучении долгоживущих изотопов, метод датирования ^{207}Pb — ^{206}Pb (Pb—Pb) является наиболее мощным инструментом для установления хронологии с высоким разрешением в первые 10 млн лет Солнечной системы. Pb—Pb хронометр основан на распаде двух изотопов урана, ^{238}U и ^{235}U , которые распадаются по цепочке до стабильных изотопов свинца, ^{206}Pb и ^{207}Pb , соответственно, что приводит к соотношению $^{207}\text{Pb}_R/^{206}\text{Pb}_R$ (где R = радиогенный), которое соответствует времени, прошедшего с момента закрытия системы по уравнению (1):

$$\frac{^{207}\text{Pb}_R}{^{206}\text{Pb}_R} = \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right) \left(\frac{(e^{\lambda_1 t} - 1)}{(e^{\lambda_2 t} - 1)} \right), \quad (1)$$

где λ_1 и λ_2 отражают константы распада ^{235}U и ^{238}U соответственно; t — время. Отношение $^{207}\text{Pb}_R/^{206}\text{Pb}_R$ включений рассчитывается путем экстраполяции измеренных значений изотопов Pb, которые представляют собой различные смеси радиогенного Pb и первичного свинца с иным изотопным составом, чем радиогенный, который должен приближаться к солнечным значениям, определенным для железного метеорита Nantan (Blichert-Toft et al., 2010). Однако попытки датировать CAIs и хондры с помощью этого подхода были неудачными из-за трудностей датирования по небольшим количествам свинца в отдельных хондрах. Кроме того, отношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, необходимое для уравнения (1), которое традиционно принималось равным 137.880 для вещества Солнечной системы, изменяется в разных CAIs от 137.409 до 137.885 и соответствует смещениям в расчетных значениях Pb—Pb возраста до 5 млн лет (Brennecka et al., 2010). Выявленная изотопная гетерогенность урана, объяснявшаяся распадом вымершего нуклида ^{247}Sm (^{247}Sm распадается до ^{235}U с периодом полураспада 15.6 млн лет) привела к аннулированию всех опубликованных данных Pb—Pb возраста вещества Солнечной системы, которые были основаны на предположительном отношении $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ (Amelin et al., 2002; Bouvier, Wadhwa, 2010), за исключением работы (Amelin et al., 2010), что вызвало необходимость провести измерения изотопного состава урана

каждого отдельного объекта, датированного Pb—Pb методом.

Если определить возраст тугоплавких включений CV3 хондритов было возможно из-за крупного размера включений, то провести датирование CAIs CH-CB хондритов не представлялось возможным из-за небольшого размера включений и низких концентраций урана. Однако определить возраст хондр из этих богатых металлом углистых хондритов, не содержащих матрицы, оказалось возможным, он получился равным 4562.7 ± 0.70 млн лет (Krot et al., 2005), то есть моложе, чем известные значения возраста хондр CV-CR хондритов.

1.7. Современные проблемы в изучении тугоплавких включений

Как итог исследований тугоплавкого вещества за последние 50 лет, вырисовываются наиболее важные задачи и проблемы, которые необходимо решить современным исследователям.

1. Не был достаточно точно определен возраст представительной выборки включений разных типов и хондр CV хондритов, чтобы определить среднее значение возраста Солнечной системы. Отдельные единичные измерения, хотя и показали самый древний Pb—Pb возраст тугоплавких включений (Bouvier, Wadhwa, 2010), как упоминалось выше, но они были сделаны на основе общего валового отношения $\text{U}^{238}/\text{U}^{235}$ CI хондритов, за исключением работы (Amelin et al., 2010), а не в конкретном объекте измерения, и их следовало уточнить, так как небольшие сдвиги в отношении $\text{U}^{238}/\text{U}^{235}$ приводили к разнице в возрасте в миллионы лет. Предстояло отобрать и изучить представительную выборку крупных (~1 см) включений и хондр разного типа из неизмененных вторичными процессами хондритов (так как $\text{U}^{238}/\text{U}^{235}$ отношение сильно варьирует в зависимости от условий среды, окислительно-восстановительных реакций) и измерить в них $\text{U}^{238}/\text{U}^{235}$ и $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

Поскольку интервал формирования тугоплавких включений, определяемый по Al—Mg системе, зависит от первичного однородного распределения ^{26}Al в протопланетной туманности, то необходимо проанализировать разнообразное первичное вещество CV хондритов, определить их первичное $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ отношение и получить скоррелированные характеристики изотопных систем, чтобы убедиться в однородности распределения и использовать Al—Mg систематику для датирования длительности формирования раннего вещества.

Время водных преобразований тугоплавких включений на родительских астероидах до сих пор было неизвестно.

2. Появление включений новых типов CAIs по морфологии, структуре, минеральному составу — составных, ультратугоплавких, включений с неизвестной природой изотопных аномалий (FUN) — потребовало их нового поиска и изучения для пополнения коллекций, чтобы исследовать, используя современную приборную базу и современные методы анализа вещества (Ivanova et al., 2012, 2015). Необходимо найти и изучить крупные включения, размер которых позволил бы провести комплексное минералого-петрографическое, геохимическое и изотопное исследование из каждого отдельного объекта. Для новых типов вещества пока мало данных по минералогии, химии и изотопному составу. Например, были проведены только единичные исследования изотопного состава кислорода и не для всех минералов ультратугоплавких включений. Совсем неизвестным остается распределение редкоземельных элементов в отдельных минералах ультратугоплавких CAIs. Поскольку их размер обычно до 10 микрон, удавалось раньше получить оценки только валового состава РЗЭ в UR CAIs (El Goresy et al., 2002).

3. По мере совершенствования расчетных методов, термодинамического моделирования и экспериментальных работ, стало возможным объединить данные минералого-петрографических исследований, геохимических и изотопных с модельными расчетами и экспериментальными результатами, чтобы лучше понять природу процессов, участвовавших в образовании первого твердого вещества.

Особенно много неясного в происхождении CAIs разных типов хондритового вещества, сфор-

мированного в разных геохимических обстановках. Представителями этих хондритов, сформированных в совершенно разных условиях, являются CV3 и CH-CB хондриты. Закономерно возникает вопрос — есть ли генетические связи между включениями разных типов, каково было их перемещение в протопланетном диске, почему популяции включений CH-CB хондритов так отличаются от включений CV3 хондритов, являются ли они более молодыми объектами Солнечной системы, образованными при соударении уже аккретированных планетезималей или же, наоборот, это результат транспортировки наиболее ранних объектов, но на значительные гелиоцентрические расстояния (Larsen et al., 2020). Таким образом, из вышесказанного очевидно, какие задачи следует решать исследователям и в каких направлениях следует продолжать работать с уникальным веществом — свидетелем образования Солнечной системы.

Помимо тугоплавких включений, амебовидных оливиновых агрегатов и хондр, в протопланетном диске присутствовали досолнечные зерна (MacPherson, 2014). К ним относятся устойчивые соединения карбидов многих металлов, гибонит, лонсдейлит и другие минеральные фазы. Хотя досолнечные зерна и находились в образующейся Солнечной системе, они не рассматриваются в настоящей работе, поскольку их происхождение связано с более ранними процессами, происходящими вне ее пределов. К первому твердому веществу, сформировавшемуся в Солнечной системе, относятся льды, но, так как они не представляют каменный материал, то не рассматриваются в настоящем обзоре.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В главе представлено краткое описание объектов исследования и современных методов их изучения, которые были использованы в работах автора с коллегами и которые применяются в настоящее время. Предпочтение отдавалось наиболее крупным тугоплавким включениям CV3 хондритов, амебовидным агрегатам и хондрам, чтобы иметь возможность всесторонне охарактеризовать их с применением комплексного минералого-геохимического и изотопного исследования. Для поиска и обнаружения включений СН-СВ хондритов, имеющих очень маленькие размеры, приходилось проводить детальное элементное картирование, без которого определение отдельных типов включений было бы затруднено.

2.1. Образцы и методы изучения морфологии, петрографии, минералогии и валового химического состава тугоплавких объектов

Всего было изучено 55 тугоплавких объектов из CV3 хондритов Ефремовка, North West Africa 3118 (NWA 3118) и Sayh al Uhaymir 085 (SaU 085). Дополнительно, другими методами изучались CAIs из CV3 хондритов Vigarano и Allende. Из СН хондрита North West Africa 470 (NWA 470) и СН-СВ хондрита Ишеево было исследовано 70 CAIs. Также были изучены некоторые АОА и хондры разных типов.

Поиск крупных включений (~1 см) осуществлялся визуально, а также с помощью метода компьютерной микротомографии (CatScan) в МГУ им. М.В. Ломоносова. Это было особенно важно, поскольку вещество углистых хондритов крайне дефицитное, и его расходование при поиске тугоплавких объектов необходимо было свести к минимуму.

Полированные шлифы тугоплавких объектов были приготовлены таким образом, чтобы половина включения была предназначена для петрографо-минералогического изучения, а другая половина сохранена для дальнейших изотопных исследований. Первоначально тугоплавкие объекты были изучены с помощью оптической микроскопии в проходящем и отраженном свете, а затем с использованием растрового электронного микроскопа FEI Nova NanoSEM 600 (SEM), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Thermo Electron и программой Noran System Six в Смитсоновском институте (США). Методика работы изложена в статьях (Ivanova et al., 2012, 2015). Использовалось напряжение 15 кВ и ток 2–3 нА. CAIs были закартированы в рентгеновских лучах $K\alpha$ элементов Mg, Ca, Al, Ti, Na, Cl, Fe, Ni, Sc и $L\alpha$ — для Zr, Y и Hf. Карты элементов в лучах Mg, Ca и Al $K\alpha$ были объединены с использованием цветовой схемы RGB (Mg — крас-

ный, Ca — зеленый, Al — синий) в программе Adobe Photoshop. Спектры количественно оценивали с помощью Гауссова распределения и с учетом стандартных матричных поправок Phi-Rho-Z. Валовый состав каждого участка (с поправкой на перекрытие) определялся путем суммирования всех пикселей, а затем все участки суммировались для получения валового состава всех объектов. Программное обеспечение позволяло определять валовый состав участков произвольного размера и формы. Таким образом, можно было точно определять валовый состав каждого CAI и каждого составляющего субвключения, исключив матрицу метеорита, трещины и эпоксидную смолу, из которой были изготовлены шлифы.

Валовый состав CAIs и их компонентов также определялся с использованием комбинации модального и химического состава минералов, определенных с помощью электронного микрозонда. Модальные содержания были оценены на основе изображений высокого разрешения в обратно рассеянных электронах с помощью коммерческого программного пакета Adobe Photoshop и с учетом плотности минералов. Результаты, полученные обоими методами (с помощью EDS спектров и модального состава), были очень близки.

Химический состав минералов анализировался с помощью электронного микрозонда JEOL JXA-8900R и JEOL 8530F Hyperprobe (Смитсоновский институт, США) и Cameca SX-100 (Москва, Россия) при ускоряющем напряжении 15 кВ, полностью сфокусированном пучке, токе зонда 20 нА и времени счета пиков 20 с для основных элементов и 40 с для второстепенных элементов. Природные и синтетические кристаллические минералы использовались как в качестве калибровочных стандартов, так и в качестве неизвестных минералов, которые анализировались в начале и в конце каждого цикла измерений. Матричные поправки применялись с помощью программ коррекции ZAF (для JEOL JXA-8900R) и PAP (для Cameca SX-100). Пределы обнаружения в силикатах и оксидах составили (мас. %): SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , FeO, MnO, MgO, CaO, NiO — 0.02; K_2O , Na_2O , Sc_2O_3 , V_2O_5 — 0.05; ZrO_2 — 0.1; Y_2O_3 — 0.3; HfO_2 — 0.4.

2.2. Определение структуры неизвестного кальцевого алюмината in situ

Кристаллографическая структура неизвестного алюмината кальция была определена *in situ* с помощью системы ThermoNoran PhaseID EBSD, установленной в электронный микроскоп Hitachi S-4500 FEG-SEM, с приставкой EDS (Университет Токио, Япония) (Mikouchi et al., 2009). Анализ проходил при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 2–3 нА. В используемом методе ди-

фракции обратно-рассеянных электронов (EBSD) шлиф с помощью держателя располагался под наклоном $\sim 70^\circ$ к люминесцентному экрану, на котором формировались линии Кикучи. Пересечения линий Кикучи соответствуют пересечению кристаллографических осей с люминесцентным экраном, поэтому как линиям Кикучи, так и их пересечениям можно приписать соответствующие индексы. Расчеты линий Кикучи, полученные при анализе EBSD были выполнены с помощью компьютерной программы, разработанной автором работы (Kogure, 2002), и сравнивались с известными характеристиками аналогичного синтетического соединения, для которого кристаллическая структура уже была определена (Mikouchi et al., 2009).

2.3. Рентгено-флуоресцентный анализ с применением синхротронного излучения (SRXRF)

Концентрации РЗЭ в отдельных минералах (Zr, Sc, Y-оксиды, Zr, Sc-пироксен, Y-перовскит, Al-диопсид и шпинель) в изученных CAIs были получены по спектрам XRF с помощью энерго-дисперсионной установки микро-XRF на канале рентгеновского микро-/нано-зонда P06 прибора Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY) в Гамбурге, Германия (Genzel et al., 2020). Данные были получены с помощью детектора Canberra, состоящего из высокочистого германия (HPGe) (номер модели: GUL0035) площадью 30 мм^2 . Pb-коллиматор с внутренним диаметром 1 мм и длиной 45 мм использовался для минимизации вклада фонового рассеяния и других нежелательных сигналов. Для рентгеновской флуоресцентной спектроскопии синхротронного излучения (SRXRF) размер пучка составлял $13 \times 7 \text{ мкм}$ при напряжении 69.16 кВ. Пучок рентгеновских лучей попадал в шлиф метеорита под углом 45° , в результате чего исследуемый объем составлял $13 \times 7 \times 42 \text{ мкм}^3$. Из-за относительно большого внутреннего диаметра Pb-коллиматора анализировался весь объем.

Количественное определение РЗЭ проводилось на основе эталонных геологических образцов MPI-DING ATHO-G (Borisova et al., 2010) и NIST SRM 612 (Jochum et al., 2011), измеренных в течение 1000 с в тех же экспериментальных условиях (геометрия, энергия возбуждения и поток фотонов), которые использовались в качестве неизвестных образцов. Поскольку значения концентрации РЗЭ в NIST SRM 612 выше, чем в ATHO-G, первый эталон был выбран для расчета пределов обнаружения (DL) интересующих элементов.

2.4. Определение изотопного состава кислорода

Изотопный состав кислорода отдельных минералов (Zr, Sc, Y-оксиды, Zr, Sc-пироксены, обогащенный Y-перовскит, Al, Ti-диопсид, шпинель, мелилит, девисит, рубинит) в CAIs измеря-

ли in situ с помощью ионного микрозонда UH Cameca SIMS-1280 (Гавайский университет, США). Детальное описание метода представлено в работе (Ivanova et al., 2012). Для подтверждения диагностики минералов размером $< 10 \text{ мкм}$, использовался прибор SEM UH JEOL 5900LV.

Пучок ионов $\text{Cs}^+ \sim 20\text{--}30 \text{ пА}$, сфокусированный в точке $\sim 1\text{--}2 \text{ мкм}$, использовался для предварительного анализа и сбора данных. Три изотопа кислорода были измерены в мультиколлекторном режиме: $^{16}\text{O}^-$, $^{17}\text{O}^-$ и $^{18}\text{O}^-$ измерялись одновременно с помощью мультиколлекторного детектора Фарадея (FC) L1, моноколлекторного электронного умножителя (ЕМ) и мультиколлекторного умножителя (ЕМ) H2. Данные были собраны в течение 30 циклов по 20 с каждый. Анализируемые площадки предварительно сканировали в течение 4 мин до получения финальных результатов, чтобы избежать любого влияния посторонних изотопов кислорода, например, от влажности на поверхности образцов.

Изотопный состав кислорода приводится в виде $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ относительно стандарта Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW; $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 0.000380$; $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 0.002005$; De Laeter et al., 2003) в промилле, где $\delta^{17,18}\text{O}_{\text{SMOW}} = [(^{17,18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{образца}}) / (^{17,18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{VSMOW}}) - 1] \times 1000$, и в виде $\Delta^{17}\text{O}$ — отклонения от линии земного масс-фракционирования ($\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$). Эффекты инструментального масс-фракционирования (IMF) были учтены с помощью анализов стандартов бирманской шпинели и хром-авгита. Поскольку стандарты для оксидов Zr, Y, Sc и перовскита отсутствуют, только значения $\Delta^{17}\text{O}$ могли быть однозначно сопоставлены со значениями $\Delta^{17}\text{O}$ для шпинели и пироксенов. Так как все стандарты состояли из минералов земного происхождения, коэффициенты эффективности детектора были изменены таким образом, чтобы средние значения измеренных стандартов попадали на линию земного масс-фракционирования. Коэффициенты эффективности детектора применялись ко всем стандартам и образцам. Погрешности включали как точность измерения для отдельного анализа, так и воспроизводимость измерений во время анализа стандартов. Воспроизводимость множественных анализов стандартов составляла $\sim 2.5\text{‰}$ (2 стандартных отклонения) как для $\delta^{17}\text{O}$, так и для $\delta^{18}\text{O}$.

2.5. Измерение изотопов свинца, урана, магния, алюминия, марганца и хрома

Методика измерения изотопов свинца для определения возраста образования CAIs подробно представлена в статье (Connely et al., 2012). Каждый образец подвергали постепенному рас-

творению с использованием кислот и длительного нагревания (Connolly, Bizzarro, 2009). Свинец выделяли, дважды пропуская образцы через смесь кислот $\text{HBr}-\text{HNO}_3$ и анионной смолы Eichrom (Connolly, Bizzarro, 2009).

Очищенный свинец анализировался на масс-спектрометре с термоионизацией ThermoFisher Triton (Center of Star and Planet Formation, Дания), оснащенный 9 детекторами Фарадея и одним множителем вторичных электронов (SEM-SI) — системой счета ионов. Содержание Pb в холостом опыте (бланк) варьировало от 0.2 до 0.5 пг. Также была внесена поправка на бланк загрузки — 0.1 пг Pb. Образцы содержали свинец трех источников: а) исходный Pb (Pbi), б) радиогенный Pb (Pbr) и с) свинец земного загрязнения (Pbc). Точный возраст определялся по точкам на изохроне, представляющей смесь Pbi и Pbr. Третий компонент Pbc при этом будет “стягивать” точки изохроны в сторону изотопного состава современного земного свинца. Пошаговый метод растворения для Pb—Pb хронологии был разработан таким образом, чтобы сначала удалить Pbc более слабой кислотой перед разделением оставшегося свинца на аликвоты с различными отношениями Pbr/Pbi для получения изохроны. Все полученные изохроны были удовлетворительными.

Процедура очистки U и метод масс-спектрометрического определения изотопов U опубликованы в работе (Connolly, Bizzarro, 2009) и также подробно изложены в работе (Connolly et al., 2012). Изотопный состав урана в образцах измерялся с помощью прибора Neptune MC-ICP-MS (Center of Star Formation, Дания). Образцы вводились в источник плазмы с разбавленной азотной кислотой с помощью распылителя для десольватации Aridus II. Данные по изотопам урана были получены в статическом режиме с использованием четырех коллекторов Фарадея. Образцы и стандарты анализировали с интенсивностью сигнала не менее ~40 mV для массы ^{235}U , и ~200–500 mV для масс ^{233}U и ^{236}U , чтобы обеспечить точность измерения до 5%. Чувствительность (обычно <5 ppm) и воспроизводимость оксидов (обычно <0.01%) контролировались до и после каждого аналитического сеанса. Анализы образцов чередовались с анализами стандарта CRM. Чувствительность прибора Neptune в режиме среднего разрешения была 400 V/ppm

Обработка всех данных проводилась в автономном режиме с использованием программы Iolite, разработанной Igor Pro (Paton et al., 2011). Для каждого анализа среднее значение и стандартная ошибка измеренных отношений были рассчитаны на уровне 2σ . Отношение урана $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ представлено как относительное отклонение от справочного значения стандарта

CRM-145 и обозначается ϵ , которое определяется по формуле 1:

$$\epsilon^{238}\text{U} = \left[\left(\frac{^{238}\text{U}/^{235}\text{U}_{\text{обр}}}{^{238}\text{U}/^{235}\text{U}_{\text{станд}}} \right) - 1 \right] \times 10^4, \quad (1)$$

где $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ отношения в образце и стандарте, которые были нормализованы к константе $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 1.01906 трассера IRMM-3636. Относительные значения $\epsilon^{238}\text{U}$ были преобразованы в абсолютные значения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ отношения с использованием принятого отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 137.844 для стандарта CRM-145 (Condon et al., 2010).

Отношение Nd/U определялось методом ICP-MS из аликвот образцов, используемых для измерения изотопов урана. Значения $^{144}\text{Nd}/^{238}\text{U}$ отношения для CAIs 22E, 31E и 32E составили: 17.9, 26.5 и 12.7, соответственно, с точностью до 5%.

Анализ изотопов магния и алюминия минералов CAIs был выполнен на приборе WiscSIMS Cameca IMS 108 1280 (SIMS) в Университете Висконсин-Мэдисон (США). Использовался моноколлекторный электронный множитель (ЭМ) и мультиколлекторный детектор Фарадея (FC). В зависимости от величины отношения Al/Mg анализ CAIs проводился за три сеанса: анализы мелилитовой мантии включений осуществлялся в режиме (FC), анализы анортита — в режиме (ЭМ) и анализы трех богатых магнием минералов, мелилита, фассаита и шпинели, как в мантии, так и в ядре CAIs — в режиме (FC) (MacPherson et al., 2017). Методика работы также подробно описана в статье (Davis et al., 2015). Данные были представлены на графиках $\delta^{26}\text{Mg}^*$ vs. $^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$, где величина $\delta^{26}\text{Mg}^*$ показывает радиогенный ^{26}Mg за вычетом масс-фракционированного ^{26}Mg , и эта величина определяется с использованием формул:

$$\delta^{26}\text{Mg}^* = \delta^{26}\text{Mg} - \left[\left(\frac{\delta^{25}\text{Mg}}{1000} + 1 \right)^{1/0.514} - 1 \right] \times 1000, \quad (2)$$

$$\delta^{25}\text{Mg} = \left[\left(\frac{(^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{обр}}}{(^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{станд}}} - 1 \right) \right] \times 1000, \quad (3)$$

и

$$\delta^{26}\text{Mg} = \left[\left(\frac{(^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{обр}}}{(^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{станд}}} - 1 \right) \right] \times 1000. \quad (4)$$

После анализа SIMS каждое углубление от ионного зонда было отображено с помощью SEM на изображениях для проверки перекрытия с другими минеральными фазами или трещинами, которые могли привести к неточным результатам измерения.

Использовался мультиколлекторный FC-анализ. Размеры пучка и величина тока были следующими: ~10 мкм и 1.5–4 нА для анализов оливина, шпинели и некоторых зерен мелилита, 15–20 мкм и 13–18 нА — для большинства анализов мелилита и пироксена, и ~30 мкм и 25 нА для крупнозернистых пироксенов. Стандарты с известным соотношениям изотопов Mg (Kita et al., 2012; Ushikubo et al., 2012) анализировались несколько раз в течение каждого сеанса. Воспроизводимость анализов $\delta^{26}\text{Mg}^*$ на уровне (2SD) обычно составляла 0.1–0.2‰ для всех стандартов за исключением богатого Al мелилита (0.3‰). Воспроизводимость (2SD) величины $\delta^{26}\text{Mg}^*$ составила 0.07–0.15‰ для анализов оливина, шпинели, мелилита с высоким содержанием магния и крупнозернистого пироксена, в то время как точность анализа мелилита с использованием меньшего пучка обычно составляла 0.2–0.3‰ для мелилита, богатого магнием, и ухудшалась до ~0.7‰ для мелилита, богатого Al. Продолжительность каждого анализа составляла ~8 мин.

Анализ анортита ($^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg} \sim 200\text{--}1000$) состоял из 50 циклов и длился ~30 мин. Анализ мелилита ($^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg} \sim 10\text{--}30$) составлял 100–200 циклов каждый и длился 1–2 ч. Точность определения $\delta^{26}\text{Mg}^*$ составляла 2–20‰ для анортита и 1–2‰ для мелилита. Два стандарта анортитового стекла (с содержанием $\text{MgO} = 0.1$ и 1 мас. %) и стандарт мелилитового стекла (Åk15) (Kita et al., 2012) многократно анализировались в течение каждого сеанса измерений.

Анализы изотопов марганца и хрома в кирштейните и геденбергите аккреционных оболочек CAIs проводились *in situ* в шлифах с помощью масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) на приборе Cameca IMS-1280 в Гавайском университете (США). Пучок напряжением 13 кВ и током 100 пА фокусировался на площади поверхности минералов размером ~3–4 мкм². Методика работы подробно описана в статье (MacPherson et al., 2017).

^{53}Mn с периодом полураспада 3.7 ± 0.4 Ма образует ^{53}Cr . Избыток ^{53}Cr может быть измерен с помощью масс-спектрометрии вторичных ионов. На основании измерений и построения изохрон, определялось первичное отношение $(^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn})_0$ и возраст формирования образца (1) относительно образца (2) ($\Delta t_{\text{образец1—образец2}}$), возраст которого надежно определен:

$$\Delta t_{\text{образец1—образец2}} \text{ (млн лет)} = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{(^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn})_{0\text{—образец1}}}{(^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn})_{0\text{—образец2}}} \right], \quad (5)$$

где λ — период полураспада ^{53}Mn . Отношение $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ в образцах определяется как $\delta^{53}\text{Cr}$ или $\epsilon(53) = [(^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr})_{\text{образец}} / (^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr})_{\text{стандарт}} - 1] \times 10^4$. Стандартное значение для $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ отношения принято равным 0.113459 (Papanastassiou, 1986).

Отношение $^{55}\text{Mn}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$ и отношение изотопов хрома были рассчитаны с использованием общего количества счета (Ogliore et al., 2011). Измеренные $^{53}\text{Cr}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$ отношения были скорректированы с учетом инструментального масс-фракционирования, определенного повторными анализами синтетического фаялитового стекла (Fa99), которое имеет земное $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ отношение 0.113459 (Papanastassiou, 1986). Погрешности (2 σ) отношения изотопов хрома и $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ включают точность отдельного анализа и воспроизводимость (при двух стандартных отклонениях 2SD) предыдущих и/или последующих измерений стандартов с аналогичной формой углублений на анализируемой площади.

Различия в эффективности ионизации Mn^+ и Cr^+ количественно оценивались с помощью коэффициента относительной чувствительности (RSF) метода SIMS, рассчитанного как $[(^{55}\text{Mn}^+ / ^{52}\text{Cr}^+)_{\text{SIMS}} / (^{55}\text{Mn} / ^{52}\text{Cr})_{\text{ист.}}]$. Коэффициент RSF определялся с помощью стандартов, для которых “истинное” значение (ист.) измерялось независимо методом электронного микрозондового анализа. Было показано, что RSF системы Mn—Cr зависит от химического состава оливина (McKibbin et al., 2013; Doyle et al., 2016). В предварительных анализах, представленных в работе (MacPherson et al., 2015), использовался коэффициент RSF, полученный для фаялитного стекла, содержащего марганец и хром (Fa85La15), поскольку пока не известны ни природные, ни синтетические аналоги марганцевых и хромсодержащих кирштейнитов. Специально для этого исследования был синтезирован марганец- и хром-содержащий кирштейнит и определен для него новый коэффициент RSF, поэтому полученные изотопные данные были скорректированы с учетом нового коэффициента RSF и представлены в данной работе.

Таким образом, в настоящей работе были использованы самые современные методы исследования и разработанные методики, которые позволили всесторонне и точно проанализировать вещество, сохраняя его, по-возможности, для будущих более тонких методов. Например, к сожалеению, пока не удалось определить возраст образования CAIs CH—CB хондритов из-за их небольших размеров и низких концентраций урана и свинца, но вполне возможно, что в будущем появятся приборы и методы, которые позволят это сделать.

3. ХРОНОЛОГИЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ

В настоящей главе приводятся полученные нами результаты определения ^{207}Pb – ^{206}Pb возраста образования включений и хондр CV3 хондритов (Connelly et al., 2012), временного интервала образования этих объектов с помощью ^{26}Al – ^{26}Mg изотопной системы (MacPherson et al., 2017a), а также дается оценка времени преобразования минералов, окружающих CAIs CV3 хондритов в аккреционных каймах под воздействием водных или газовых флюидов на родительских телах углистых хондритов с помощью ^{53}Mn – ^{53}Cr системы (MacPherson et al., 2017b).

3.1. ^{207}Pb – ^{206}Pb хронология и термальные события в протопланетном диске

Чтобы установить хронологию образования CAIs и хондр CV3 хондритов, были разработаны более совершенные методы точного анализа небольших количеств свинца и урана с помощью термоионизационной масс-спектрометрии и масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы высокого разрешения (Connelly et al., 2012), результаты которого освещаются в этом разделе. Сначала предстояло определить первичное отношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в каждом анализируемом образце.

Были измерены $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ отношения трех CAIs из CV хондрита Ефремовка, трех хондр окисленного CV хондрита Allende, нескольких хондритов и дифференцированных метеоритов, чтобы понять разброс значений и происхождение вариаций отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в ранней Солнечной системе (рис. 8 и табл. 1). CAIs Ефремовки демонстрируют разброс отношений $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ (табл. 1), что подтверждает изотопную неоднородность урана в тугоплавких включениях. Напротив, анализ метеоритов, пришедших на Землю с хондритовых и дифференцированных астероидов, а также трех отдельных хондр окисленного CV хондрита Allende, в пределах аналитической погрешности показал идентичные отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ (рис. 7) со средневзвешенным значением 137.79 ± 0.01 . Эти наблюдения указывают на одинаковое $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ отношение во внутренней части Солнечной системы, вне области формирования CAIs, что соответствует более раннему исследованию (Stirling et al., 2005), но расходится с первичным значением $^{247}\text{Sm}/^{235}\text{U} \sim 1.1 \times 10^{-4}$ в Солнечной системе, полученным на основании вариаций отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в CAIs Allende (Amelin et al., 2010). Более того, анализ CAIs Ефремовки не показывает корреляций между Nd/U (предполагаемым аналогом для Sm/U отношения, так как ^{147}Sm вымер (Blake, Schramm, 1973))

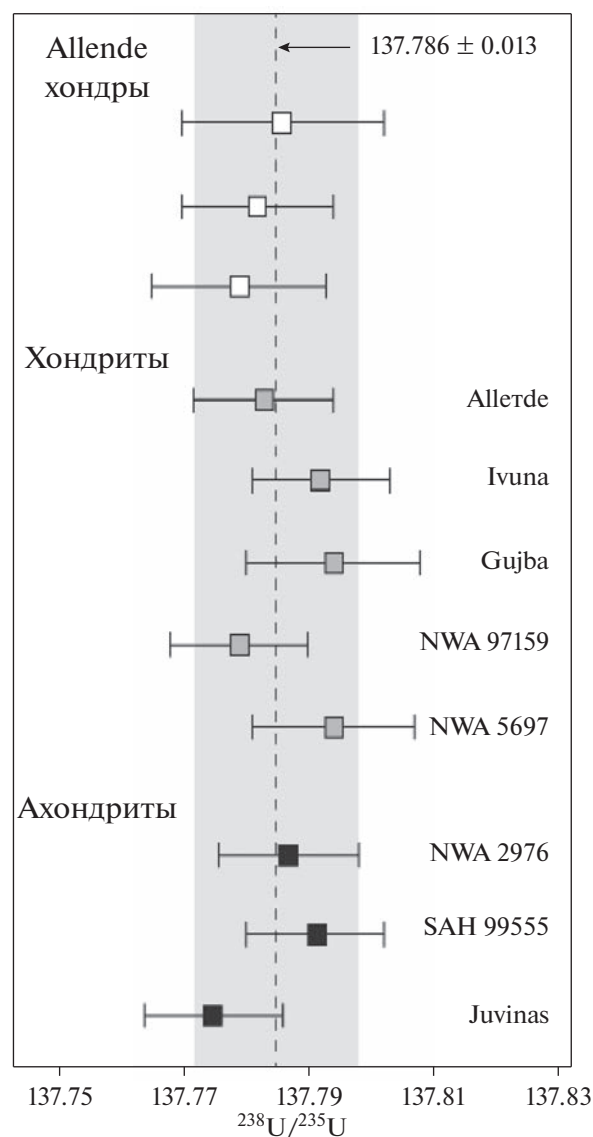


Рис. 8. Отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ отдельных хондр, хондритов и ахондритов. По этим образцам определено среднее значение отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 137.786 ± 0.013 [средний квадрат взвешенных отклонений (MSWD) = 1.2], равное современному солнечному отношению $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$. Вертикальная серая полоса показывает погрешность (2SD) солнечного значения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$. Из статьи Connelly et al. (2012).

и $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ отношениями Allende (Brennecka et al., 2010), как подтвердилось в этом исследовании (Amelin et al., 2010). Таким образом, можно сделать вывод, что гетерогенность $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ отношения CAIs в значительной степени отражает масс-фракционирование, связанное с процессом формирования CAIs, а не с распадом Sm.

Был также проанализирован углистый хондрит Ivuna, представитель редкого типа примитивных метеоритов, называемых CI хондритами. Состоящие из матричного вещества с наиболь-

Таблица 1. ^{207}Pb – ^{206}Pb возраст, $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ отношения и содержания ^{54}Cr отдельных CAIs и хондр (Connelly et al., 2012). Концентрации Pb определены на основе общего содержания проанализированного Pb и отношения $\mu = ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$. Значение $\epsilon^{54}\text{Cr}$ – это отклонение значения $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ в образце относительно земного изотопного состава хрома (Trinquier et al., 2008). Погрешность, связанная с воспроизводимостью анализов, 9 ppm. Значение $\epsilon^{54}\text{Cr}$ для CAIs 31E взято из работы (Larsen et al., 2011)

Образец	Тип	Вес, мг	μ	Pb (ppb) Возраст (млн лет) $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$			$\epsilon^{54}\text{Cr}$
22E	CAI	25.9	46	178.8	4567.35 ± 0.28	137.627 ± 0.022	6.8 ± 1.2
31E	CAI	57.6	247	119.4	4567.23 ± 0.29	137.770 ± 0.022	
32E	CAI	18.0	116	322.3	4567.38 ± 0.31	137.832 ± 0.022	
C30	Хондра	29.7	246	24.1	4567.32 ± 0.42	137.786 ± 0.013	-0.58 ± 0.09
C1	Хондра	30.0	23	78.3	4566.67 ± 0.43	137.786 ± 0.013	-0.60 ± 0.09
C20	Хондра	28.5	26	40.8	4566.24 ± 0.63	137.786 ± 0.013	-0.36 ± 0.09
C3	Хондра	107.6	183	27.6	4566.02 ± 0.26	137.786 ± 0.013	-0.87 ± 0.09
C2	Хондра	58.9	63	77.7	4564.71 ± 0.30	137.786 ± 0.013	-0.24 ± 0.09

шим содержанием досолнечных зерен, хондриты CI обычно считаются наименее химически фракционированными и наименее термически обработанными: они имеют солнечную распространенность большинства элементов (Asplund et al., 2009) и, соответственно, солнечное Nd/U отношение, поэтому считается, что значение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, равное 137.79 ± 0.01 , полученное для тел внутренней Солнечной системы, является наилучшей оценкой валового $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ отношения Солнечной системы.

3.1.1. ^{207}Pb – ^{206}Pb возраст формирования CAIs и хондр

Чтобы определить абсолютный возраст CAIs и хондр, были получены данные по изотопам свинца трех CAIs из CV3 хондрита Ефремовка (22E, 31E и 32E), двух ферромагнезиальных порфировых оливин-пироксеновых хондр из CV3 хондрита Allende (C20 и C30) и трех ферромагнезиальных хондр, порфировой (C1) и балочных оливин-пироксеновых хондр (C2 и C3) из неравновесного обыкновенного хондрита NWA 5697. CAI 22E – мелкозернистое включение с рыхлым, почти мономинеральным гибонитовым ядром, окруженным мантией, состоящей из концентрически зональных объектов, содержащих шпинель-гибонит-перовскитовые ядра, окаймленных слоями мелилита, анортита и пироксена. Структура и минералогия 22E указывают на то, что это – нерасплавленный конденсат Солнечной туманности (рис. 9). CAI 31E – крупнозернистое включение типа B1 с пироксен-мелилит-шпинелевым ядром, окруженным мелилитовой мантией и многослойной каймой Варк–Ловеринга, состоящей из шпинели, мелилита, пироксена, и форстерита (рис. 10). CAI 32E – крупнозернистое CAI типа B1 с мелилит-пироксен-анортит шпинелевым ядром, окруженным мелилитовой мантией и тонкими слоями каймы Варк–Ловеринга, состоящей из пироксе-

на и шпинели (рис. 11). Все включение окружено богатой форстеритом аккреционной оболочкой. Оба крупнозернистые CAIs испытали плавление после их образования в результате процессов конденсации и испарения.

Для расчета ^{207}Pb – ^{206}Pb (Pb–Pb) возраста CAIs Ефремовки были использованы измеренные $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ отношения в диапазоне ϵ 15 единиц (табл. 1) с составами, которые являются изотопно более тяжелыми и легкими относительно валового солнечного $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ отношения 137.786. Три CAIs показали возраст 4567.35 ± 0.28 млн лет (22E), 4567.23 ± 0.29 млн лет (31E) и 4567.38 ± 0.31 млн лет (32E) (табл. 1), с погрешностями, включающими ошибки, связанные как с определением изотопов Pb, так и с измерением изотопов U. Соответствие возраста этих включений, несмотря на широкий диапазон их $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ отношений, подтверждает предположение о том, что гетерогенность $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ отношения уже существовала во время формирования CAIs и не связана с вторичными событиями, такими как, например, масс-зависимое фракционирование в результате разных окислительно-восстановительных условий во время процессов, происходящих на родительском теле CV хондритов. Возраст, по которому идет отсчет формирования CAIs Ефремовки, перекрываются с возрастом 4567.18 ± 0.50 млн лет, недавно полученным для крупнозернистого CAI SJ101 типа B из Allende (Amelin et al., 2010), что было единственным изотопным возрастом, полученным для CAIs на момент настоящего исследования, для которого измерялось $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ отношение. Учитывая возраст, полученный для CAIs Ефремовки, и CAI SJ101 из Allende, был рассчитан средний возраст 4567.30 ± 0.16 млн лет, и интервал формирования CAIs между самым древним и молодым CAI с учетом ошибки измерения, составил всего 160000 лет (0.16 ± 0.07 млн лет).

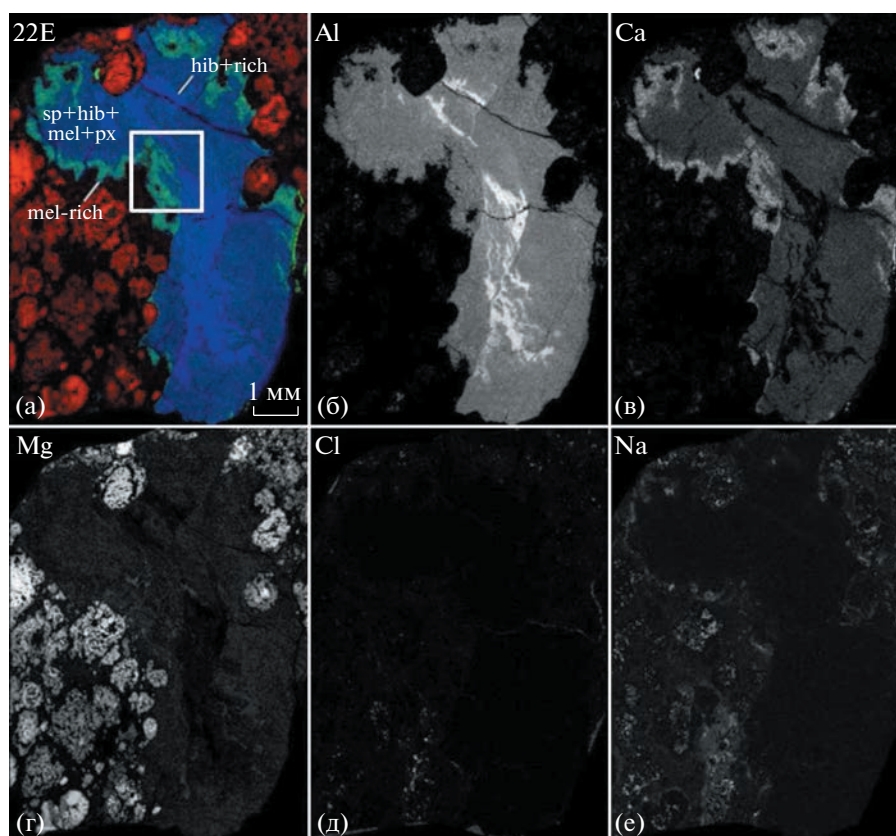


Рис. 9. (а) Элементная трехцветная карта САИ 22Е в рентгеновских лучах $K\alpha$ – Mg (красный), Ca (зеленый) Al (голубой) и отдельно, в лучах; (б) Al; (в) Ca; (г) Mg; (д) Cl; (е) Na.

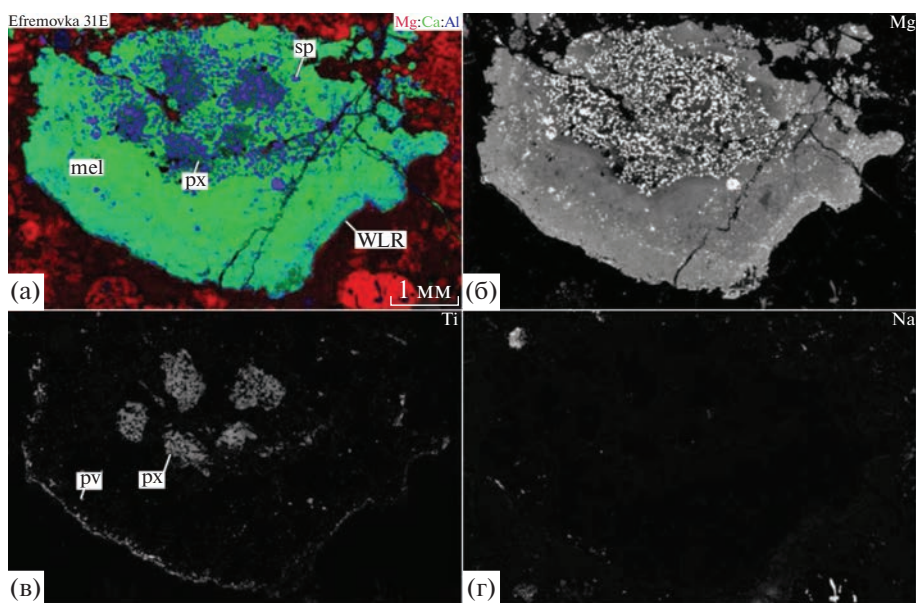


Рис. 10. (а) Элементная трехцветная карта САИ 31Е в рентгеновских лучах $K\alpha$ – Mg (красный), Ca (зеленый) Al (голубой) и в лучах (б) Mg, (в) Ti, (г) Na.

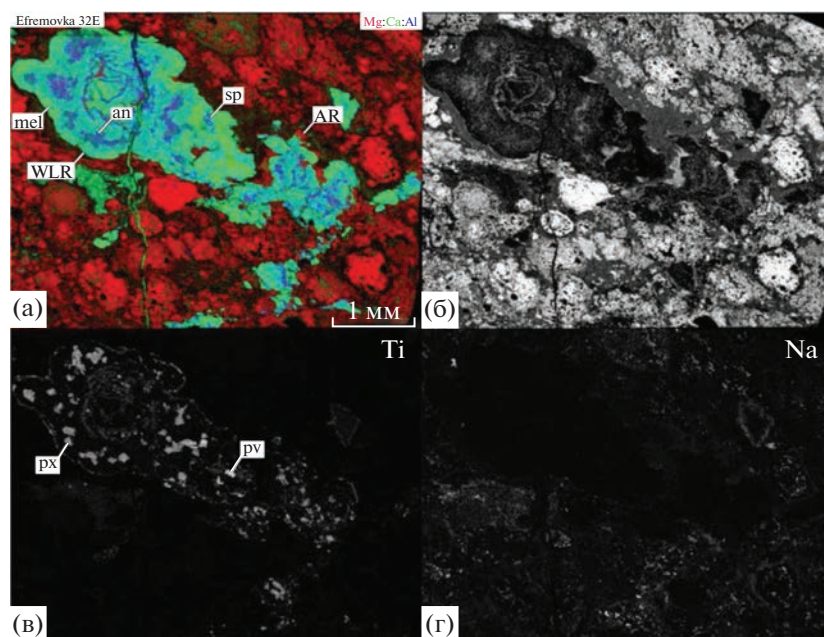


Рис. 11. (а) Элементная трехцветная карта CAI 32E в рентгеновских лучах K α — Mg (красный), Ca (зеленый) Al (голубой) и в лучах (б) Mg, (в) Ti, (г) Na.

Таким образом, полученные данные подтверждают короткий временной интервал формирования CV CAIs и соответствуют периоду конденсации и испарения расплавленных CAIs, полученному по ^{26}Al — ^{26}Mg (Al—Mg) систематике (Larsen et al., 2011). Однако предпочтительный возраст для формирования CAIs и формирования Солнечной системы основан на наилучшем определении возраста 4567.35 ± 0.28 млн лет для CAI 22E (рис. 12а).

Это связано с петрографическими особенностями включения, которое является твердым конденсатом газа солнечного состава, без признаков вторичных изменений, меньшей ошибки по определению возраста из-за большего разброса Pb—Pb данных для определения отношения $^{207}\text{Pb}_R/^{206}\text{Pb}_R$, большого количества точек, определяющих изохрону, приемлемого соотношения образец/холостой и низкого уровня загрязнения земным свинцом.

Из-за отсутствия вариаций $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ отношения валового состава Солнечной системы для трех отдельных хондр метеорита Allende (рис. 12) было использовано надежно определенное солнечное $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ отношение 137.786 ± 0.013 для расчета их Pb—Pb возраста. В отличие от узкого диапазона возрастов CAIs, возраст хондр имеет более широкий диапазон формирования: от 4567.32 ± 0.42 до 4564.71 ± 0.30 млн лет (табл. 1). Самый древний возраст хондр совпадает с оценкой формирования CAIs и, следовательно, аккреция материала-предшественника хондр и их термальное

преобразование должны укладываться в интервал погрешности определения Pb—Pb возраста. Причем возраст древнейшей хондры указывает на то, что хондра не нагревалась до температуры закрытия Pb системы после 4567.32 ± 0.42 млн лет и, следовательно, имела такую же историю образования и термальную историю, как и CAIs.

Эти данные показывают, что формирование хондр началось одновременно с CAIs (в пределах погрешности измерений) и продолжалось не менее ~ 3 млн лет.

Считается, что большинство хондр образовалось в виде пылевых скоплений, которые впоследствии испытали высокоэнергетичные события, формирующие их порфиоровые текстуры, которые наблюдались исследователями (Brearley, Jones, 1998).

Тем не менее, наличие реликтовых зерен, кайм вокруг хондр и существование составных хондр предполагают, что некоторые хондры, возможно, образовались в результате столкновений и неоднократного плавления (Krot, Wasson, 1995; Jones et al., 2005). С учетом низкого солнечного $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ отношения ($\mu \sim 0.15$) (Palme, Jones, 2003) изотопный состав Pb значительно не менялся в течение жизни протопланетного диска (~ 3 млн лет), пока это значение не увеличилось за счет удаления летучего Pb во время температурных событий. Таким образом, внутренние изохроны хондр, как ожидается, демонстрируют исходный изотопный состав Pb, не вовлеченный в процессы преобразования, если хондры не испытали сложной термальной

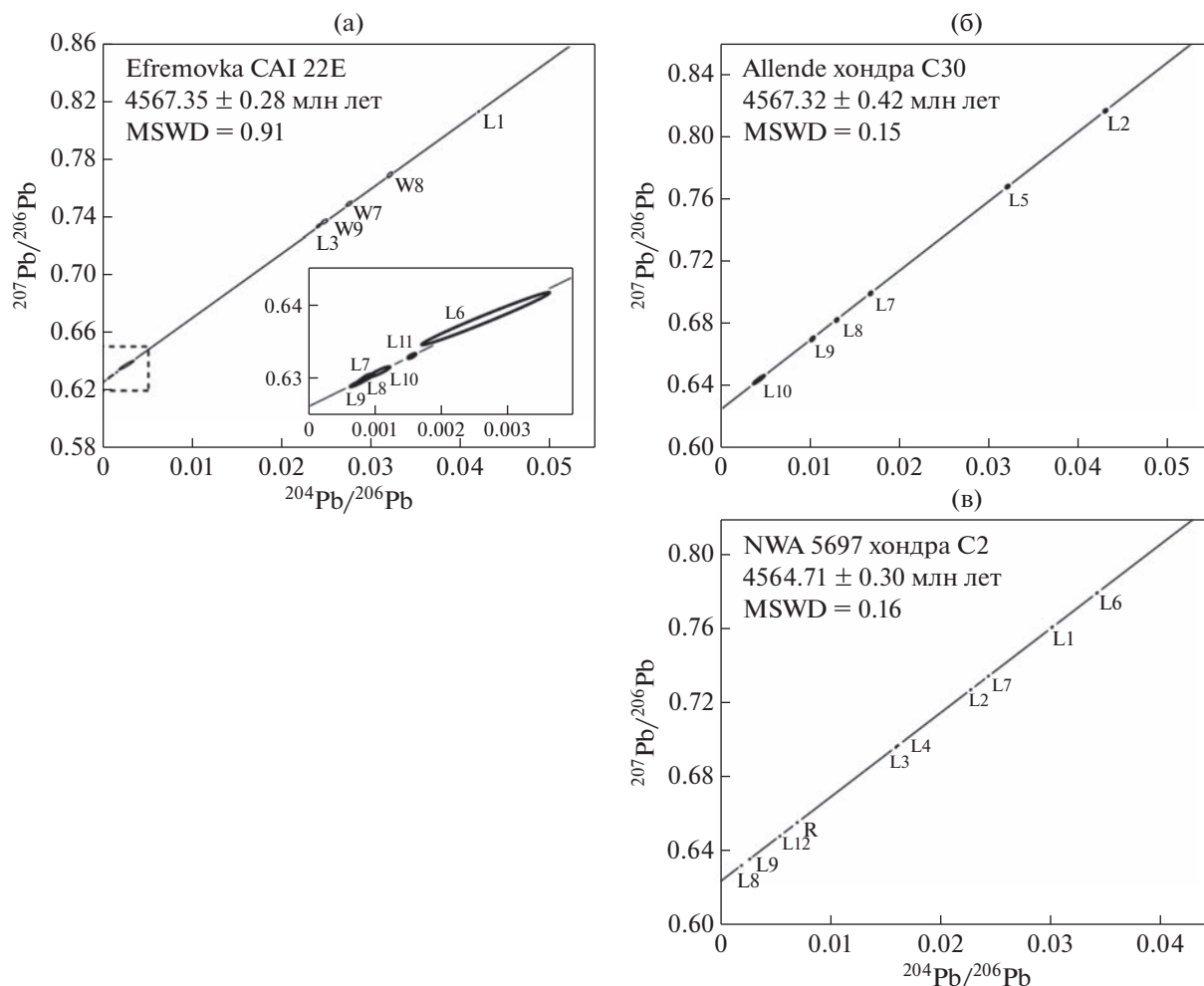


Рис. 12. Pb—Pb изохроны (а) CAI 22E CV3 хондрита Ефремовка, (б) хондра C30 CV3 хондрита Allende и (в) хондра C2 CV3 хондрита NWA 5697 (Connelly et al., 2012).

истории с многократным нагревом и плавлением. Изохрона для самой древней хондры из Allende (C30) имеет исходный изотопный состав Pb, который менее радиогенный, чем исходный изотопный состав Pb Солнечной системы (рис. 13), полученный для железного метеорита Nantan (Blichert-Toft et al., 2010).

Низкое значение μ исходного вещества хондры и ее древний возраст, в частности, указывает на то, что изотопный состав Pb железного метеорита Nantan не представлял собой исходный изотопный состав Pb Солнечной системы, но вместо этого соответствовал преобразованному составу, унаследованному после аккреции и дифференциации его родительского тела до формирования ядра. Подобно хондре C30, три из четырех проанализированных более молодых хондр имеют изохроны, соответствующие более примитивному изотопному составу Pb, чем солнечный изотопный состав Pb. Это означает, что материал-предшественник хондр, особенно C3 с высоким

значением $\mu \sim 183$, не подвергался термальным событиям до или около вычисленного значения Pb—Pb возраста. Таким образом, диапазон значений возраста отдельных хондр соответствует их первичному возрасту формирования, а не последующим событиям, нарушившим Pb—Pb хронометр. Только самая молодая хондра, C2, имеет изохрону, которая соответствует изотопному составу Pb вещества, подвергшемуся температурному преобразованию достаточно рано, чтобы накопить значительный радиогенный Pb к моменту последнего плавления, происшедшего 4564.71 ± 0.30 млн лет.

Хондры метеоритов Allende и NWA 5697 имеют возрастные диапазоны (рис. 14), указывающие на наличие нескольких поколений хондр в отдельных группах хондритов. Чтобы исследовать пространственное значение этого возрастного диапазона, было измерено $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ отношение хондр, потому что вариации $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ отношения в пределах внутренней Солнечной системы отслежи-

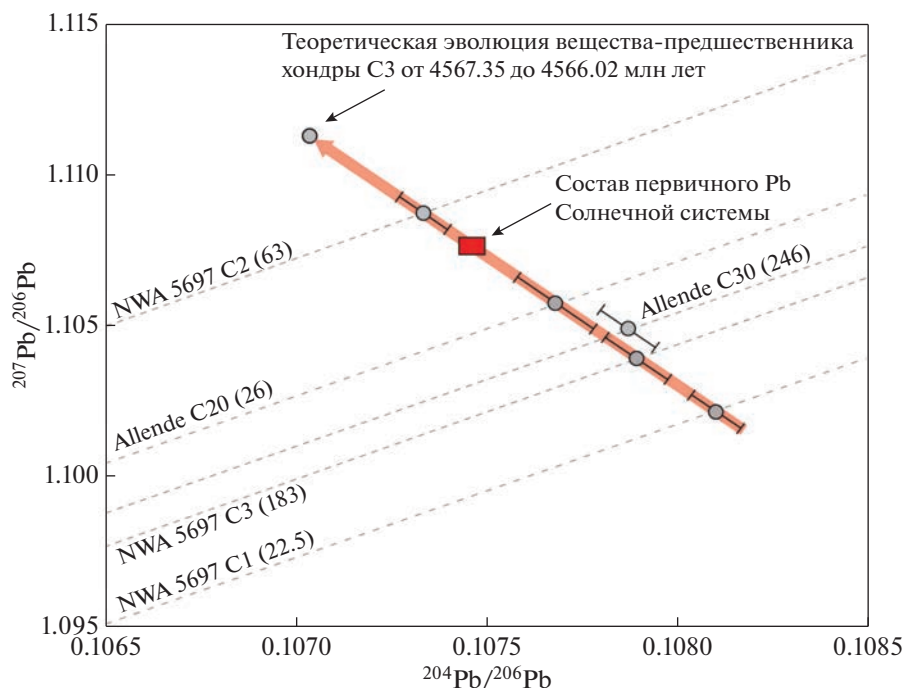


Рис. 13. Исходный изотопный состав Pb индивидуальных хондр. Определены исходные изотопные составы Pb по пересечению отдельных изохрон и составу Pb. Первичный изотопный состав Pb Солнечной системы определяется по железному метеориту Nantan (Blichert-Toft et al. 2010). Указаны значения μ ($^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$) хондр в скобках. Хондра C30 смещена вправо от исходного состава Pb Солнечной системы. Погрешность первичного значения Pb Солнечной системы меньше, чем обозначающий его символ. Рисунок из работы Connelly et al. (2012).

вают генетические отношения между ранее сформировавшимися твердыми телами и их соответствующими резервуарами (Trinquier et al., 2009). Пять проанализированных хондр продемонстрировали значительную гетерогенность ^{54}Cr (табл. 1), что никак не связано с их возрастом. Большинство хондр имеют $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ отношения, которые отличны от таковых во вмещающих хондритах (Trinquier et al., 2009). Эти наблюдения показывают, что хондры из отдельных групп хондритов сформировались из изотопно гетерогенного вещества-предшественника в разных регионах протопланетного диска и впоследствии были доставлены в область аккреции соответствующих родительских тел. Это согласуется с предположением, что радиальный перенос материала в протопланетном диске, например, в результате радиальной диффузии (Ciesla, 2007) и/или звездного потока (Brownlee et al., 2006), играл важную роль в эпоху образования CAIs и хондр.

Некоторые модели образования хондр — за счет увеличения крутизны магнитного поля (Joung et al., 2004), сталкивающихся планетезималей (Asphaug et al., 2011) и переработки фрагментированных дифференцированных планетезималей (Libourel, Krot, 2007) — основаны на том, что время формирования хондр на 1–2 млн лет более позднее, чем время формирования CAIs, и,

следовательно, должны быть несовместимы с одновременным образованием CAIs и самой древней хондры CV3 хондритов, как было показано в работе (Connelly et al., 2012). Более того, дифференцированные планетезимали обычно имеют повышенные значения U/Pb (Connelly et al., 2008), что привело к образованию хондр с исходным радиогенным изотопным составом Pb. Однако исходный изотопный состав Pb отдельных хондр предполагает, что, в большинстве случаев предшественники хондр сохранили солнечное значение U/Pb до процесса хондрообразования.

Небулярные ударные волны в настоящее время являются самым предпочтительным механизмом образования хондр. Предлагаемый источник ударных волн включает падающие на диск скопления пыли (Boss, Graham, 1993), удары, создаваемые зародышами планет (Weidenschilling et al., 1998), спиральные рукава и скопления в гравитационно нестабильном протопланетном диске (Boss, Durisen, 2005) и рентгеновские вспышки (Shu et al., 1996). Модель сталкивающихся планетезималей при образовании хондр требует минимум 1 млн лет, чтобы учесть рост эмбриональных планет адекватного размера и поэтому не может объяснить существование древних хондр. Аккреционные ударные модели, в том числе модели на основании гравитационно нестабильного диска,

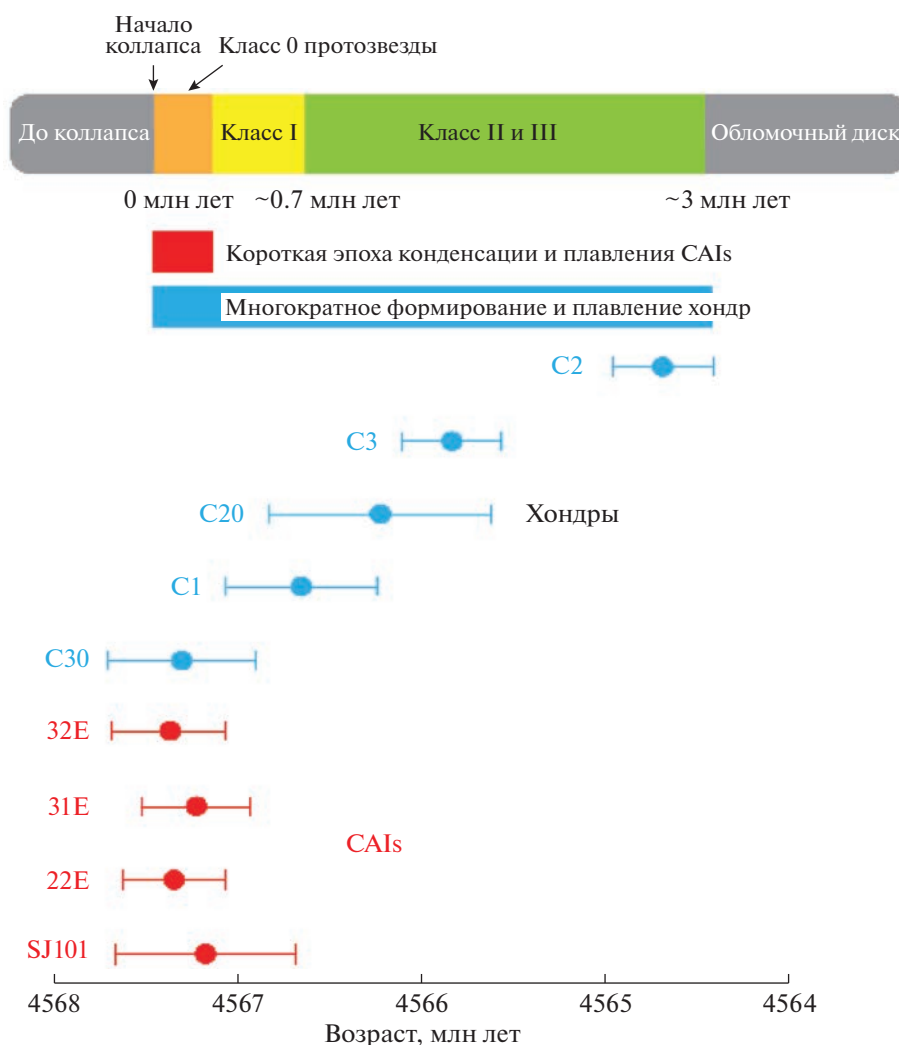


Рис. 14. Время формирования CAIs и хондр и эволюция диска. Интервал формирования тугоплавких включений (0.16 млн лет) совпадает со средним временем жизни протозвезды класса 0 (~0.1–0.2 млн лет) (Evans et al., 2009). В отличие от тугоплавких включений, события, которые привели к плавлению хондр, протекали в течение ~3 млн лет. Классификация классов протозвезды (Evans et al., 2009): класс 0 – соответствует ранней аккреции диска, субмиллиметровый диапазон излучения; класс I – основная фаза аккреции, дальний инфракрасный диапазон излучения; класс II – классическая звезда типа Т Тельца, около-инфракрасный диапазон излучения; класс III – звезда типа Т Тельца со “слабыми” линиями, видимый диапазон излучения. C30, C1, C29, C3, C2 – номера хондр; 32E, 31E, 22E, SJ101 – номера CAIs. Источник иллюстрации (Connelly et al., 2012).

требуют большой массы и темпа аккреции центральной звезды порядка $\sim 10^{-5}$ солнечной массы ($M_{\odot}$) год^{-1} , чтобы быть правдоподобными (Vogt, Basu, 2010). Такие высокие темпы аккреции достигаются только в фазу звездообразования класса 0 (Evans et al., 2009), и могут длиться только ~0.1 млн лет. Таким образом, образование хондр ограничивается ранней стадией эволюции диска. Чтобы сформировать хондры, требуется воздействие ударных волн на протяжении ~3 млн лет.

Хронология формирования твердых тел и их температурных преобразований опровергает давний взгляд на временной промежуток между формированием CAIs и хондрами, позволяя полагать,

что необходимая энергия для плавления CAIs и хондр могла быть связана с одним и тем же физическим процессом. Статистические исследования молодых звездных объектов в областях звездообразования показали, что средний срок жизни раннего протопланетного диска вокруг звезд малых масс ~3 млн лет (Evans et al., 2009), до стадии обломочного диска. Это время сопоставимо со сроками плавления твердых частиц в диске, полученное с помощью Pb–Pb датирования (рис. 14). Можно предположить, что формирование CAIs и хондр неразрывно связаны с эволюцией протопланетного диска (Salmeron, Ireland, 2012) и не уникально для нашей Солнечной системы. Пере-

нос массы вещества из диска к центральной протозвезде связан с потенциальной энергией этого вещества в течение жизни протопланетного диска. Хотя часть этой энергии постепенно преобразуется в кинетическую, выраженную в виде магнитных биполярных потоков протозвезды (Zanni et al., 2007), значительная ее часть переходит в тепловую и приводит к высокотемпературному преобразованию твердых тел во время аккреции. Действительно, модели внутренней структуры протопланетных дисков прогнозируют температуру выше 1400 К в пределах 1 астрономической единицы для скорости аккреции масс $\sim 10^{-6} M_{\odot} \text{ год}^{-1}$ (D'Alessio et al., 2005).

Аналогичные тепловые режимы могут создаваться при разных темпах аккреции на разных радиусах орбиты, в зависимости от темпа аккреции на основании физического принципа сохранения энергии, согласно которому рассеивание энергии на единицу площади диска происходит обратно пропорционально кубу расстояния от центральной звезды.

3.2. ^{26}Al – ^{26}Mg систематика датирования форстерит-содержащих CAIs типа В

Как отмечалось в главе 1, форстерит-содержащие включения типа В (FoB) CV3 хондритов представляют собой необычную разновидность магматических, крупнозернистых Ca,Al-включений, которые были обнаружены в основном в CV3 хондритах (Clayton et al., 1984; Wark et al., 1987; Davis et al., 1992; Krot et al., 2001; Petaev, Jacobsen, 2009; Bullock et al., 2012) и которые содержат богатый кальцием форстерит в дополнение к типичной ассоциации минералов CAIs типа В, состоящей из мелилита, богатого Al,Ti-диопсида, анортита и шпинели.

FoB CAIs необычны по нескольким причинам: большее их количество обладает необычными изотопными свойствами (высокая степень масс-фракционирования изотопов O, Mg, и Si) по сравнению с другими CAIs (Clayton et al., 1984; Krot et al., 2014). В работе (Bullock et al., 2012) было показано, что большинство FoB сохраняют петрологические и изотопные признаки испарения расплава, в одних включениях — значительные, а в других — незначительные. Но одно заметное отличительное свойство FoB CAIs — это их валовый состав. Несмотря на такое большое сходство по структуре и минералогии с CAIs типа В, валовый состав большинства FoB CAIs находится ближе к составам богатых алюминием хондр, и они обогащены магнием и обеднены алюминием по сравнению с CAIs типа А и В. Для богатых алюминием хондр, относительно CAIs типов А и В, валовые составы FoB CAIs близки к составам, образующимся в низкотемпературной области равнове-

ной конденсации газа солнечного состава при общем давлении $\sim 3 \times 10^{-3}$ атм. Валовые составы CAIs FoB типа следуют тренду равновесной конденсации и поэтому представляют особый интерес для изучения времени преобразования вещества. Например, CAIs типа В более “эволюционировавшие” по составу, чем CAIs типа А в монотонной последовательности конденсации, однако в работе (Kita et al., 2013) показано, что CAIs А и В типа полностью совпадают по возрасту кристаллизации, и что оба типа CAIs испытали температурную обработку в солнечной туманности в течение $\sim 200\,000$ лет. В этом разделе главы 3 приводятся высокоточные изотопные данные Al–Mg систематики минералов различных CAIs типа FoB, которые были получены с целью определения исходного отношения $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$ для каждого включения и сравнения их относительного Al–Mg возраста с возрастом других типов CV3 CAIs на основании работы MacPherson et al. (2017).

3.2.1. Образцы форстеритовых включений В типа

В работе MacPherson et al. (2017a) были проанализированы шлифы семи FoB CAIs: ALVIN, SJ101 и TS35-F1 из CV3 хондрита Allende, E60 и E64 из CV3 хондрита Ефремовка, 3137-2 из CV3 хондрита Vigarano и 4N из CV3 хондрита NWA 3118. CAI 4N представляет собой включение в виде диска, 11 мм в диаметре и толщиной ~ 2 мм. Шлиф 4N показан на рис. 15. Как и в случае с другими FoB, CAIs, 4N характеризуется очень неоднородным распределением форстерита, и некоторые его участки не содержат оливина. В отличие от некоторых FoB CAIs, описанных в работе (Bullock et al., 2012), неоднородность распределения форстерита в 4N не связана с различиями в ядре и мантии включения. Включение окружено каймой Варк–Ловеринга, состоящей из мелилита, анортита и Al-диопсида с захваченными зернами шпинели и редкими зернами форстерита. 4N содержит большое количество бедного Ti Al-диопсида (Al_2O_3 7.8–14.8 мас. %; TiO_2 1.5–3.0 мас. %), шпинели, богатого кальцием форстерита (Fo 97–99, 1.2–1.5 мас. % CaO), мелилита и анортита, а также содержит редкие зерна Fe,Ni-металла и сульфидов. Большинство кристаллов анортита частично замещены нефелином и содалитом. Составы мелилита тримодальны: мелилит, заключенный в скопления шпинели, акерманитовый (Åk 85–87), тогда как кристаллы, не окруженные шпинелью, несколько более геленитовые (Åk 39–69). Мелилит в кайме Варк–Ловеринга имеет самый геленитовый состав (Åk 6–8). С точки зрения преобразования FoB CAIs, включение 4N подвергалось минимальной переработке и наиболее похоже на включение ALVIN.

3.2.2. Результаты исследования Al–Mg систематики

Изотопные данные приведены в табл. 2 и показаны графически в виде изохрон на рис. 16–18, на них также показаны отдельные графики для фаз с низким отношением Al/Mg (слева) и анортита (справа) (MacPherson et al., 2017). Все наклоны изохрон были рассчитаны с использованием программы Isoplot Model-1. На рис. 19, 20 показаны данные масс-фракционирования ($\delta^{25}\text{Mg}$) для каждого CAI, а данные для фаз с низким отношением Al/Mg и анортита показаны отдельно слева и справа, соответственно. На всех изохронах на рис. 14 и 15 точки анортита располагаются значительно ниже изохрон, определенных по шпинели и пироксену. Напротив, в некоторых случаях наиболее богатый магнием мелилит располагается выше этой изохроны. Хорошо известно, что анортит более подвержен изотопному обмену, чем некоторые другие минералы CAIs, находящиеся в контакте со шпинелью (MacPherson et al., 2012).

Эти наблюдения указывают на частичный изотопный обмен, описанный в работе (Podosek et al., 1991), при котором фазы с высоким Al/Mg отношением, такие как анортит, обмениваются изотопами магния с фазой с низким Al/Mg отношением — в данном случае с мелилитом, обогащенным магнием. Поскольку анортит постоянно находится ниже изохрон, определяемых другими минералами, он не был включен в расчет наклона изохрон. В случаях, когда точки мелилита с высоким содержанием магния сильно отличаются (в некоторых случаях выходят за пределы погрешности), то исключение этих точек мелилита из расчета также значительно улучшало качество изохрон.

Результаты для каждого CAI приводятся в порядке от наименее испарившихся CAIs до наиболее испарившихся, согласно петрологическим описаниям.

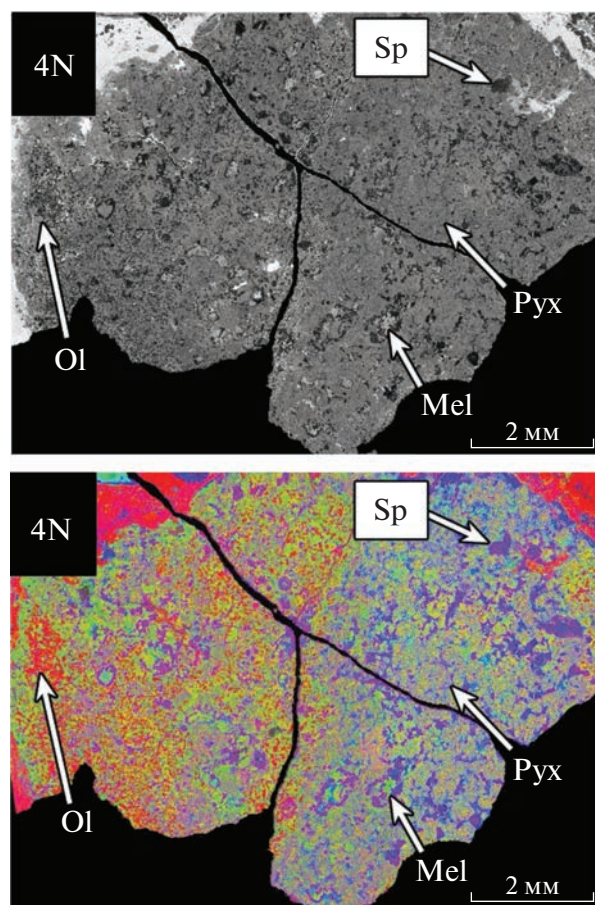


Рис. 15. Изображение в обратно-рассеянных электронах (вверху) и карта элементов в рентгеновских лучах $K\alpha$ Ca–Al–Mg (внизу) FoB CAI 4N из метеорита NWA-3118. На нижнем изображении Ca — зеленый, Mg — красный, Al — синий. Сокращения: Mel — мелилит, светло-зеленый; Ol — оливин, красный; Pyx — пироксен, светло-оранжевый до оливково-зеленого; Sp — шпинель, бордовая. Не маркировались анортит (голубой) и нефелин (темно-синий). Рисунок из работы (MacPherson et al., 2017a).

Таблица 2. Данные $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$ и $\delta^{26}\text{Mg}_0^*$ для каждого изученного CAI типа FoB (MacPherson et al., 2017a)

CAI	$(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$	2 σ	$\delta^{26}\text{Mg}_0^*$	2 σ
Первичный состав Солнечной системы ^a	5.23×10^{-5}	0.13	–0.040	0.029
SJ101	5.20×10^{-5}	0.53	–0.128	0.037
ALVIN	4.17×10^{-5}	0.43	–0.092	0.029
4 N	4.70×10^{-5}	0,32	–0.005	0.027
E64	5.20×10^{-5}	0.35	0.089	0.045
E60	5.30×10^{-5}	0.22	–0.081	0.030
V3137	4.76×10^{-5}	0.35	–0.007	0.038
TS35	4.69×10^{-5}	0.28	–0.070	0.031

^a Данные Jacobsen et al. (2008)

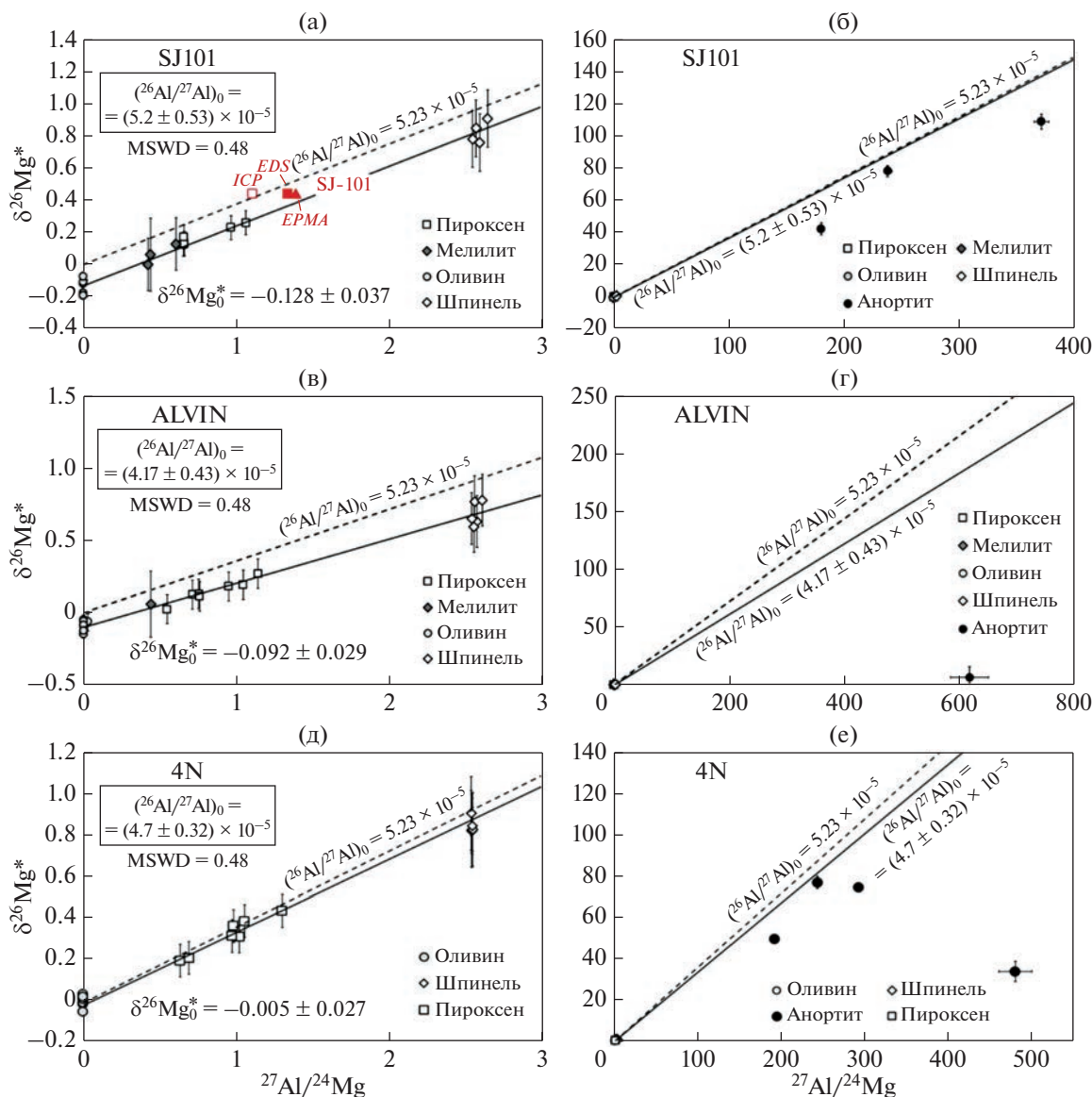


Рис. 16. Al–Mg изохроны для наименее переработанных FoB CAIs: SJ101, ALVIN и 4N. Погрешности в виде вертикальных линий на уровне 2σ ; там, где не видно линии на рисунке, ошибка меньше размера символа. Красные символы на рисунке (а) показывают три значения $^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$ для CAI SJ101, определенных с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS; Jacobsen et al., (2008)), с помощью EDS и электронно-микронного анализа (EPMA; Petaev, Jacobsen, (2009)). На этом рисунке, на диаграммах слева показаны данные для фаз с низким отношением Al/Mg, а на диаграммах справа — данные для анортита. На диаграммах, где анортит показан сплошными линиями, обозначены экстраполяции изохрон, определяемых фазами с низкими Al/Mg отношениями в каждом объекте. Пунктирная линия с наклоном 5.23×10^{-5} — каноническое значение, принятое для Солнечной системы (Jacobsen et al., 2008). MSWD (СКВО) — средний квадрат взвешенных отклонений. Рисунок из работы (MacPherson et al., 2017a).

3.2.3. Избыток ^{26}Mg ($\delta^{26}\text{Mg}^*$) и $^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$ отношение в CAIs

Во включении SJ101 шпинель и пироксен показывают избыток $\delta^{26}\text{Mg}^*$, который коррелирует с $^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$ отношениями. Величина $\delta^{26}\text{Mg}^*$ показывает истинный радиогенный ^{26}Mg (избыток), образующийся именно в результате распада ^{26}Al , попавшего в Солнечную небулу при взрыве сверхновой. Так как в определяемых изотопных

составах магния образцов содержится не только радиогенная составляющая, но и масс-фракционированный магний, то, чтобы получить истинное значение радиогенного ($\delta^{26}\text{Mg}^*$), из общей величины ($\delta^{26}\text{Mg}$) вычитают составляющую ^{26}Mg , образованную за счет масс-фракционирования изотопов в результате самых ранних небулярных процессов (см. формулу 2 главы 2). Изохрона, построенная с помощью программы Isoplot по акер-

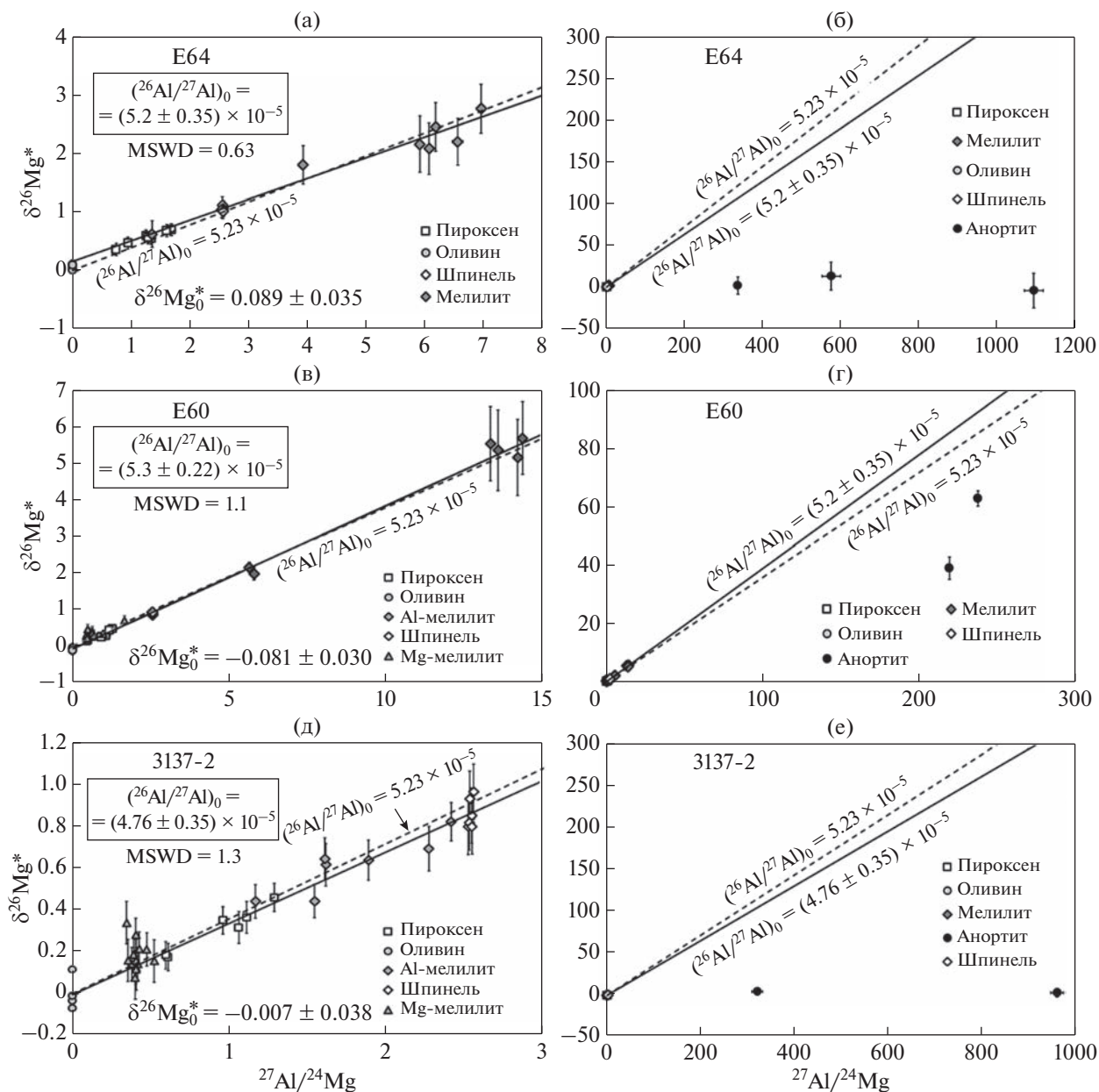


Рис. 17. Al–Mg изохроны для умеренно измененных FoB CAIs: E64, E60 и 3137-2. Погрешности изображены вертикальными линиями – 2σ ; где не видно погрешности, значит она меньше размера символа. Данные для богатого магнием мелилита – закрашенные треугольники. Остальные обозначения как на рис. 16. Рисунок из работы (MacPherson et al., 2017a).

манитовому мелилиту и форстериту, показала отношение $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0 = (5.20 \pm 0.53) \times 10^{-5}$ с пересечением оси Y (в начальном значении $\delta^{26}\text{Mg}_0^*$) $-0.128 \pm 0.037\text{‰}$ (рис. 16a).

Средний квадрат взвешенных отклонений, MSWD (СКВО), низкий (0.48; рис. 16a), т.е. разброс точек относительно изохроны определяется только аналитической погрешностью, и, таким образом, изохрона вполне удовлетворительная. Внутри включения нет глиноземистого мелилита или богатого алюминием пироксена, поэтому на-

клон изохрон в значительной степени определяется шпинелью ($^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg} \sim 2.5$), и погрешность относительно велика.

В пределах этой погрешности наклон изохроны неотличим от наклона изохроны CAIs CV3 в целом $(5.23 \pm 0.13) \times 10^{-5}$ (Jacobsen et al., 2008). Также (красным цветом) на рисунке 16a показан изотопный состав SJ101, определенный с помощью MC-ICP-MS (Jacobsen et al., 2008), который близок канонической изохроне. Однако внутренняя изохрона, полученная нами, не проходит че-

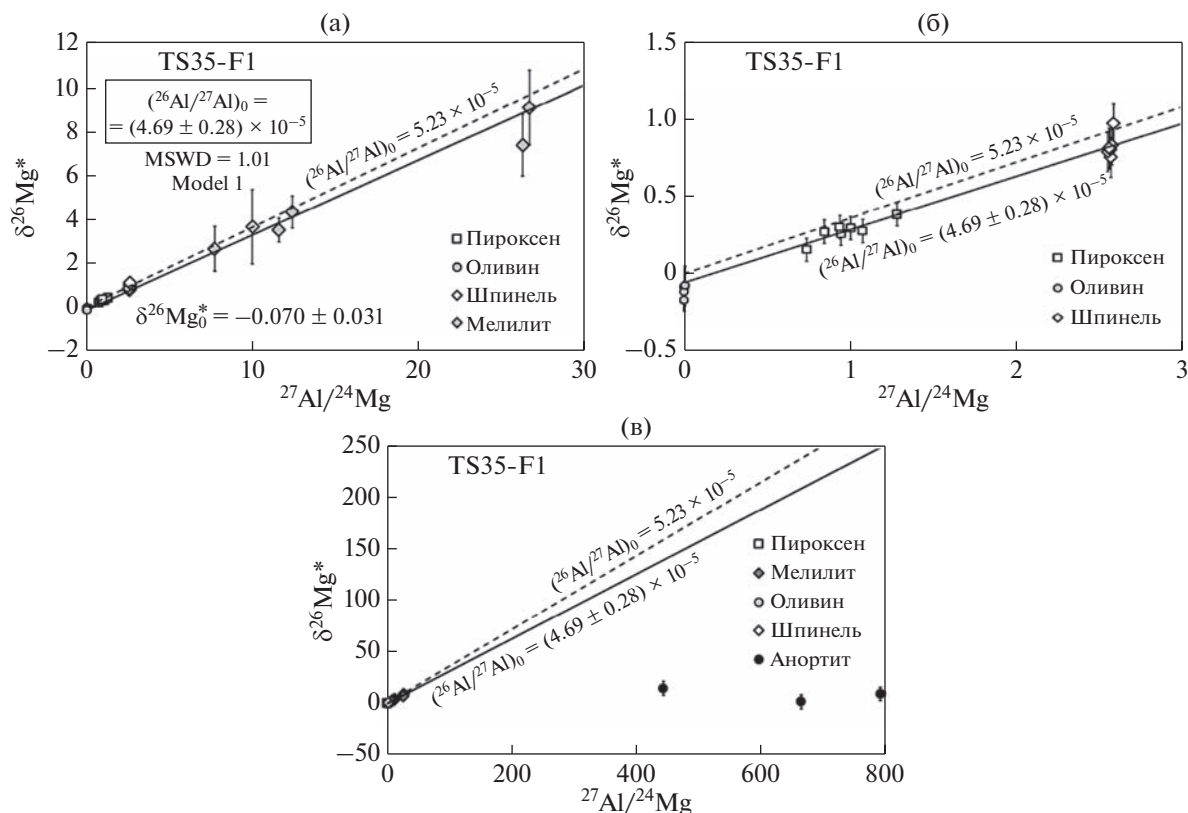


Рис. 18. Al–Mg изохроны существенно переработанного FoB CAI TS35-F1. Погрешность – 2σ показана вертикальными линиями вокруг точек анализа; там, где нет линий погрешностей, значение погрешности меньше размера символа. Остальные обозначения, как на рис. 16. Рисунок из работы (MacPherson et al., 2017a).

рез валовое значение, а смещается на 0.15 ниже. На рис. 16а также показаны значения $^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$ CAI SJ101, рассчитанные на основе рентгеновского картирования большой площади с помощью EDS и электронно-зондового анализа.

Два последних значения похожи, но отличаются от значений, полученных ICP-MS, в сторону более высоких значений $^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$, в пределах ошибки внутренней изохроны. Это может быть связано с неоднородностью такого объекта, как SJ101, в ICP-MS измерениях. Анортит в SJ101 (рис. 16б) имеет избыток $\delta^{26}\text{Mg}^*$, но данные систематически располагаются ниже изохроны, определяемой фазами с низким значением Al/Mg (рис. 16а). Пересечение внутренней изохроны ($\delta^{26}\text{Mg}_0 = 0.128 \pm 0.037$, определенное по минералам с низким Al/Mg отношением) значительно ниже, чем у канонического значения, определяемого линией ($\delta^{26}\text{Mg}_0 = 0.040 \pm 0.029\text{‰}$ (Jacobsen et al., 2008)). Это несоответствие обсуждается ниже.

Данные для форстерита, пироксена, шпинели и одного зерна акерманитового мелилита включения ALVIN (рис. 16в, 16г) определяют внутреннюю Al-Mg изохрону (рис. 16в) с $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$ $(4.17 \pm 0.43) \times 10^{-5}$ и исходной величиной $\delta^{26}\text{Mg}^* = 0.092 \pm 0.029\text{‰}$. Как и в случае с SJ101, величина

на СКВО для ALVIN низкая (0.48), изохрона также считается достаточно удовлетворительной. Наклон изохроны для включения ALVIN значительно ниже канонического значения, как и $\delta^{26}\text{Mg}_0$. Анализ анортита не показал избытка $\delta^{26}\text{Mg}^*$ (рис. 16г).

Были проанализированы пироксен, шпинель, форстерит и анортит в CAI 4N (рис. 16д, 16е). Внутренняя изохрона Al-Mg, построенная по оливину, пироксену и шпинели имеет наклон $(4.70 \pm 0.32) \times 10^{-5}$ с начальным значением $\delta^{26}\text{Mg}^* = 0.005 \pm 0.027\text{‰}$ (рис. 16г). Величина СКВО также составляет 0.48, поэтому эта изохрона считается удовлетворительной. Выведенное значение $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$ немного ниже канонического. Все данные по анортиту показывают избыток $\delta^{26}\text{Mg}^*$, но расположены ниже изохроны, определенной по фазам с низким отношением Al/Mg (рис. 16е).

Данные Al-Mg системы для форстерита, пироксена, шпинели и мелилита ($^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg} \sim 7$) в CAI E64 (рис. 17а, 17б) определяют изохрону с наклоном $(5.20 \pm 0.35) \times 10^{-5}$ и исходным значением $\delta^{26}\text{Mg}^* = 0.089 \pm 0.045\text{‰}$ (рис. 17а). СКВО для E64 составляет 0.63, поэтому изохрона считается удовлетворительной. В пределах погрешностей значение $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$ неотличимо от каноническо-

го значения. Анализы анортита не показывают избытка $\delta^{26}\text{Mg}^*$ (рис. 17б).

Богатый магнием мелилит имеет значительный разброс значений во включении E60 (рис. 17в). Форстерит, пироксен, шпинель и мелилит определили изохрону со значением $(^{26}\text{Al}/^{26}\text{Mg})_0 = (5.14 \pm 0.30) \times 10^{-5}$, с MSWD = 1.8. Однако если включить только более глиноземистые глиноземистые мелилиты ($^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg} > \sim 1$), аппроксимация изохроны показывает $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0 = (5.30 \pm 0.22) \times 10^{-5}$ и $\delta^{26}\text{Mg}_0 = -0.081 \pm 0.030\%$, при СКВО = 1.1 (рис. 17в).

Это значение (табл. 2) находится в пределах ошибки для канонического значения (Jacobsen et al., 2008). Анализы анортита показывают избыток $\delta^{26}\text{Mg}^*$, но располагаются значительно ниже изохроны, определяемой минералами с низким отношением Al/Mg (рис. 17г). Включение E60 было ранее изучено в работах (Amelin et al., 2002; Wadhwa et al., 2009). Авторы работы (Amelin et al., 2002) получили внутреннюю Al-Mg изохрону с $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0 = (4.63 \pm 0.44) \times 10^{-5}$. Однако эта изохрона включала данные по анортиту, которые значительно отличались, а ошибки были слишком большие, чтобы дать надежный результат.

В более ранней работе методом LA-ICP-MS авторы (Wadhwa et al., 2009) проанализировали E60, которое показало более низкий наклон изохроны, чем полученные в настоящей работе данные, $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0 = (3.2 \pm 0.35) \times 10^{-5}$ (MacPherson et al., 2017a), и анортит снова показал разброс значений. Тот факт, что полученные нами данные, за исключением анортита, определяют изохрону с более высоким наклоном, и что только анортит значительно отклоняется от нее, позволяет предположить, что разница в предполагаемом $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$ отношении между настоящими и предыдущими исследованиями в основном определяется данными по анортиту. Таким образом, данные по анортиту были исключены из расчета значений $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$ (MacPherson et al., 2017a). Включение 3137-2 (рис. 17в, 17е): внутренняя изохрона Al-Mg, определенная по оливину, шпинели, пироксену и мелилиту, соответствует $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0 = (4.54 \pm 0.40) \times 10^{-5}$ и начальному значению $\delta^{26}\text{Mg}^* = 0.055 \pm 0.035\%$, с СКВО = 1.9. Однако данные по мелилиту с высоким содержанием магния слишком отличались, и две точки расположены над линией регрессии за пределами аналитической погрешности. Исключение данных акерманитового мелилита из расчета регрессии определяет изохрону, соответствующую $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0 = (4.76 \pm 0.35) \times 10^{-5}$, величине $\delta^{26}\text{Mg}^* = 0.007 \pm 0.038\%$, с СКВО = 1.30 и вероятностью соответствия 18%. Были использованы значения (табл. 2), которые показаны на рис. 17д

вместе с отклоненными точками, обозначенными закрашенными треугольниками.

Наклон изохроны находится в пределах ошибки канонического значения. Анализ анортита не показал разрешимого избытка $\delta^{26}\text{Mg}^*$ (рис. 17е). Ранее это включение изучалось в работе (MacPherson et al., 1992), и тогда также не было обнаружено избыточного $\delta^{26}\text{Mg}^*$ в анортите.

Включение CAI TS35-F1 (рис. 18а–18в) является форстеритовым CAI типа В (FoB), и это включений больше всех остальных было подвержено испарению расплава, следствием чего является гораздо более геленитовый состав мелилита во внешней мантии ($^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$ до ~ 26), чем мелилит в любом другом изученном CAI FoB типа. Изохрона, определенная по оливину, шпинели, пироксену и мелилиту (рис. 18а, б), имеет наклон, соответствующий значению $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0 = (4.69 \pm 0.28) \times 10^{-5}$ и начальному значению $\delta^{26}\text{Mg}^* = -0.068 \pm 0.070\%$, СКВО составляет 1.01, и изохрона считается удовлетворительной. Угол наклона изохроны ниже канонического значения, как и величина $\delta^{26}\text{Mg}_0$. Обращает внимание, что большинство глиноземистого мелилита (с большой погрешностью) находятся на той же изохроне, что и богатый Mg мелилит. Анализы анортита показали, что они не содержат избытка $\delta^{26}\text{Mg}^*$ (рис. 18в).

3.2.4. Характеристика величины $\delta^{25}\text{Mg}$

Самым удивительным аспектом масс-фракционирования изотопов магния CAIs является то, что включения чрезвычайно гетерогенные. Рассматривался каждый минерал, а не каждое CAI. Анализы пироксена для всех CAIs выполнялись одновременно, затем анализировался другой минерал и так далее. Таким образом, наблюдению, что все минералы в SJ101 имеют значение $\delta^{25}\text{Mg}$ близкое к нулю или меньше, тогда как все минералы в 3137-2 показывают $\delta^{25}\text{Mg}$ значительно больше нуля, не может быть приписан никакой аналитический артефакт.

Все фазы во включении SJ101 (рис. 19), кроме шпинели, имеют $\delta^{25}\text{Mg} < 1\%$, при этом значение для мелилита больше, чем для пироксена и оливины. Шпинель имеет разброс значений $\delta^{25}\text{Mg}$ от -1 до 1% . Значение $\delta^{25}\text{Mg}$ для анортита равно нулю.

Включение ALVIN (рис. 19) похоже на CAI SJ101, но имеет более высокое (менее отрицательное) значение $\delta^{25}\text{Mg}$ в целом. Мелилит, пироксен и оливин характеризуются значениями $\delta^{25}\text{Mg}$ от -1 до 0% , но шпинель имеет положительные значения с $1 < \delta^{25}\text{Mg} < 4\%$. Единичный анализ анортита находится в пределах ошибки и равен нулю.

Включение 4N (рис. 19) похоже по значениям на CAI ALVIN, но имеет более высокую величину

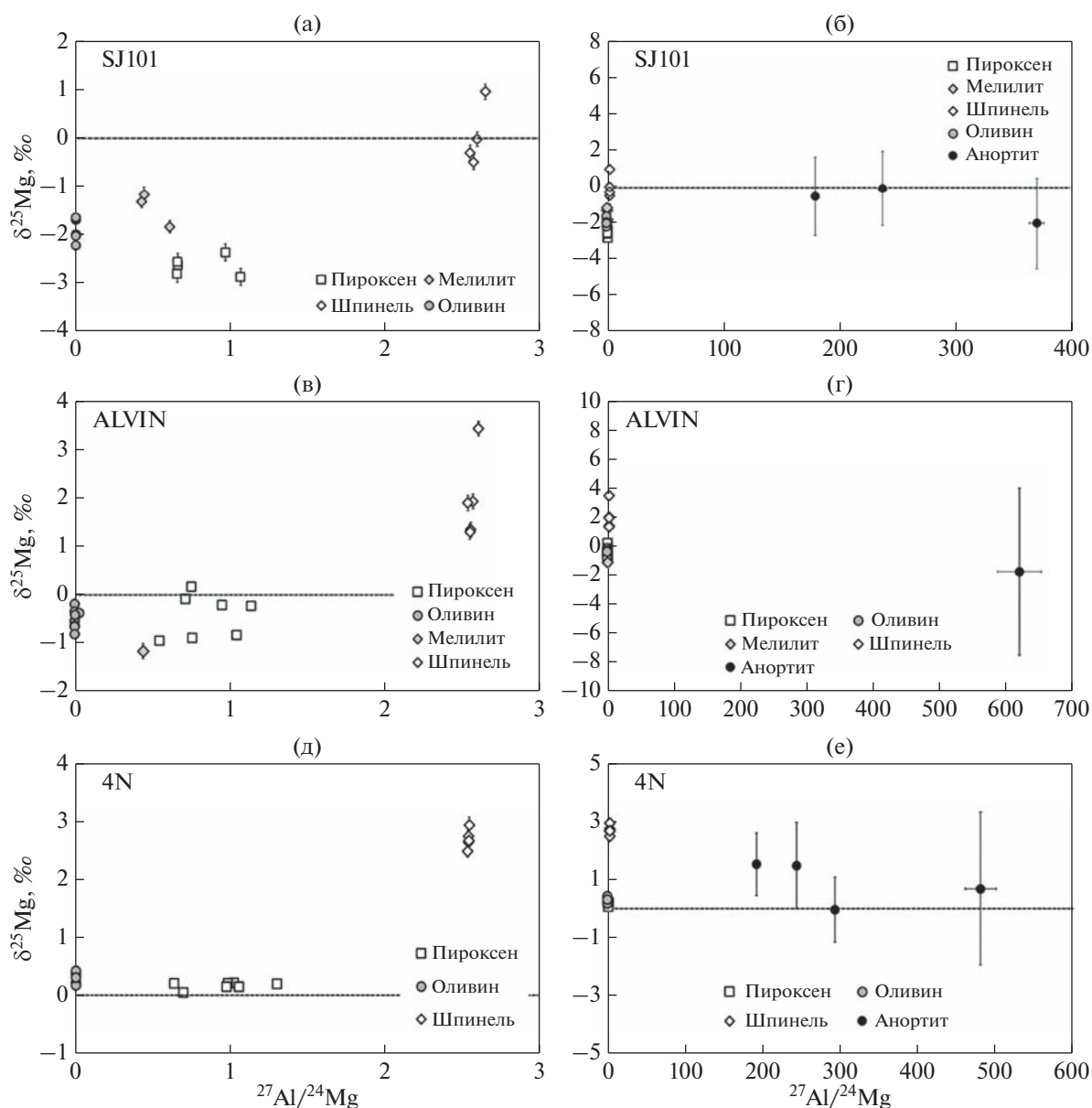


Рис. 19. Графики, показывающие масс-фракционирование ($\delta^{25}\text{Mg}$ — $^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$) для включений SJ101, ALVIN и 4N. Погрешность составляет 2σ ; если нет линий погрешности, значит, ее величина меньше размера символа. Рисунок из работы (MacPherson et al., 2017a).

$\delta^{25}\text{Mg}$ в пироксене и оливине, близкую к нулю или немного больше нуля. Шпинель также имеет положительные значения, $1 < \delta^{25}\text{Mg} < 4\text{‰}$. Значения для анортита, в основном, равны нулю.

CAI E64 (рис. 20) не похоже на предыдущие три FoB CAIs. Все фазы, кроме анортита, имеют положительные значения $\delta^{25}\text{Mg}$, при этом оливин имеет значение $\delta^{25}\text{Mg} = 11\text{‰}$, у пироксена $\delta^{25}\text{Mg} = 10\text{‰}$, глиноземистый мелилит стабильно ниже, его $\delta^{25}\text{Mg}$ варьирует от 1 до 4‰ , значения $\delta^{25}\text{Mg}$ в шпинели варьируют в еще большем диапазоне: от 6 до 14‰ . Данные для анортита имеют большие погрешности, но значения стабильны около нуля.

Включение E60 (рис. 20в, 20г), в целом, похоже на CAI E64, но имеет более низкое значение $\delta^{25}\text{Mg}$. Оливин находится в диапазоне значений $\delta^{25}\text{Mg}$ от 4 до 4.5‰ , пироксен имеет разброс $\delta^{25}\text{Mg}$ от 2.5 до 4‰ , богатый магнием мелилит имеет значение $\delta^{25}\text{Mg}$ от 0 до 3‰ , а мелилит с высоким содержанием алюминия имеет значение $\delta^{25}\text{Mg}$ от -1 до 0‰ .

Включение 3137-2 (рис. 20д, 20е) является наиболее однородным FoB по содержанию $\delta^{25}\text{Mg}$. Все фазы, включая даже анортит, имеют стабильно положительное значение $\delta^{25}\text{Mg}$ в довольно узком диапазоне: $\delta^{25}\text{Mg}$ оливина = $\sim 6\text{‰}$, $\delta^{25}\text{Mg}$ пи-

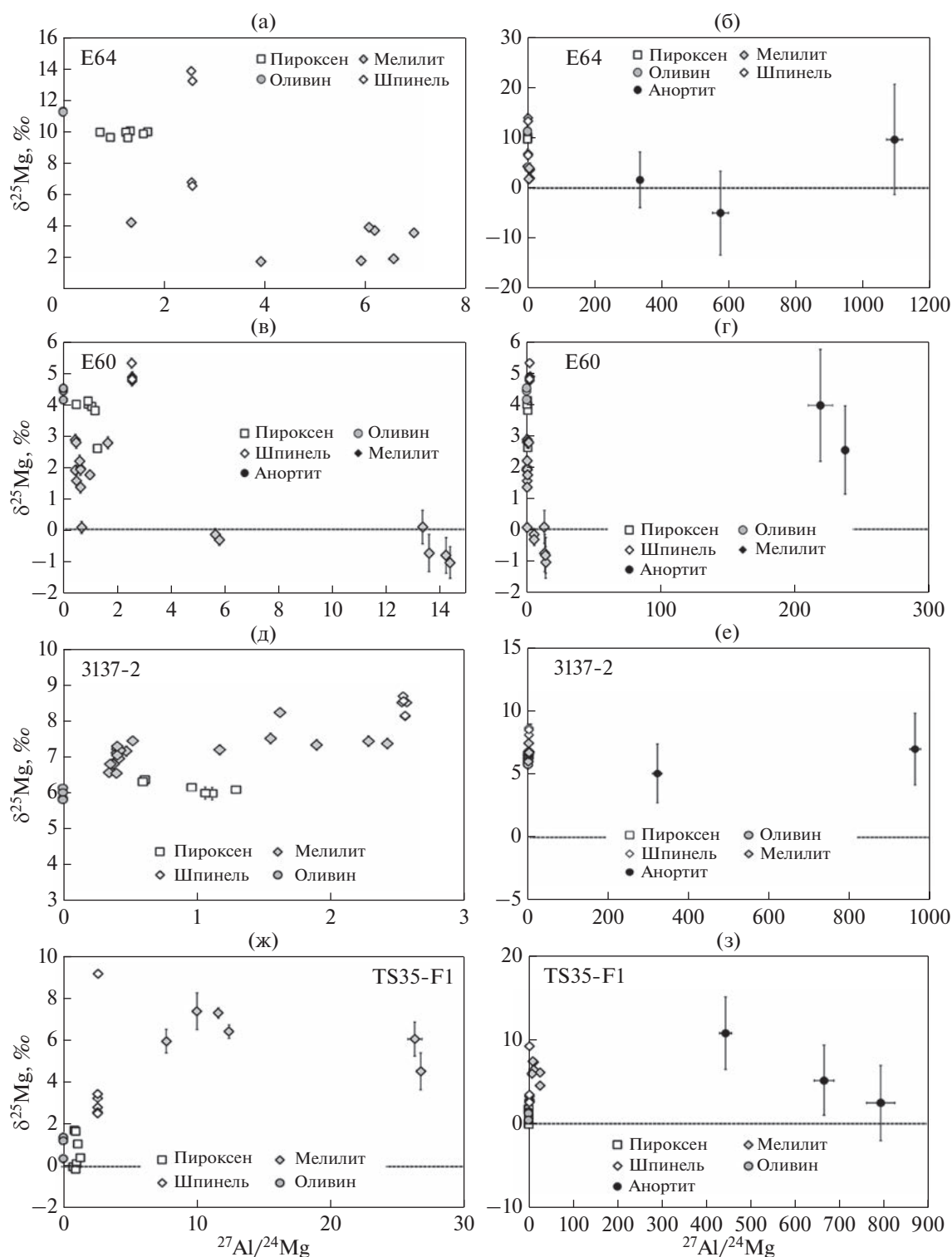


Рис. 20. Диаграммы масс фракционирования ($\delta^{25}\text{Mg}$ – $^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$) для E64, E60, 3137-2 и TS35-F1. Погрешности (2σ), если не показаны, значит они меньше размера символа. Рисунок из работы MacPherson et al. (2017a).

роксена также = ~6‰, мелилит имеет разброс значение $\delta^{25}\text{Mg}$ от 6.5 до 8‰, шпинель имеет значение $\delta^{25}\text{Mg}$ ~ 8‰, а анортит (обычно с большими ошибками измерения) ~5‰.

Единственный из проанализированных FoV CAIs, TS35-F1 (рис. 20ж, 20и), свидетельствует об изотопном масс-фракционировании, которое связано с испарением частично расплавленной

капли. Глиноземистый мелилит, встречающийся исключительно во внешней мантии CAI, имеет диапазон $\delta^{25}\text{Mg}$ от 4 до 7‰; это больше, чем в любых других минералах этого CAI, за исключением шпинели. Большая часть шпинели находится в диапазоне $\delta^{25}\text{Mg}$ от 2.5 до 3.5‰, но в одной точке значение $\delta^{25}\text{Mg} = 9‰$. Пироксен и оливин перекрываются в диапазоне $\delta^{25}\text{Mg}$ от 0 до 2‰. Анортит находится в диапазоне значений $\delta^{25}\text{Mg}$ от 0 до 10‰, определенном с большими погрешностями.

3.2.5. Интервал времени образования CAIs, определенный по Al–Mg изотопной системе

На основании построенных изохрон были получены начальные изотопные отношения $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$ (табл. 2), что позволило определить время формирования CAIs типа FoB и небулярных процессов, которые привели к их формированию. Так как FoB CAIs имеют совершенно другой химический состав в отличие от других типов CAIs, а по составу они похожи на некоторых хондров, то закономерно возникает вопрос аналогичны ли FoB CAIs по времени образования другим типам CAIs. Изотопные данные указывают на то, что многие хондры, в том числе разновидности, богатые Al, образовались 1–3 млн лет после CAIs (Amelin et al., 2002; Kita et al., 2012). Таким образом, изотопная Al–Mg систематика является очевидным средством проверки того, насколько тесно связаны FoB CAIs с другими CAIs или же с хондрами. В процессе этого исследования было важно также установить, является ли исходное отношение $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$ FoB CAIs таким же, как и в CAIs более распространенных разновидностей. В контекст модели равновесной конденсации ранней солнечной туманности (Grossman, 1972), форстерит конденсируется при несколько более низкой температуре, чем любая из обычных минеральных фаз CAIs, таких как мелилит, шпинель и кальциевый пироксен. Если обогащение FoB CAIs форстеритом связано с более низкотемпературными конденсатами по сравнению с другими типами CAIs, то это может свидетельствовать о более поздней аккреции и плавлении предшественников при более низкой температуре.

Во всех случаях минералы с низким отношением Al/Mg (кроме анортита) показывали четко определенные внутренние Al–Mg изохроны с диапазоном начальных отношений $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$ [$(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$] от $(5.30 \pm 0.22) \times 10^{-5}$ до $(4.17 \pm 0.43) \times 10^{-5}$, что значительно отличается от значений для хондр (обычно $< 1 \times 10^{-5}$).

Тот факт, что некоторые FoB CAIs сохраняют $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$ отношение на уровне $\sim 5.2 \times 10^{-5}$, близкие к каноническому значению $(5.23 \pm 0.13) \times 10^{-5}$, полученному на основе валовых измерений изо-

топов магния CV3 CAIs (Jacobsen et al., 2008), демонстрирует, что FoB CAIs начали формироваться очень рано, одновременно с другими тугоплавкими CAIs, как показали авторы работы (MacPherson et al., 2017a). Диапазон значений $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$ показывает, что FoB CAIs продолжали подвергаться переработке на протяжении ~ 0.2 млн лет небулярной истории, что согласуется с результатами, полученными для других типов, расплавленных CAIs в CV хондритов (рис. 21). Отсутствие какой-либо корреляции между образованием CAIs FoB типа или временем переработки с валовым составом или типом CAIs означает, что не наблюдается временной последовательности формирования различных типов CAIs. Значение $\delta^{26}\text{Mg}^*$ в наиболее примитивном FoB CAI (SJ101) значительно ниже, чем каноническое значение солнечной системы и равно $0.040 \pm 0.029‰$.

Различий в Al–Mg изохронах между обычными и ультратугоплавкими CAIs также обнаружено не было, а значит, интервал их образования в протопланетном диске совпадает. Однако следует отметить, что эти данные еще требуют уточнения.

3.3. ^{53}Mn – ^{53}Cr хронология Ca–Fe силикатов аккреционной каймы CAIs CV3 хондритов

Как было показано в работе (MacPherson et al., 2017b) матрица и мелкозернистые аккреционные каймы вокруг CAIs в углистых хондритах CV3 типа (тип Vigarano) обычно содержат один или несколько Ca–Fe силикатов: богатые кальцием клинопироксены (диопсид $[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6]$ – геденбергит $[\text{CaFeSi}_2\text{O}_6]$ твердый раствор), андрадит ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), и кирштейнит (CaFeSiO_4), соответствующий железистому миналу твердого раствора кирштейнит – монтичеллит (CaMgSiO_4).

Андрадит встречается в основном в CV3 хондритах окисленной подгруппы (CV3ox), кирштейнит – в восстановленных CV3 (CV3red), а геденбергит присутствует в обеих группах CV3 хондритов. Считалось (MacPherson et al., 1985), что эти минералы имеют небулярное происхождение, но данные работ (Krot et al., 1998, 2001; MacPherson et al., 2014) свидетельствуют, что эти минералы сформировались на родительских астероидах. Система короткоживущих изотопов ^{53}Mn – ^{53}Cr (напомним, что ^{53}Mn распадается с образованием ^{53}Cr с периодом полураспада ~ 3.7 млн лет) оказалась подходящей для изучения хронологии процессов на родительском теле (Hutcheon et al., 1998; Doyle et al., 2016).

В этом разделе главы представлены первые данные ^{53}Mn – ^{53}Cr анализа Ca–Fe силикатов, полученные для определения времени их образования относительно других компонентов хондритов, в частности, Ca,Al-включений (MacPherson et al.,

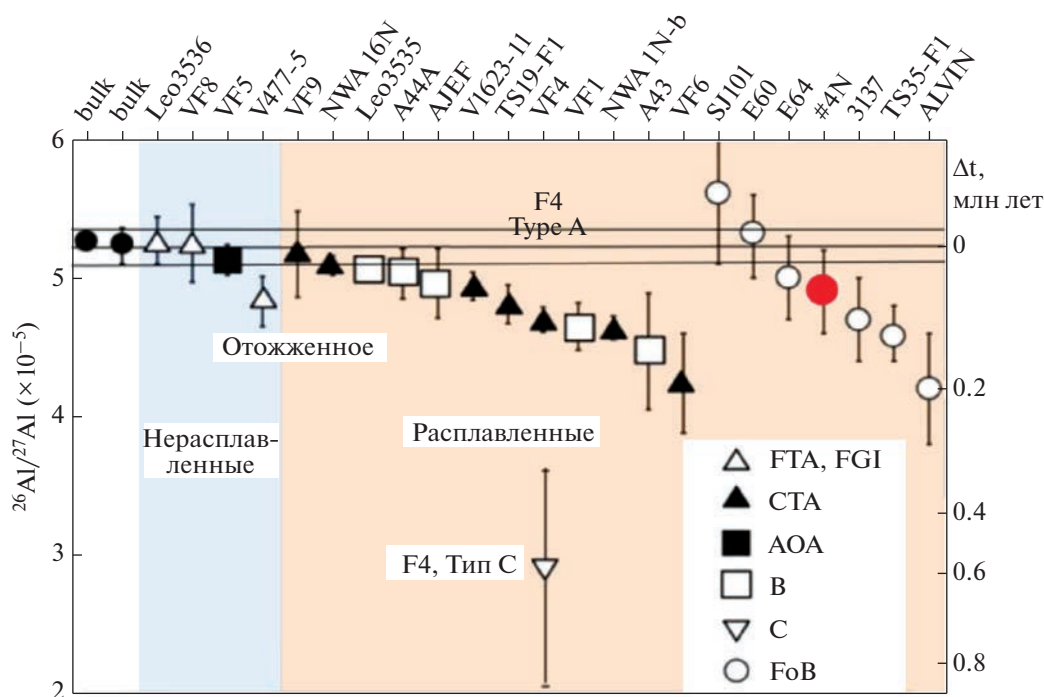


Рис. 21. $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ отношение и интервал формирования форстерит-содержащих CAIs по сравнению со всеми проанализированными включениями разных структурно-минералогических типов. Bulk — средние валовые значения CAIs (MacPherson, 2014).

2017b). В задачи исследования также входил поиск возможных различий времени образования отдельных измененных процессами преобразования минеральных фаз. Как будет описано ниже, $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ отношение было слишком низким во всех фазах, кроме кирштейнита, чтобы образовать избыток радиогенного изотопа ^{53}Cr и, таким образом, на этой стадии работы невозможно было определить временную последовательность между минеральными фазами. Однако данные по кирштейниту показали достаточный избыток ^{53}Cr , соответствующий его образованию через 3–4 млн лет после формирования CAIs и, таким образом, подтвердили его происхождение на родительском теле. Предполагаемый возраст кирштейнита совпадает с возрастом вторичного фаялита, который был проанализирован в хондрите Asuka CV3ox (Doyle et al., 2016).

3.3.1. CAIs, выбранные для исследования изотопов марганца и хрома

Во всех хондритах CV3 типа присутствуют Ca-Fe минералы в CAIs, хондрах и матрице, но особенно они концентрируются вокруг CAIs, поэтому изучались, в основном, аккреционные каймы, непосредственно окружающие CAIs. В работе (MacPherson et al., 2017b) были изучены Ca-Fe силикаты вокруг шести CAIs в метеоритах Vigarano,

Allende, NWA 3118, Ефремовка и Leoville. Поскольку избыток ^{53}Cr в андрадите и геденбергите в окисленном CV3 хондрите Allende зафиксирован не был, значимые оценки ^{53}Mn – ^{53}Cr возрастов были получены только для кирштейнита в восстановленных CV3 хондритах — Vigarano и Ефремовка. Ниже будут описаны только те объекты, для которых удалось определить возраст.

Включение Vigarano 1623-5 (рис. 22) представляет собой содержащий форстерит CAI типа B. Оно примечательно тем, что является FUN-включением (содержащим изотопные аномалии неясной природы, не объяснимые эффектом масс-фракционирования). Включение было подробно описано в работе (Davis et al., 1991), а его изотопные характеристики описаны в работе (Loss et al., 1994). Зерна кирштейнита вокруг 1623-56 исключительно крупные и идиоморфные (рис. 22) и встречаются как в виде зерен, примыкающих к внешней стороне CAIs, так и в виде участков в аккреционной кайме. Кристаллы резко зональные, в ядре находится почти чистый кирштейнит, а у края — мончителлит в ассоциации с небольшими кристаллами геденбергита неправильной формы, редко встречающимися по краям кристаллов (рис. 22). Иногда встречаются зерна металлического железа.

Vigarano 477-5 (рис. 23) — это большое рыхлое включение типа A, которое было описано и изу-

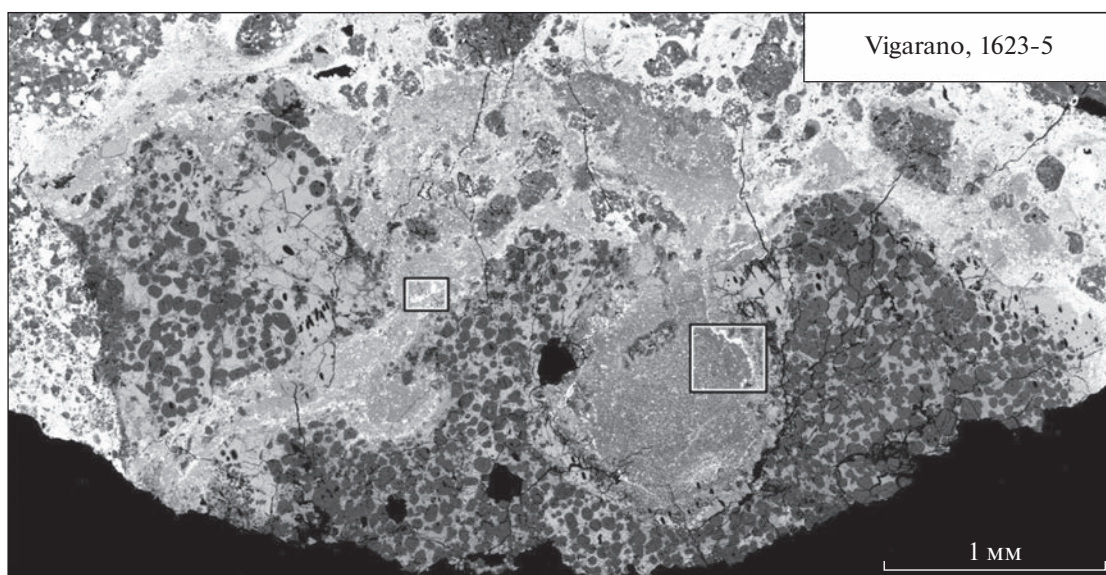


Рис. 22. Изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE) FUN CAI из метеорита Vigarano, 1623-5, форстеритового включения типа В. Выделенные прямоугольники показывают расположение детальных изображений, показанных на рис. 25, которые содержат проанализированные кристаллы кирштейнита. Рисунок из работы (MacPherson et al., 2017).

чено в работе (MacPherson et al., 2003). Кирштейнит около этого объекта отличается от такового вокруг Vigarano 1623-5, находясь здесь в виде многочисленных, мелко дисперсных зерен в окружающей аккреционной кайме, локально заполняющих полости внутри самого CAIs (рис. 25).

Включение Ефремовки 48Е (рис. 24) — крупное, богатое гибонитом компактное включение типа А размером 7×10 мм. Включение состоит из мелилита преимущественно геленитового состава с вариациями состава (Ак0.9–Ак36), зерен гибонита в ядре включения, шпинели, пироксена (Al_2O_3 до 22 мас. %, TiO_2 — до 11 мас. %) и анортита. Включение окружено неравномерной каймой Варк–Ловеринга (WL), а также аккреционной каймой, содержащей участки кирштейнита и геденбергита. И в Leoville, и в Ефремовке кирштейнит по структуре отличается от такового в Vigarano. Кристаллы в 48Е, в среднем, меньше по размеру, не зональны и образуют скопления. Кирштейнит находится в сростках с небольшими кристаллами кальциевого пироксена, богатыми железом.

На рис. 26 показаны вариации химического состава кирштейнита из хондритов CV3 типа, включая также данные для включений метеорита Leoville и Ефремовки, которые мы изучали в рамках данного исследования. Наиболее поразительной особенностью кирштейнита является то, что в Vigarano он имеет гораздо больший разброс значений по Fe–Mg, чем в Leoville или Ефремовке. Это согласуется с отсутствием какой-либо видимой зональности на изображениях Leoville и Ефремовки, в отличие от заметной зональности в некоторых кирштейнитах Vigarano. Существенных

различий в содержании MnO и Cr_2O_3 в кирштейните между Vigarano и другими метеоритами обнаружено не было. Во всех случаях MnO находился на уровне предела обнаружения (около 0.2 мас. % для обоих оксидов).

3.3.2. Результаты изучения Cr–Mn системы вторичных минералов

Избыток ^{53}Cr определяется тогда, когда отношения $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ превышают значение ~ 1000 –2000. Все анализы андрадита и геденбергита метеорита Allende показали гораздо более низкие значения этого отношения, и поэтому среди них не было выявлено никаких явных признаков избытка ^{53}Cr . Напротив, кирштейнит из восстановленных CV3 имеет отношения $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr} \sim 21\,000$ и четкий избыток $\delta^{53}\text{Cr}$.

Во всех случаях отношение $^{55}\text{Mn}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$ сильно варьировало в течение каждых 100 циклов анализа, а в некоторых случаях — со значительными колебаниями. Это изменение отражает реальную химическую неоднородность внутри каждого кристалла, и поэтому некоторые анализы кирштейнита показывали слишком низкие значения отношений $^{55}\text{Mn}^+ / ^{52}\text{Cr}^+$, чтобы иметь избыток ^{53}Cr . В результате обнаружилось, что только около половины анализов (всех фаз) имели определенный избыток ^{53}Cr .

В табл. 3 приведены изотопные данные кирштейнита, окружающего CAIs в Vigarano 1623-5, Vigarano 477-5 и Ефремовка 48Е. На рис. 27 представлена диаграмма изменения Mn–Cr системы.

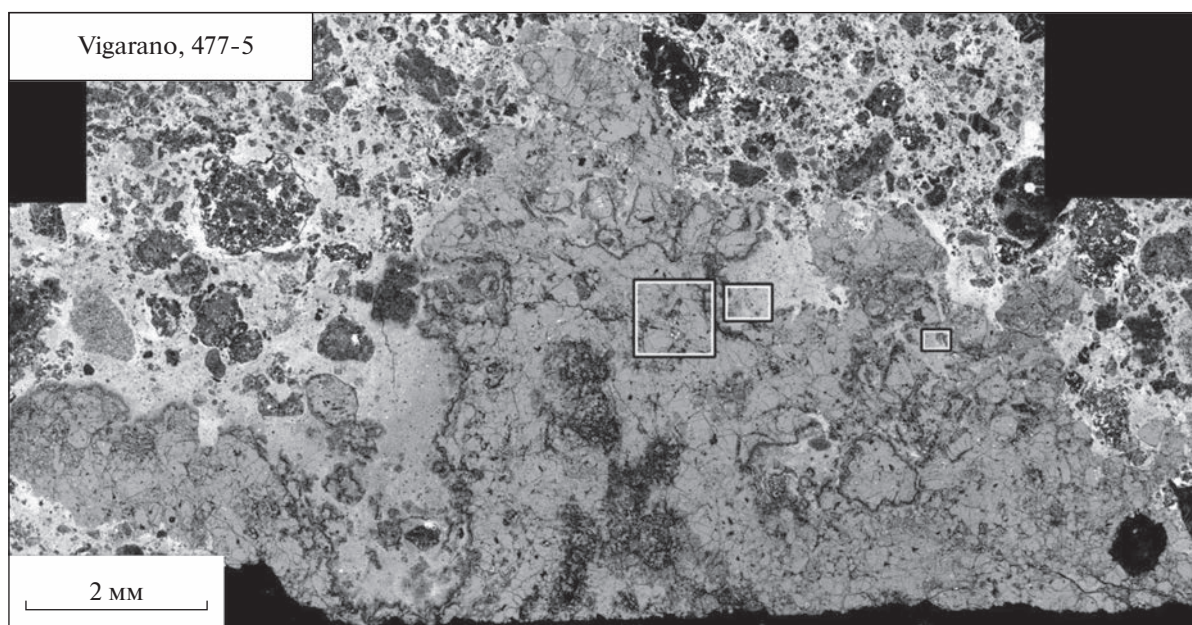


Рис. 23. Изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE) рыхлого включения типа А из метеорита Vigarano, 477-5. Выделенные прямоугольники показывают расположение детальных изображений, показанных на рис. 25, которые содержат проанализированные кристаллы кирштейнита. Рисунок из работы (MacPherson et al., 2017b).

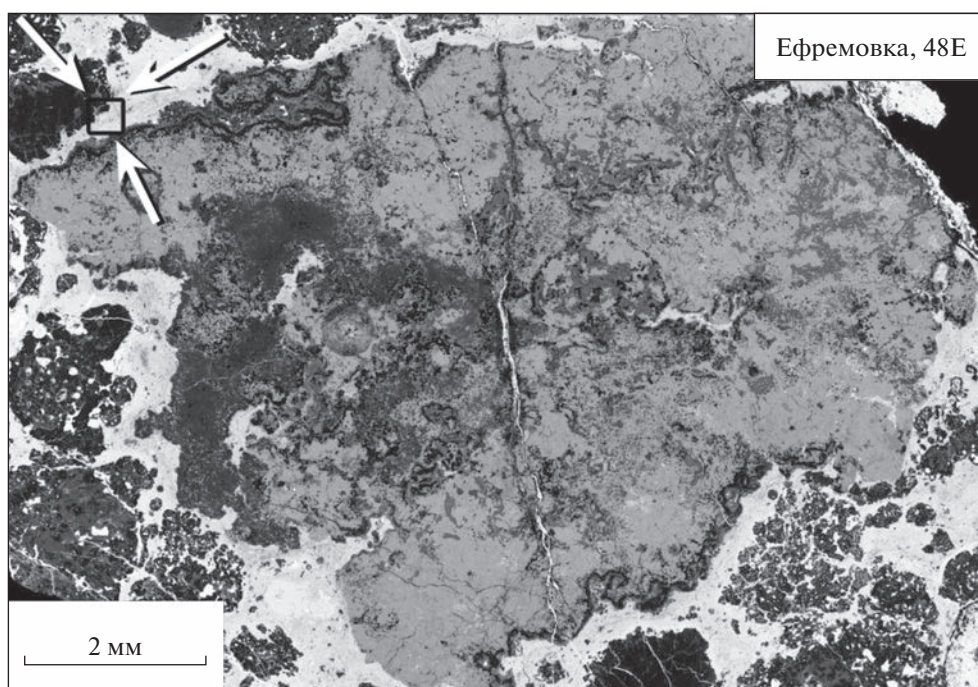


Рис. 24. Изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE) компактного САI типа А, из метеорита Ефремовка, 48Е (MacPherson et al., 2017b). Выделенный прямоугольник, показанный стрелками, представляет детальное изображение на рис. 25, на котором изображены проанализированные кристаллы кирштейнита.

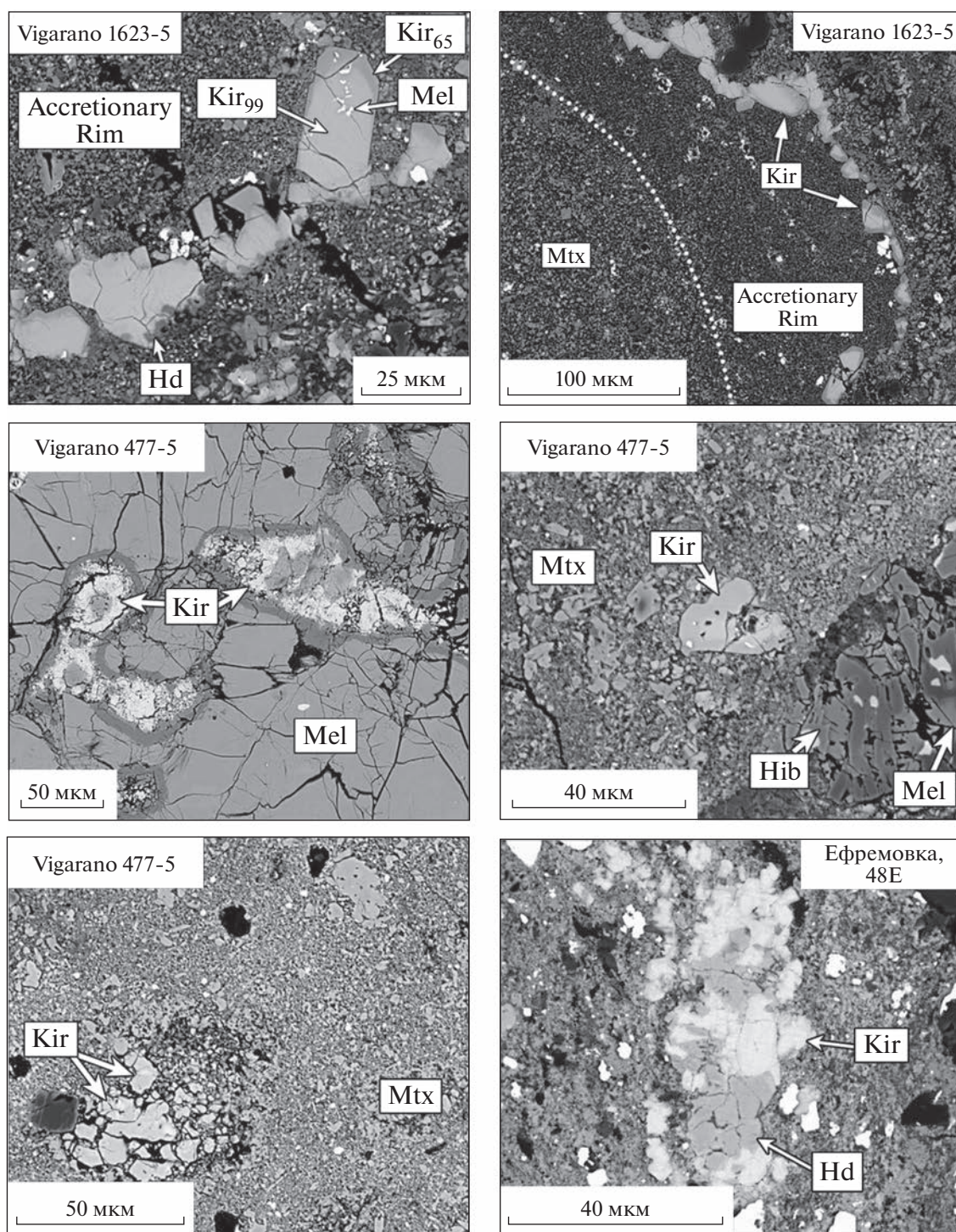


Рис. 25. Изображения в обратно-рассеянных электронах кристаллов кирштейнита (Kir) и геденбергита (Hd) в матрицах (Mtx) и аккреционных каймах (Accretionary Rim), окружающих три изученных CAIs (MacPherson et al., 2017b). Кирштейнит в Vigarano 1623-5 зональный, от почти чистых кирштейнитовых составов в ядре до 65% монтчеллитового компонента у краев зерен. Сокращения: Mel: мелилит; Hib: гибонит; Met: металл.

Наибольшее количество данных было получено в аккреционной кайме, окружающей включение 1623-5, и только несколько анализов двух других метеоритов дали достаточно высокие отношения $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ отношения. Расчет по про-

грамме ISOPLOT показал начальное отношение $(^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn})_0 = (3.71 \pm 0.50) \times 10^{-6}$.

Используя данные Mn—Cr и Pb—Pb изотопных пар, полученных для ангрита D'Orbigny в каче-

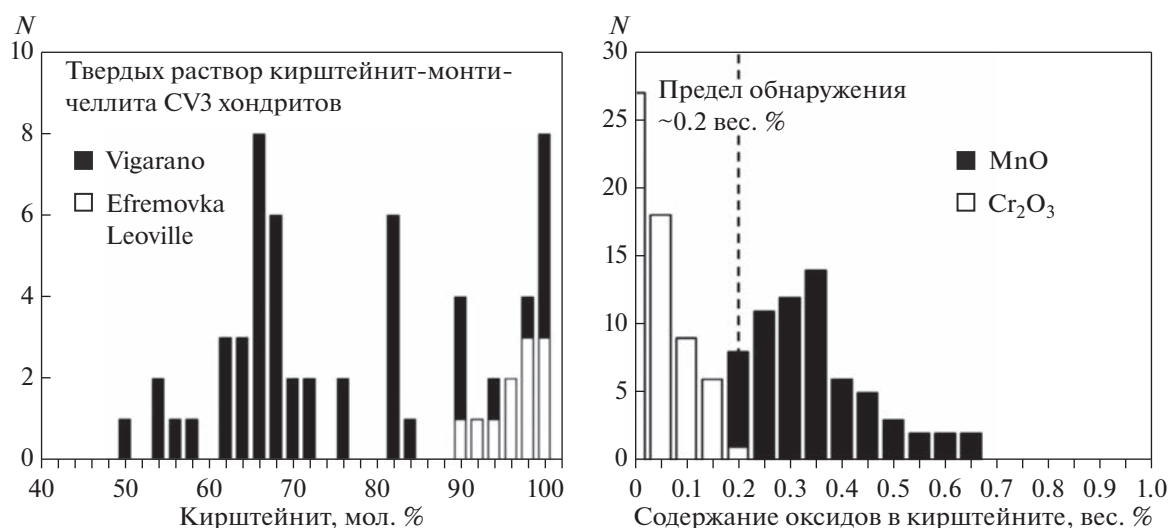


Рис. 26. Валовый состав (слева) и состав второстепенных элементов (справа) кирштейнита, полученный с помощью EDS анализа (MacPherson et al., 2017b). Предел обнаружения (пунктирная вертикальная линия) одинаков как для MnO, так и для Cr₂O₃, все анализы Cr₂O₃ ниже предела обнаружения, а большинство анализов MnO – выше.

стве точки отсчета времени (Glavin et al., 2004; Connely et al., 2012; Brennecka, Wadhwa, это отношение соответствовало 3.2 ± 0.8 млн лет после формирования CV3 CAIs. Внутренняя изохрона была построена только для Vigarano 1623-5, и показала немного большее значение $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr} < 4000$ и $(^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn})_0 = (4.46 \pm 2.0) \times 10^{-6}$, что соответствует примерно 2.2 млн лет после образования CAIs. Однако, если изохрона для CAI 1623-5 ($^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr} > 4000$) проходит через точку пересече-

ния при $\delta^{53}\text{Cr} = 0$, то получается наклон, соответствующий $(^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn})_0 = (3.66 \pm 0.61) \times 10^{-6}$, что согласуется с наклоном изохроны, построенной по всем данным.

3.3.3. Время образования Ca-Fe силикатов на родительском теле CV3 хондритов

Авторы работы (Krot et al., 1998, 2001) полагают, что ассоциация магнетит + фаялитовый оли-

Таблица 3. Mn–Cr изотопные данные кирштейнита аккреционных кайм вокруг CV3 CAIs (MacPerson et al., 2017b)

	Образцы	№	$^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$	2σ	$\delta^{53}\text{Cr}$ (‰)	2σ	$(^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn})_0$ ($\times 10^{-6}$)	2σ	$\delta^{53}\text{Cr}_0$ (‰)	2σ	MSWD
Vigarano	1623-5	A4-sp4	11 243	2027	307	156	4.46	2.00	−92.18	193.90	0.41
		A4-sp2	13987	2763	398	216					
		A2-sp5	12926	2413	486	138					
		A2-sp6	15631	3035	497	190					
		A1-sp4	8665	1642	300	138					
		A1-sp3	10328	1885	298	125					
		A6-sp2	4843	974	71	155					
		A8-sp1	9876	1950	324	144					
Vigarano	Vig477-5	A4-sp3	1790	316	74	65	4.65	4.40	−8.36	14.10	1.30
		A3-sp3	91	19	−2	14					
		A5-sp2	281	62	−11	29					
Efremovka	E48	AA-sp2	18972	3454	654	180	4.09	1.20	−2.64	10.58	3.10
		AA-sp8	378	68	27	21					
		AA-sp6	52	10	−6	12					
Все данные							3.71	0.50	−4.40	7.93	0.72

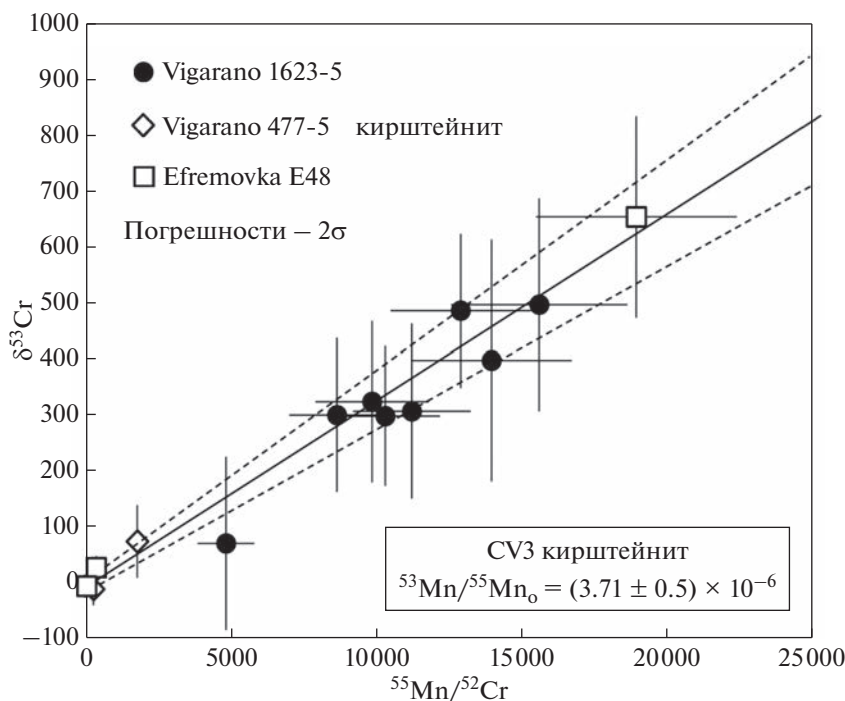


Рис. 27. Зависимость $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ от $\delta^{53}\text{Cr}$ в кристаллах кирштейнита из аккреционных кайм вокруг трех CAIs из метеоритов Vigarano и Ефремовка. Полученные данные определяют изохрону, соответствующую начальному отношению $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ $(3.71 \pm 0.50) \times 10^{-6}$. Рисунок из работы (MacPherson et al., 2017b).

вин + Ca-Fe силикаты в хондритах CV3 является продуктом метасоматоза и метаморфизма с участием флюидов на родительском теле астероида. В работе (McKeegan et al., 2011) применялась эта интерпретация и для других типов хондритов, а в работе (MacPherson et al., 2014) представлены дополнительные доказательства этой гипотезы специально для CV3 хондритов.

В работе (Doyle et al., 2015) были представлены изотопные данные Mn-Cr системы чистого фаялита из хондрита Asuka 881317 CV3. Эти данные соответствуют значению $(^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn})_0 = (3.07 \pm 0.44) \times 10^{-6}$, и, если использовать ангрит (дифференцированный метеорит) D'Orbigny в качестве точки отсчета возраста, то это отношение соответствует образованию фаялита Asuka 881317 4.2 ± 0.8 млн лет после образования CV3 CAIs. Полученная временная оценка убедительно доказывает происхождение фаялита на родительском теле, поскольку аккреция большинства родительских тел хондритов, вероятно, произошла в пределах 1.5–3.0 млн лет после образования CAIs (Krot et al., 2006).

Полученные нами Mn-Cr данные (MacPherson et al., 2017b) опубликованы впервые для Ca-Fe силикатов в метеоритах CV3 типа, а наклон изохроны, рассчитанный по всем данным в совокупности, соответствует образованию кирштейнита ~ 3.2 млн лет после формирования CV CAIs. На рис. 28 показаны полученные в этой работе дан-

ные по сравнению с данными по фаялиту Asuka (Doyle et al., 2015). Хотя результаты по фаялиту определяют линию с меньшим наклоном (что соответствует более молодому возрасту, чем данные по кирштейниту), наклон двух изохрон находится в пределах погрешностей.

Таким образом, результаты не только указывают на то, что Ca-Fe силикаты из восстановленных хондритов CV3 типа действительно образовывались во время процессов на родительском теле, но и подтверждают их образование одновременно с фаялитом. Это поддерживает гипотезу, выдвинутую в работах (Krot et al., 1998, 2001) о том, что ассоциация магнетит + фаялитовый оливин + Ca-Fe силикаты в CV3 хондритах является когенетичной и является продуктом воздействия одного процесса, а именно, метасоматоза и метаморфизма с участием водно-газового флюида на родительском астероиде.

3.3.4. Особенности вещества включений Vigarano

Как отмечалось выше, включение Vigarano 1623-5 является FUN-включением, необычным по изотопным характеристикам, которые выделяют его среди всех других CAIs. Возникает вопрос, могут ли данные по Mn-Cr возрасту кирштейнита в аккреционной оболочке, окружающей Vigarano 1623-5, считаться представительными для всех восстановленных хондритов CV3? И FUN CAIs, и

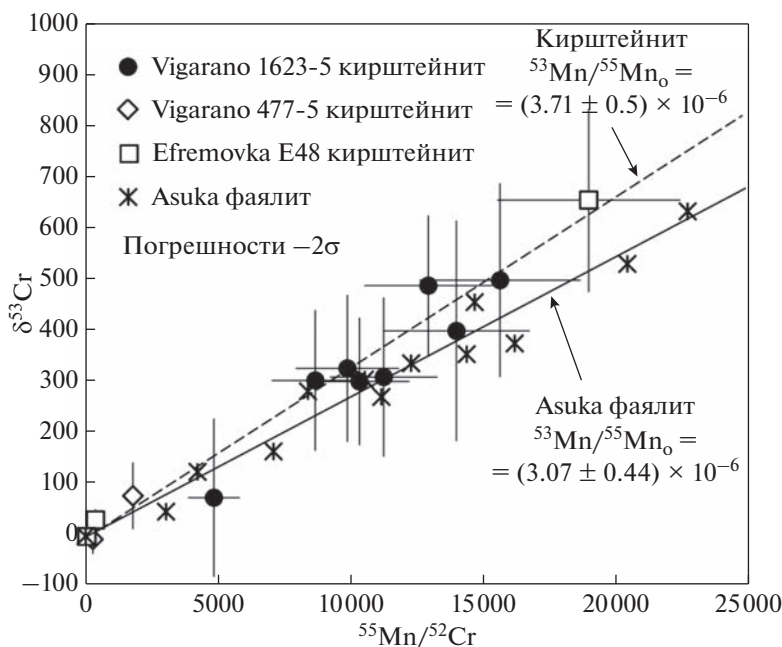


Рис. 28. Сравнение данных $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ отношения и $\delta^{53}\text{Cr}$ кирштейнита с данными фаялита метеорита Asuka (Doyle et al., 2016).

обычные CAIs в конечном итоге аккрецировали в один объект, родительское тело CV3, но это не обязательно означает, что все CAIs приобрели аккреционные каймы в одном и том же месте или в одно и то же время.

Также существует вероятность, что находящееся рядом CAI могло повлиять на изотопные характеристики кирштейнита в окружающей аккреционной оболочке. Однако результаты работы (Loss et al., 1994) показали, что изотопы Cr в CAI Vigarano 1623-5 были наименее необычные (по сравнению с другими характеристиками).

Учитывая, что Mn–Cr данные включений Vigarano 1623-5, Vigarano 477-5 и Ефремовки 48Е похожи, можно сделать вывод, что кирштейнит из аккреционной оболочки, окаймляющей Vigarano 1623-5, сформировался из того же изотопного резервуара, что и кирштейнит вокруг других CAIs, изученных в этом исследовании.

3.3.5. Условия формирования окисленной (CV3ox) и восстановленной (CV3red) подгруппы CV3 хондритов

Авторы работ (Krot et al., 1998, 2001) показали, что разнообразные вторичные ассоциации, присутствующие в метеоритах CV3ox и CV3red, отражают различные физико-химические условия, в частности, температуру, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и летучесть кислорода ($f\text{O}_2$). Например, повышенные температуры и/или относительно окисленный флюид стабилизируют магнетит и андрадит по сравнению с геденбергитом и фаялитом (Krot et al., 1998, 2000, 2001).

Высокая активность кальция по отношению к железу (выраженная как отношение Fe/Ca) способствует образованию геденбергита и андрадита по сравнению с фаялитовым оливином и магнетитом. В расчетах вышеупомянутых работ конкретно не учитывалась стабильность кирштейнита, но в работе (Hu et al., 2011) показано, что низкое значение $f\text{O}_2$ стабилизирует кирштейнит по сравнению с магнетитом, а низкое значение активности SiO_2 (a_{SiO_2}) способствует образованию кирштейнита по сравнению с геденбергитом. В связи с этим, различия между хондритами CV3red и CV3ox можно интерпретировать исключительно как следствие различий в физико-химических условиях.

Однако петрографические и минералогические данные показывают, что интерпретация может быть не такой простой. Например, хондриты CV3ox содержат четырехфазную ассоциацию андрадит + геденбергит + магнетит + фаялитный оливин, что является неожиданным, если опираться на диаграммы равновесия (Krot et al., 1998, 2001).

Геденбергит и кирштейнит встречаются в восстановленных хондритах CV3 типа, что необычно при низких температурах из-за различных значений a_{SiO_2} , но ожидаемо при повышенных температурах (Hu et al., 2011).

Более того, геденбергит встречается по краям кирштейнита (рис. 25), что предполагает равновесное нахождение обеих фаз. Наконец, в описаниях образцов, приведенных ранее, отмечалось,

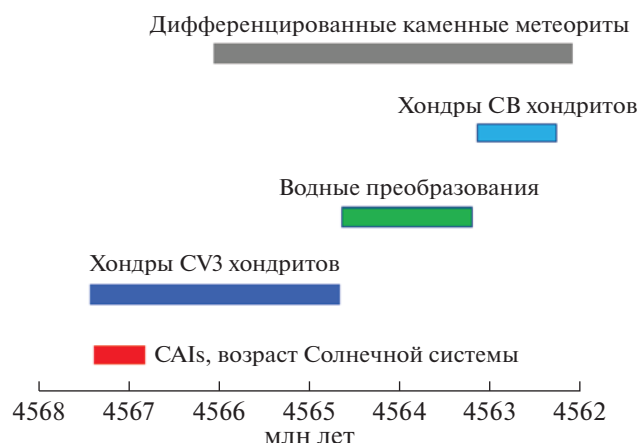


Рис. 29. Последовательность образования твердого вещества Солнечной системы. Возраст CAIs и хондр определяет начало конденсации и возраст образования Солнечной системы. Преобразование CAIs в протопланетном диске длилось очень быстро, около 200 000 лет, а хондр — 3 млн лет. Водные преобразования происходили на родительских астероидах спустя 3.37 млн лет после образования CAIs. Для сравнения показан диапазон возрастов образования хондр СН-СВ хондритов (Krot et al., 2005), показывающий, что хондры СН-СВ хондритов образовались намного позже, чем хондры CV3 хондритов, и также показан диапазон возрастов дифференцированных каменных метеоритов (Dunlap et al., 2018), который может свидетельствовать о том, что разогрев и дифференциация ранних образующихся тел в Солнечной системе проходили очень быстро — практически одновременно с образованием хондр.

что кирштейнит встречается в Vigarano в виде химически зональных кристаллов, причем края кристаллов достаточно бедны железом по сравнению с центральными частями, что хорошо заметно на BSE изображениях (рис. 25а). В кирштейните Ефремовки и Leoville такая зональность настолько незначительна, что ее можно было обнаружить только с помощью количественного анализа. Следствием данных наблюдений является вывод о том, что ассоциации минералов могут быть неравновесными. Они, вероятно, отражают неполные реакции одной ассоциации минералов с другой, вызванные эволюцией физико-химических условий с течением времени. В работе (MacPherson et al., 2017b) не удалось получить изотопные данные для других минеральных фаз, кроме кирштейнита, которые, помогли бы количественно оценить такую временную последовательность. Возможно, в будущем удастся провести подробные исследования представительных образцов методом FIB-TEM, чтобы хотя бы качественно выявить эволюцию химического состава во времени и при разной температуре.

Таким образом, с помощью прецизионного метода SIMS были проанализированы минералы аккреционных кайм вокруг тугоплавких включе-

ний, восстановленных CV3 хондритов Vigarano и Ефремовка. Анализ кирштейнита (CaFeSiO_4) показал определенные избытки ^{53}Cr , которые коррелируют с $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ отношением, что связано с распадом вымершего ^{53}Mn *in situ*. На основании полученных данных (рис. 27) начальное отношение $(^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn})_0$ составляет $(3.71 \pm 0.50) \times 10^{-6}$. Если принять точку отсчета возраста, определенного по Pb—Pb системе ангрита D'Orbigny, то это марганцевое изотопное отношение соответствует образованию кирштейнита через 3.2 ± 0.8 млн лет после формирования CV3 CAIs. Данные по кирштейниту согласуются в пределах погрешности с данными для фаялита из хондрита Asuka 881317 CV3 (Doyle et al., 2015), подтверждающая идею о том, что Ca—Fe минералы в CV3 хондритах являются когенетичными с фаялитом (и магнетитом) и образуются во время термальных водных преобразований на родительском теле CV3 хондритов.

Выводы

Впервые была построена наиболее точная временная последовательность процессов формирования твердого вещества Солнечной системы (рис. 29). Оценки абсолютного возраста CAIs и хондр CV3 хондритов, полученные нами (Connelly et al., 2012) наряду с оценкой абсолютного возраста CAI из работы (Amelin et al., 2010), общепризнаны международным научным сообществом; по ним было рассчитано среднее значение времени образования CAIs (4567.30 ± 0.16 млн лет), а следовательно, возраста зарождения Солнечной системы. Полученные значения возраста не зависят от типа CAIs CV3 хондритов. Процессы преобразования CAIs CV3 хондритов в протопланетном диске продолжались менее 0.2 млн лет, как подтвердили результаты наших исследований с использованием ^{26}Al — ^{26}Mg систематики (MacPherson et al., 2017a), а хондр — 3 млн лет по данным ^{206}Pb — ^{207}Pb возраста (Connelly et al., 2012).

Вторичные преобразования CAIs CV3 хондритов происходили после аккреции родительского астероида углистых хондритов CV3 типа под воздействием водных флюидов — 3.37 ± 0.7 млн лет после образования тугоплавких включений CV3 хондритов по данным Cr—Mn системы (MacPherson et al., 2017b). Если сравнить данные по возрасту образования хондр СН-СВ хондритов (Krot et al., 2005) (рис. 29), то можно предположить их более позднее формирование по сравнению с возрастом хондр CV3 хондритов. На данный момент определить возраст CAIs СН-СВ хондритов не удастся из-за небольших размеров включений и низкого содержания урана. Следует отметить, что образование каменных дифференцированных тел (Dunlap et al., 2018) проходило почти одновременно с формированием хондр CV3 хондритов (рис. 29).

4. ТУГОПЛАВКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ CV3 ХОНДРИТОВ

Как упоминалось в главе 1, CAIs конденсировались из газа солнечного состава при общем давлении $<10^{-3}$ бар и температуре ~ 1600 К (MacPherson, 2014). Затем агрегаты твердых частиц испарялись и конденсировались во внутренней прозрачной области протопланетного диска при высокой температуре окружающей среды (около или выше температуры конденсации форстерита) и потоках солнечных частиц высоких энергий, вероятно, около прото-Солнца (McKeegan et al., 2000). Впоследствии некоторые CAIs (называемые крупнозернистыми или магматическими) испытали плавление, испарение и повторную конденсацию во время процессов нагрева, скорее всего, в той же области диска (Krot et al., 2017).

Теоретические расчеты показали, что время пребывания CAIs в регионе их формирования было очень коротким: менее чем за 2000 лет CAIs либо падают на Солнце, либо выносятся за пределы области конденсации силикатного вещества (Taillifet et al., 2014). Следует отметить, что в хондритах по данным минералогии, петрографии и изотопному составу, было обнаружено несколько популяций CAIs (Коор et al., 2016). Таким образом, короткое время пребывания CAIs около прото-Солнца и существование нескольких популяций CAIs в большинстве групп хондритов позволяют предположить, что тугоплавкие включения эпизодически удалялись из района своего образования и рассредотачивались по всему протопланетному диску. Механизмы этого радиального транспорта мало изучены: предлагаемые модели включают расширение диска и турбулентную диффузию вдоль средней плоскости диска (Ciesla, 2009), X-ветер, дисковый ветер (Shu et al., 1996; Bjerkeli et al., 2016). В этой главе мы рассматриваем морфологию, минералогию, петрографию, валовый состав и происхождение различных типов CAIs, включая составные и ультратугоплавкие CAIs, малоизученные ранее.

4.1. Морфология включений и процессы пластической деформации в протопланетном облаке

4.1.1. Морфология CAIs

Как показали наши работы (Lorenz et al., 2012, 2019), в результате динамики перемещения и транспорта в протопланетном облаке Ca,Al-включения могут иметь разнообразную морфологию. Встречаются амебовидные включения (рис. 30), шарообразные, каплевидные и эллипсоидные, а также имеющие форму вогнутого диска или “тарелок” (рис. 30). Амевидные формы в основном имеют конденсационные тонкозернистые рыхлые включения типа А, шпинелевые включе-

ния и амевидные оливиновые агрегаты. А компактной округлой и эллипсоидной формой обладают грубозернистые расплавленные включения. Включения в форме шара и диска выглядят округлыми образованиями в плоскости шлифа, а тарелочные (или в форме вогнутого диска) включения в разрезе имеют форму месяца, если разрез проходит в плоскости перпендикулярной основанию “тарелок” (рис. 31а) и образуют круг с отверстием посередине, если разрез проходит в плоскости параллельной основанию (рис. 31б, 31в). Разновидности CAIs в форме обычных и вогнутых дисков относятся к пластически-деформированным объектам — их генезис некоторое время был не ясен (Lorenz et al., 2012; Ivanova et al., 2014).

Следует отметить, что включения в форме вогнутого диска (или чашеобразные CAI) не были раньше изучены, так как их принимали за включения округлой и шарообразной формы в шлифах метеоритов. В трехмерном пространстве их не изучали, и выводы о связи таких CAIs с пластической деформацией при транспорте в протопланетном диске опубликованы нами впервые (Lorenz et al., 2012, 2019; Ivanova et al., 2014).

По статистике 12% всех крупных CAIs (1 см) составляли чашеобразные включения в метеорите NWA 3118. Изученные включения представлены в табл. 4. Сначала они были исследованы визуально и с помощью оптического микроскопа, а затем методами электронной микроскопии и микронзондового анализа.

4.1.2. Результаты исследования включений в форме простого и вогнутого диска

Включение CAI 1N — это круглый объект диаметром ~ 1.5 см, наблюдаемый на поверхности метеорита NWA 3118. Было сделано несколько шлифов этого включения, распиленного в разных направлениях. Разрез a1–a2 проходил по центру включения, по нему хорошо видно, что включение имеет форму полумесяца (рис. 31а). Разрез b1–b2 (рис. 31б, 31в) проходил перпендикулярно сечению a1–a2, и в этом сечении видно, что CAI имеет форму кольца. Упрощенная 3D-реконструкция CAI показывает его чашеобразную морфологию, которую можно назвать выпукло-вогнутой линзой диаметром 1.5 см и толщиной 0.12 см (рис. 31б). CAI состоит в основном из мелилита, шпинели, Al, Ti-диопсида и перовскита. Оно окружено многослойной оболочкой Варк–Ловеринга (WL), состоящей из почти чистого геленита (внутренний слой), шпинели + гибонита (промежуточный слой) и Al, Ti-диопсида (внешний слой) (рис. 31, 32). Составы мелилита в кайме WL на выпуклой и вогнутой сторонах CAI несколько отличаются: с выпуклой стороны мелилит более геленистый, чем в вогнутой стороне, $\text{Åk}_{4.3 \pm 2.9}$ и

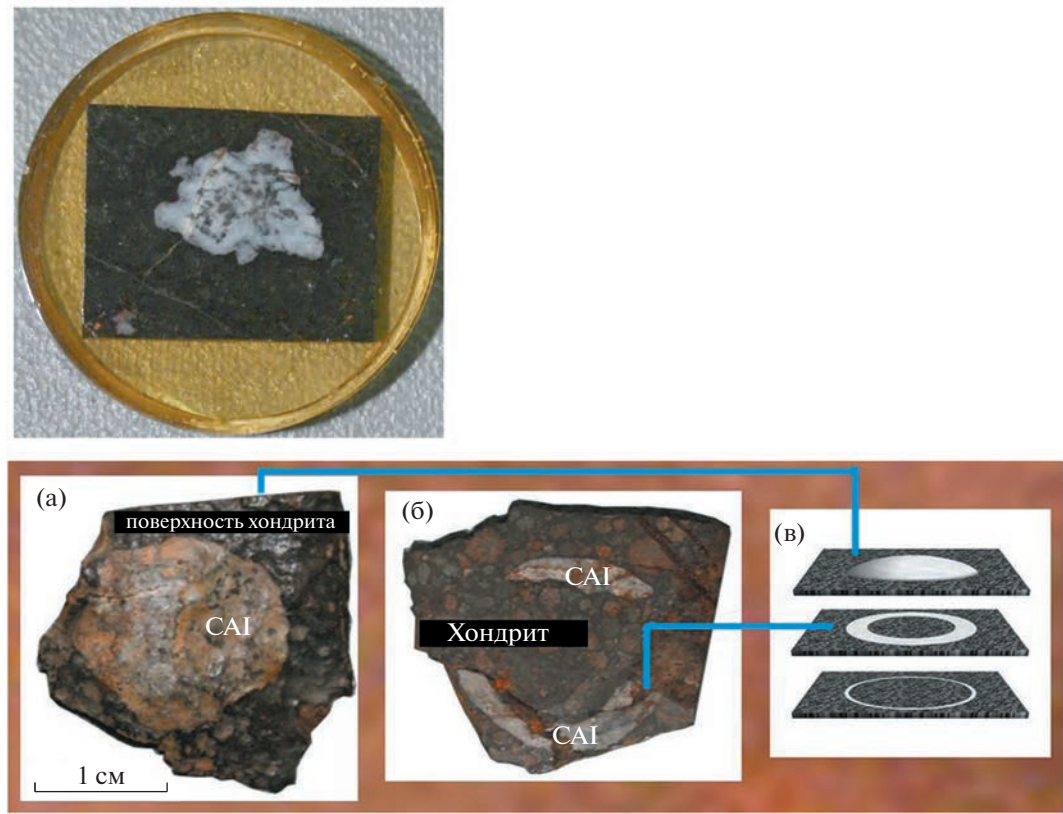


Рис. 30. Морфология включений. Амебовидное включение в шлифе (верхнее), включение в виде вогнутого диска на поверхности метеорита в разных разрезах (а, б), (нижнее), модельные срезы включения в виде вогнутого диска (в). Рисунок из статьи Lorenz et al. (2019).

$\text{Åk}_{7.9 \pm 4.7}$, соответственно (рис. 31г). В САИ наблюдались следы хрупких механических деформаций — симметричные ступенчатые блоки, ограниченные субпараллельными трещинами, показаны черными стрелками на рис. 32б.

САИ CVX1 имеет чашеобразную морфологию, которая может напоминать выпукло-вогнутую линзу диаметром ~ 1 см и толщиной ~ 0.3 см (рис. 32г, 32д). САИ состоит из мелилита, анортита, Al,Ti-диопсида, шпинели и второстепенного перовскита и Fe,Ni-металла, и окружено многослойной каймой WL, сложенной (от центра к краю) геленитовым мелилитом, шпинелью + гибонитом и Al,Ti-диопсидом (рис. 32). Кроме того, есть слой

крупных зерен шпинели, параллельный слоям каймы WL вокруг выпуклой стороны (рис. 32д). Минералогия и толщина каймы WL выпуклой и вогнутой сторон CVX1 различны: на выпуклой стороне кайма WL тоньше и содержит меньше шпинели, но больше тугоплавких гибонита и геленитового мелилита, чем кайма на вогнутой стороне ($\text{Åk}_{7 \pm 2}$ vs $\text{Åk}_{30 \pm 2}$, соответственно) (рис. 33).

САИ 3N имеет форму диска диаметром 1.7 см и толщиной 0.7 см (рис. 34). Это составной объект, содержащий примерно 25 включений, различных по структуре и минералогии (Ivanova et al., 2012, 2015). Вмещающее включение — форстеритовое Типа В (FoB) САИ состоит в основном из шпинели,

Таблица 4. Перечень САИs, имеющих чашеобразную форму и изученных в работе (Lorenz et al., 2019)

Номер	Метеорит	Название САИ	Морфологический тип
1	NWA 6368	CVX1*	Чашеобразное, тип В
2	NWA 3118	1N	Чашеобразное, тип А-В
3	NWA 3118	10aN*	Чашеобразное, тип А-В
4	NWA 3118	3N	Дисковое, форстеритовое типа В
5	NWA 3118	4N*	Дисковое, форстеритовое, типа В

* Морфология определялась по форме объекта в шлифах и геометрическим принципам.

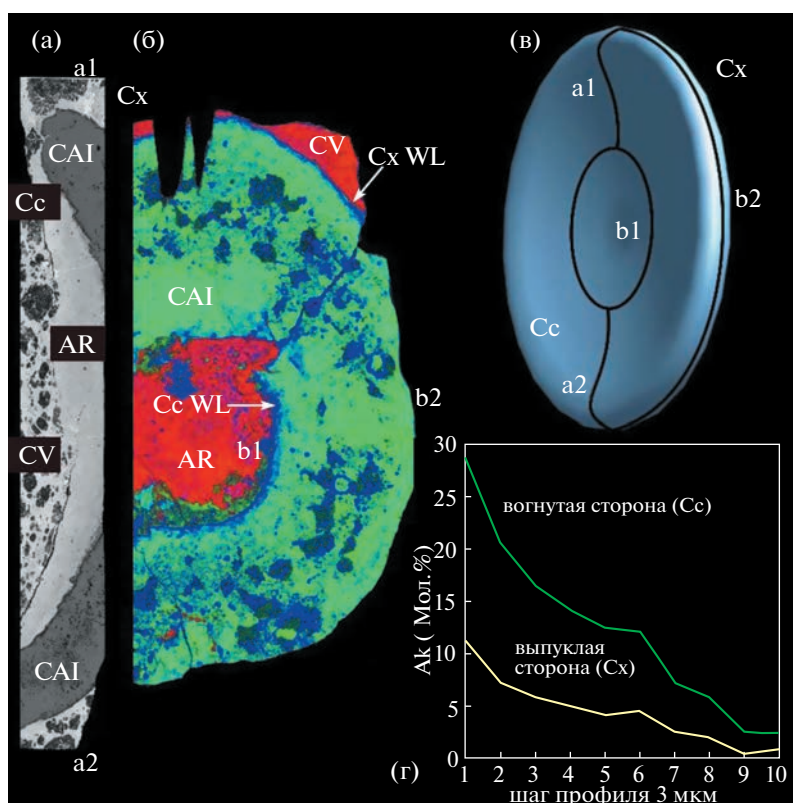


Рис. 31. CAI 1N из CV3 хондрита NWA 3118 в виде вогнутого диска, разрезанного в двух перпендикулярных направлениях, a1–a2 и b1–b2. (а) Изображение вогнутой части включения в обратно-рассеянных электронах (BSE), в сечении по оси вращения, a1–a2. (б) Комбинированная элементная карта в Mg (красный), Ca (зеленый) и Al (синий) Kα рентгеновских снимках, в сечении вдоль b1–b2, перпендикулярно оси вращения. Масштаб на рисунках а и в одинаковый. (в) 3D-реконструкция чашеобразного CAI и линий разреза. (г) Химические профили (от центра включения до края) меллитового слоя каймы Варка–Ловеринга (WL) на выпуклой и вогнутой сторонах 1N. Уменьшение содержания акерманита в меллите, вероятно, связано с испарением Mg и Si. CAI – Ca-Al-включение; AR – мелкозернистый аккреционная кайма; CV – тип вмещающего хондрита; Cx (convex) – выпуклая сторона; Cc (concave) – вогнутая сторона; WL – кайма Варк–Ловеринга. Рисунок из статьи Lorenz et al. (2019).

ли, меллита, Al,Ti-диопсида и неравномерно распространенных мелких зерен форстерита.

Меллит в мантии CAI более геленитовый, чем в центре ($\text{\AA}k_4$ и $\text{\AA}k_{42-86}$ соответственно). CAI окружено тонкой и прерывистой каймой WL, состоящей из Al-диопсида с небольшим количеством шпинели и анортита. Захваченные CAIs имеют разнообразные размеры, структуру и минералогию и относятся к компактным Типу А, Типу В, Типу С и ультратугопавким включениям (UR CAIs).

CAI типа А, В и С состоят из различных соотношений Al,Ti-диопсида, меллита, шпинели и анортита. Составное CAI 3N и его UR CAI 3N-24, состоящее из тажеранита, Y-обогащенного перовскита и дэвисита, будет подробно рассмотрено в подразделах 4.3 и 4.4 этой главы.

CAI 4N имеет форму диска диаметром 1.1 см и толщиной ~0.2 см (рис. 35) и состоит из двух литологий: богатой форстеритом и бедной; обе содержат секторно-зональный Al,Ti-диопсид, шпинель, меллит ($\text{\AA}k_{5-86}$, с пиковым значением $\text{\AA}k_{68}$), Fe,Ni-металл и анортит (Ivanova et al., 2014, MacPherson et al., 2017). CAI окружено каймой WL, состоящей из диопсида, шпинели, геленитового меллита ($\text{\AA}k_5$), анортита и вторичного нефелина, замещающих анортит.

Тугоплавкое включение 10N представляет собой фрагмент (размером 2 см) большого составного объекта (рис. 36). Оно состоит из двух CAIs, 10aN и 10bN. CAI 10aN имеет деформированную форму (так как только одна часть этого CAI была доступна для исследования); CAI 10bN имеет неправильную форму. CAI 10aN – это включение типа В1 с ядром, состоящим из анортита, Al,Ti-диопсида и меллита ($\text{\AA}k_{36.3-38.7}$), и мощной меллитовой мантией ($\text{\AA}k_{45.0-69.3}$); все минералы содержат мелкозернистую пойкилитовую шпинель. Включение окружено каймой WL, состоящей из шпинели, меллита ($\text{\AA}k_{35.5}$), анортита и Al-диопсида.

Тугоплавкое включение 10N представляет собой фрагмент (размером 2 см) большого составного объекта (рис. 36). Оно состоит из двух CAIs, 10aN и 10bN. CAI 10aN имеет деформированную форму (так как только одна часть этого CAI была доступна для исследования); CAI 10bN имеет неправильную форму. CAI 10aN – это включение типа В1 с ядром, состоящим из анортита, Al,Ti-диопсида и меллита ($\text{\AA}k_{36.3-38.7}$), и мощной меллитовой мантией ($\text{\AA}k_{45.0-69.3}$); все минералы содержат мелкозернистую пойкилитовую шпинель. Включение окружено каймой WL, состоящей из шпинели, меллита ($\text{\AA}k_{35.5}$), анортита и Al-диопсида.

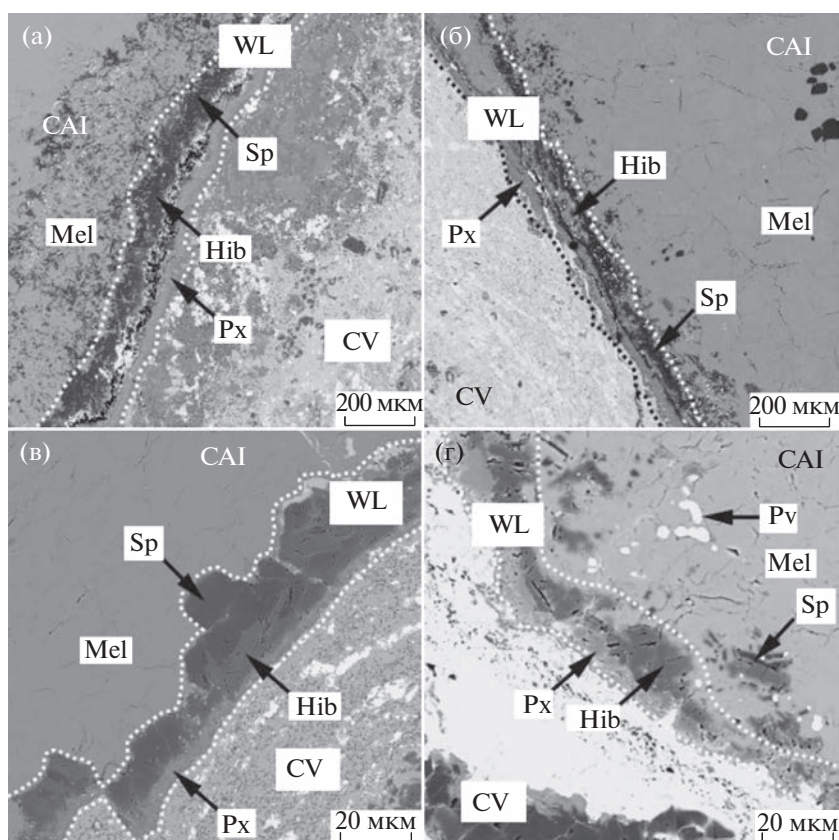


Рис. 33. Различная толщина оболочки WL на вогнутой (слева) и выпуклой (справа) сторонах чашеобразных включений; WL тоньше и имеет больше геленитового мелилита на выпуклых сторонах по сравнению с вогнутыми сторонами; а, б – CAI 1N; в, г – CAI CVX1; белые пунктирные линии обозначают границы WL. Рисунок из статьи Lorenz et al. (2019).

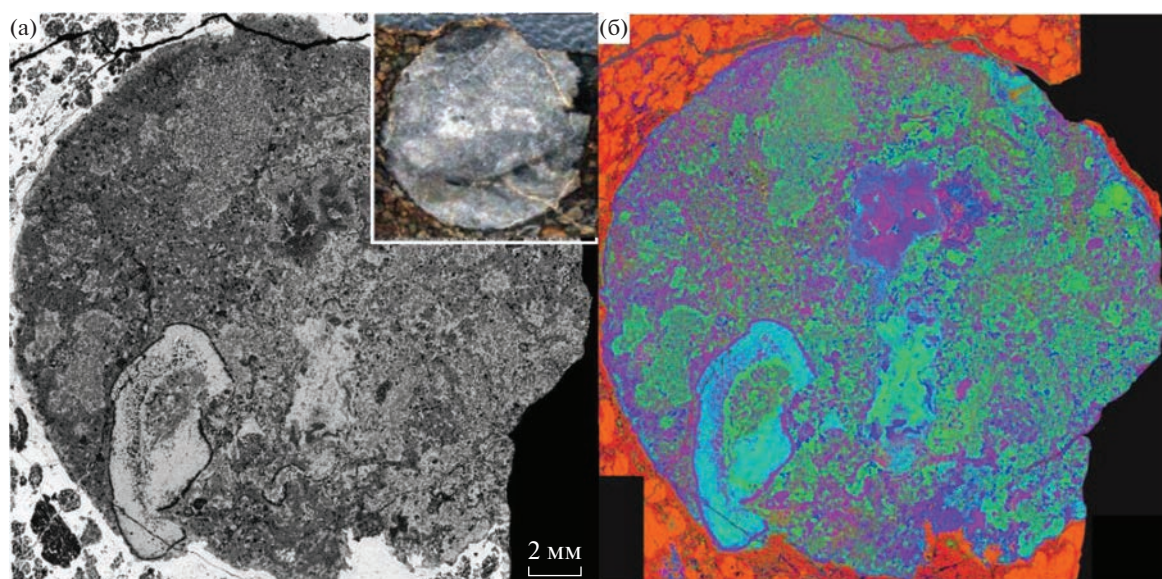


Рис. 34. Составное включение в виде диска 3N из метеорита NWA 3118. CAI распилено перпендикулярно оси вращения. (а) Изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE). На вставке показан визуальный образец CAI на поверхности метеорита. (б) Элементная карта в рентгеновских лучах Mg (красный), Ca (зеленый) и Al (синий) Kα. Изображения из работы (Ivanova et al., 2012; Lorenz et al., 2019).

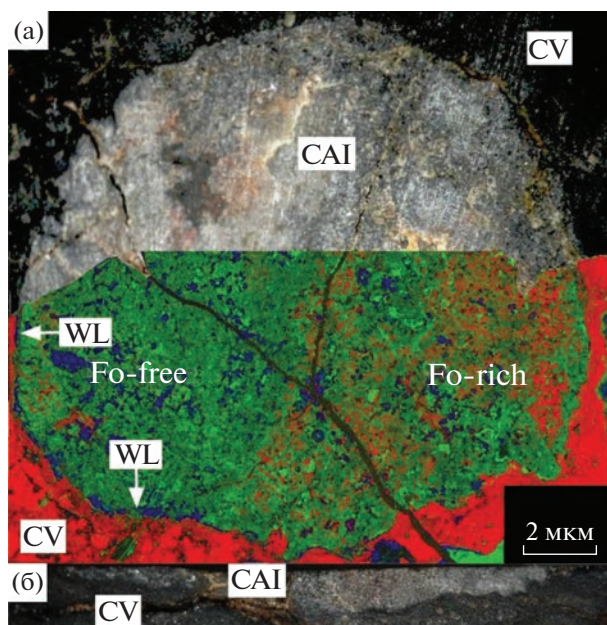


Рис. 35. (а) Макроскопический вид спила CAI 4N, сделанного поперек оси вращения, в сочетании с рентгеновской картой дополнительной части спила CAI с комбинацией элементной карты части 4N в Mg (красный), Ca (зеленый) и Al (синий) K α рентгеновских лучах. Показаны богатые (Fo-rich) и бедные (Fo-free) оливином области. (б) Участок половины CAI 4N, сделанный параллельно оси вращения; другая половина имеет такую же толщину (~1 мм). Масштаб одинаковый для всех изображений. Рисунок из статьи Lorenz et al. (2019).

жет объяснить происхождение дискообразных магматических CAIs.

Механизм 3 может привести к образованию расплавленных объектов неправильной формы, часто составных. Следовательно, этот механизм может отвечать за формирование деформированного CAI 10aN Type B1 (рис. 36).

Оба механизма, однако, не объясняют симметричную форму дискообразных и чашеобразных расплавленных CAIs, с высоким соотношением длинной/короткой осей и особенности минералогии и состава (рис. 35, 36). Предполагается, что механизмы 2 и 3 хорошо объясняют происхождение деформированных хондр, но не объясняют происхождение дисковых и чашеобразных крупнозернистых расплавленных включений.

4.1.4. Термальная история крупнозернистых расплавленных включений

Поскольку все описанные нами CAIs дисковой и чашеобразной формы являются крупнозернистыми расплавленными включениями (в основном типа B), можно кратко резюмировать их предполагаемое происхождение (Lorenz et al., 2019). CAIs типа B, образуются в результате плавления при температуре 1600 K (часто многостадийного) тугоплавких агрегатов, состоящих из CAIs (расплавленных и нерасплавленных) более ранних генераций и/или газовых конденсатов

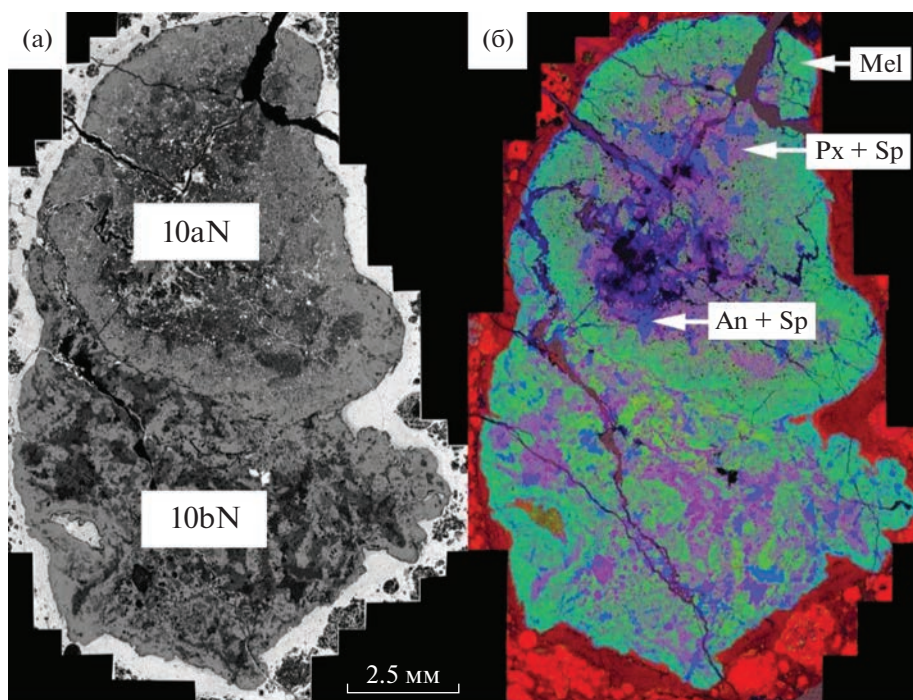


Рис. 36. (а) Изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE) CAI 10N, состоящее из двух слипшихся CAIs — возможно чашеобразного 10aN Типа B1 и включения неправильной формы CAI 10bN Типа B2; (б) комбинированная элементная карта CAI 10N в рентгеновских лучах Mg K α (красный), Ca K α (зеленый) и Al K α (синий). Рисунок из статьи Lorenz et al. (2019).

(Ivanova et al., 2012, 2013, 2015; Bullock et al., 2012; MacPherson, 2014), происходившего при низком давлении (10^{-3} – 10^{-4} бар), которое часто сопровождалось испарением, приводящим к химическому и изотопному фракционированию Mg, Si, O и других элементов (MacPherson, 2014). Экспериментальные исследования предполагают, что CAI-подобные расплавы типа В охлаждаются до ~ 1400 K со скоростью остывания ~ 0.5 – 50 K/час. Охлаждение с более высокой скоростью приводит к образованию дендритных кристаллов, не наблюдаемых в CAIs (Beckett et al., 2006; Mendybaev et al., 2006). Одновременно с этими процессами или вскоре после них, в CAIs типа В формировались каймы WL (Needham et al., 2015). В нематоморфизованных хондритах, каймы WL также, как и их CAIs имеют одинаковый изотопный состав кислорода, что предполагает их образование в едином изотопном резервуаре (Krot et al., 2017).

Однако CAIs типа В в CV хондритах часто имеют неоднородный изотопный состав кислорода. Природа этой неоднородности остается спорной: это могло быть смешение с газом переменного изотопного состава при неполном плавлении вещества в протопланетном диске или с обедненным ^{16}O кислородом водных флюидов при метасоматозе на астероиде CV хондритов (Yurimoto et al., 2008; Kawasaki et al., 2018).

4.1.5. Формирование дисковых и чашеобразных CAIs типа В в результате аэродинамической деформации

Авторы работ (Lorenz et al., 2012, 2019; Liffman et al., 2016) предложили формирование дисковых и чашеобразных CAIs типа В в результате аэродинамической деформации капель силикатного расплава с высоким содержанием кальция и алюминия, движущихся со сверхзвуковой скоростью сквозь протопланетный диск. Этот процесс похож на формирование тектитов аэродинамической формы (Charman, 1964; Clev-erly, 1986) и, возможно, частиц ударного расплава в земных ударных кратерах, например, включения стекла (“flädle”) из кратера (рис. 37). Важные ограничения для аэродинамической модели следующие:

Для образования дисковых и чашеобразных CAIs необходимо, чтобы: (1) предшественники CAIs дисковой и чашеобразной формы нагревались выше температуры ликвидуса в течение относительно короткого времени, потому что расплавленное CAI не стабильно при низких давлениях и в конечном итоге испарится (Davis, Richter, 2014). (2) Аэродинамически деформированная капля силикатного расплава с высоким содержанием кальция и алюминия должна была охладиться довольно быстро ниже солидуса, по-

тому что имеет тенденцию превращаться в сферу из-за поверхностного натяжения за доли секунды (Rubin, Wasson, 2005). (3) Симметричное аэродинамически деформированное CAI может быть сформировано только из невращающейся расплавленной капли. История ускорения, плавления, деформации и охлаждения дисковой и чашеобразной CAI обсуждалась в комплексной модели Лиффмана (Liffman et al., 2016). Следует отметить, что исходные параметры, используемые в этой модели (масса, светимость, радиус прото-Солнца, сила звездного магнитного поля, темп аккреции массы, внутренний радиус аккреционного диска), использовались для протопланетного диска возрастом 1 млн лет, тогда как CAIs, как полагают, сформировались в течение первых 0.3 млн лет эволюции Солнечной системы (Connolly et al., 2012). Поскольку наиболее важные параметры этой модели — температура и давление в области формирования CAI, и они существовали в диске возрастом 0.01–1 млн лет, то исходные параметры не изменялись.

Согласно модели (Liffman et al., 2016), CAI испытывали аккреционный нагрев и были выброшены магнитосферной силой из области их образования от Солнца во внешний диск с разными скоростями. CAI сантиметрового размера были выброшены с вертикальной скоростью $v_z < 30$ км/с и двигались к внутренней части диска на расстоянии ~ 0.06 а.е. от Солнца.

CAIs, выбрасываемые с вертикальной скоростью $30 < v_z < 100$ км/с, проникали за внутреннюю область протопланетного диска (Dullemond, Monnier, 2010) и замедлялись на расстоянии от 0.07 до >2 а.е., в зависимости от v_z . Все удаленные CAIs подверглись торможению во внутренней области диска. CAIs нагревались в диске до 2600–3000 K и полностью расплавлились за несколько минут. Расплавленные CAIs деформировались, если их скорости относительно газа находились в диапазоне значений, при которых сила аэродинамического сопротивления превалировала над силой поверхностного натяжения расплава (далее “скорости в области образования чашеобразных CAIs”). Для давления газа 10^{-3} , 10^{-4} и 10^{-5} атм, рассчитанные скорости в области формирования чашеобразных CAIs равны ~ 3 – 6 , 6 – 20 и 20 – 70 км/с соответственно.

Морфология деформированного CAI (рис. 37в) будет во многом зависеть от начальной скорости, расплавленной капли и давления газа в протопланетном диске. Это следует из того, что (1) деформация капли расплава, подобного по составу CAI, в потоке газа происходит за доли секунды, (2) поверхностное натяжение расплава CAIs изменяется незначительно с температурой (Magidson et al., 2010) и (3) расплавленные CAIs охлаждаются до температуры солидуса, сохраняя при этом

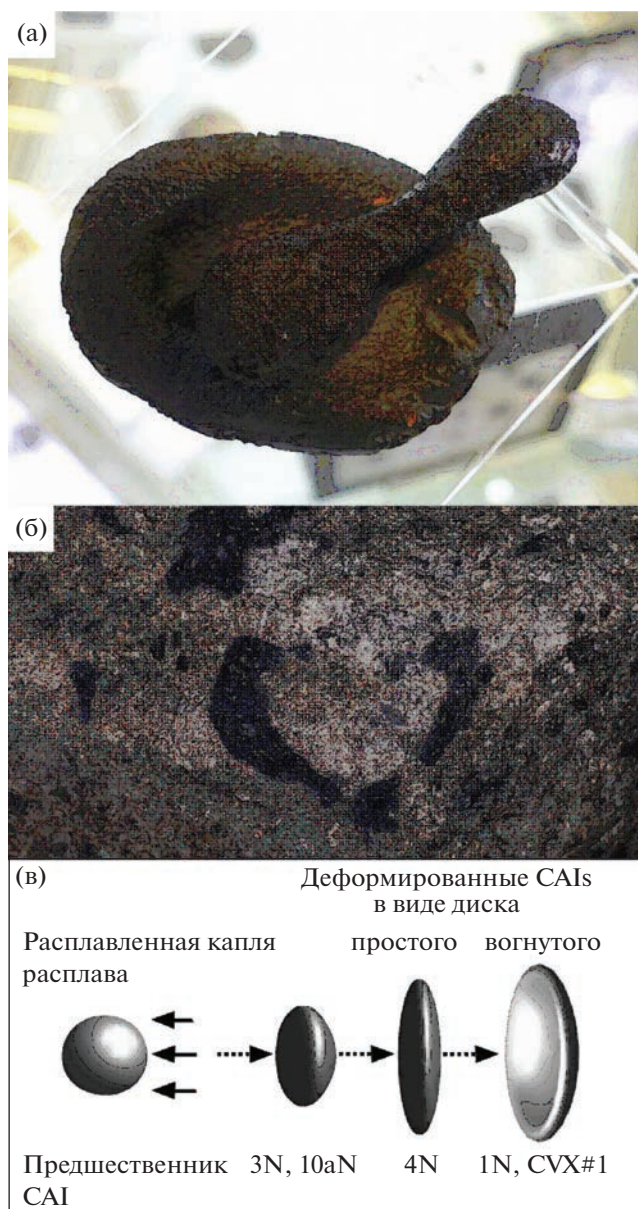


Рис. 37. (а) Индошинитовые тектиты чашевидной и каплевидной формы (Центр изучения метеороитов. Государственный университет Аризоны — Темпе, США). Изображение DSC05862.JPG; см. также дугообразное изображение тектита в работе (Elkins-Tanton, 2010); (б) стеклянные включения зювита кратера рис. Предоставлено А. Bischoff; (в) аэродинамическая деформация расплавленного сферического CAI образует последовательность объектов разной формы. Цифрами и буквами показаны природные CAIs соответствующей морфологии. Рисунок из статьи Lorenz et al. (2019).

скорости в области образования чашеобразных включений. Следует отметить, что оценки скоростей небулярных ударных волн в гравитационно неустойчивом диске находятся в диапазоне 6–9 км/с (Boss, Durisen, 2005), что близко к нижнему пределу скоростей образования чашеобразных вклю-

чений. Это предполагает, что ударные волны в протопланетном диске могут быть ответственны за происхождение дисковых и чашеобразных CAIs.

Большинство CAIs типа В демонстрируют положительный эффект масс-фракционирования изотопов Mg и Si, свидетельствующий об испарении расплава; количество испаряемого Mg и Si может составлять десятки процентов (Davis, Righter, 2014; Liffman et al., 2016). Авторы работы (Liffman et al., 2016) посчитали, что расплавленные CAI сантиметрового размера, могут потерять до 90% их массы, а значит, начальные размеры чашеобразных CAI должны были быть больше сантиметра. Диаметр чашеобразного CAI почти вдвое больше диаметра сферы, подобной CAI по массе, а площадь его поверхности в ~1.5 раза больше, чем у сферы. Это должно было значительно увеличить испарение чашеобразного расплавленного CAI. Из расчетов следует, что деформация CAI, проходящего сквозь протопланетный диск произойдет сразу после того, как оно будет полностью расплавленным. С учетом увеличенной площади фронтальной поверхности дисковых и чашеобразных CAIs, время торможения и остановки движения CAIs уменьшится в 5 раз и уменьшится продолжительность испарения расплава по модели, предложенной авторами в работе (Liffman et al., 2016).

После достижения максимальной температуры и замедления CAIs, они будут остывать до температуры ~1400 К со средней скоростью ~30–40 К/мин и достигать температуры солидуса раньше, чем их скорость упадет ниже нижней границы скоростей движения чашеобразных CAIs (Liffman et al., 2016).

Орбиты всех CAIs, выброшенных со скоростью $v_z < 100$ км/с таковы, что после замедления они начинают двигаться к Солнцу (Liffman et al., 2016). Те CAIs, которые не были отброшены далеко, могли повторно подвергнуться процессам в высокотемпературной области внутренней области диска.

По структуре и минералогии CAIs дисковой и чашеобразной формы похожи на типичные CAI типа В, которые охлаждались со скоростью остывания ~0.5–50 К/ч и кристаллизовались. Эти скорости охлаждения намного ниже, чем предполагалось в модели (Liffman et al., 2016) для CAIs, входящих во внутреннюю область диска (минимум 30–40 К/мин до 1400 К). Следовательно, ожидалось, что чашеобразные CAIs будут иметь закаленные текстуры, отличные от текстур типичного типа В CAIs. Это несоответствие теоретических расчетов и наблюдений означает, что аэродинамическая модель (Liffman et al., 2016) требует доработки.

Согласно расчетам (Liffman et al., 2016), CAIs, выброшенные центробежной силой от Солнца из области их образования со средними вертикаль-

ными скоростями (<100 км/с), удаляются из области формирования. CAI с низкими начальными $v_z < 30$ км/с будут вращаться вокруг внутренней области диска и периодически нагреваться до ~ 1500 К и охлаждаться до 1400 К за ~ 100 ч. При 1500 К CAI частично плавился. Частично расплавленное CAI состава типа В при температуре ~ 1550 К будет содержать ~ 45 об. % кристаллов шпинели и мелилита (Stolper, 1982). Как было показано экспериментально, кристалл-содержащие расплавы являются более вязкими, чем в отсутствие кристаллов (Vetere et al., 2010). В результате частично расплавленное чашеобразное CAI может сохранять свою деформированную морфологию из-за очень высокой вязкости. При охлаждении до 1400 К со скоростью охлаждения ~ 2 К/ч, подобно CAIs типа В ($1-10$ К/ч, (Beckett et al., 2006)) частично расплавленное чашеобразное CAI приобретет крупнозернистую магматическую структуру. Поскольку при испарении теряется масса, чашеобразные CAIs сантиметрового размера могли существовать в таком режиме не более ~ 500 ч (Liffman et al., 2016), и на чашеобразные CAIs могли повлиять несколько высокотемпературных циклов, а затем включения необходимо было транспортировать в более холодную область протопланетного диска, например, за счет разрежения диска в связи с уменьшением плотности (Boss, 2008).

4.1.6. Каймы Варк–Ловеринга вокруг чашеобразных CAIs

Каймы Варк–Ловеринга (WL, Wark–Lovering) обычно наблюдаются вокруг расплавленных CAIs (MacPherson, 2014). Последовательность слоев оболочки WL следующая (от включения наружу): шпинель + гибонит + перовскит $\rightarrow$ геленитовый мелилит, часто замещенный анортитом $\rightarrow$ Al-диопсид с уменьшением содержания Al к периферии $\rightarrow$ форстерит. В двух внутренних слоях происходило селективное испарение Mg и Si с периферии CAIs с последующей кристаллизацией расплава; слой Al-диопсида и форстерита, а также анортит, замещающий мелилит, скорее всего, образовался в результате конденсации остывающего газа протопланетного диска (Han et al., 2015). Слои оболочки WL обычно имеют одинаковую толщину. Однако чашеобразные CAIs окружены оболочками WL, имеющими асимметричную структуру и наблюдались различия составов выпуклой и вогнутой сторон. Например, (1) оболочка WL на выпуклой стороне 1N имеет более геленитовый слой, чем на вогнутой стороне (рис. 31d). (2) Оболочка WL на вогнутых сторонах 1N и CVX1 имеют более широкий слой шпинель-гибонита, чем на выпуклой стороне (рис. 33). Эти особенности могут быть интерпретированы, как результат более интенсивного испарения и удаление материала с вы-

пуклой стороны чашеобразных CAIs. В этом случае в соответствии с аэродинамической моделью выпуклая сторона должна представлять собой фронтальную часть CAIs, нагретую и деформированную в результате сопротивления газа.

Наблюдаемые различия в текстуре и составе оболочки WL выпуклой и вогнутой сторон могут быть результатом градиента температуры и давления из-за абляции фронтальной части CAI (Lorenz et al., 2019). Внешний диопсидовый слой каймы WL имеет примерно равномерную толщину и покрывает как выпуклую, так и вогнутую стороны чашеобразных CAIs. Предполагается, что этот слой, образовался в результате конденсации газа при ~ 1435 К (Yoneda, Grossman, 1995) на поверхности уже затвердевших крупнозернистых магматических CAIs.

Таким образом, крупнозернистые расплавленные чашеобразные CAIs в CV хондритах образовались в результате аэродинамической деформации богатого Ca и Al силикатного расплава при давлении и температуре, соответствующих внутренней области диска с радиусом ~ 0.4 а.е. (D'Alessio et al., 2005), с последующим охлаждением в протопланетном диске и частичным переплавлением в результате орбитального движения к его внутреннему краю. CAIs в виде простого и вогнутого диска были перемещены из области их формирования к внешней области протопланетного диска, и во время транспортировки они не должны были подвергаться плавлению, иначе они снова бы приобрели шарообразную форму.

4.2. Структурно-минералогические типы и валовый химический состав CAIs CV3 хондритов

Различные типы CAIs регистрируют различные события в истории эволюции их вещества, и для их изучения требуются всесторонние исследования каждого отдельного CAI, включая валовый химический состав. Только хондриты CV3 типа содержат включения достаточного размера для достижения этой цели с помощью современных методов исследования, и только CAIs из восстановленных CV3 являются неизменными, не подвергшимися воздействию вторичных процессов. В данном разделе главы обсуждаются структурно-минералогические типы изученных CAIs CV3 хондритов и их валовый состав.

На рис. 38 изображена диаграмма составов CAIs, на которой показаны валовые составы CAIs. Измеренные нами валовые составы (Ivanova et al., 2021) индивидуальных CAIs из CV3 и CH-CB хондритов нанесены на диаграмму Mg_2SiO_4 – Ca_2SiO_4 – Al_2O_3 , являющейся проекцией шпинели из вершины тетраэдра CMAS (CaO – MgO – Al_2O_3 – SiO_2) на плоскость Mg_2SiO_4 – Ca_2SiO_4 – Al_2O_3 (MacPherson, Huss, 2005)

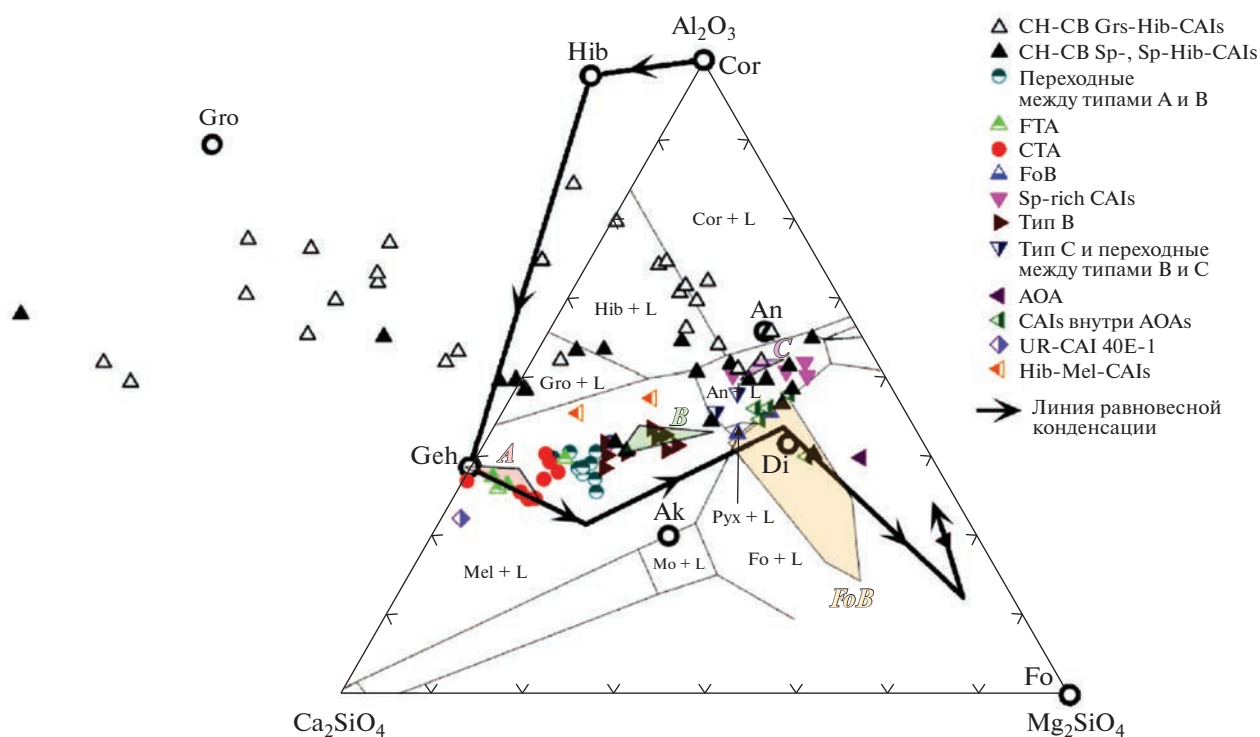


Рис. 38. Валовые химические составы CAIs из хондритов CV3 и CH-CB типа, нанесенные на диаграмму Ca_2SiO_4 – Al_2O_3 – Mg_2SiO_4 (Ivanova et al., 2021). Черная линия со стрелками – расчетная траектория равновесной конденсации при давлении 10^{-3} бар (Yoneda, Grossman, 1995). Поля минеральных фаз (например, Mel + L) и валовые составы CAIs типа A, B, C и FoB из хондритов CV3 выделены цветом. Валовые составы CAIs CH-CB хондритов показаны залитыми (шпинелевые) и незалитыми (богатые гросситом и гибонитом) черными треугольниками. CAIs из хондритов CV3 типа показаны разными символами (см. легенду). Сокращения: Ek – акерманит; An – анортит; Cor – корунд; Di – диопсид; Fo – форстерит; Geh – геленит; Gro – гроссит; Hib – гибонит; L – жидкость; Mel – твердый раствор мелилита; Mo – монтчеллит; Pyx – твердый раствор кальциевого пироксена; Sp – шпинель. Сокращения полей: A – CAI типа A; B – CAIs типа B; C – CAIs типа C; FoB – форстерит-содержащие CAIs типа B.

(см. в разделе 1.3). Литературные данные для CAIs типов A, B, C и содержащих CAIs типа B (FoB) обозначены цветными полями. Эта диаграмма аналогична диаграмме Mg_2SiO_4 – $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Столпера (Stolper, 1982), но охватывает гораздо большее пространство составов в системе CMAS, чтобы изобразить более широкий диапазон составов (например, составы с низким содержанием силикатов многих CAIs в хондритах CH-CB типа). На этой диаграмме, для информации, показаны поля устойчивости минералов при насыщении шпинелью для каждой фазы. Такие поля имеют петрологическое значение только для тех объектов, которые когда-то были расплавленными и насыщенными шпинелью или близкие к таковым. На рис. 38 также показана траектория валового состава равновесной конденсации газа солнечного состава при давлении 10^{-3} бар (Yoneda, Grossman, 1995). Все данные о валовых составах, показанные на диаграмме и обсуждаемые ниже, приведены в табл. 6–9.

Изученные нами CAIs из CV3 хондритов (табл. 5) включают как непереплавленные, так и расплавленные включения разных типов (Ivanova et al.,

2021). Нерасплавленные включения имеют неправильную форму, их текстуры напоминают амёбовидные рыхлые агрегаты и не соответствуют характеристикам кристаллизующегося расплава.

Примеры таких объектов включают CAIs пушистого (рыхлого) типа A (FTA), например, 41E и 44E (рис. П1, П2 приложения 1), амёбовидные оливиновые агрегаты (AOA) (Krot et al., 2004a), такие, как 52E (рис. 39а), мелкозернистые богатые шпинелью, например, CAI 5aN (рис. 39в) и мелкозернистые богатые шпинелью и гибонитом, например, CAI 54E (рис. 39б).

Валовые составы агрегатов пушистого CAI типа A и амёбовидного оливинового агрегата (табл. 6) расположены близко к тренду равновесной конденсации (Yoneda, Grossman, 1995) (рис. 38) и обычно имеют отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.7, что близко к солнечному отношению (~ 0.79). Напротив, валовые составы богатых шпинелью и богатых шпинелью-гибонитом мелкозернистых CAIs имеют низкое субсолнечное отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.27 для 5aN и 0.33 для 54E, табл. 9) из-за обогащения шпинелью. Их составы обычно находятся в области ликвидуса анортита или вблизи него и

Таблица 5. Типы CAIs, которые были отобраны для изучения

Тип	Номера образцов CAIs	Ссылки
<i>CAIs CV3 хондритов</i>		
СТА	6aN; 7N; 9bN; 15N; 20bE; 21bE; 26E; 40E; 43E	Ivanova et al. (2021)
СТА, гибонитовые	48E	Ivanova et al. (2021)
FTA	33E; 39E; 41E; 44E	Ivanova et al. (2012, 2021)
АОА	20aE; 52E	Ivanova et al. (2021)
Тип В	10Na; 10Nb; 36E; 38E; 42E; 45E; 47E; 49E; 51E; 55N	Ivanova et al. (2021)
Переходные между типами А и В	1N; 8N; 13N; 16N; 27cE; 50E; 53E	Ivanova et al. (2021)
Переходные между типами В и С	12N; 27bE	Ivanova et al. (2021)
FoB	3N 4N	Ivanova et al. (2012, 2015) Bullock et al. (2012)
Шпинелевые, тонкозернистые	5aN; 5bN; 27aE; 46E; SaU085	Ivanova et al. (2021)
Шпинель-гибонитовые	54E	Ivanova et al. (2021)
UR CAIs	3N-24; 33E-1 40E-1	Ivanova et al. (2012, 2021)
Шпинелевые тонкозернистые внутри АОА	35E-CAI2; 35E-CAI; 35E-CAI1; 35ECAI4; 52E-CAI1; 52E-CAI2	Ivanova et al. (2021)
<i>CAIs CH-CB хондритов</i>		
Гибонитовые и гросситовые CAIs	1-7; 2-28; 3-45; 1-10; 2-17; 3-44 CAI10; CAI2; CAI12; CAI4	Ivanova et al. (2021) Ivanova et al. (2008)
Богатые шпинелью CAIs	3-55; 1-3; 1-8; 3-41; 3-53; 3-56;	Ivanova et al. (2021)
Подобные CAIs CV3 хондритов	1-4; 1-6; 1-9; 1-13; 2-21; 2-25; 2-27; 2-31; 2-33; 2-36; 3-38; 3-46; 3-47; 3-50; 3-51; 3-52	Ivanova et al. (2021)

не соответствуют тренду равновесной конденсации (рис. 38).

Все расплавленные CAIs имеют округлую сфероидальную форму и компактную структуру. Расплавленные включения представляют компактные включения типа А (СТА) – 9bN (рис. П3 приложения 1, табл. 6), типа В, например, 10N (рис. П4 приложения 1, табл. 7), типа С, такие, как 12N (рис. П5 приложения 1, табл. 8), форстерит-содержащие типа В (FoB), такие, как 4N (рис. 15) (табл. 8), ультратугоплавкие (UR) CAIs, как 3N-24 (рис. 51в, табл. 9) и 40E-1 (рис. 61, табл. 9), а также некоторые составные CAIs, такие, как 3N (рис. 34, 40, табл. 8) и 40E (рис. 61, табл. 6).

Хотя разные типы включений в основном и попадают в соответствующие поля составов, остается много неясных вопросов в поведении химических элементов на самой ранней стадии эволюции вещества. Например, богатые форстеритом включения типа В находятся на диаграмме в поле форстерита + шпинели. Это означает, что форстерит и шпинель первыми кристаллизуются из расплава, а за ними следуют пироксен, мелилит или анортит (Bullock et al., 2012). Однако состав мелилита в центральной зоне включений бо-

лее магнезиальный (больше Ak72), и находится по одну сторону от минимума бинарной системы акерманит–геленит, а мелилит внешней оболочке включения имеет геленитовый, более глиноземистый состав и находится по другую сторону минимума. Таким образом, состав мелилита одного и того же включения находится по разные стороны от минимума на ликвидусе, что не согласуется с простой фракционной кристаллизацией из расплава. Скорее всего, как показали наши результаты, форстеритовые включения типа В подверглись испарению после плавления в небулярных условиях, что и отразилось на составе их мелилита.

Что касается валового состава, некоторые CAIs являются переходными между типом А и типом В (рис. 38, табл. 7). Эти CAIs структурно и минералогически разнообразны: 1N и 16N (рис. П7 приложения 1) являются типичными СТА; 13N и 27cE (рис. П8 приложения 1) аналогичны типу В; 50E занимает промежуточное положение между СТА и FTA (рис. П9 приложения 1); и 53E представляет собой СТА CAI, содержащее включения шпинели-мелилита-анортита-гибонита (рис. П10 приложения 1). Включение 27bE (рис. П6 приложения 1)

Таблица 6. Валовые составы СТАs, богатых гибонитом СТА (Hib-г), FTA CAIs и AOAs (мас. %), приведенные к 100% (Ivanova et al., 2021)

	СТА	СТА	СТА	СТА	СТА	СТА	СТА	СТА	СТА	Hib-г	FTA	FTA	FTA	FTA	AOA	AOA
Оксид	6aN	7N	9bN	15N	20bE	21bE	26E	40E	43E	48E	33E	39E	41E	44E	20aE	52E
Na ₂ O	0.17	0.21	0.14	0.40	0.06	0.06	0.21	0.05	0.25	0.01	0.01	0.28	0.08	0.06	0.11	0.00
MgO	8.35	1.45	5.81	7.50	5.58	5.58	4.62	6.16	5.07	5.40	7.09	4.01	5.99	6.53	29.84	42.56
Al ₂ O ₃	39.07	34.74	29.10	40.45	32.33	32.33	30.19	30.56	31.39	42.41	38.33	36.20	36.07	35.73	13.23	6.27
SiO ₂	19.22	22.07	25.13	19.72	23.39	23.39	25.68	23.99	24.80	19.96	19.88	21.01	21.12	22.72	41.36	41.34
K ₂ O	0.01	0.01	0.02	0.05	0.01	0.01	0.06	0.00	0.05	0.01	0.02	0.11	0.01	0.01	0.01	0.00
CaO	28.79	40.61	37.70	30.20	36.84	36.84	37.09	36.68	37.07	28.95	33.45	36.38	34.79	32.57	10.21	4.11
TiO ₂	2.24	0.50	1.32	0.95	1.15	1.15	1.27	1.97	0.58	1.93	0.80	0.95	1.18	1.44	0.67	0.31
V ₂ O ₃	0.14	n.d.	0.07	n.d.	0.14	0.14	n.d.	0.08	n.d.	n.d.	0.11	n.d.	0.11	0.17	0.06	n.d.
Cr ₂ O ₃	0.07	0.06	0.09	0.03	0.11	0.11	0.03	0.08	0.02	0.07	0.07	0.05	0.12	0.11	0.31	0.21
MnO	0.02	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.04	0.01	0.04	0.02	0.05	0.05	0.03	0.04	0.08	0.12
FeO	1.49	0.18	0.61	0.65	0.38	0.38	0.82	0.50	0.46	1.20	0.20	0.58	0.46	0.61	3.83	5.08
CaO/A ₂ O ₃	0.74	1.17	1.30	0.75	1.14	1.14	1.23	1.20	1.18	0.68	0.87	1.01	0.96	0.91	0.77	0.66
MgO/SiO ₂	0.43	0.07	0.23	0.38	0.24	0.24	0.18	0.26	0.20	0.27	0.36	0.19	0.28	0.29	0.72	1.03

Примечания. n.d. — ниже уровня обнаружения.

Таблица 7. Валовые составы CAIs типа В и переходные CAIs между типами А и В, приведенные к 100% (мас. %) (Ivanova et al., 2021)

		Transitional between Type A and Type						B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
Оксид	1N	8N	13N	16N	27cE	50E	53E	10Na	10Nb	36E	38E	42E	45E	47E	49E	51E	55N
Na ₂ O	0.05	0.15	0.27	0.16	0.06	0.00	0.02	0.18	0.37	0.01	0.04	0.27	0.00	0.22	0.00	0.32	0.44
MgO	8.38	7.36	8.37	6.63	12.08	5.06	4.96	9.96	9.83	10.18	6.18	8.94	6.34	8.75	7.36	7.54	9.82
Al ₂ O ₃	29.41	34.50	36.21	31.60	34.19	35.15	34.11	26.03	25.76	34.74	33.23	34.88	29.95	35.10	26.68	28.97	28.38
SiO ₂	25.60	24.12	22.61	24.79	22.73	23.05	24.14	28.26	29.83	24.30	25.25	23.65	29.50	23.37	30.75	26.38	29.45
K ₂ O	0.24	0.07	0.02	0.01	n.d.	0.01	0.01	0.05	0.03	0.00	0.01	0.08	0.01	0.06	0.01	0.08	0.05
CaO	32.66	31.42	28.25	33.75	28.56	34.38	34.35	26.91	30.08	28.31	32.07	29.60	31.60	30.68	31.02	32.92	29.62
TiO ₂	2.41	1.49	1.41	2.24	1.87	1.23	1.76	0.95	1.55	1.81	1.86	1.66	1.31	1.45	1.94	1.71	1.45
V ₂ O ₃	0.19	n.d.	0.10	0.11	n.d.	0.06	0.09	0.09	0.08	n.d.	0.12	0.07	n.d.	0.04	0.08	n.d.	n.d.
Cr ₂ O ₃	0.01	0.02	0.07	0.07	0.13	0.00	0.00	0.14	0.11	0.02	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.06	0.02
MnO	0.15	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.05	0.02
FeO	0.77	0.66	1.32	0.33	0.38	1.04	0.54	5.14	1.29	0.62	1.20	0.80	1.27	0.31	2.10	1.97	0.75
CaO/A ₂ O ₃	1.11	0.91	0.78	1.07	0.84	0.98	1.01	1.03	1.17	0.81	0.97	0.85	1.06	0.87	1.16	1.14	1.04
MgO/SiO ₂	0.33	0.31	0.37	0.27	0.53	0.22	0.21	0.35	0.33	0.42	0.24	0.38	0.21	0.37	0.24	0.29	0.33

Примечания. n.d. — ниже уровня обнаружения.

является составным и очень неоднородным, валовый состав которого промежуточный, между типом В и типом С (рис. 38, табл. 8).

Составное CAI (3N) и ультратугоплавкое UR CAI (3N-24) попадают в поля составов, характерных для включения-хозяина (Ivanova et al., 2012). Однако несколько составных CAIs (например,

33E, 40E) и захваченные ими UR-CAI (33E-1, 40E-1) имеют различные составы. Валовый состав UR CAI 40E-1 (табл. 9) находится ниже области состава вмещающего включения СТА CAI 40E, в области диаграммы ранее неизвестной ни для одного типа включений из-за необычно высокого содержания перовскита, что привело к вы-

Таблица 8. Валовые составы CAIs типа C, FoB, богатых шпинелью тонкозернистых CAIs (Sp-rich) и богатых гибонитом и шпинелью тонкозернистых (Hib-rich) CAIs, приведенные к 100% (мас. %) Ivanova et al., 2021)

	Type C	Type C**	FoB	FoB	Sp-rich	Sp-rich	Sp-rich	Sp-rich	Sp-rich	Hib-rich
Оксид	12N*	27bE	3N	4N	5aN	5bN	27aE	46E	SaU085	54E
Na ₂ O	1.54	0.34	0.34	0.80	3.21	2.13	0.12	0.00	1.37	0.05
MgO	11.70	9.43	13.08	15.64	15.18	16.17	16.37	11.32	13.94	13.69
Al ₂ O ₃	33.66	27.35	25.19	25.31	35.05	31.34	31.44	40.41	33.80	48.09
SiO ₂	27.68	33.81	31.81	35.24	28.19	30.79	33.03	26.25	32.01	14.58
K ₂ O	0.23	0.01	0.18	0.00	0.55	0.36	0.01	0.00	0.05	0.02
CaO	18.85	26.55	26.41	19.19	9.39	10.55	16.97	18.23	13.90	15.97
TiO ₂	1.59	1.56	1.39	1.34	0.55	0.43	0.46	2.15	0.41	1.61
V ₂ O ₃	0.19	0.16	0.14	0.21	n.d.	n.d.	0.13	0.20	n.d.	n.d.
Cr ₂ O ₃	0.09	0.11	0.13	0.38	0.11	0.08	0.19	0.01	0.05	0.16
MnO	0.03	0.01	0.01	0.01	0.04	0.04	0.02	0.01	0.03	0.07
FeO	2.50	0.59	1.26	1.86	7.69	8.06	1.25	1.31	4.13	5.75
CaO/Al ₂ O ₃	0.56	0.97	1.05	0.76	0.27	0.34	0.54	0.45	0.41	0.33
MgO/SiO ₂	0.42	0.28	0.41	0.44	0.54	0.53	0.50	0.43	0.44	0.94

* Измененное CAIs.

** Переходное CAI между типами B и C.

Таблица 9. Валовые составы UR CAIs и богатых шпинелью тонкозернистых CAIs, захваченных в AOA, приведенные к 100% (мас. %) (Ivanova et al., 2021)

Оксид	Enclosed CAIs in AOA 35E						UR CAI	UR CAI	UR CAI
	35E-CAI2	35E-CAI	35E-CAI1	35E-CAI4	52E-CAI1	52E-CAI2	33E-1*	40E-1	3N-24*
Na ₂ O	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
MgO	16.31	18.51	22.10	21.05	23.23	22.53	10.01	4.25	11.37
Al ₂ O ₃	31.23	43.04	50.46	46.47	23.42	49.09	28.88	29.80	23.36
SiO ₂	30.77	17.24	14.11	19.18	31.93	13.86	18.67	20.43	22.97
K ₂ O	b.d.	0.14	b.d.	0.12	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
CaO	17.00	10.49	8.39	8.54	14.07	5.91	18.73	36.30	15.11
TiO ₂	2.17	6.88	3.00	2.79	5.96	1.63	10.93	8.61	4.06
V ₂ O ₃	0.26	0.64	0.48	0.41	b.d.	b.d.	0.58	b.d.	0.35
Cr ₂ O ₃	0.26	0.68	0.23	0.52	0.24	0.22	0.08	0.17	0.08
MnO	n.d.	n.d.	0.03	0.04	0.29	0.00	0.02	0.02	0.01
FeO	2.02	1.96	1.20	0.89	0.86	6.76	0.79	0.41	0.24
CaO/Al ₂ O ₃	0.54	0.24	0.17	0.18	0.60	0.12	0.65	1.22	0.65
MgO/SiO ₂	0.53	1.07	1.57	1.10	0.73	1.63	0.54	0.21	0.49

* Sc₂O₃, ZrO₂, Y₂O₃ и HfO₂ исключены из расчета валовых составов; b.d. — ниже предела обнаружения; n.d. — не определялся.

сокому отношению CaO/Al₂O₃ в валовом составе (рис. 38, табл. 9) (Ivanova et al., 2013).

Составным и ультратугоплавким включениям будут посвящены отдельные подразделы этой главы, а валовые составы CAIs CH-SB хондритов будут также рассмотрены в отдельной главе, посвященной изучению включениям из углистых хондритов, богатых металлом CH-SB типа, сформированных в резервуаре, отличном от такового

CV3 CAIs. На рис. 38 валовые составы CAIs CH-SB хондритов показаны черными треугольниками.

4.3. Составные включения CV3 хондритов

Валовые химические составы, геохимия редких и второстепенных элементов показывают, что CAIs, образованные в результате высокотемпературных процессов, контролируемых летуче-

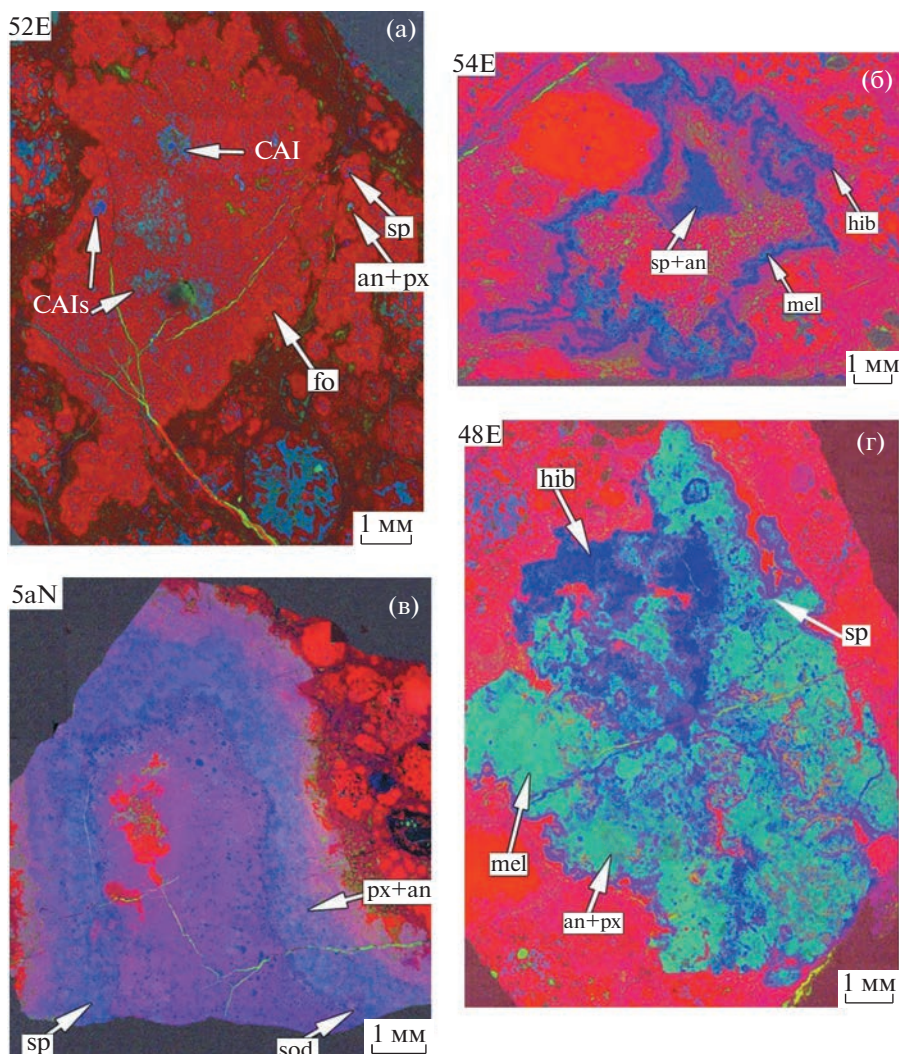


Рис. 39. Элементные карты в рентгеновских лучах K α Mg (красный), Ca (зеленый) и Al (голубой) (а) АОА 52Е; (б) шпинель – габбонитовое тонкозернистое CAI 54Е; (в) шпинелевое тонкозернистое CAI 5aN; (г) CTA CAI 48Е богатое габонитом (Ivanova et al., 2021).

стью элементов, определяются составом газа Солнечной туманности, который конденсировался в твердое вещество. За конденсацией во многих случаях, как было упомянуто выше, следовали множественные эпизоды плавления и испарения расплава, которые затрудняли реконструкцию исходного состава предшественников включений (Grossman, 1972; Grossman et al., 2000; Richter et al., 2002; MacPherson, 2013). Большинство CAIs в значительной степени являются однотипными образованиями, однородными по текстуре и минералогии. Тем не менее, первичное вещество предшественников CAIs в разной степени смешивалось, а в крупнозернистых расплавленных CAIs свидетельства перемешивания вещества могли быть в значительной степени стерты последующим плавлением.

Исключения составляют составные, полимиктовые CAIs. Как упоминалось в главе 1, такие CAIs встречаются крайне редко и в основном в углистых CV3 хондритах (Noonan et al., 1977; Boynton et al., 1980; Palme et al., 1982; Davis, 1984, 1991; Hinton et al., 1988; Weber et al., 1995; Simon et al., 1996; El Goresy et al., 2002; Hiyagon et al., 2003; Kimura et al., 2003; Uchiyama et al., 2008; Ma et al., 2009; Ivanova et al., 2012). Существуют также составные CAIs, которые включают хондры или фрагменты хондр (Wakaki et al., 2013).

Несколько сложных тугоплавких включений было обнаружено среди CAIs (~0.5–2 см) из хондритов Ефремовка и NWA 3118 CV3. Они представляют собой различные комбинации CAIs разных типов, А, В и С с амбовидными оливиновыми агрегатами и ультратугоплавкими включениями (Ivanova et al., 2012, 2015). Структуры и валовые составы

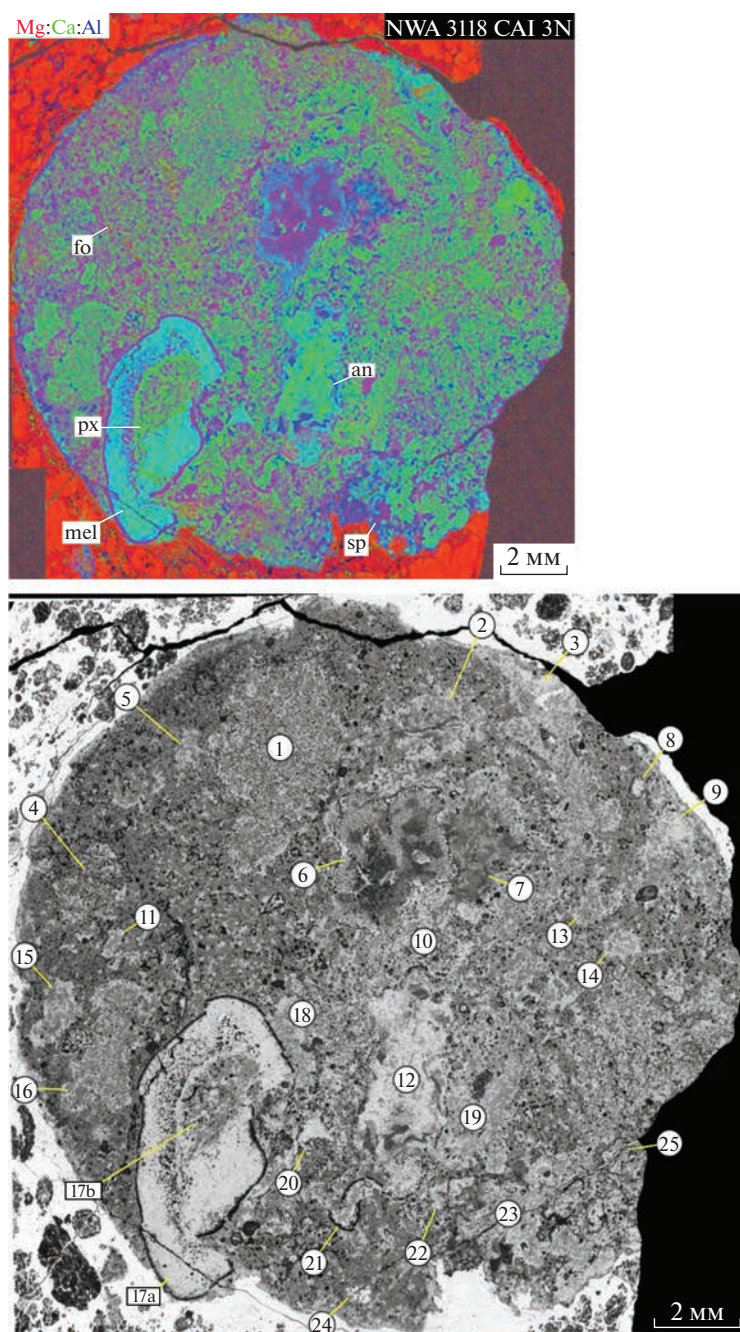


Рис. 40. Комбинированная карта Mg (красный), Ca (зеленый) и Al (синий) в К α рентгеновских лучах (а) и изображение в отраженных электронах (BSE) (б) CAI 3N из хондрита NWA 3118 (CV3). CAI представляет форстеритового включения типа В (FoB), содержащее 26 тугоплавких включений. Вмещающее включение состоит из пироксена (px), мелилита (mel), шпинели (sp) и неравномерно распределенного форстерита (fo). CAI окружено тонкой каймой WL, состоящей из мелилита, шпинели и пироксена. Захваченные включения имеют разные структурно-минералогические типы. Они пронумерованы на рисунке 40b, например, 1 соответствует включению 3N-1 и т.д. Ivanova et al. (2012, 2015).

вы этих CAIs дают уникальную возможность расшифровать сложную историю множественных событий плавления, перемежающихся со столкновениями и слияниями частиц. В этом разделе главы представлены результаты минералогических исследований и валовые химические составы сложного CAI 3N из CV3 хондрита NWA 3118.

4.3.1. Петрография и минералогия CAI 3N и составляющих его объектов

Несколько полированных шлифов включения 3N показали, что оно имеет форму диска: диаметром ~1.7 см и толщиной 0.7 см. Вмещающее CAI 3N представляет собой крупнозернистое форстерит-содержащее включение типа В (FoB) (рис. 40).

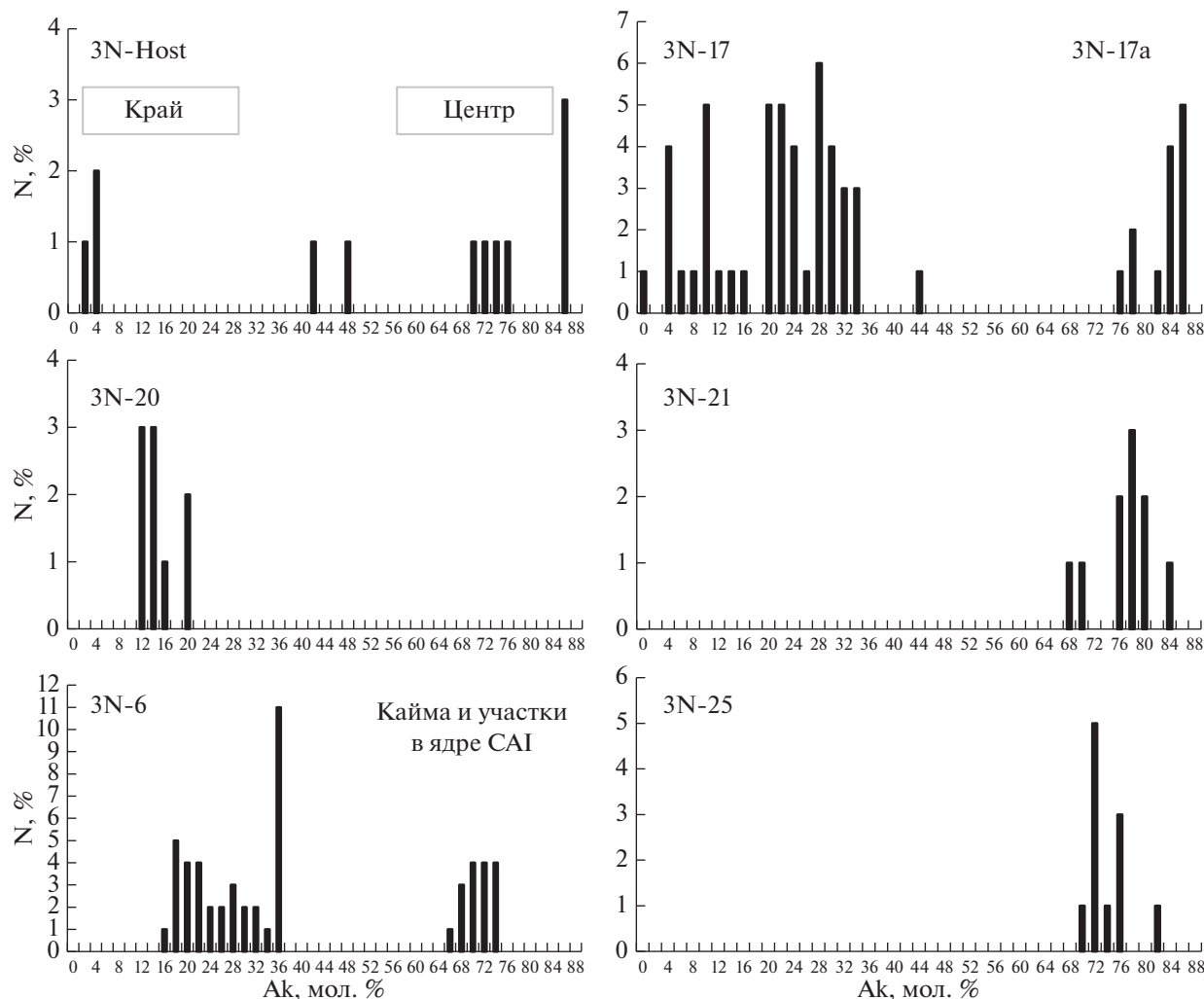


Рис. 41. Состав мелилита во включении 3N и в захваченных CAIs. Обращает внимание разница между составами мелилита в периферийной части включений и в каймах по сравнению с центральными частями. Ak — акерманитовая составляющая мелилита; N — частота встречаемости мелилита с определенной акерманитовой составляющей (Ivanova et al., 2015).

26 текстурно- и минералогически различных “субвключений” были идентифицированы в пределах одного шлифа. На рис. 40б они пронумерованы от 3N-1 до 3N-25, а одно состоит из двух включений 3N-17a и 3N-17b.

Вмещающее включение состоит из пироксена, шпинели, мелилита и неравномерно распределенных очень мелких зерен форстерита; оно окружено тонкой богатой мелилитом мантией и каймой WL, состоящей из слоев шпинели, мелилита и Al,Ti-диоксида. Скопления шпинели (spinel palisades) в CAI-хозяине многочисленны, но редко встречаются в захваченных включениях. Минералы неоднородно распределены внутри основного CAI: одна половина (левая часть 3N, рис. 40) обогащена пироксеном, а другая, в большей степени, мелилитом. Состав мелилита 3N и захваченных субвключений показан на рис. 41. В

центре CAI мелилит богат магнием (Ek71–87), тогда как в мантии и кайме WL мелилит более геленитовый (Ek3–46). Составы пироксена показаны на рис. 42. Al,Ti-диопсид содержит 2.9–17.2 мас. % Al_2O_3 и 0.9–4.6 мас. % TiO_2 ; самые низкие содержания Al_2O_3 и TiO_2 обнаружены в пироксене каймы WL. Хотя общее содержание TiO_2 в пироксене слишком низкое, чтобы быть уверенными в рассчитанных отношениях $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$, во всех анализах для стехиометрии требуется 40–60% Ti^{3+} . Когда структурные формулы пироксена рассчитываются с общим четырехвалентным Ti, все суммы катионов получаются ниже 4.0, если рассчитывать на 6 атомов кислорода. Это очень важное наблюдение в контексте условий плавления включений и будет обсуждаться ниже. Плаггиоклаз — почти чистый анортит, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Шпинель в

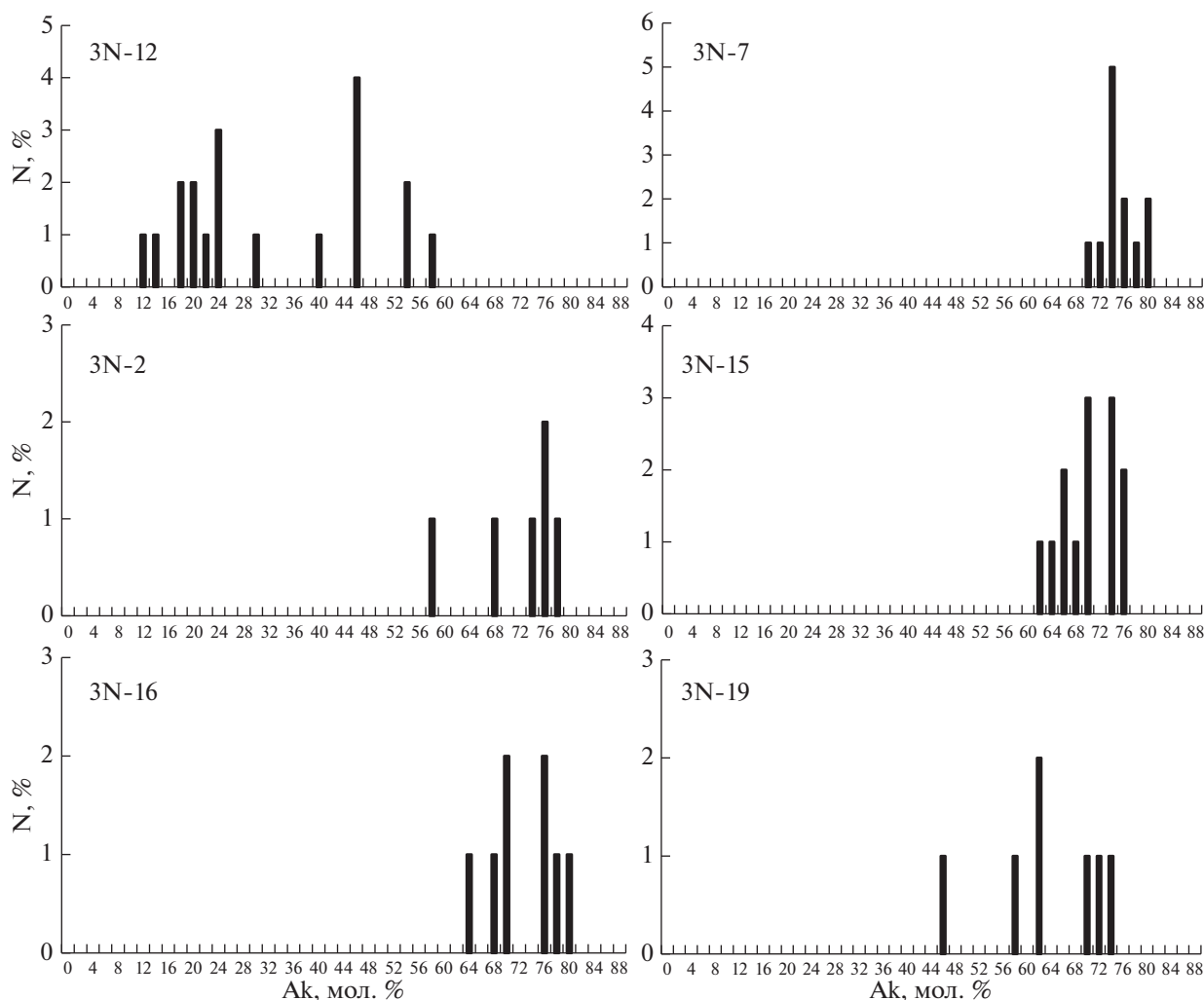


Рис. 41. Окончание.

центре CAI – почти чистое соединение MgAl_2O_4 , а шпинель в кайме содержит до 2.5 мас. % FeO. Типичный для включений типа FoВ форстерит в 3N содержит, в среднем, ~1.3 мас. % CaO.

Захваченные или внедренные в 3N включения разнообразны по размеру, текстуре, модальному, минеральному и валовому химическому составу. Большинство из них состоит из Al,Ti-диоксида, а также мелилита и шпинели; в некоторых встречаются анортит, перовскит, форстерит, а также Fe,Ni-металл.

CAI 3N-24 – это уникальный в минералогическом отношении ультратугоплавкий объект, который содержит большое количество оксидов, богатых Zr, Sc, Y (Ivanova et al., 2012). Некоторые из захваченных CAIs (например, 3N-6, 3N-12, 3N-17, 3N-20, 3N-21, 3N-22, 3N-26) имеют четкие границы с включением-хозяином и обычно окружены каемками шпинели (рис. 43–47). Другие захваченные CAIs (например, 3N-1, 3N-4, 3N-7,

3N-9, 3N-19, 3N-24) не имеют каймы шпинели и плохо очерчены на границе с вмещающим включением (рис. 48, 49). Ниже будет рассмотрена минералогия и петрография нескольких представительных включений разных структурно-минералогических типов.

4.3.1.1. Окаймленные включения, захваченные в CAI 3N

3N-17 (рис. 43) представляет собой компактное включение типа А (СТА) размером $3 \times 8 \text{ мм}^2$. Это самое большое компактное CAI, представленное в шлифе включения, и оно само по себе является составным объектом. Внешняя его часть, обозначенная как 3N-17а на рис. 43б, состоит в основном из мелилита, Al,Ti-диоксида, шпинели, перовскита и редкого анортита. Оно окружено каймой шпинели и перовскита. Кайма в одних участках отсутствует, в других прерывает-

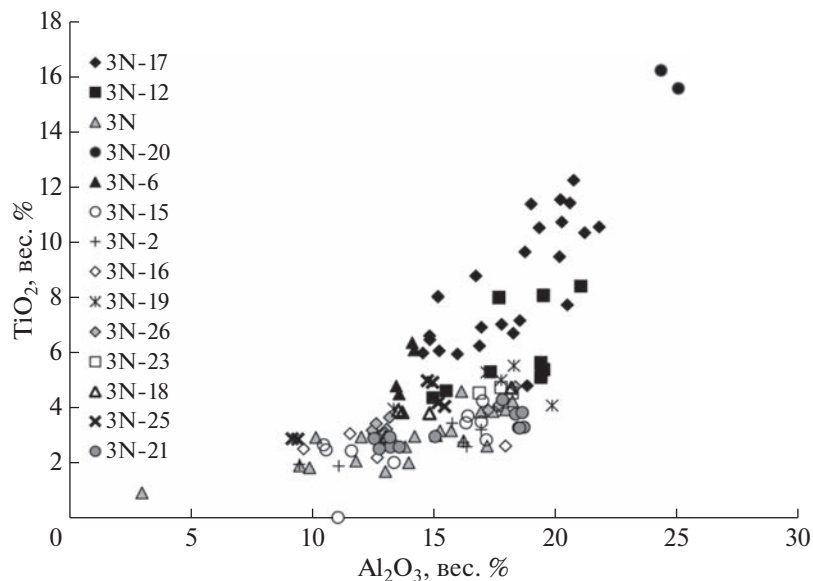


Рис. 42. Химический состав пироксена (мас. %) во включении-хозяине CAI 3N и в захваченных CAI (Ivanova et al., 2015).

ся. Мелилит очень глиноземистый (Ak4) около каймы, но становится все более магнезиальным по направлению к центру CAI (Ak65; рис. 41). Пироксен содержит 14.5 и 22.8 мас. % Al_2O_3 ; 3.7 и 12.2 мас. % TiO_2 (рис. 42). 3N-17a включает более мелкое по размеру CAI типа B, 3N-17b, которое структурно и минералогически отличается от 3N-17a. Оно состоит в основном из пироксена (9.1–15.4 мас. % Al_2O_3 , 2.8–5.0 мас. % TiO_2), богатого магнием мелилита (Ak78–87), шпинели и редких зерен анортита и перовскита.

3N-20 (рис. 44) – еще одно включение СТА неправильной формы размером ~1 мм, состоящее в основном из геленитового мелилита (Ak12-21) и шпинели; пироксен (≤ 25 мас. % Al_2O_3 и ≤ 16 мас. % TiO_2), перовскит и анортит в этом включении являются второстепенными. Шпинель, пироксен и анортит преимущественно сосредоточены около края CAI, тогда как перовскит находится, в основном, в центре. CAI окружено прерывистым слоем шпинели.

3N-21 (рис. 45) представляет собой мелкое крупнозернистое CAI типа B, диаметром ~2 мм, и состоит из богатого магнием мелилита (Ak68-85), Al,Ti-диоксида (мас. %, Al_2O_3 , 12.5–18.7, TiO_2 2.5–4.3), анортита и второстепенных перовскита и шпинели. Круглое CAI разрезано пополам вдоль субгоризонтальной трещины, как видно на BSE изображении. CAI окружено толстым слоем ксеноморфных зерен шпинели. Более мелкое CAI, 3N-22, расположено близко к 3N-21 и по структуре, и по минералогии аналогично 3N-21.

3N-6 (рис. 46) также представляет собой CAI типа B, размером ~3 × 3 мм, оно более мелкозернистое, чем 3N-21, и состоит из мелилита, Al,Ti-диоксида и анортита; все минералы включают мелкие пойкилитовые зерна шпинели. Лишь несколько участков на периферии включения с вмещающим 3N бедны шпинелью, как и несколько внутренних свободных от шпинели “островков” крупнозернистого пироксена, анортита и мелилита. CAI окружено тонким прерывистым слоем шпинели. Мелилит имеет широкий диапазон состава, который коррелирует с текстурными проявлениями. Мелилит у края и на “островках”, свободных от шпинели, акерманитовый (Ak79–81 и Ak70–80, соответственно), тогда как мелилит в богатом шпинелью ядре – более геленитовый (Ak17–43). Al,Ti-диоксид содержит 13.2–18.6 мас. % Al_2O_3 и 4.4–6.6 мас. % TiO_2 . Шпинель и анортит – почти идеальные по составу: MgAl_2O_4 и $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

3N-26 (рис. 47) представляет собой CAI типа B размером ~1 × 2 мм, состоящее из крупнозернистого акерманитового мелилита (Ak68-85), анортита, Al,Ti-диоксида (12.5–18.3 мас. % Al_2O_3 и 3.0–4.8 мас. % TiO_2), неравномерно распределенной шпинели и незначительного количества перовскита. Оно окружено толстым прерывистым слоем идиоморфных зерен шпинели. Большая трещина, заполненная продуктами земного выветривания, рассекает 3N-26 пополам.

3N-12 представляет CAI типа B размером ~2 × 5 мм, состоящее из крупнозернистого мелилита, Al,Ti-диоксида, анортита, очень мелких пойкилитовых зерен шпинели, окруженной силикатами,

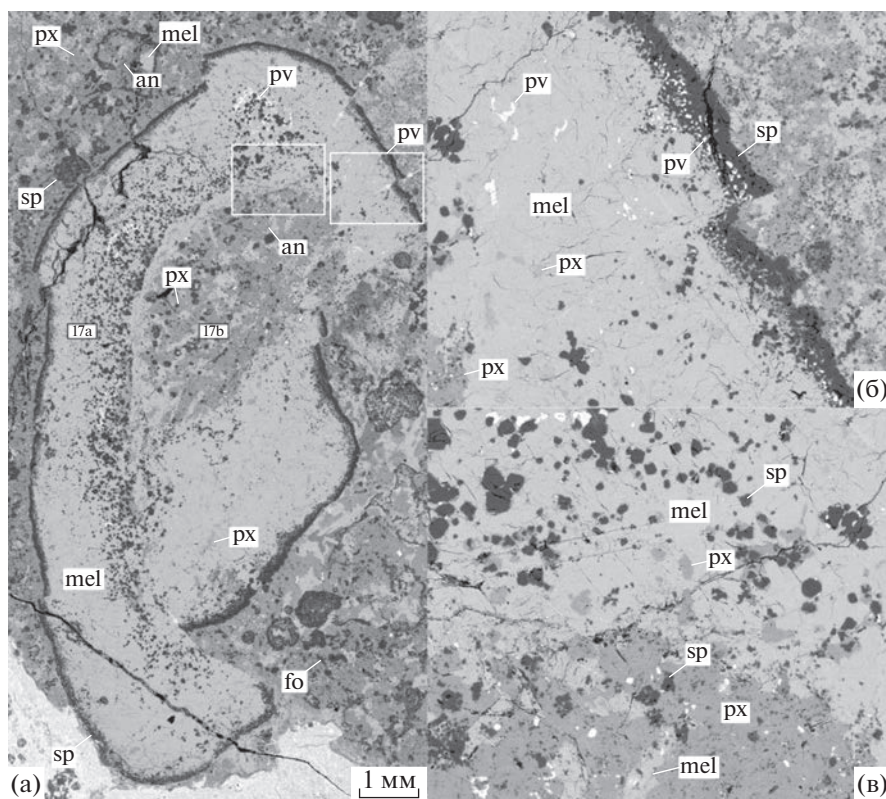


Рис. 43. BSE изображение CAIs 3N-17a и 3N-17b, захваченных в составное CAI 3N (a). 3N-17a представляет компактное CAI типа A, состоящее из мелилита, пироксена с высоким содержанием Al и Ti, идиоморфных и субидиоморфных зерен шпинели и перовскита; оно окружено прерывистой каймой, сложенной шпинелью с включениями перовскита. Кайма прерывистая и смещена в нескольких местах (показано желтыми стрелками). Квадраты показывают выделенные участки (б) и (в). CAI 3N-17a включает CAI 3N-17b, состоящее из пироксена, мелилита, шпинели и анортита; шпинель образует округлые объекты. Граница между 3N-17a и включением-хозяином 3N резкая, а граница между 3N-17a и 3N-17 размытая (Ivanova et al., 2015).

и небольшого количества перовскита (рис. 48). CAI окаймлено тонким прерывистым слоем шпинели. Состав мелилита варьирует от Ак13 до Ак62, а в центре CAI мелилит обогащен магнием. Пироксен содержит 14.9–21.1 мас. % Al_2O_3 и 4.4–8.4 мас. % TiO_2 . Шпинель и анортит представляют собой почти чистые по составу фазы: MgAl_2O_4 и $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, соответственно.

4.3.1.2. Включения без каймы, захваченные в CAI 3N

Большинство неокаймленных объектов (3N-1, 3N-2, 3N-3, 3N-4, 3N-5, 3N-8, 3N-9, 3N-10, 3N-11, 3N-13, 3N-14, 3N-15, 3N-16, 3N-18 и 3N-19) (рис. 40) представляют собой включения типа B, которые структурно и минералогически подобны окаймленным включениям, описанным выше, и состоят из мелилита, пироксена, анортита, шпинели с редкими зернами перовскита и FeNi-металла. Составы мелилита и пироксена внутри отдельных включений сильно различаются: например, в 3N-2 мелилит Ак35–84, а пироксен содержит 9.5–16.9 мас. % Al_2O_3 и 1.9–3.4 мас. % TiO_2 .

3N-7 — CAI типа C, размером $1 \times 1.5 \text{ мм}^2$ (рис. 49). CAI разнообразно по структуре: местами оно имеет простую офитовую структуру, характерную для большинства включений C типа, с крупными пластинами анортита, включенными в Al,Ti-диоксид (11.5–19.3 мас. % Al_2O_3 , 2.5–4.1 мас. % TiO_2) и акерманитовым мелилитом (Ак77–82); все три фазы содержат обильные пойкилитовые мелкие зерна шпинели. В некоторых участках силикатные фазы взаимно прорастают в кружевную структуру включения с необычными структурными взаимоотношениями.

4.3.2. Валовый химический состав CAI 3N и захваченных CAIs

Валовые составы всего включения 3N, вмещающего вещества FoB и отдельных захваченных включений приведены в табл. 10. Эти составы графически показаны на рис. 50 в плоскости $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--Ca}_2\text{SiO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ в виде проекции из точки шпинели, вершины тетраэдра CMAS (MacPherson, Huss, 2005) по сравнению с полями составов

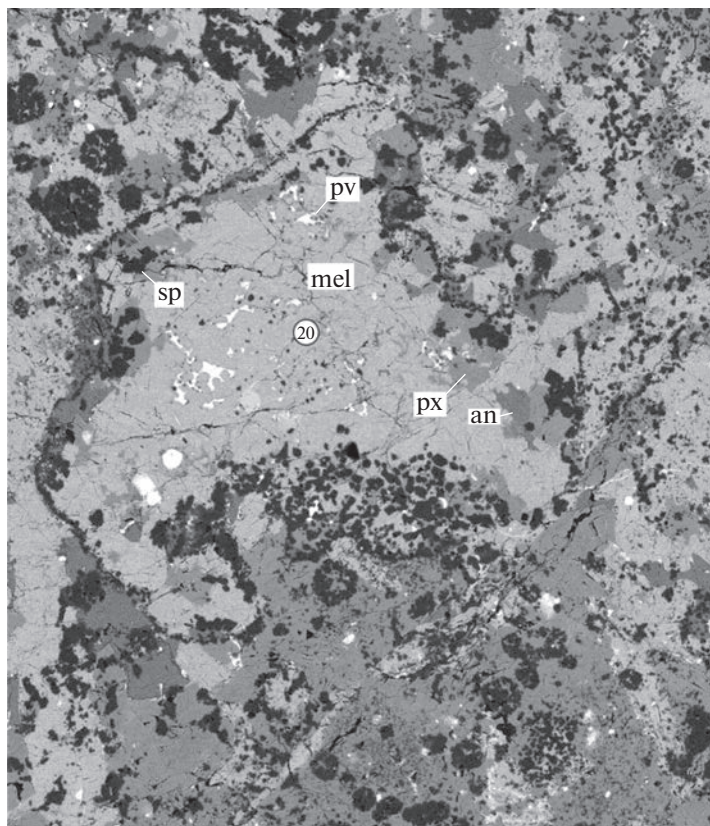


Рис. 44. BSE изображение CAI 3N и захваченного CAI 3N-20. 3N-20 представляет собой компактное включение типа А, состоящее из мелилита, пироксена с высоким содержанием Al и Ti, шпинели, перовскита и незначительного количества анортита. Оно окружено прерывистым слоем идиоморфных зерен шпинели (Ivanova et al., 2015).

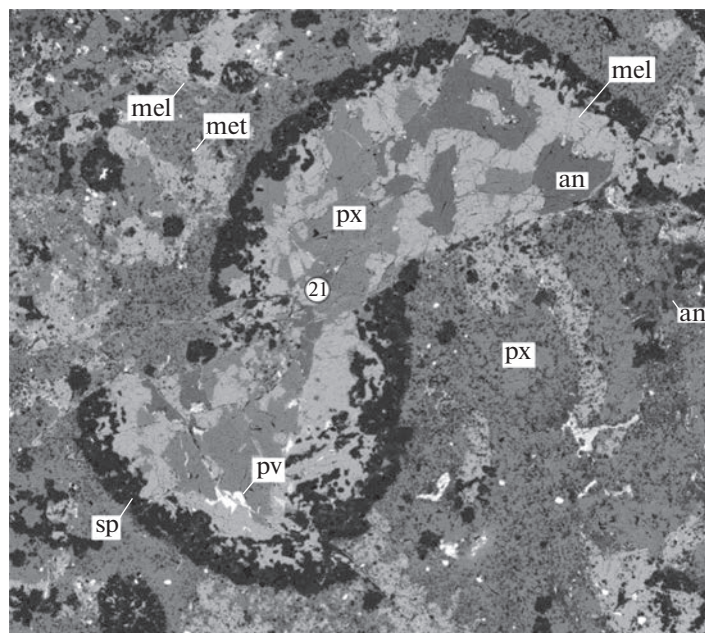


Рис. 45. BSE изображение CAI 3N и захваченного CAI 3N-21. 3N-21 представляет собой включение типа В, состоящее из мелилита, пироксена с высоким содержанием Al-Ti, анортита и перовскита. Оно окружено мощным слоем субидиоморфных зерен шпинели. CAI изначально было круглое, но потом деформировалось и было сдвинуто вдоль трещины (Ivanova et al., 2015).

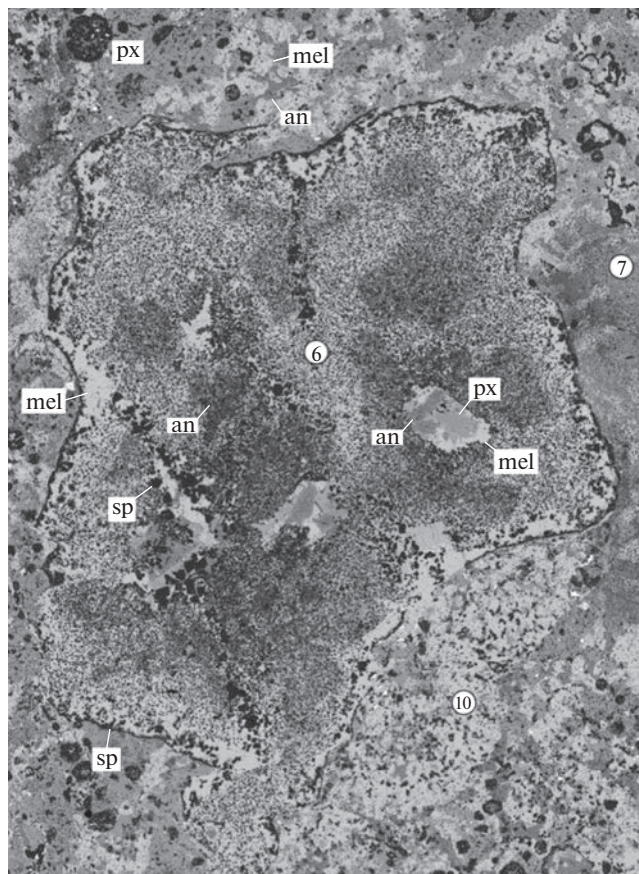


Рис. 46. BSE изображение CAI 3N и захваченного CAI 3N-6. 3N-6 представляет собой включение типа В, состоящее из мелилита, пироксена с высоким содержанием Al и Ti и анортита; все минералы содержат пойкилитовую мелкозернистую шпинель. Оно окружено прерывистой каймой шпинели (Ivanova et al., 2015).

для известных типов CAIs, A, B, C и FoB из хондритов CV3 типа. Поскольку CAI 3N и окружающие его объекты содержат только второстепенные вторичные минералы (в основном нефелин), никаких поправок на изменения валового состава не потребовалось, и измеренные составы очень близки к первичным. На рис. 50 также показана траектория валового состава равновесной конденсации газа солнечного состава (Yoneda, Grossman, 1995). Следует отметить, что на рис. 50 поля составов CAIs (“A”, “B”, “C”, “FoB”) основаны на данных по валовым составам CAIs, полученных ранее.

Состав вмещающего вещества FoB почти соответствует на диаграмме точке реакции $Fo + Rux + Sp + L \rightarrow Mel + Rux' + Sp' + L$. Это согласуется с присутствием форстерита, но только в виде мелкозернистой и относительно нераспространенной фазы в 3N по сравнению с другими включениями FoB, где он встречается в виде крупных

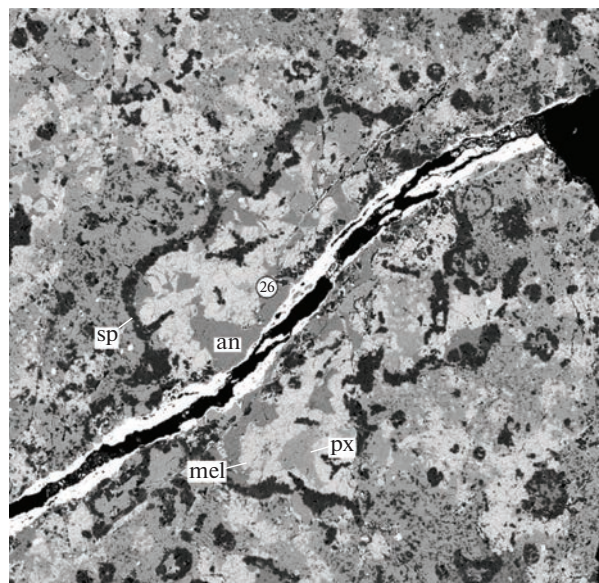


Рис. 47. BSE изображение CAI 3N и захваченного CAI 3N-26. 3N-26 представляет собой включение типа В, состоящее из мелилита, анортита и пироксена, богатого Al и Ti. Оно окружено прерывистой слоём зерен шпинели. Яркое вещество, заполняющее трещину, — земные окислы и гидроокислы железа (Ivanova et al., 2015).

вкрапленников (Bullock et al., 2012). Напротив, средний валовый состав 3N находится в области мелилит + шпинель + расплав, вблизи составов CAIs типа В. Это неудивительно, потому что большинство захваченных CAI относятся к типу В (3N-6, 3N-12, 3N-21, 3N-22 и 3N-23), состав которых расположен рядом с этим полем на рис. 50. Два включения (3N-17 и 3N-20) представляют CAIs типа СТА, валовый состав которых показан на границе поля составов включений типа А на рис. 50. Таким образом, преобладающая часть включений 3N находится в поле составов вещества, который обогащен мелилитом и не содержит форстерит, и именно поэтому валовый состав 3N отображается в области мелилита. Включение богатое анортитом С типа, 3N-7, находится в поле стабильности анортита.

4.3.3. Составное включение CAI 3N: результат локальной плотности распределения частиц в небуле и происхождение крупных CAIs в CV хондритах

Составное включение CAI 3N минералогически не сильно отличается от большинства больших крупнозернистых расплавленных CAIs CV хондритов: оно состоит в основном из обычного зонального мелилита и Al,Ti-диоксида, анортита и шпинели. Форстерит ограничивается вмещающей литологией. Однако составная структура

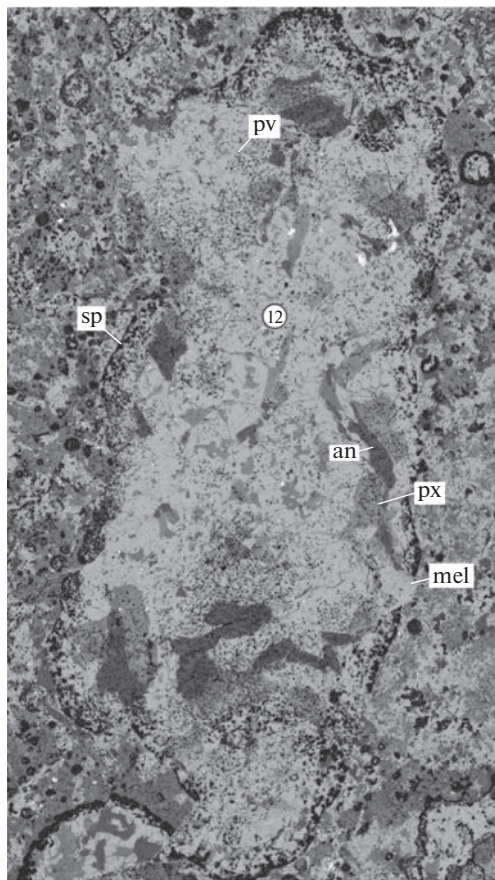


Рис. 48. BSE изображение CAI 3N и захваченного CAI 3N-12. 3N-12 представляет собой включение типа В, состоящее из мелилита, пироксена с высоким содержанием Al и Ti и анортита. Оно окружено прерывистой каймой шпинели (Ivanova et al., 2015).

включения уникальна и указывает либо на то, что 3N возник как однородная капля расплава FoB, которая столкнулась и захватила множество более мелких твердых CAIs, либо возникла как совокупность многих более мелких (в основном типов А, В, С, и форстерит-содержащего типа В) CAIs, которые были захвачены в богатую форстеритом аккреционную оболочку и испытали частичное плавление целиком. В этом случае вещество могло быть аналогичным амебовидным агрегатам оливина, которые часто захватывают небольшие CAIs (Krot et al., 2004a), разница в этом случае состоит в том, что 3N испытало частичное плавление после агрегации в отличие от АОА. Выбор между двумя моделями затруднителен, но в любом случае требуется высокая концентрация твердых частиц и небольшие относительные скорости движения в области, где происходит аккреция 3N. В частности, если включение 3N возникло как расплавленное CAI типа FoB, которое затем захватило многочисленные твердые CAIs, то эти столкновения произошли в течение очень не-

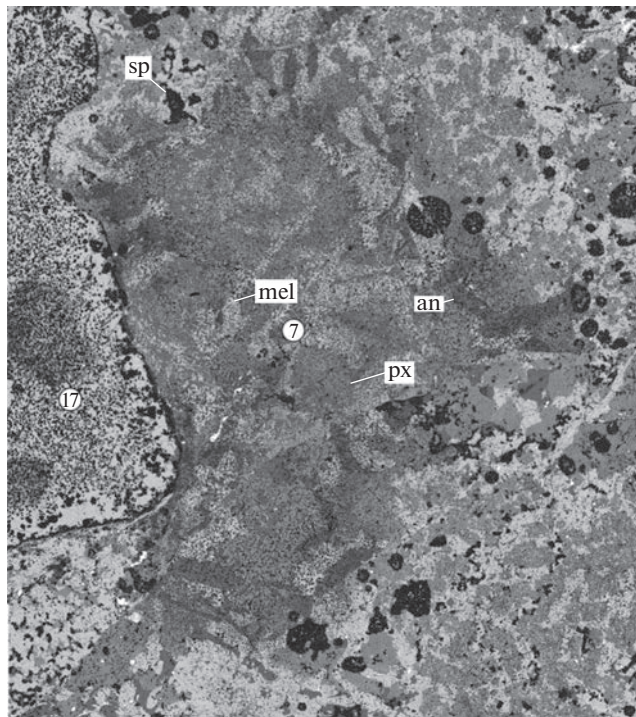


Рис. 49. BSE изображение CAI 3N и захваченного CAI 3N-7 типа С. 3N-7 состоит из мелилита, пироксена с высоким содержанием Al и Ti и анортита; все минералы содержат пойкилитовую мелкозернистую шпинель. Пироксен, богатый Al и Ti, имеет кружевную текстуру и содержит обильные включения анортита (Ivanova et al., 2015).

большого временного интервала (1–2 дня), соответствующего затвердеванию при 300–400°C и скорости охлаждения ~10°C/ч. Даже если плотность распределения зерен в небуле была необычно высокой, то fO_2 оставалась низкой, чтобы пироксен во включении-хозяине кристаллизовался со значительным содержанием Ti^{3+} .

Составные включения, такие как 3N, указывают на механизм, благодаря которому CAIs в CV3 хондритах могли вырастать до крупных размеров, именно за счет взаимного столкновения и захвата множества CAIs перед тем, как расплавиться. Это не противоречит альтернативному механизму, согласно которому CAIs CV3 хондритов вырастали из очень больших “пылевых скоплений”. Наверняка в природе есть более крупные CAIs CV3 хондритов (1–2 см), которые никогда не плавились.

4.3.4. Валовые химические составы захваченных в CAI 3N включений с высоким содержанием магния

Как отмечалось выше, валовый состав CAI 3N находится в пределах поля мелилита (+ жидкость + шпинель), несмотря на то, что его различные компоненты (включая богатое оливином веще-

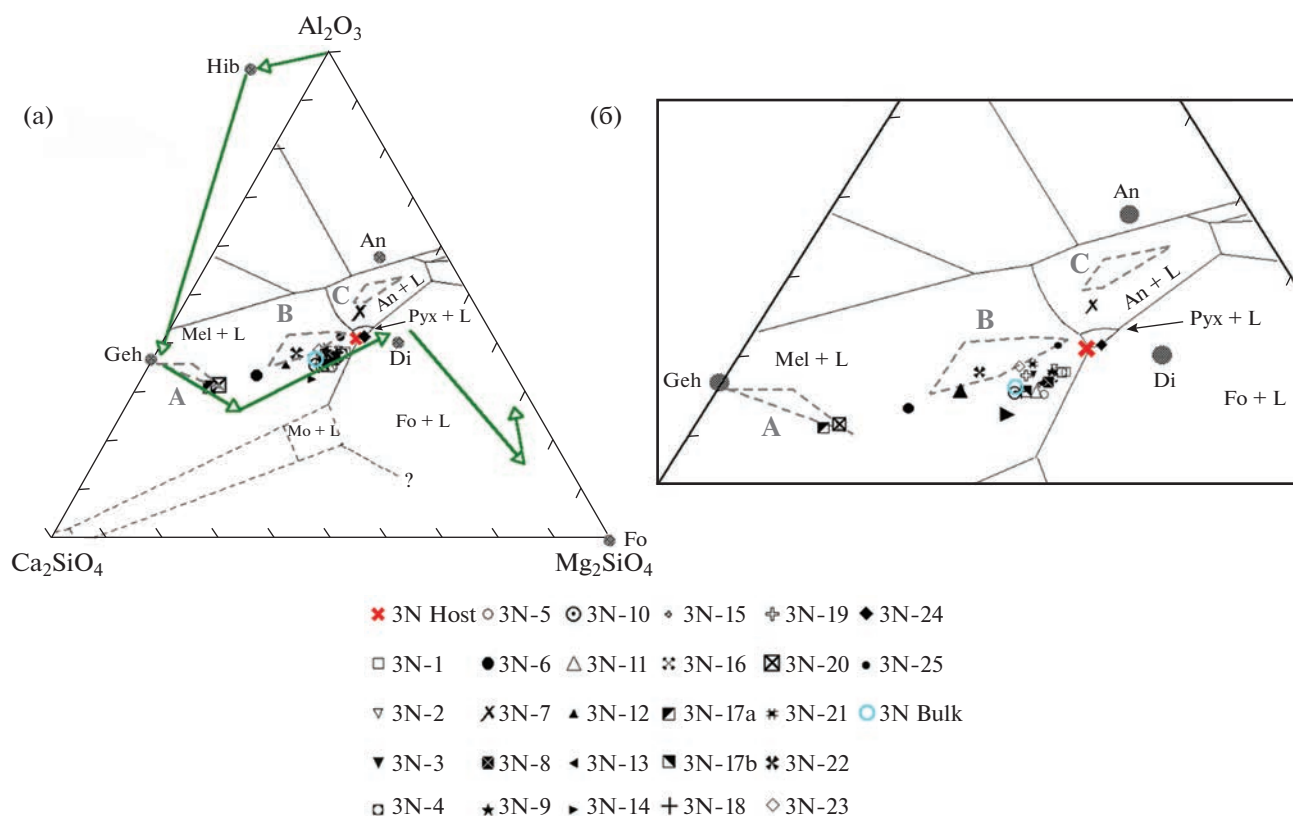


Рис. 50. Валовые химические составы CAI 3N и захваченных CAIs в виде проекции (а) из точки шпинели тетраэдра CMAS на плоскость Ca_2SiO_4 – Al_2O_3 – Mg_2SiO_4 (MacPherson, Huss, 2005). Фазовые поля обозначены как, например, Mel + L (где L = жидкость, шпинель всегда является дополнительной фазой). (б) увеличенное изображение центральной части рисунка (а). “А”, “В” и “С” – поля составов CAI типов А, В и С CV3 хондритов. Зеленые стрелки на рисунке (а) показывают траекторию равновесной конденсации солнечного газа (Yoneda, Grossman, 1995). An = анортит; Di = диопсид; Geh = геленит; Hib = гибонит; Mo = монтицеллит; Mel = мелилит; Fo = форстерит; Pyx = пироксен; из работы (Ivanova et al., 2015).

Таблица 10. Валовые химические составы (мас. %) CAI 3N и захваченных CAIs, нормированные на 100%. 3N-host – состав вмещающего включения, 3N-bulk – состав всего включения 3N вместе с захваченными CAIs (Ivanova et al., 2015)

# CAIs	3N-host	3N-bulk	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	32.87	31.81	33.62	35.25	33.50	32.72	34.31	21.46	33.00		31.79	32.99	35.04	29.45
Al ₂ O ₃	24.53	25.19	22.51	20.36	21.93	24.37	18.77	37.82	30.50	23.56	26.28	22.97	19.02	26.27
TiO ₂	1.58	1.39	1.02	0.82	1.08	0.68	0.54	1.50	1.03	0.44	0.83	0.71	0.67	1.11
FeO	1.81	1.26	0.87	1.22	1.17	0.87	2.43	0.15	0.33	1.17	1.13	0.53	0.52	0.19
MgO	14.56	13.08	14.51	12.23	12.18	14.38	13.86	13.88	11.55	14.45	14.22	11.92	13.26	9.94
CaO	23.24	26.41	26.54	29.21	29.22	26.26	29.16	24.68	23.05	27.67	24.84	30.31	31.00	32.46
Na ₂ O	0.41	0.34	0.39	0.44	0.48	0.39	0.44	0.16	0.25	0.33	0.49	0.18	0.13	0.15
#	13	14	15	16	17a	17b	18	19	20	21	22	23	24*	25
SiO ₂	35.52	35.00	35.43	35.50	23.07	34.56	34.24	33.50	27.51	37.02	26.85	29.75	38.03	37.61
Al ₂ O ₃	19.29	17.14	18.93	19.57	31.87	19.25	20.82	22.39	25.04	20.30	29.78	28.41	19.29	19.93
TiO ₂	0.98	0.66	1.02	1.29	1.70	1.76	1.10	1.28	2.36	0.62	0.48	1.11	4.36	0.73
FeO	0.76	1.04	0.47	0.74	0.34	1.36	0.58	0.56	0.45	0.70	0.30	0.79	1.02	0.72
MgO	12.73	12.48	12.49	13.11	7.51	13.21	12.03	12.01	6.03	9.36	11.54	11.56	13.41	10.14
CaO	29.94	32.95	31.13	28.92	35.02	29.22	30.34	29.47	38.24	31.52	30.70	27.64	23.35	30.14
Na ₂ O	0.37	0.25	0.22	0.37	0.09	0.22	0.29	0.29	0.01	0.19	0.04	0.33	0.10	0.36

ство включения-хозяина) расположены в значительной области на диаграмме (рис. 50). Если бы 3N полностью расплавилось (за исключением, вероятно, шпинели) и все границы различных захваченных CAIs были бы стерты, оно имело бы минералогические свойства типичного CAI типа B, без следа первичного состава вещества FoB типа A.

Наиболее удивительным аспектом 3N в контексте валового химического состава (рис. 50) является то, что большая часть захваченных CAIs типа B располагаются ниже на диаграмме (ближе к богатой форстеритом области) и дальше от полей составов, определяемых “автономными” CAIs типа B. Эти составы сдвигаются намного ближе к тренду равновесной конденсации (Yone-da, Grossman, 1995), чем область составов обычных CAIs B типа.

Даже два захваченных CAIs типа CTA располагаются вдоль богатой форстеритом границы поля, определяемого составами обычных включений типа A. Следует признать, что состав любого отдельного захваченного CAI может выходить за пределы полей известных составов разных типов CAIs, но наблюдаемую тенденцию общего сдвига составов захваченных CAIs к линии равновесной конденсации нельзя не заметить.

Предлагаются три возможных объяснения такого сдвига к линии равновесной конденсации: (1) различия являются аналитическим артефактом; (2) магний из окружающей литологии, богатой форстеритом, диффундировал в частично расплавленные захваченные CAIs во время частичного плавления, (3) различия естественные, и объекты, заключенные в 3N, по составу отличаются от всех известных отдельных CAIs, валовые составы которых были определены. Первую возможность можно исключить из-за способа определения валовых составов, так как составы не были связаны с перекрытием электронного луча с соседними богатыми магнием фазами во время анализа состава. Валовые составы извлекались из полного спектра рентгеновской карты всего CAI, и программное обеспечение позволяло выборочно очерчивать интересующие области (в данном случае, захваченные CAIs) и определять состав конкретных объектов. Любые эффекты перекрытия луча на рентгеновском изображении незначительны по сравнению с валовыми составами самих CAIs. Второй вариант является самым простым и прямым объяснением, но он сталкивается с серьезным препятствием: основная масса 3N (включающая и вмещающее включение, и захваченные CAIs) располагается за пределами поля типа B. Это не может быть связано с какой-либо диффузией магния и приводит к третьей модели, которая является наиболее интересной с космохимической точки зрения, поскольку отклонение валовых составов CAIs (особенно типа B) от пред-

сказанного тренда равновесной конденсации было предметом многочисленных споров на протяжении более 40 лет (MacPherson, 2014).

На первый взгляд, идея о том, что захваченные CAIs типа B могут действительно так сильно отличаться от “нормальных” типов B, кажется крайне маловероятной, потому что для этого необходимо, чтобы вся популяция богатых магнием CAIs была не замечена за все предыдущие исследования валовых составов CAIs. Теоретические и лабораторные исследования (Grossman et al., 2000; Grossman et al., 2000, 2002; Richter et al., 2002, 2006, 2007) показали, что химические и изотопные свойства CAIs типа B требуют различной степени преобразования капле расплава, исходный состав которых был получен путем конденсации. Эти исследования позволили количественно согласовать наблюдаемые обедненные магнием валовые составы CAIs типа B с предсказанными составами равновесной конденсации. Было показано, что, практически, ни одно включение типа B не избежало преобразований.

Изучение CAI 3N и его многочисленных захваченных CAIs позволили сделать вывод: только индивидуальные CAIs типа B были модифицированы таким образом. CAIs, заключенные в 3N, были в значительной степени защищены от испарения расплава и, следовательно, более надежно сохранили свой валовый состав, полученный в результате конденсации, в отличие от отдельных включений. Это не означает, что все объекты внутри 3N или в целом 3N-хозяине избежали каких-либо изменений. Действительно, геленитовый мелилит вдоль внешних границ CAI 3N-12 и само вмещающее включение 3N свидетельствуют, что некоторое испарение расплава действительно имело место, поэтому состав CAI 3N-12 находится ближе к нормальному полю составов CAIs типа B (рис. 50), чем другие захваченные CAIs, но, в целом, захваченные CAIs в пределах вещества 3N должны были испытывать значительно меньшую степень испарения расплава, чем индивидуальные CAIs. В этом смысле захваченные CAIs в пределах 3N представляют собой более раннее поколение расплавленных CAIs, сохранных благодаря тому, что они были захвачены в более крупный объект до того, как высокотемпературная обработка изменила их валовый состав.

Таким образом, уникальное составное CAI 3N, состоит из FoB CAI, которое включает 26 захваченных CAIs, соответствующих известным типам A, B, C и FoB. Однако несмотря на такое минералогическое и структурное сходство с индивидуальными CAIs, эти захваченные включения систематически обогащены магнием по сравнению с ними. Интерпретируется это систематическое различие как следствие захвата CAIs веществом

3N, защищавшим их от интенсивного испарения расплавов, которое могли испытывать отдельные CAIs в протопланетном облаке, поэтому захваченные CAIs лучше сохранили исходные валовые составы, сформированные в результате конденсации газа протопланетного диска. Существование составных CAIs, таких, как 3N, означает, что локально плотность частиц в протопланетном облаке была высокая, и составные CAIs, наряду с тонкозернистыми шпинелевыми CAIs и AOA, фиксировали самую раннюю аккрецию тел сантиметрового размера. Столкновения должны были происходить за часы, при условии, что интервал температуры затвердевания расплава для CAI-хозяина составляет 300–400°C и скорость охлаждения ~10°C/ч.

4.4. Ультратугоплавкие включения CV3 хондритов

Как отмечалось в главе 1, валовые химические составы CAIs в различных группах хондритов характеризуются распределением редкоземельных элементов группы II, когда наблюдается обеднение наиболее труднолетучих РЗЭ относительно среднелетучих и летучих РЗЭ (Boynton, 1975; Davis, Grossman, 1979). Поскольку такую закономерность можно объяснить только фракционной конденсацией газа солнечного состава, из которого наиболее тугоплавкие РЗЭ были удалены в виде ранее образовавшихся конденсатов или в виде остатков от испарения, то это еще раз иллюстрирует, насколько важную роль играли процессы испарения и конденсации во время образования CAIs. Хотя CAIs с распределением РЗЭ группы II относительно широко распространены, CAIs с комплементарным, “ультратугоплавким” характером распределением РЗЭ очень редки.

В табл. 11 перечисляются все известные ультратугоплавкие включения CAIs и их характеристики (Ivanova et al., 2012). UR CAIs обычно состоят из очень тугоплавких минералов, включая Zr,Sc-оксиды, Zr,Sc-пироксены и Y-перовскит, и, следовательно, они чрезвычайно важны для понимания химического и изотопного фракционирования вещества ранней Солнечной системы. Около 70% UR CAIs образуют составные объекты с обычными CAIs или амёбовидными оливковыми агрегатами (табл. 11). CAIs, содержащие UR CAIs, потенциально могут внести ограничения на время образования, степень изотопной неоднородности и эволюцию изотопных резервуаров кислорода в ранней Солнечной системе.

В этой главе обсуждаются результаты по изучению минералогии, петрологии и валового химического состава сложных включений, содержащих UR CAIs, 33E, 40E и 3N, из CV хондритов Ефремовка и NWA 3118 (Ivanova et al., 2012; Krot et al., 2019).

4.4.1. Минералогия и петрография ультратугоплавких включений CV3 хондритов 3N-24, 33E-1 и 40E-1

4.4.1.1. Ультратугоплавкое включение (UR CAI) 3N-24 составного CAI 3N из CV3 хондрита NWA 311

Один из объектов, входящий в составное CAI 3N, названный 3N-24, размером ~0.3 × 0.5 мм, представляет собой UR CAI, минералогически отличающееся от всех других включений и вмещающего FoB CAI 3N (рис. 51б, 51в). Включение состоит из зерен оксидов, обогащенных Zr, Sc, Y, неправильной формы, размером до 50 мкм, содержащих микронные включения идиоморфных зерен перовскита с высоким содержанием Y и окруженных, богатым Zr- и Sc- Al,Ti-диопсидом и микронными включениями шпинели (рис. 52). Иногда более крупнозернистый перовскит находится в сростках с Zr, Sc, Y-оксидами (рис. 52б). Микроскопические зерна оксидов, богатых Zr, Sc, Y, обычно образуют ореол вокруг крупных оксидных зерен (рис. 52а).

Рентгеновские элементные карты CAI 3N-24 (рис. 53) показали равномерное распределение циркония и иттрия в зернах оксида, содержание скандия уменьшалось к краям зерен. Пироксены вокруг оксидов были обогащены Zr, Sc, Y, и содержание этих элементов уменьшалось в пироксене по мере удаления от оксидов (рис. 54). Граница между FoB CAI-хозяином 3N и UR CAI 3N-24 неравномерная и прерывистая, но ее можно было распознать, как на рентгеновских элементных картах, так и на BSE изображениях из-за гораздо более высокой яркости Zr,Sc-пироксена в 3N-24 относительно Al,Ti-диопсида во включении-хозяине 3N (рис. 53).

Химические составы основных минералов FoB CAI 3N представлены в табл. 12, а минералов UR CAI 3N-24 – в табл. 13 и 14. На основе химического состава можно выделить два типа оксидов с высоким содержанием Zr, Y, Sc, оксид-1 и оксид-2 (табл. 13; рис. 55). Один оксид по составу подобен таковому, который был ранее описан в работе (Noonan et al., 1977) в тугоплавком включении 1105-42 углистого хондрита Ornans (CO3). Возможно, что эта минеральная фаза близка по составу кальцититу $\text{CaZr}_3\text{TiO}_9$, обогащенному Y (Xiong et al., 2020).

Средний состав оксида-2 ($\text{Zr, Ti, Ca, Y, Sc}_{0.99}\text{O}_{1.75}$) аналогичен составу богатого Y-тажеранита (кубического диоксида циркония) в AOA из углистого хондрита Allende (CV3) (Ma, Rossman, 2008). Оксид-2 имеет несколько более высокое содержание ZrO_2 , Y_2O_3 и Sc_2O_3 и более низкое содержание TiO_2 , чем богатый Y-тажеранит (рис. 55).

Пироксен в 3N-24 содержит 11–19 мас. % Al_2O_3 и 3–7 мас. % TiO_2 (табл. 13; рис. 54). Он обогащен

Таблица 11. Список всех известных UR CAIs и их основные характеристики. UR CAIs 3N-24, 33E-1 и 40E-1 изучены в работе (Ivanova et al., 2012)

Хондрит	Группа	CAI	Размер мкм	Составные/изолированные	Минералогия								Кислород	PЗЭ
					Zr ± Sc ± Y-rich ox	Zr,Sc-px	PGE	hib	grs	pv	mel	sp		
Allende	CV	<i>Hendrix</i>	150 × 200	Составное: UR + FG CAI	ZrO ₂	Zr,Sc-px	+	—	—	+	—	+	Гетерогенный	UR
Allende	CV	<i>Без имени</i>	30 × 20	Составное: UR + AOA	Panguite	Zr,Sc-px	+	+	—	+	—	—	—	—
Efremovka	CV	<i>Himiko</i>	130 × 70	Составное: UR + FG CAI	Zr,Sc,Y,Ti-ox	Zr,Sc-px	+	+	+	+	+	+	—	UR
Efremovka	CV	<i>E101.1</i>	~2000	Составное: CTA + UR нодулы	—	Zr,Sc-px	—	—	—	+	+	+	Гетерогенный	—
Omans	CO	<i>1105-42</i>	~100	Составное: UR + AOA	Zr,Sc,Y,Ti-ox	—	—	—	—	—	—	—	—	UR
Murchison	CM	<i>Romulus</i>	270 × 110	Составное: UR + sp-fas CAI	Zr,Sc,Y,Ti-ox	Zr,Sc-px	+	—	—	—	—	+	Богатый ¹⁶ O	UR
Omans	CO	<i>Oscar</i>	~60	Изолированное	Sc,Zr-rich phase	Zr,Sc-px	+	+	—	+	—	+	—	—
Acfer 182	CH	<i>418/P</i>	100	Изолированное	Zr,Sc,Y,Ti-ox	—	—	—	—	+	—	—	—	—
Murchison	CM	<i>H1B-11</i>	120	Изолированное	—	Zr,Sc-px	—	—	—	+	—	+	—	—
Mighei	CM	<i>3483-1-1</i>	?	Изолированное	ZrO ₂	—	—	+	—	+	—	+	—	UR
Allende	CV	<i>Без имени</i>	30 × 20	Изолированное	Zr,Sc,Y,Ti-ox	—	+	—	—	+	—	—	—	—
Efremovka	CV	<i>33E-1</i>	380 × 470	Составное: UR + FTA + AOA	Zr,Sc,Y,Ti-ox	Zr,Sc-px	+	—	—	+	+	+	Гетерогенный	UR
Efremovka	CV	<i>40E-1</i>	330 × 670	Составное: UR + CTA	—	Zr,Sc-px	—	—	—	+	+	+	Гетерогенный	—
NWA 3118	CV	<i>3N-24</i>	300 × 500	Составное: UR + FoB CAI	Zr,Sc,Y,Ti-ox	Zr,Sc-px	—	—	—	+	—	+	Гетерогенный	UR

Примечания. 40E-1 содержит рубинит; Hendrix содержит Ca,Mo,W-фазу; 1105-42 и Oscar содержат Zr,Sc,Y-и Ca,Al,Si-стекло; 418/P содержит Sc,Al,Ti,Ca-оксид. Данные из работ: Noonan et al. (1977); Davis (1984); Hiyagon et al. (2003); Ushikubo et al. (2003); Ma et al. (2011); Kimura et al. (2003); Uchiyama et al. (2002); Aleon et al. (2010); Weber, Bischoff (1994); Simon et al. (1996); Davis (1991); Ma et al. (2009); Ivanova et al. (2012).

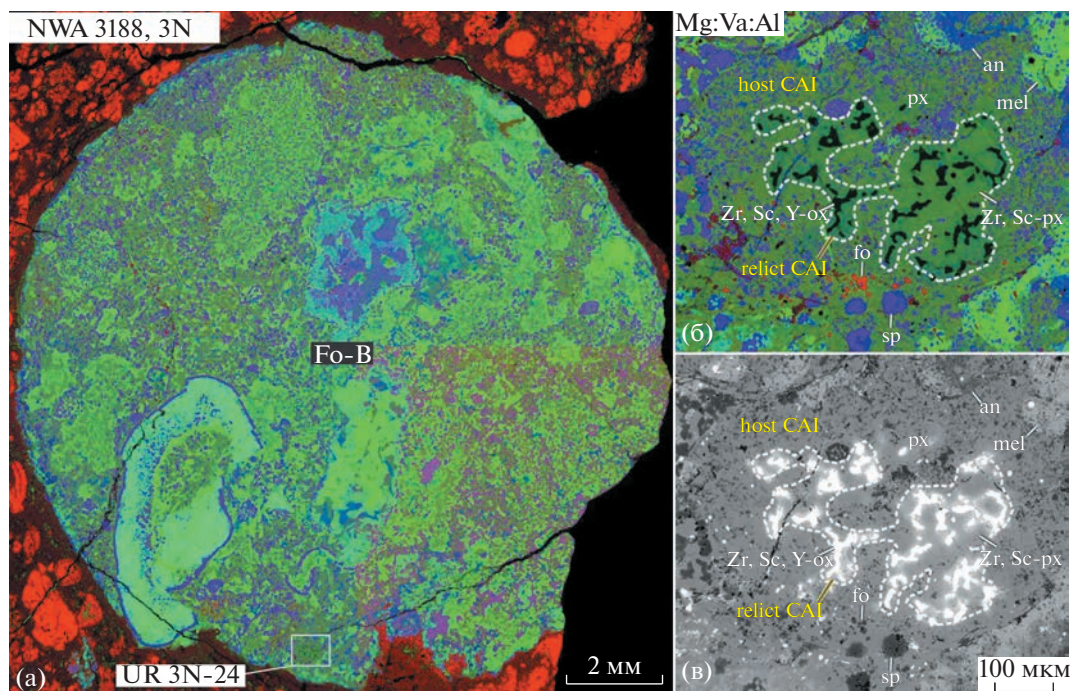


Рис. 51. Элементные карты в Mg (красный), Ca (зеленый) и Al K α рентгеновских лучах (а, б) и изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE) (в) CAI 3N из NWA 3188 (CV3) хондрита. Область, обозначенная на рис. “а”, подробно показана на рис. “б” и “в”. CAI состоит из форстеритового включения типа В (FoB) 3N (host CAI), вмещающего ультратугоплавкое включение 3N-24 (relic CAI, указано пунктирной линией на рис. “б” и “в”), состоящее из Zr, Sc, Y-оксидов, Y-перовскита, а также Zr, Sc- Al, Ti-диопсида (подробное изображение на рис. 52). Основное CAI FoB типа содержит множество текстурно и минералогически (с точки зрения модального состава) различных объектов, состоящих из Al, Ti-диопсида (px, темно-зеленый), мелилита (mel, светло-зеленый), шпинели (sp, фиолетово-розовый), форстерита (fo, красный), анортита (an, синий) и второстепенного Fe, Ni-металла. Рисунок из работы (Ivanova et al., 2012).

Sc₂O₃ (до 3.1 мас. %), Y₂O₃ (до 1.1 мас. %), HfO₂ (до 0.46 мас. %) и ZrO₂ (до 5.6 мас. %) по сравнению с Al, Ti-диопсидом в CAI Типа В (Simon et al., 1991). Содержания TiO₂ и Sc₂O₃ в пироксенах 3N-24 ниже, чем в других UR CAIs, например, E101.1 из Ефремовки (El Goresy et al., 2002) (TiO₂: 8.4–14.6 мас. %; Sc₂O₃: 3.1–12.9 мас. %), HIB-11 из Murchison (Simon et al., 1996) (TiO₂: 11.5–13.4 мас. %; Sc₂O₃: 9.9–14.6 мас. %) и OSCAR в метеорите Organs (Krot et al., 2001c) (TiO₂: 6.7 мас. %; Sc₂O₃: 15.0 мас. %) (рис. 57). Содержание ZrO₂ в пироксенах 3N-24 аналогично пироксенам E101.1 (до 5.4 мас. %) и выше, чем в пироксенах в CAI HIB-11 (до 0.93 мас. %) и OSCAR (3.3 мас. %).

Пироксены в 3N-24 имеют самое высокое содержание Y₂O₃ по сравнению с пироксенами других UR CAI, например, в E101.1 (до 0.11 мас. %), HIB-11 (до 0.34 мас. %) и OSCAR (0.52 мас. %) (рис. 57). Расчетное соотношение Ti³⁺/Ti⁴⁺ в пироксенах с TiO₂ > 4 мас. % составляет от 0.4 до 0.8, что близко к таковым в богатом Ti и Al-пироксене (фассаите) CAI типа В (0.5–0.8; Simon et al., 1991), выше, чем в OSCAR (0.1–0.4) и перекрывается с таковыми в HIB-11 (0.2–0.6). Корреляции между

MgO, SiO₂, ZrO₂, Y₂O₃ и Sc₂O₃ в пироксенах 3N-24 показаны на рис. 57 и подобны таковым в Ti, Al-пироксене из CAI типа В (Simon et al., 1991). MgO и SiO₂ обратно коррелируют с Sc₂O₃ и ZrO₂, что согласуется с поведением скандия и циркония как совместимых элементов во время фракционной кристаллизации пироксенов из силикатных расплавов богатых Ca и Al (Simon et al., 1991). Хотя иттрий и является несовместимым элементом в Ti-пироксене (Simon et al., 1991), он положительно коррелирует с Sc₂O₃ в пироксене 3N-24. Это может быть связано с плавлением Zr, Sc, Y-оксидов в расплаве пироксена.

Из-за небольших размеров зерен все электронные микрозондовые анализы перовскита содержат захваченные элементы окружающих Zr, Sc, Y-оксидов и Zr-, Sc-, Al, Ti-диопсида, и поэтому они не показаны в табл. 13.

4.4.1.2. Ультратугоплавкое включение 33E-1 составного CAI 33E из CV3 хондрита Ефремовка

Тугоплавкое включение 33E принадлежит к рыхлым включениям типа А (FTA). Внутри него находится UR CAI 33E-1 (рис. 56). Оба CAIs окру-

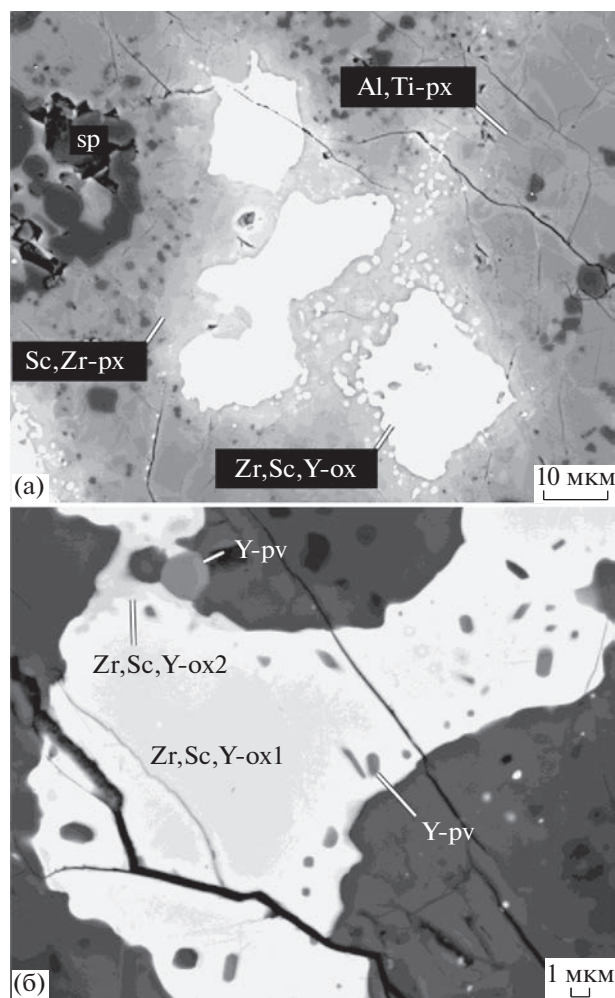


Рис. 52. Изображение в обратно рассеянных электронах области реликтового ультрауголцового включения 3N-24 (UR CAI), окруженного веществом включения-хозяина FoB CAI 3N. UR CAI 3N-24 состоит из двух различных по составу оксидов, богатых Zr,Sc,Y (оксид 1, Zr,Sc,Y-ox1 и оксид 2, Zr,Sc,Y-ox2, (табл. 13)), в ассоциации с Y-перовскитом (Y-pv); Zr, Sc, Y оксиды окружены Zr,Sc- Al,Ti-диопсидом (Sc,Zr-px, светло-серый на рис. "а"). Оксид 2 обычно окаймляет зерна оксида 1. Все CAI окружено Al,Ti-диопсидом (Al, Ti-px) включения-хозяина FoB CAI 3N, который постепенно смешивается с Sc,Zr- Al,Ti-диопсидом UR CAI 3N-24. Рисунок из работы (Ivanova et al., 2021).

жены общей, богатой форстеритом, аккреционной каймой, которая структурно и минералогически подобна амёбовидным оливиновым агрегатам (Krot et al., 2001c). FTA CAI размером 7×8 мм состоит из многочисленных нодулей, состоящих из мелилита, шпинели и редкого перовскита.

Модальное содержание мелилита увеличивается по направлению к периферической части включения. Каждый нодуль окружен каймой WL, состоящей из шпинели, мелилита $\pm$ анортита, Al,Ti-диопсида и (иногда) форстерита.

UR CAI 33E-1 находится в периферийной части 33E (рис. 58) и состоит из нескольких нодулей, содержащих Zr,Sc,Y-оксиды, металл платиновой группы (PGE) и большого количества Y-перовскита; Zr-оксиды, окружены Zr,Sc-пироксеном, шпинелью и почти чистым геленитом (рис. 58). Зерна шпинели в кайме CAI имеют решетчатую морфологию (рис. 58б), тогда как зерна в ядре CAI образуют либо субидiomорфные срастания с перовскитом (рис. 58в), либо находятся в виде ксеноморфных зерен (рис. 58г). Решетчатая морфология шпинели была ранее описана в UR CAI HIB-11 (Simon et al., 1991) и нескольких шпинель-гибонитовых CAIs из CM хондритов, в которых шпинель, по-видимому, замещает гибонит (MacPherson, Davis, 1994). Каждый нодуль 33E-1 окружен каймой WL, состоящей из слоев Al,Ti-диопсида и форстерита (рис. 58б–58г).

На основании микрозондового анализа минералов 33E-1 можно выделить два типа Zr,Y,Sc-оксидов (табл. 13; рис. 55). Один оксид аналогичен оксиду-2, обогащенному ZrO_2 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 из 3N-24, но имеет более высокое содержание Sc_2O_3 (до 8.2 мас. %) и V_2O_5 (до 0.77 мас. %) и аналогичен Y-тажераниту (кубическому диоксиду циркония) в AOA из углистого хондрита Allende (CV3) (Ma, Rossman, 2008) но, как и в оксиде-2 из 3N-24, имеет более высокие содержания ZrO_2 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 и низкие содержания TiO_2 , чем богатый Y тажеранит. Второй тип оксида – это Y,Sc-тажеранит. Мелилит в нодулях FTA CAI геленитовый ($\Delta k 3.5-9.5$) (табл. 12). Мелилит в ядре UR CAI 33E-1 представлен почти чистым геленитом ($\Delta k 0.9$). Шпинель отвечает по составу $MgAl_2O_4$ и содержит до 2 мас. % FeO (табл. 12). Шпинель в кайме WL содержит до 1 мас. % FeO. Пироксены каймы WL различаются по составу (6–27 мас. % Al_2O_3 и 1–7 мас. % TiO_2 , табл. 14).

Перовскит в 33E-1 имеет высокое содержание Y_2O_3 (до 7.1 мас. %), ZrO_2 (до 1.6 мас. %) и низкое содержание Sc_2O_3 (<0.39 мас. %) (табл. 13). Содержание Y_2O_3 и ZrO_2 (в мас. %) выше, чем в перовските из других CAIs: например, E101.1 ($Y_2O_3 - 1.4$, $ZrO_2 - 1.1$; El Goresy et al., 2002), HIB-11 ($Y_2O_3 - 1.6$, $ZrO_2 - 0.21$; Simon et al., 1991) и OSCAR ($Y_2O_3 - 5.9$; Davis, 1984).

Пироксены в центральной части 33E-1 содержат >33 мол. % $CaScAlSiO_6$ и, следовательно, относятся к девиситу (Ma, Rossman, 2009a), а пироксены в кайме WL представлены Zr-,Sc-,Al-диопсидом (табл. 14; рис. 57, 59). Содержание TiO_2 (4.7–10.7 мас. %) и Sc_2O_3 (2.8–11.1 мас. %) в девисите аналогично содержанию этих оксидов в пироксенах UR CAIs E101.1, HIB-11 и OSCAR (Simon et al., 1991; El Goresy et al., 2002).

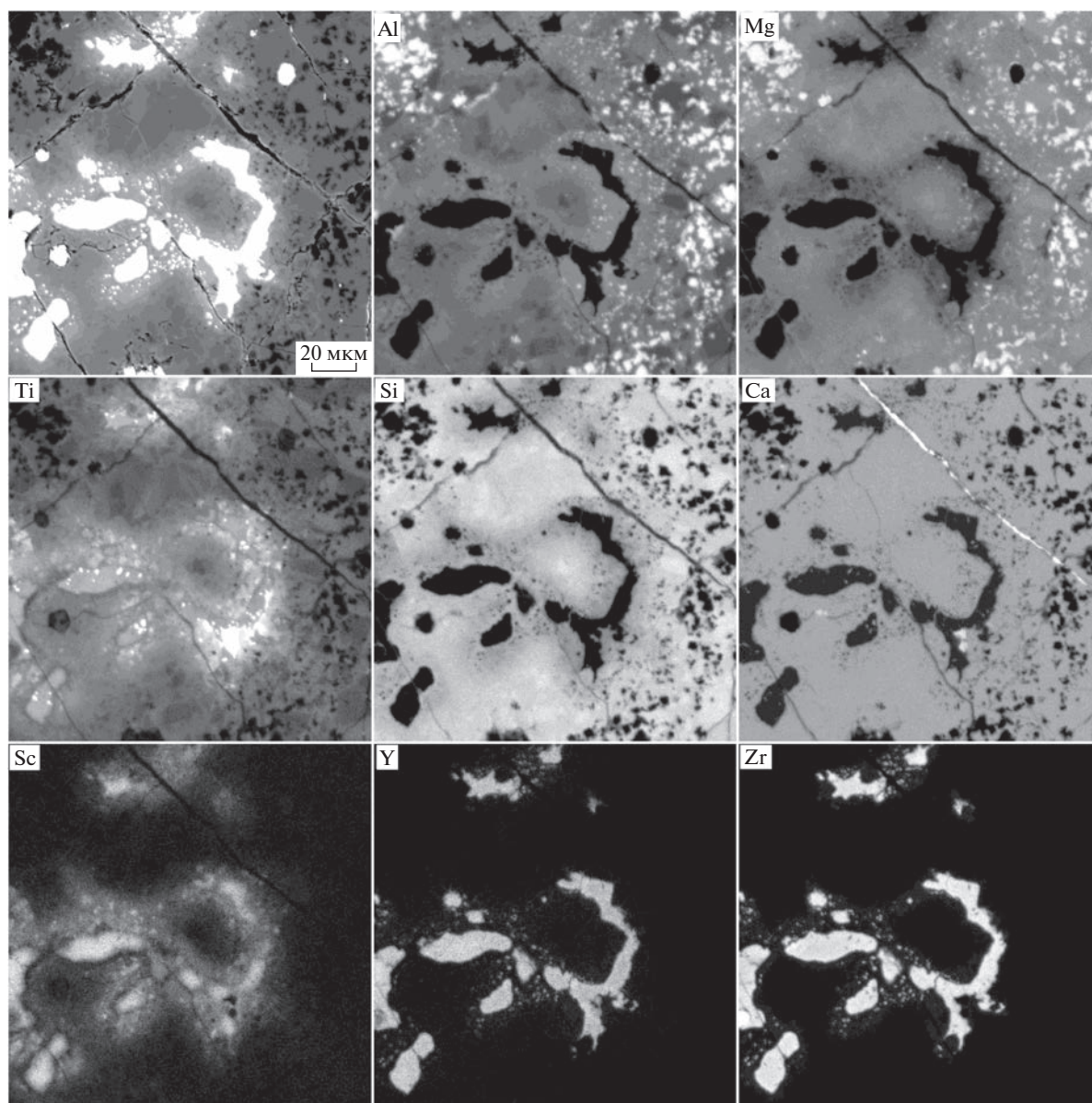


Рис. 53. BSE изображение и элементные карты в $K\alpha$ рентгеновских лучах Al, Mg, Ti, Si, Ca, Sc и $L\alpha$ Y, $L\alpha$ Zr реликтового ультратугоплавкого включения 3N-24, захваченного включением FoB CAI 3N. 3N-24 состоит из Zr, Sc, Y-оксидов, (белый цвет на первом изображении), окруженных Al, Ti-диопсидом, обогащенным Sc и Zr, включений шпинели (темные фазы на первом изображении). Граница между CAI 3N-24 и вмещающим CAI 3N нечеткая. Рисунок из работы (Ivanova et al., 2012).

Подобно пироксенам в 3N-24, содержания TiO_2 , Sc_2O_3 , ZrO_2 и Y_2O_3 в девисите уменьшаются при удалении от Zr, Sc, Y-оксидов, и зерен перовскита, богатых Y и Zr (рис. 60). В пироксенах с $TiO_2 > 4$ мас. % расчетное отношение Ti^{3+}/Ti^{4+} составляет 0.3–0.6.

4.4.1.3. Ультратугоплавкое включение 40E-1 и вмещающее включение 40E

CAI 40E — это составное компактное включение типа А, содержащее ультратугоплавкое вклю-

чение 40E-1 (рис. 61). CAI 40E состоит из гелени-
тового мелилита ($\bar{A}k \sim 20-30$), шпинели, перовски-
та (1.1 мас. % V_2O_3) иgrossманита, содержащего Zr,
Sc (мас. %: 0.31 ZrO_2 , 0.61 Sc_2O_3 , 23.2 Al_2O_3). UR CAI
40E-1 состоит из гелени-
тового мелилита ($\bar{A}k 5-20$),
перовскита (0.98 мас. % V_2O_3), grossманита, обо-
гащенного Zr и Sc (мас. %: 1.2 Zr_2O_3 , 1.2 Sc_2O_3 , до
3.2 V_2O_3 , 21.6 Al_2O_3 , 18.0 TiO_2) и рубинита. Руби-
нит ($Ca_3Ti_2^{3+}Si_3O_{12}$) — первый гранат предположи-
тельно конденсационного происхождения, обна-
руженный в этом ультратугоплавком включении.

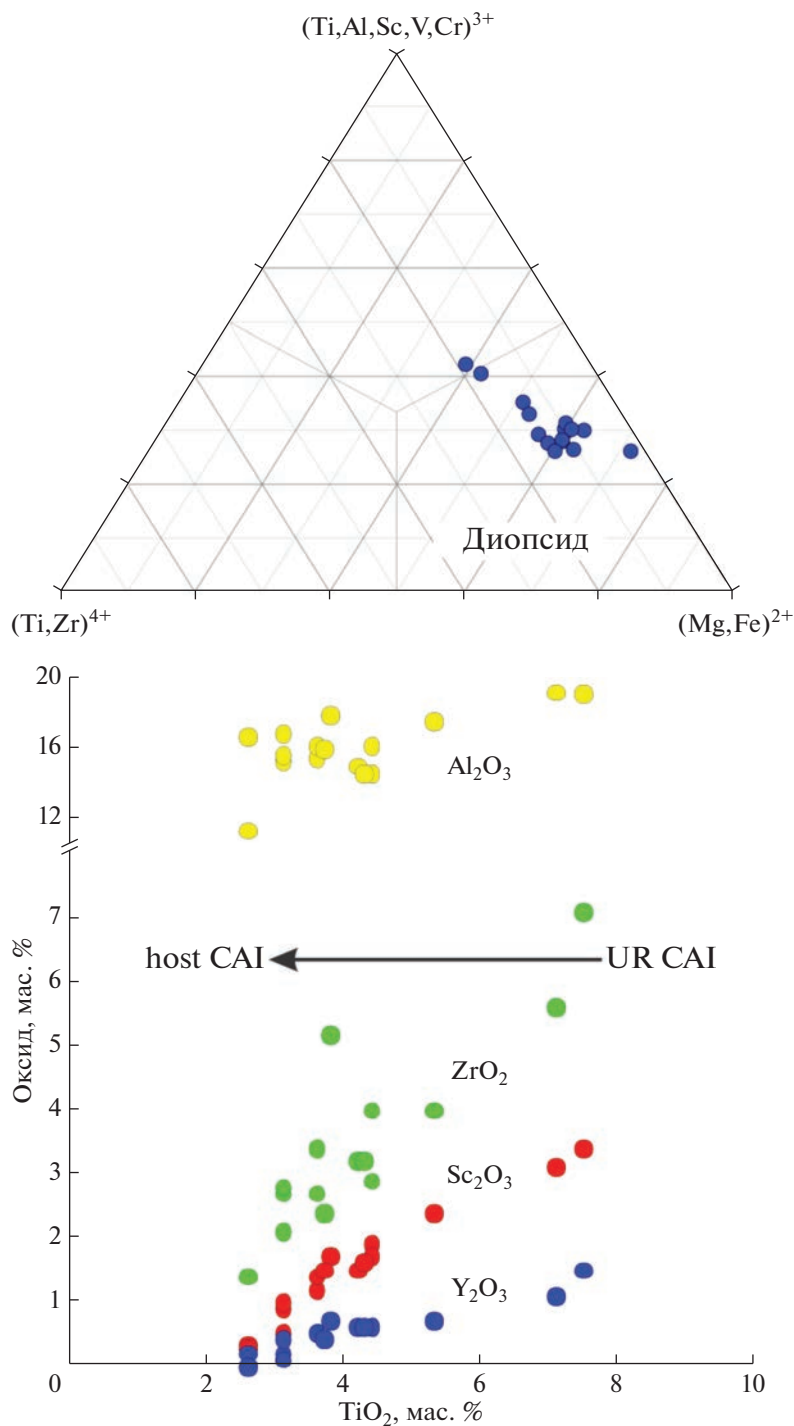


Рис. 54. Химический состав богатого Zr,Sc Al,Ti-диопсида UR CAI 3N-24 (верхний график в атом. %) и химический профиль через богатый Zr,Sc-Al,Ti-диопсид в направлении от Zr,Sc,Y-оксидов UR CAI к границе вмещающего включения-хозяина 3N (host CAI, нижний график). Рисунок из работы (Ivanova et al., 2012).

Рубинит окаймляет гроссманит (рис. 61), в его составе 1.9 мас. % ZrO_2 и 3.6 мас. % Sc_2O_3 . Кайма WL представлена слоями шпинели, чистого геленита ($\text{\AA}k \sim 5$), гроссманита и Al,Ti-диопсида. Более поздние находки рубинита в расплавленных CAIs могут предполагать также его кристаллизацию из расплава.

4.4.2. Валовый химический состав ультратугоплавких включений

Валовые составы ультратугоплавких UR CAIs 3N-24, 33E-1, 40E-1 и вмещающих FoB CAI 3N, FTA CAI 33E и СТА 40E перечислены в табл. 15 и нанесены на диаграмму $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaSiO}_4\text{--Mg}_2\text{SiO}_4$ –

Таблица 12. Химический состав мелилита, пироксена, анортита и шпинели составных CAIs 3N и 33E, содержащих UR CAIs (мас. %) (Ivanova et al., 2012)

3N	Мелилит	Пироксен	Анортит	Шпинель
SiO ₂	31.40–41.90	42.72–48.50	41.65	0.24
MgO	5.82–12.58	10.65–14.09	0.14	27.95
Al ₂ O ₃	5.22–21.65	9.47–17.19	36.16	70.98
CaO	40.92–40.97	23.64–25.41	20.09	0.36
TiO ₂	0.01–0.02	1.69–3.17	0	0.13
V ₂ O ₃	0.01–0.02	0.10–0.19	0	0.2
Cr ₂ O ₃	0	0.02–0.04	0.03	0.18
MnO	0	0.01–0.04	0.01	0.02
FeO	0.10–0.64	0.05–0.28	0.12	0.6
Ак, мол. %	42.3–88.1			
Сумма			100.7	99.6
33E	Мелилит	Пироксен	Шпинель	
SiO ₂	21.71–23.14	39.71–50.34	0.71	
MgO	0.46–1.39	6.26–16.42	69.76	
Al ₂ O ₃	33.34–37.06	5.93–26.77	0.14	
CaO	40.98–41.29	21.44–25.28	27.07	
TiO ₂	0.03–0.04	0.96–6.59	0.51	
V ₂ O ₃	0	0.03–0.36	0.28	
Cr ₂ O ₃	0	0.04–0.14	0.04	
MnO	0	0	0.01	
FeO	0.01–0.06	0.15–1.14	0.14	
Ак, мол. %	3.5–9.5			
Сумма			99.32	

проекцию от шпинели, вершины тетраэдра CMAS на плоскость (рис. 62). Составы 3N-24 и 3N на этой диаграмме похожи, состав 3N находится около тройной точки пироксен-оливин-мелилит (+ шпинель + расплав), тогда как состав 3N-24 расположен вблизи пироксен-анортитовой (+шпинель) линии. Эти составы похожи на составы некоторых FoB CAIs из CV3 хондритов (Bullock et al., 2012).

Напротив, валовый состав FTA 33E находится в области составов CAIs типа А, тогда как состав UR CAI 33E-1 относится к области составов CAIs типа В (рис. 62). Валовый состав UR CAI 40E-1 находится ниже поля СТА CAI и включения-хозяина СТА CAI 40E, вероятно, из-за необычайно высокого содержания перовскита во включении, что приводит к высокому отношению Ca/Al в валовом составе (Ivanova et al., 2013b).

На рис. 63 представлены графики валовых химических составов UR CAIs 3N-24, 33E-1 и 40E-1, нормированных к составу хондритов CI, в порядке увеличения летучести элементов. CAIs обога-

щены Zr (от 3×10^4 до 9×10^3), Hf (от 3.7×10^3 до 1.9×10^3), Y (от 1.5×10^4 до 7×10^3), Sc (от 2.5×10^3 до 5.5×10^3), Ti (от 58 до 156), Al (от 14 до 18), Ca (от 12 до 15) и V (от 43 до 71) относительно CI хондритов. Для сравнения, типичные крупнозернистые CAI из Allende (Тип А, В и С) имеют коэффициенты обогащения для Hf и Sc $< 20 \times CI$ (Grossman, 1973; Grossman, Ganapathy, 1976).

4.4.3. Являются ли CAIs 3N-24, 33E-1 и 40E-1 действительно ультратугоплавкими CAIs?

“Ультратугоплавкие” включения определяют на основании распределения РЗЭ, характеризующегося обогащением наиболее тугоплавких тяжелых РЗЭ по сравнению с более летучими РЗЭ. Исследованию РЗЭ ультратугоплавких CAIs будет посвящен следующий раздел главы 4. Валовый химический состав изученных включений демонстрирует высокое обогащение цирконием, скандием, иттрием и гафнием, а в составе минеральных фаз этих включений находятся очень ту-

Таблица 13. Химический состав минералов UR CAIs 3N-24 и 33E-1 (мас. %) (Ivanova et al., 2012)

CAI/минерал	ZrO ₂	HfO ₂	TiO ₂	Y ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Сумма
<i>UR CAI 3N-24</i>											
Zr,Y,Sc-оксид-1	67.6	1.6	6.1	10.9	8.4	0.11	0.19	4.1	0.13	0.01	99.7
«	68.0	1.9	5.9	11.3	7.8	0.08	0.23	4.3	0.07	0.02	99.6
«	67.1	1.9	6.5	11.6	7.9	0.12	0.18	4.2	0.12	0.01	99.8
«	68.3	1.9	6.2	11.0	7.7	0.09	0.26	4.0	0.11	0.03	100.3
«	67.2	2.0	6.3	11.3	8.3	0.07	0.22	4.5	0.08	0.01	99.2
«	70.4	2.1	5.5	10.5	7.5	0.10	0.30	3.8	0.10	0.01	98.4
«	68.4	1.9	5.5	11.2	8.0	0.07	0.16	3.7	0.16	0.04	99.2
«	65.5	1.8	6.4	11.4	8.9	0.15	0.20	4.0	0.13	0.04	98.4
«	68.0	1.8	5.8	11.1	7.6	0.08	0.12	3.6	0.13	0.06	98.3
«	68.7	1.8	5.4	10.6	7.7	0.03	0.17	3.6	0.18	0.05	98.2
«	66.5	1.8	5.3	11.8	8.5	0.12	0.14	3.8	0.13	0.03	98.2
«	69.1	2.0	5.5	10.2	8.2	0.13	0.15	3.6	0.17	0.02	99.0
«	70.2	2.0	5.4	10.4	7.5	0.11	0.15	3.5	0.25	0.11	99.6
«	69.5	2.0	5.9	10.3	7.0	0.06	0.14	3.5	0.23	0.13	98.8
«	70.9	1.9	5.8	10.7	5.2	0.06	0.17	3.7	0.43	0.06	99.0
«	64.4	1.8	6.4	12.6	8.7	0.18	0.19	4.3	0.08	0.02	98.6
«	64.7	1.8	6.3	12.5	8.2	0.12	0.16	4.0	0.11	0.03	98.0
«	69.9	1.8	5.4	11.1	7.3	0.06	0.18	3.5	0.27	0.13	99.7
«	66.7	1.7	5.7	12.4	8.3	0.04	0.14	3.9	0.12	0.05	99.0
«	69.2	1.9	5.6	10.5	7.5	0.10	0.15	3.7	0.28	0.07	98.9
«	67.6	1.7	5.4	11.8	8.2	0.13	0.17	3.8	0.11	0.07	99.0
«	70.2	1.9	5.5	10.8	5.4	0.07	0.15	3.7	0.51	0.12	98.3
«	71.4	2.0	5.4	10.8	5.3	0.05	0.13	3.6	0.33	0.11	99.1
Zr,Y,Sc-оксид-2	55.2	1.7	16.3	11.6	3.5	0.58	0.32	8.1	0.87	0.07	98.3
«	56.4	1.8	18.6	10.3	3.2	0.38	0.28	7.4	0.49	0.05	98.9
«	61.1	1.7	16.0	7.8	2.0	0.48	0.22	9.4	0.34	0.06	99.2
«	61.7	1.8	16.1	7.8	2.0	0.30	0.23	8.8	0.27	0.31	99.3
«	64.8	1.7	14.8	7.1	1.8	0.28	0.13	8.7	0.21	0.16	99.7
<i>UR CAI 33E-1</i>											
Zr,Y,Sc-oxide	64.9	1.2	12.3	6.2	8.0	0.35	0.25	5.2	0.45	0.56	99.3
«	63.2	1.2	13.6	6.6	8.1	0.45	0.27	5.0	0.52	0.47	99.3
«	62.6	1.2	13.5	6.3	8.2	0.43	0.34	5.0	0.49	0.63	98.5
Y-тажеранит	51.5	1.0	21.3	6.8	7.7	1.5	0.45	7.1	0.67	0.64	98.9
«	41.2	1.2	29.2	7.1	5.7	2.1	0.45	10.2	0.94	1.2	99.2
«	41.3	1.0	29.0	8.9	6.0	2.0	0.47	7.6	0.90	2.1	99.4
«	34.7	0.91	30.6	6.7	4.8	1.6	0.77	18.1	0.56	0.73	99.4
«	51.8	1.4	22.2	6.5	7.2	1.5	0.66	8.4	0.68	0.59	101.0
«	52.3	0.96	22.3	6.4	6.4	0.86	0.64	9.4	0.60	0.82	100.6
Y,Zr-rich perovskite	1.6	—	52.3	6.8	0.39	1.5	1.4	33.6	0.11	0.95	98.6
«	0.96	0.21	51.9	7.1	0.26	3.1	1.3	32.1	0.96	0.64	98.7

Таблица 14. Химический состав пироксена UR CAIs 3N-24 и 33E-1 (мас. %) (Ivanova et al., 2012)

№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	V ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂	Sc ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Сумма
<i>3N-24</i>													
12	32.5	7.1	19.1	0.10	0.37	8.1	22.9	0.75	5.6	0.05	3.1	1.1	100.8
1	36.5	5.3	17.5	0.09	0.25	10.0	23.4	0.65	4.0	0.21	2.4	0.69	101.0
5	40.0	4.2	14.9	0.10	0.11	11.4	24.3	0.42	3.2	n.d.	1.5	0.58	100.6
6	37.2	4.4	16.1	0.09	0.09	10.2	24.0	0.53	4.0	0.5	1.9	0.61	99.5
4	40.1	3.6	15.4	0.12	0.02	11.2	24.3	0.41	2.7	0.08	1.2	0.48	99.6
5	39.7	4.4	14.4	0.10	0.02	11.0	24.3	0.50	2.9	0.05	1.7	0.64	99.7
11	39.6	4.3	14.5	0.06	0.06	11.1	24.4	0.48	3.2	0.11	1.6	0.63	100.1
13	36.9	3.8	17.8	0.05	0.15	10.1	23.8	0.46	5.2	0.46	1.7	0.72	101.1
7	37.7	3.6	16.1	0.04	0.20	10.6	23.6	0.54	3.4	0.35	1.4	0.46	98.0
14	42.2	3.1	15.2	0.09	0.06	12.2	24.2	0.37	2.1	0.08	0.51	0.17	100.2
2	41.0	3.7	15.8	0.12	0.02	11.5	24.5	0.51	2.4	n.d.	1.5	0.42	101.5
10	39.5	3.1	16.8	0.05	0.04	10.9	25.0	0.42	2.7	0.02	0.86	0.35	99.8
9	40.8	3.1	15.5	0.07	0.05	11.3	24.6	0.59	2.8	0.40	1.0	0.13	100.4
8	41.1	2.6	16.6	0.09	0.69	11.6	24.4	0.34	1.4	n.d.	0.25	0.22	99.2
3	46.7	2.6	11.2	0.06	0.11	14.3	24.1	0.30	1.4	0.04	0.26	n.d.	101.0
	34.8	5.8	17.3	0.05	0.29	9.7	23.6	0.42	5.7	0.13	2.4	0.67	100.9
	36.6	5.0	16.6	0.04	0.21	10.4	23.7	0.35	5.7	0.32	1.5	0.49	100.9
	40.3	3.3	14.7	0.08	0.68	12.1	23.7	0.38	4.5	0.29	0.95	0.11	101.1
	41.9	3.2	15.2	0.13	0.66	12.9	24.0	0.45	2.0	n.d.	0.57	0.11	101.1
	43.7	3.4	15.0	0.08	0.06	12.6	24.8	0.43	0.76	0.04	0.21	n.d.	101.2
<i>33E-1</i>													
1	39.4	4.7	16.0	0.15	1.3	10.8	23.3	0.39	1.2	n.d.	2.8	0.40	100.5
7	35.1	6.2	21.0	0.12	0.75	8.5	23.0	0.48	1.8	0.29	3.2	0.46	100.9
6	20.5	10.2	27.7	0.11	1.0	3.5	20.8	0.73	7.6	0.21	7.7	0.92	100.9
5	19.1	10.0	28.1	0.04	0.49	2.0	21.6	0.82	7.5	0.28	9.8	0.78	100.5
4	20.2	9.6	27.2	0.07	0.55	2.2	21.9	0.86	8.2	0.66	9.0	0.78	101.2
3	16.4	9.9	30.1	0.07	0.37	1.4	21.4	0.79	10.0	0.44	9.1	1.0	101.0
2	15.2	10.1	30.5	0.08	0.37	1.4	20.8	0.84	10.5	0.74	8.7	1.1	100.5
	37.8	4.7	17.6	0.08	0.73	9.7	23.8	0.40	1.1	n.d.	2.7	0.46	99.0
	15.4	10.7	29.9	0.04	0.34	1.4	22.0	0.51	9.5	0.14	9.4	1.0	100.4
	15.3	10.6	29.4	0.01	0.44	1.1	21.8	0.52	10.2	0.18	9.3	1.1	100.1
	15.1	9.6	29.2	0.02	0.48	1.0	21.3	0.52	9.7	0.09	11.1	1.1	99.2
	15.9	9.8	29.5	0.03	0.43	1.3	21.6	0.55	10.1	0.17	9.7	1.1	100.1
	16.2	9.0	29.5	0.02	0.70	1.4	21.2	0.41	9.6	0.19	10.1	1.1	99.4
	42.1	3.3	13.8	0.07	0.69	11.8	24.3	0.22	0.77	n.d.	2.0	0.37	99.4
	42.1	3.3	13.8	0.07	0.69	11.8	24.3	0.22	0.77	n.d.	2.0	0.37	99.4

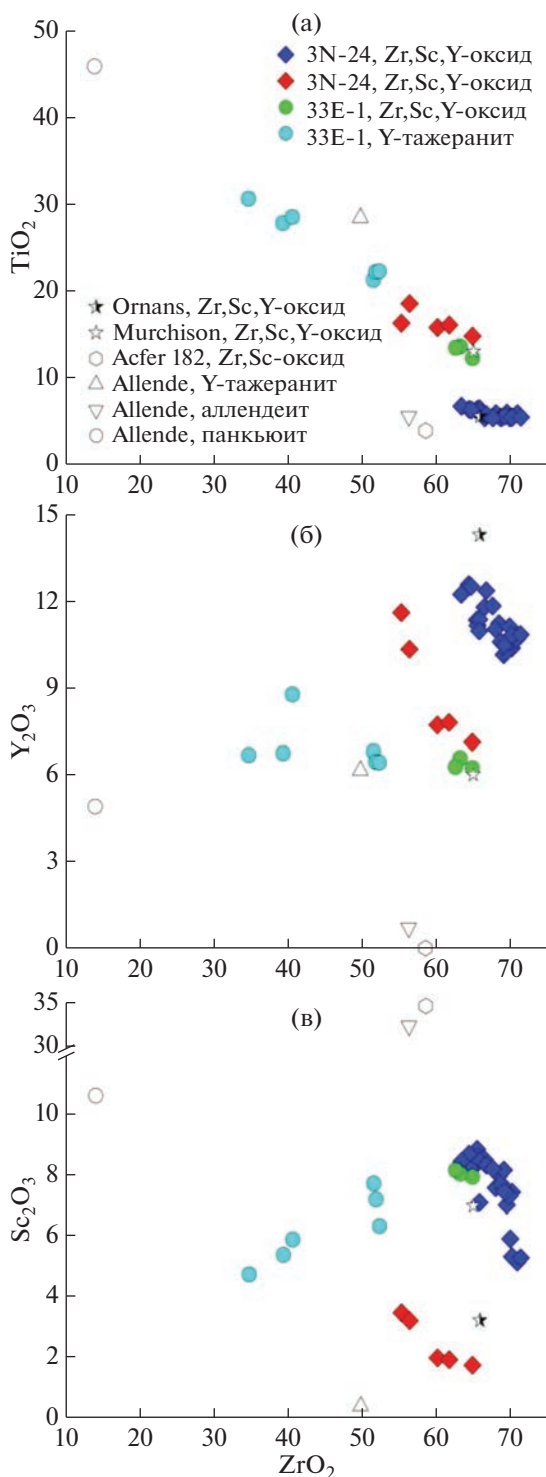


Рис. 55. Химический состав (мас. %) оксидов с высоким содержанием Zr, Sc, Y в UR CAIs 3N-24 из NWA 3118 и 33E-1 из Ефремовки. Показаны для сравнения составы богатого Y-тажеранита (Ma, Rossman, 2008) и аллендеита (Ma et al., 2009b) из CAI метеорита Allende (CV) и Zr,Sc,Y-оксида из CAI 1105-42 метеорита Ornans (CO). Рисунок из работы (Ivanova et al., 2012)

гоплавкие минералы (Zr,Sc,Y-оксиды и пироксены). Это указывает на то, что CAIs действительно являются ультратугоплавкими, что подтверждается обогащением включений Sc,Zr,Y-оксидами, которые отсутствуют в обычных CAI, а встречаются только в “природных” UR CAIs (табл. 13).

4.4.4. Многоступенчатое формирование составных CAIs, содержащих ультратугоплавкие CAIs

Необычный минеральный и валовый химический состав UR CAIs 3N-24, 33E-1 и 40E-1 и их вмещающих включений, FoB CAI 3N, FTA CAI 33E и СТА 40E, указывают на то, что эти CAIs образовались из химически и, возможно, изотопно различных предшественников.

Кроме того, что вещество-предшественник ультратугоплавких включений могло образовываться в разных физико-химических условиях, оно также могло формироваться в разных регионах протопланетного диска и/или в разное время жизни протопланетного диска. Предшественники составных CAIs, FoB 3N и FTA 33E, скорее всего, образованы в результате процессов конденсации и плавления (только CAIs 3N и 40E), ответственных за происхождение этих типов CAIs.

Предшественники UR CAI, состоящие из ультратугоплавких минералов (Zr,Sc,Y-оксидов, Y-перовскита, Zr,Sc-пироксена, PGE металлов) и демонстрирующие высокую степень обогащения ультратугоплавкими элементами по сравнению с типичными крупнозернистыми CAIs, вероятнее всего, образуются при гораздо более высоких температурах, чем сосуществующие включения, захватившие UR CAIs. Температуры 50%-ой конденсации оксидов Zr, Sc и Y из охлаждающегося газа солнечного состава составляли 1780, 1644 и 1592 K соответственно (Grossman, Ganapathy, 1976; Wasson, 1985), а по более современным расчетам температуры 50%-ой конденсации оксидов Zr и Hf из охлаждающегося газа солнечного состава составляют 1741 и 1720 K соответственно (Wood et al., 2019). Последние более высокие, чем температуры конденсации оксидов Al, Ti и Ca (1653, 1565 и 1535 K соответственно), а температуры конденсации оксидов Y и Sc (1551 и 1541 K соответственно) соизмеримы с ними (Wood et al., 2019).

UR CAIs характеризуются суперхондритовыми отношениями Zr/Y и Zr/Sc (3.6–6.1; 1–8), тогда как отношения Zr/Y и Zr/Sc в хондритах CI составляют 2.7 и 0.6, соответственно, что указывает на высокую степень фракционирования тугоплавких элементов при очень высоких температурах. Следует отметить, что во всех ранее изученных UR CAIs (табл. 11), изотопный состав титана не обнаружил никаких доказательств обогащения тяжелыми изотопами (что ожидается в оста-

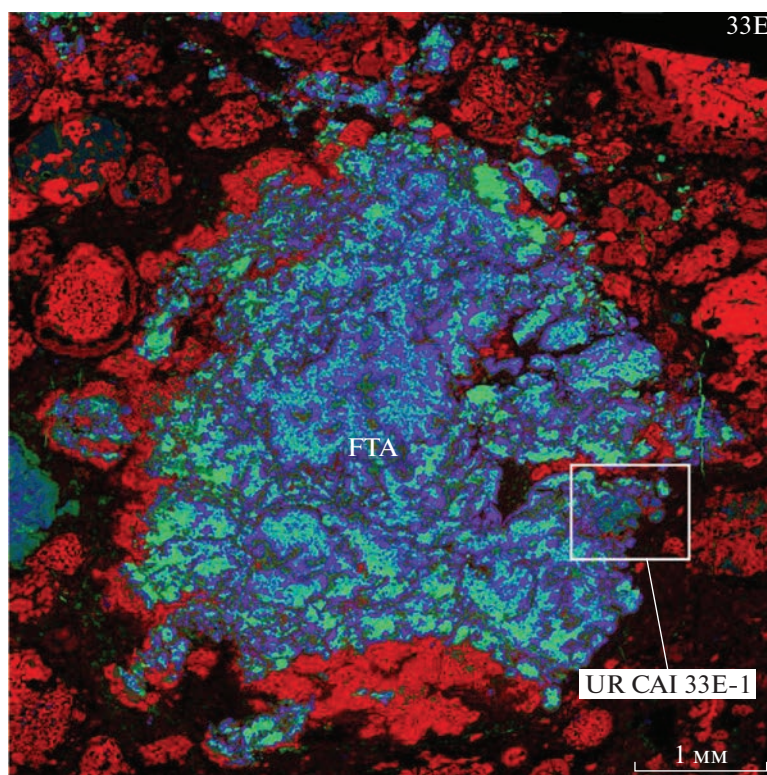


Рис. 56. Элементная карта в рентгеновских лучах K α Mg (красный), Ca (зеленый) и Al (голубой) CAI 33E из CV3 хондрита Ефремовка. Выделенная область подробно показана на рис. 58. CAI 33E — это рыхлое включение типа A (FTA), содержащее ультраугоплавкое включение 33E-1, состоящее из Zr, Sc, Y-оксидов, перовскита, гелинита и богатого Zr и Sc Al, Ti-допсидом. Кайма WL состоит из слоев шпинели, Al-диопсида и $\pm$ форстерита. Все включение окружает богатая форстеритом аккреционная кайма (Fo AR; красный), структурно и минералогически подобная амбовидным оливиновым агрегатам. Рисунок из работы (Ivanova et al., 2012).

точных после испарения расплавах) (Simon et al., 1991; Davis et al., 1991). Эти наблюдения подтверждают (но не доказывают) конденсационное происхождение предшественников UR CAIs.

Компактная магматическая текстура включений 3N-24 (рис. 51б, 51в), так же как и 40E-1 предполагает, что его вещество-предшественник, скорее всего, было расплавлено. Амбовидная форма 3N-24 указывает на то, что плавление было неполным. Поскольку UR CAI 3N-24 находится внутри крупнозернистого магматического FoB CAI, плавление могло происходить до и/или одновременно с плавлением вмещающего предшественника CAI. Валовый химический состав 3N-24, проектируемый из точки шпинели на плоскость диаграммы Al_2O_3 – Ca_2SiO_4 – Mg_2SiO_4 , находится в области пироксен + расплав, вблизи ликвидусного минимума (рис. 62). Валовые составы структурно и минералогически различных включений в CAI-хозяине 3N также располагаются вблизи минимумов ликвидуса, предполагая, что они могли образоваться в результате частичного плавления исходного вещества-хозяина CAI. Возможно, плавление и неполная ассимиляция 3N-24 происходили одновременно. Следы плавления

оксидов с высоким содержанием Zr, Sc, Y — небольшие включения, образующие ореол вокруг более крупных зерен Zr, Sc, Y-оксидов неправильной формы (рис. 52а), и зональное распределение циркония, скандия и иттрия в пироксене вокруг оксидов (рис. 54) также согласуются с предполагаемым частичным плавлением 3N-24.

UR CAI 33-1, состоящее из нескольких концентрически-зональных нодулей и содержащее решетчатые кристаллы шпинели, не имеет явных признаков плавления. Его центральная часть, богатая Zr, Sc и Y, окружена каймой WL, состоящей из слоев шпинели, пироксена и форстерита, которые, скорее всего, образовались в результате конденсации газа на поверхность UR CAI. Наблюдаемое обогащение Zr и Sc в пироксеновом слое каймы WL (рис. 60) предполагает, что UR CAI впоследствии испытало термальное воздействие, которое привело к диффузии Zr и Sc из центра включения в пироксен каймы. Предполагаемое термальное событие могло произойти до, во время или после конденсации и нарастания толстой аккреционной оболочки богатой форстеритом, которая окружает как UR CAI 33-1, так и включение-хозяина FTA CAI 33E (рис. 57).

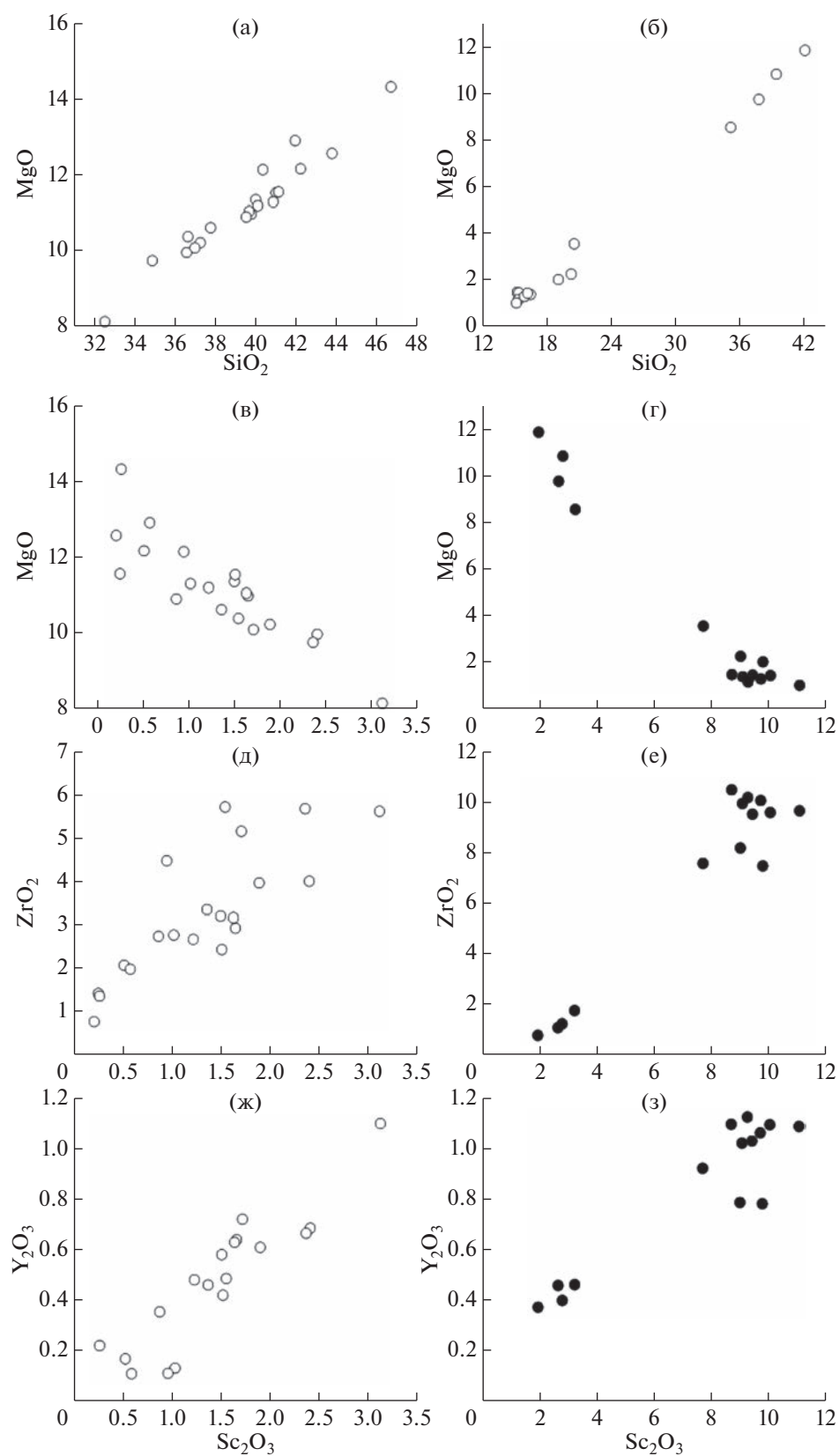


Рис. 57. Состав пироксена (мас. %) MgO–SiO₂ (а, д), MgO–Sc₂O₃ (б, е), ZrO₂–Sc₂O₃, (в, ж), и Y₂O₃–Sc₂O₃ (г, з) UR CAI 3N-24 (а–г) и 33E-1 (д–з). (Рисунок из работы Ivanova et al., 2012).

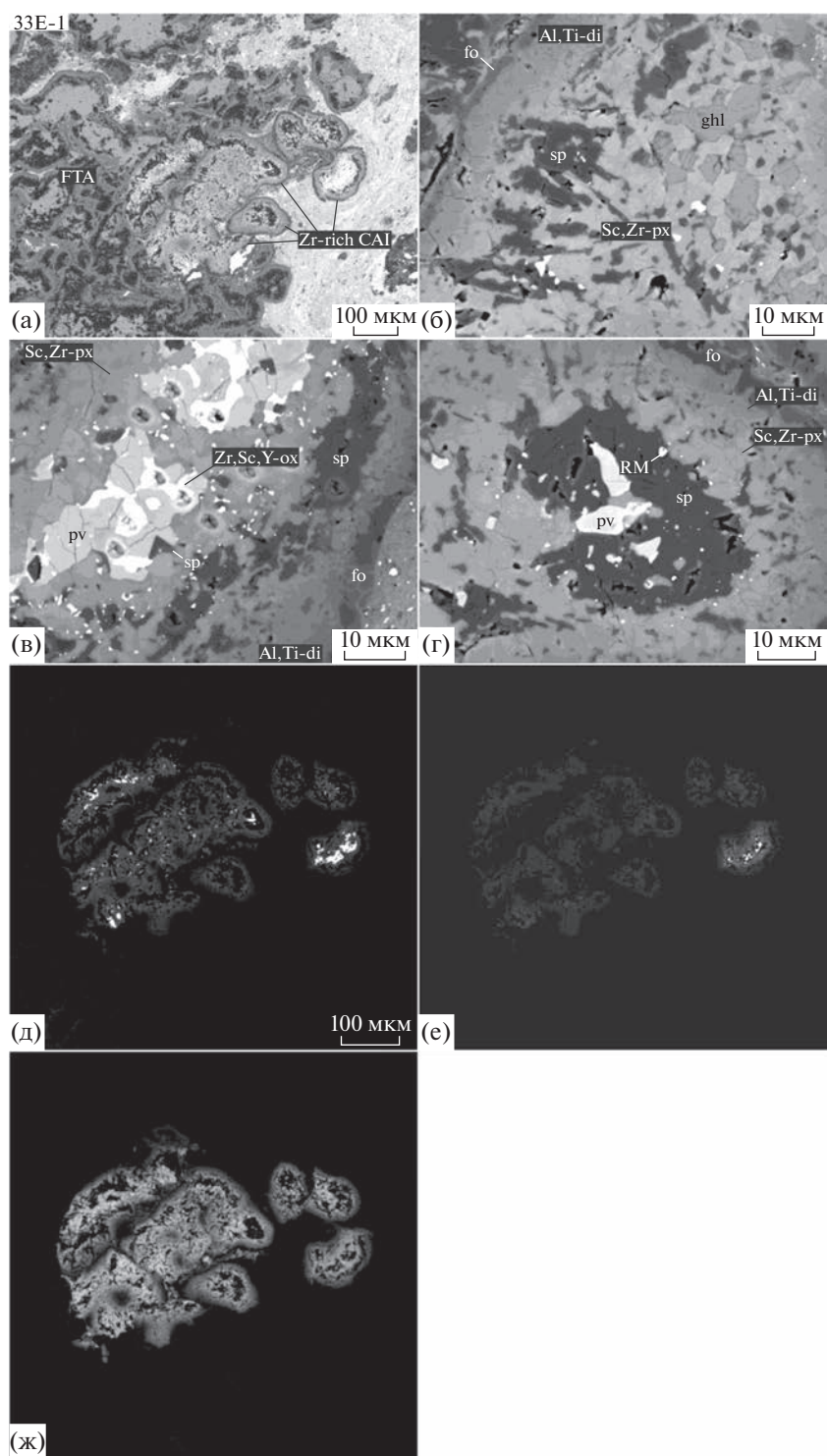


Рис. 58. BSE изображения (а–г) и элементные карты в рентгеновских лучах Ti K α (д), Zr L α (е) и Sc K α (ж) ультра-тугоплавкого CAI 33E-1 и вмещающего FTA CAI 33E из Ефремовки. Области, выделенные на рис. “а”, подробно показаны на рис. “б–г”; 33E-1 состоит из шпинели (sp), Zr,Sc,Y-оксидов (Zr,Sc,Y-ox), перовскита (pv), тугоплавких (элементов платиновой группы) металлов (RM), почти чистого геленита (ghl) и Al,Ti-пироксена, обогащенного Zr и Sc (Zr,Sc-px, девисита) и окружено каймой Варк–Ловеринга, состоящей из слоев шпинели, богатого Zr и Sc Al,Ti-диопсида и форстерита (fo). Вмещающее CAI 33E в основном состоит из множественных нодулей мелилита и шпинели неправильной формы, окруженных слоями шпинели, Al,Ti-диопсида и форстерита (см. также рис. 57) (по Iva-nova et al., 2012).

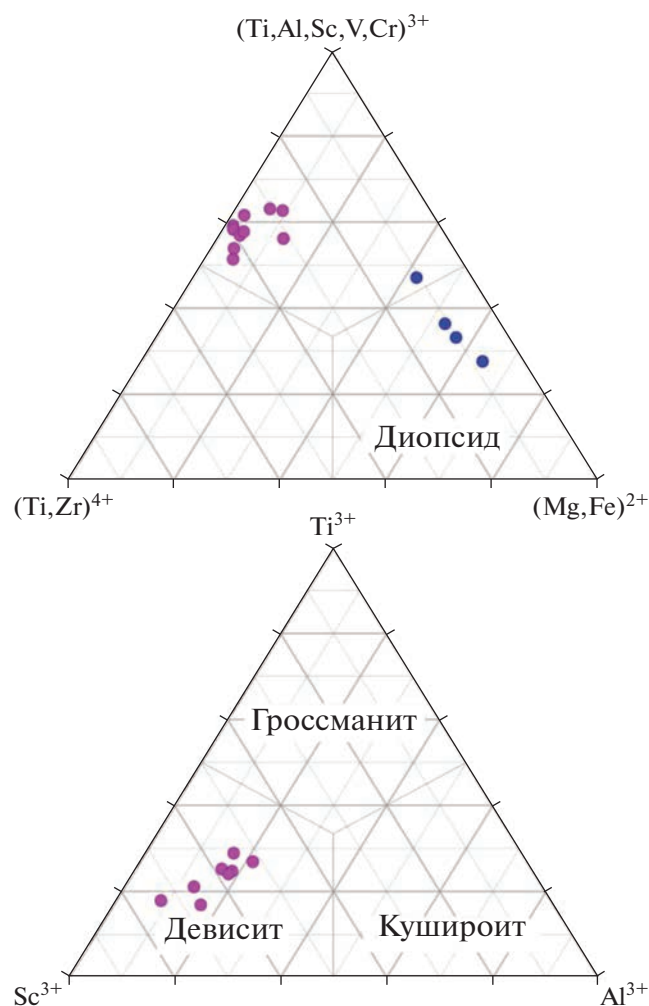


Рис. 59. Химический состав Al,Ti-диопсида и девисита в CAI 33E-1 (ат. %) (по Ivanova et al., 2012).

Таким образом, составные включения, содержащие UR CAIs из CV3 хондритов Ефремовка и NWA 3118, испытали многоступенчатую историю формирования. Предшественники UR CAIs образовались в результате испарения/конденсации при температуре выше 1800 К. Предшественники вмещающих включений образовались в результате испарения/конденсации при значительно более низких температурах. Впоследствии предшественники UR CAIs объединились в составные объекты и испытали частичное плавление с последующим термическим отжигом. UR CAI 33E-1 и FTA CAI 33E, по-видимому, избежали какого-либо значительного плавления до и после их слипания. Кайма WL и аккреционная оболочка богатая форстеритом вокруг всего объекта сформировались, вероятно, в результате конденсации, а затем подверглась термальному воздействию (Ivanova et al., 2012).

4.5. Распределение редкоземельных элементов ультратугоплавких включений CV3 хондритов

Особое значение имеет классификация CAIs, основанная на содержаниях редкоземельных элементов. Валовые содержания микроэлементов CAIs связаны с летучестью элементов (MacPherson, 2014). В работе (Mason, Martin, 1977) авторы описали несколько типов распределения РЗЭ в CV CAIs, но все они имеют нефракционированное распределение, которое можно различить по обогащению/обеднению относительно летучих элементов Eu и Yb. CAIs группы II имеют фракционированный состав РЗЭ: они равномерно обогащены умеренно летучими РЗЭ (La-Sm) и обеднены наиболее тяжелыми РЗЭ (Gd-Lu) за исключением Tm и наиболее летучими РЗЭ (Eu и Yb). Считается, что распределение РЗЭ группы II образовалось в результате фракционной конденсации в газовом резервуаре, из которого РЗЭ удалялись либо при конденсации, либо при неполном испарении образующихся фаз (Boynnton, 1975). Однако масс-зависимое изотопное фракционирование РЗЭ группы II несовместимо со сценарием одностадийной конденсации, и для его объяснения, по современным представлениям, требуется привлечение сложной термальной обработки твердых частиц в протопланетном диске (Hu et al., 2021).

CAIs, которые имеют картину распределения РЗЭ, комплементарную группе II, считаются ультратугоплавкими и представляют собой высокотемпературную фракцию вещества, которая была удалена из области образования CAIs в протопланетном диске до образования включений с распределением РЗЭ группы II (Noonan et al., 1977; Palme et al., 1982; Davis, 1984). Распределение РЗЭ группы II наблюдается примерно в 20–40% всех измеренных тугоплавких включений (Davis et al., 1991), тогда как UR распределение РЗЭ в CAIs исключительно редко (Noonan et al., 1977; Davis, 1984, 1991; Weber, Bischoff, 1994; Simon et al., 1996; El Goresy et al., 2002; Hiyagon et al., 2003; Kimura et al., 2003; Ushikubo et al., 2003; Ma et al., 2009, 2011; Uchiyama et al., 2008; Aleon et al., 2010). Данных о конкретных минералах-носителях “ультратугоплавкого” распределения РЗЭ не существует. Было показано, что UR CAIs состоят из тугоплавких минералов, Zr,Sc,Hf,Y,Ti-оксидов, Zr,Sc-пироксена, шпинели и Y-перовскита (табл. 51) (Ivanova et al., 2012). Некоторые из этих минералов UR CAIs Al-2-1, 3N-24 и 33E-1 из CV3 хондритов Alende, NWA 3118 и Ефремовка впервые были проанализированы с помощью рентгено-флуоресцентной спектроскопии с применением синхротронного излучения (SRXRF) для подтверждения их ультратугоплавкой природы и поиска взаимосвязи между Zr,Sc,Y-минералами и распределением РЗЭ (Genzel et al., 2020).

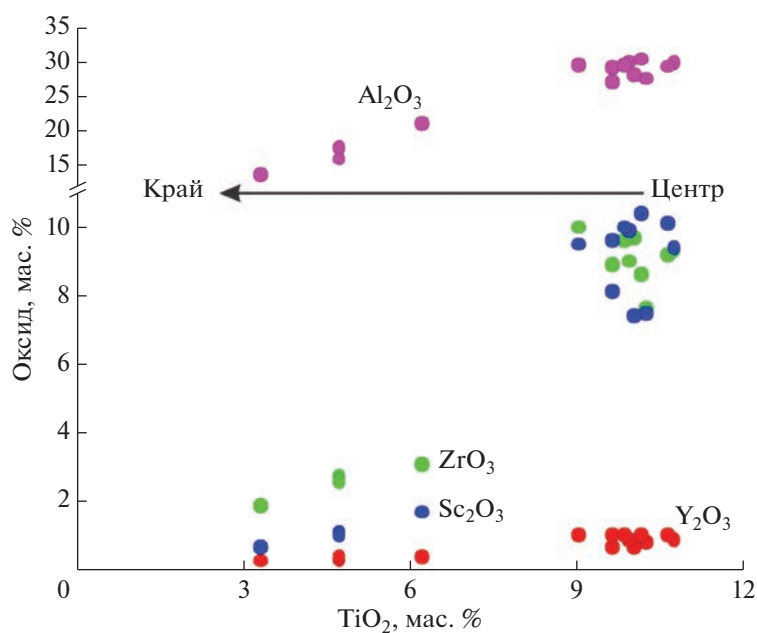


Рис. 60. Химический профиль через зерно Zr,Sc-пироксена в направлении от Zr,Sc,Y-оксидов в UR CAI 33E-1 к Al,Ti-диопсиду включения-хозяина 33E (по Ivanova et al., 2012).

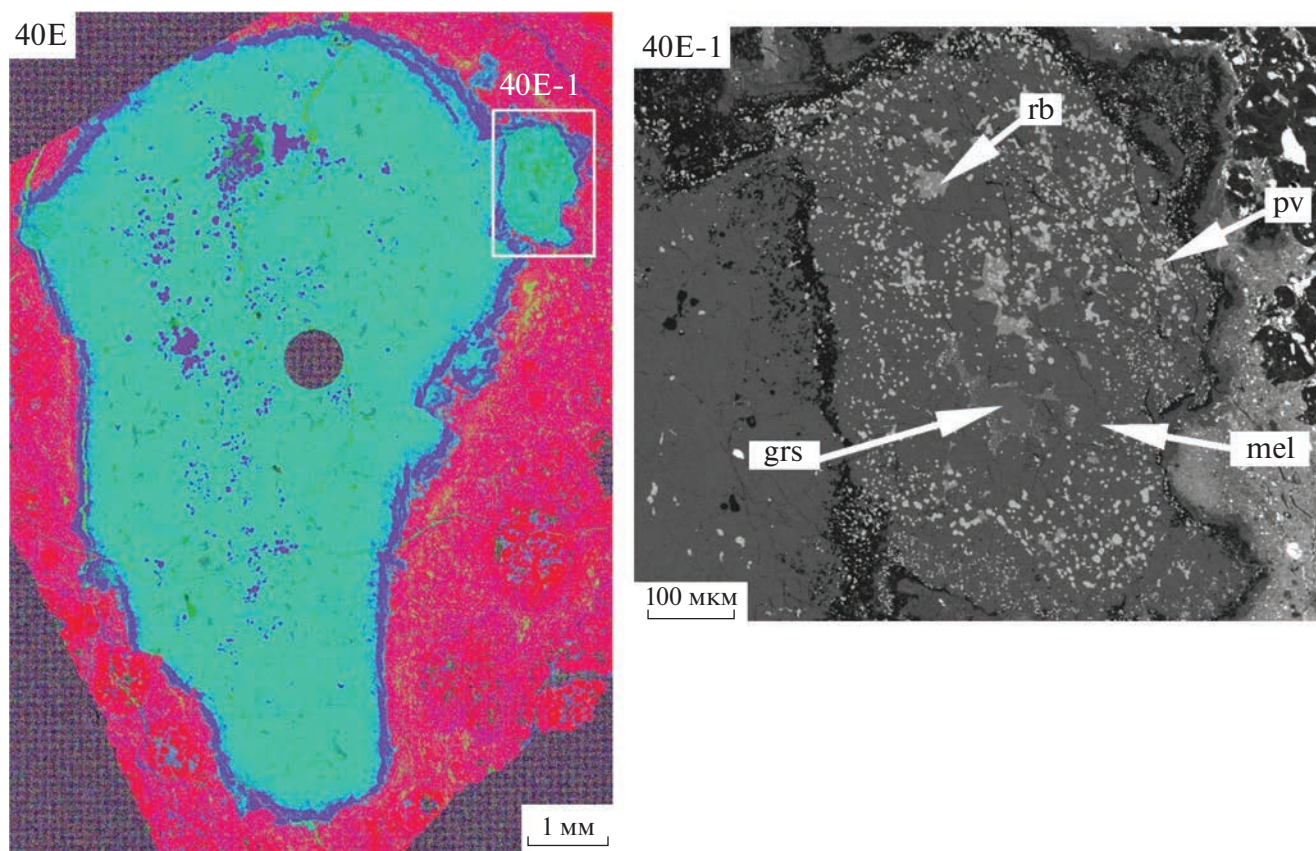


Рис. 61. Метеорита Ефремовка (изображение в рентгеновских лучах Ка Mg-красный, Са-зеленый, Al-голубой), содержащее ультратугоплавкое включение 40E-1, состоящее из мелилита, перовскита, рубинита и grosманита (изображение в обратно рассеянных электронах). Включение-хозяин и ультратугоплавкое включение окружено каймой WL, состоящей из слоев шпинели и Zr,Sc-допсиды (по Ivanova et al., 2017b).

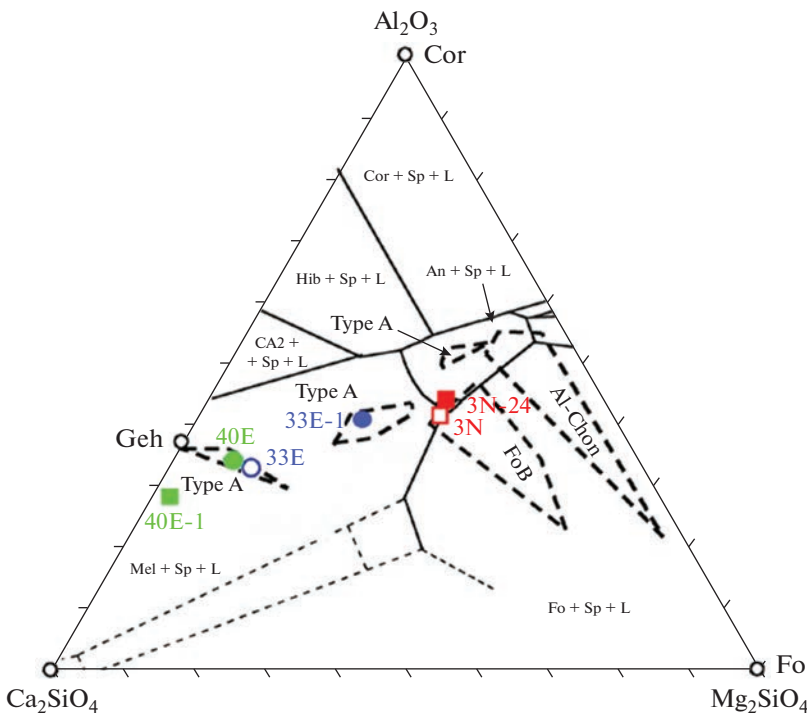


Рис. 62. Валовый состав UR CAIs и их вмещающих CAIs: 40E и UR-CAI 40E-1, 3N и UR-CAI 3N-24, 33E и UR CAI 33E-1 (Ivanova et al., 2017b).

4.5.1. Проблемы определения PЗЭ в минералах UR CAIs

Места точечных измерений SRXRF были выбраны на основе карт интенсивности элементов SRXRF минералов с высокими концентрациями Zr, Sc и Y (Genzel et al., 2020). Карты интенсивно-

сти элементов SRXRF соответствовали участкам на изображениях BSE. Проанализированные минералы и названия точек анализов перечислены в табл. 16. С помощью ЭДС анализов была получена информация о химическом составе поверхности образцов с относительно небольшой глубиной проникновения (около 1 мкм), тогда как используемый луч SRXRF имеет большую глубину проникновения, примерно 42 мкм. В результате информация о химическом составе распространяется на более глубокие слои в тонком сечении образца. Анализируемые минеральные фазы находятся на поверхности, и идентифицируются, в основном, по анализам ЭДС. Местоположение точечных измерений SRXRF соответствовало исследуемым минеральным фазам на поверхности, но распределение фаз на глубине и соответствующий вклад каждой фазы в информацию о химическом составе были неопределенными из-за большей глубины проникновения луча SRXRF.

Таким образом, анализ Zr, Sc, Y и PЗЭ в фазах UR CAIs был возможен, но, к сожалению, концентрация PЗЭ в конкретном минерале все же оставалась неопределенной, и может быть получена только в том случае, если концентрация PЗЭ в интересующей отдельно взятой минеральной фазе намного выше, чем концентрация PЗЭ в окружающем материале. Основываясь на опыте, полученном в результате нашей работы (Genzel et al., 2020) в будущем предлагается другой подход

Таблица 15. Валовые химические составы UR (CAIs 3N-24, 33E-1 и 40E-1) и вмещающих их составных CAIs (3N, 33E и 40E) (мас. %)

Оксид	3N	3N-24	33E	33E-1	40E	40E-1
SiO ₂	33.21	22.97	22.61	16.72	23.99	20.07
MgO	14.19	11.37	14.72	11.58	6.16	1.99
Al ₂ O ₃	24.89	23.36	37.61	20.21	30.56	23.17
CaO	23.12	15.11	21.22	18.97	36.68	40.49
Sc ₂ O ₃	0.05	2.28	0.07	3.83	<0.02	0.08
TiO ₂	1.76	4.06	2.05	17.45	1.97	13.77
V ₂ O ₃	0.21	0.35	0.20	0.65	0.08	0.22
Cr ₂ O ₃	0.11	0.08	0.12	0.07	0.08	0.01
MnO	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03
FeO	1.99	0.24	1.21	1.11	0.50	0.05
Y ₂ O ₃	0.06	2.7	0.05	2.45	<0.02	<0.02
ZrO ₂	0.39	16.94	0.13	6.69	<0.02	0.13
HfO ₂	0.01	0.53	0.01	0.27	<0.02	<0.02

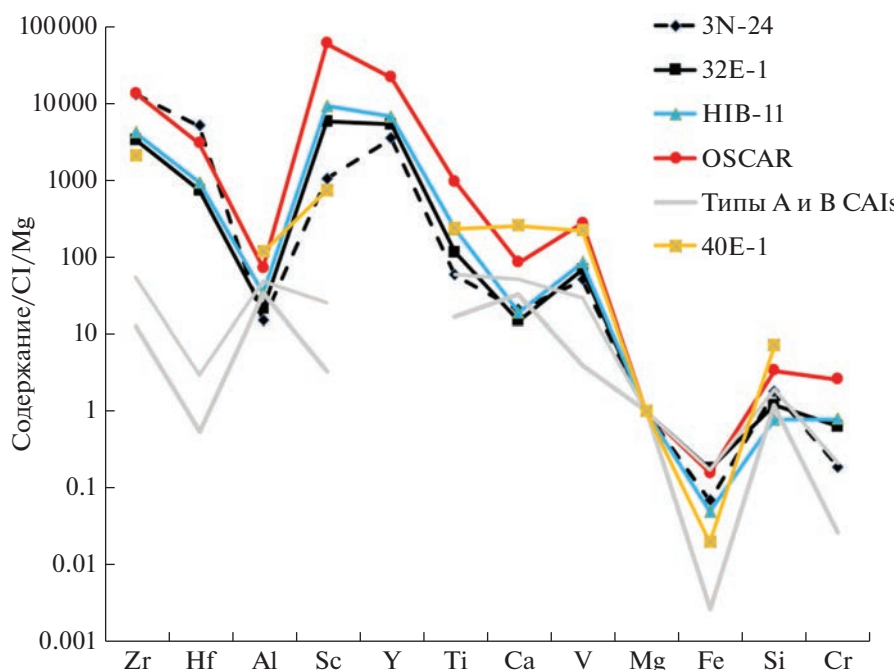


Рис. 63. Нормализованные по составу CI хондритов и Mg валовые составы ультратугоплавких включений 3N-24, 32E-1 и 40E-1 по сравнению с CAIs типа А и В и тугоплавкими включениями Oscar и Hib-11 (по Ivanova et al., 2017b).

к измерениям для получения картины распределения РЗЭ отдельных фаз — носителей в UR CAIs. Для этого потребуются сверхтонкие срезы образца (толщиной несколько микрон) (Stojic, Brenker, 2010).

Тем не менее, примененный метод SRXRF позволил провести комплексное исследование распределения REE в CAIs, обогащенных минералами с высоким содержанием Zr, Sc, Y, не разрушая вещество и сохраняя уникальный материал для дальнейших изотопных исследований (Genzel et al., 2020).

Полученные графики распределения РЗЭ показаны на рис. 64–66. Приведенные минеральные фазы на диаграммах РЗЭ на этих рисунках соответствуют химическому составу фаз, определенных с помощью ЭДС, но не являются однозначными для анализа SRXRF, так как охват рентгеновского возбуждения может быть все-таки больше по объему, чем минеральное зерно, анализируемое на поверхности шлифа. Результаты SRXRF были получены для всех минералов CAIs, обогащенных Zr, Sc, Y и РЗЭ.

Большие погрешности для легких РЗЭ обусловлены более низкой интенсивностью фона, что может быть результатом влияния фотоэлектронных, образующихся в образце, действующих как вторичный источник и приводящих к дополнительному фоновому сигналу. Такой эффект не был учтен в используемом для обработки данных программном обеспечении (Monte Carlo software).

4.5.2. Распределение РЗЭ в минералах UR CAIs

На рис. 64 показано распределение РЗЭ реликтового UR CAI Al-2-1 (Genzel et al., 2020). Оно демонстрирует сильное обогащение более труднолетучих РЗЭ по сравнению с более летучими РЗЭ.

Таблица 16. Обозначение точек анализа методом SRXRF и минералы, которые были подтверждены с помощью ЭДС во время проведения анализа РЗЭ. Номера этих точек сохранены на графиках распределения РЗЭ в минералах UR CAIs

SRXRF точки измерения	Минерал
Al-2-1 85	Девисит
Al-2-1 89	Эрингаит
Al-2-1 93	Перовскит
Al-2-1 95	Перовскит
Al-2-1 99	Девисит
Al-2-1 101	Пироксен
33E-1 59	Тажеранит
33E-1 65	Шпинель
33E-1 66	Тажеранит
33E-1 70	Шпинель
33E-1 72	Девисит
3N-24 40	Тажеранит
3N-24 42	Пироксен
3N-24 43	Пироксен
3N-24 45	Шпинель
3N-24 46	Тажеранит

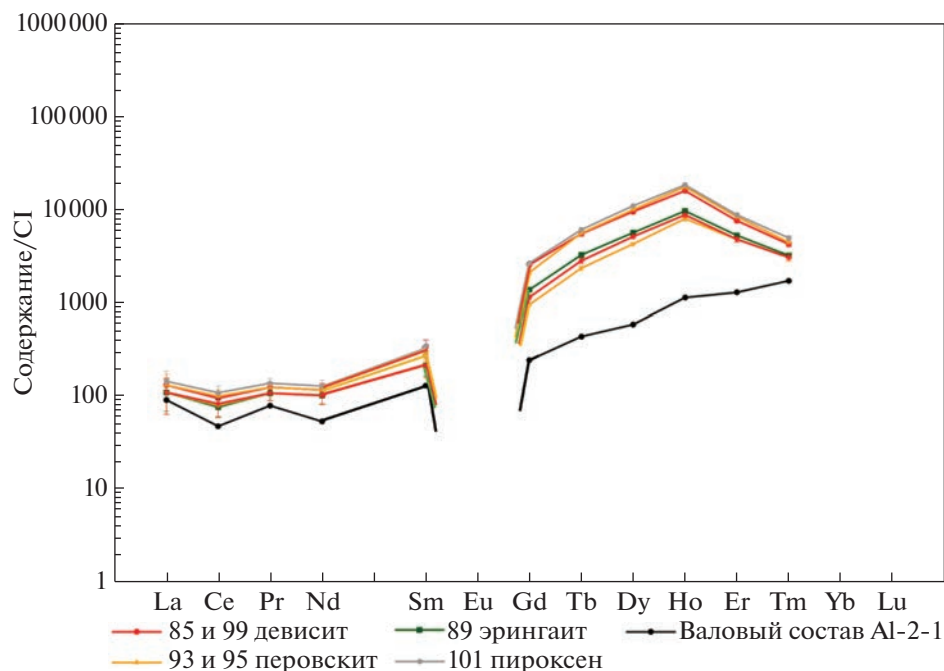


Рис. 64. Распределение РЗЭ минералов UR CAI Al-2-1 из CV3 хондрита Allende (Genzel et al., 2020). Номера анализируемых точек указаны в табл. 16. Погрешности измерения LREE и HREE находятся в диапазоне 2–65% и 1–15%, соответственно. Температуры 50%-й конденсации оксидов РЗЭ и распределение РЗЭ группы II показаны на рис. 66. Содержание Eu ниже предела обнаружения.

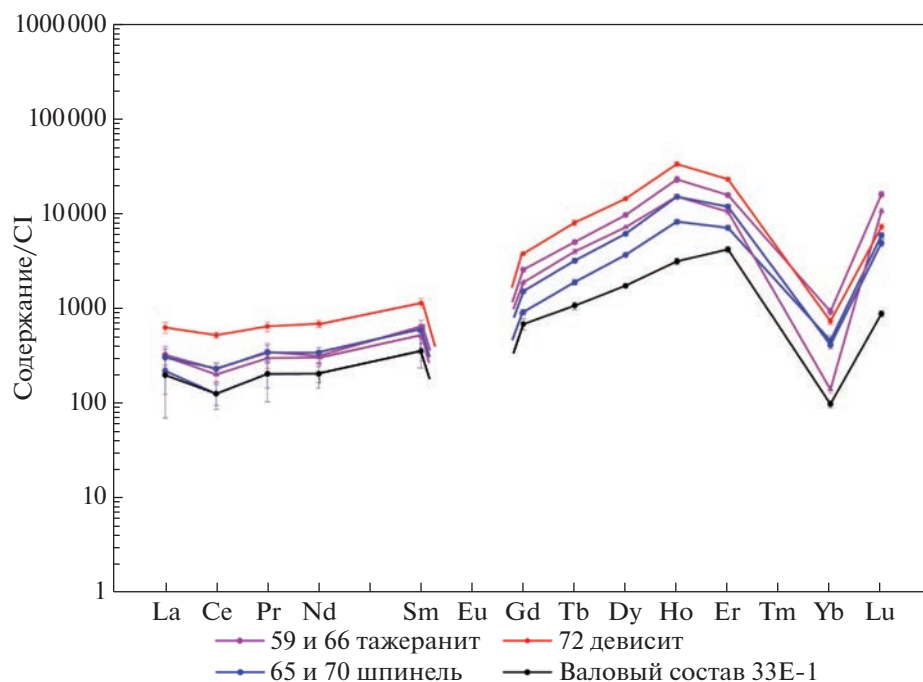


Рис. 65. Распределение РЗЭ минералов UR CAI 33E-1 из CV3 хондрита Ефремовка (Genzel et al., 2020). Номера анализируемых точек указаны в табл. 16. Элементы расположены слева направо по мере увеличения атомного радиуса. Температуры 50%-й конденсации оксидов РЗЭ и распределение РЗЭ группы II показаны на рис. 66. Содержание Eu ниже предела обнаружения.

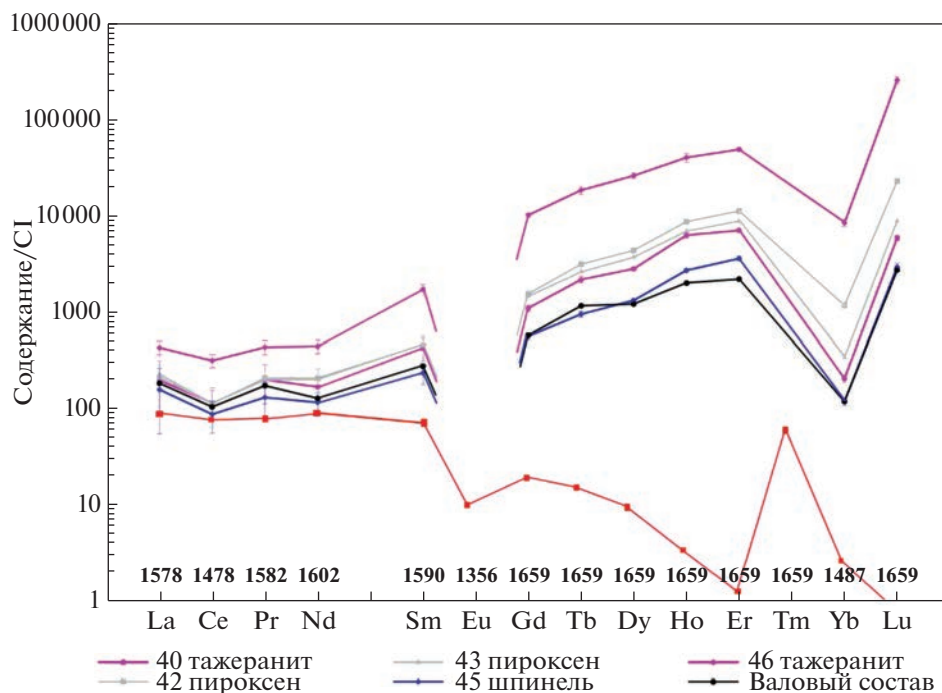


Рис. 66. Распределение РЗЭ минералов UR CAI 3N-24 из CV3 хондрита NWA 3118 (Genzel et al., 2020). Номера анализируемых точек указаны в табл. 16. Красным показано распределение группы II для сравнения (Mason, Martin, 1977). РЗЭ показаны в порядке увеличения радиуса атомов. Содержание Eu ниже предела обнаружения. Цифры над элементами — температура 50%-ой конденсации оксидов элементов в градусах Цельсия (Hezel et al., 2003; Lodders, 2003, 2010).

На рис. 65 показано распределение РЗЭ минералов UR CAI 33E-1 (Genzel et al., 2020), входящего в составное включение 33E (Ivanova et al., 2012). Спектры РЗЭ богатых Zr, Sc, Y минералов в UR CAI 33E-1 также показывают значительное обогащение тяжелыми РЗЭ относительно легких.

На рис. 66 показано распределение РЗЭ минералов UR CAI 3N-24 включения (Genzel et al., 2020), входящего в состав FoB, CAI 3N (Ivanova et al., 2012, 2015). Все результирующие картины распределения богатых Zr, Sc, Y участков во включении 3N-24 демонстрируют тенденцию “ультратугоплавкого” распределения РЗЭ, как и во всех анализируемых UR CAIs.

Из графиков видно, что общий вид распределения РЗЭ в разных минеральных фазах не показывает значительных изменений, указывающих на то, что концентрации РЗЭ были получены именно из этих, богатых Zr, Sc, Y, минералов.

4.5.3. “Ультратугоплавкая” природа UR CAIs CV3 хондритов

Данные, полученные неразрушительным SRXRF методом, подтверждают ультратугоплавкую природу CAIs, содержащих большое количество минералов с высоким содержанием Zr и Sc (Al-2-1, 33E-1 и 3N-24) (Genzel et al., 2020), которые ранее считались ультратугоплавкими исключительно на основании их валового химического со-

става, обогащенного Zr, Sc, Y, Hf и Ti (Ivanova et al., 2012). Спектры РЗЭ этих CAIs сильно фракционированы по летучести и показывают обогащение тяжелыми РЗЭ по сравнению с легкими, демонстрируют так называемое “ультратугоплавкое” распределение в отличие от РЗЭ распределения группы II в CAIs (MacPherson, 2014).

Поскольку глубина проникновения входящего рентгеновского луча, используемого SRXRF, больше, чем глубина проникновения электронного луча, используемого в микронзондовом анализе (EPMA), результирующие спектры РЗЭ, показанные на рисунках 64–66, необязательно отражают распределение РЗЭ в минералах, находящихся на поверхности, так как рентгеновский луч при синхротронном возбуждении имеет объем возбуждения в некоторых случаях значительно больше, чем размер зерен, анализируемых минералов на поверхности шлифа. Информация о глубине проникновения рентгеновского луча особенно важна, поскольку толщина минеральных зерен неизвестна. Следует принять во внимание, что на подстилающие фазы также воздействовал входящий пучок рентгеновских лучей, и это вносило вклад в измеряемый сигнал XRF, что согласуется с полученными данными, поскольку мы не наблюдаем значительных вариаций в спектрах распределения РЗЭ между отдельными минеральными фазами в пределах CAI.

Хорошим примером являются анализы тажеранита и шпинели в UR CAIs 33E-1 и 3N-24, которые показывают аналогичные закономерности. Тажеранит ($(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Ca})\text{O}_{2-x}$) – очень тугоплавкий минерал, который конденсировался первым из газа солнечной туманности и захватывал относительно большое количество микроэлементов, таких как РЗЭ, тогда как шпинель конденсировалась позже, при более низких температурах и уже не захватывала труднолетучие микроэлементы, кроме Ti и V. Наблюдаемая корреляция РЗЭ спектров тажеранита и шпинели (рис. 65) свидетельствует о том, что невозможно было измерить РЗЭ спектры отдельных минералов, не захватывая другие. Фактически, многофазное рентгеновское возбуждение привело к смешанным сигналам, которые в свою очередь привели к похожим картинам распределения РЗЭ большинства минералов. В случае шпинели это становится особенно очевидным, поскольку ожидалось, что концентрация РЗЭ в этой фазе будет довольно низкой. Поскольку спектры Zr, Sc, Y-минералов, которые ответственны за картину распределения UR CAIs, измерялись, вероятно, вместе с подстилающей или окружающей шпинелью, то спектры шпинели получались такие же, как и для ультратугоплавких фаз. Таким образом, с помощью применяемой стратегии измерения было невозможно определить, существуют ли определенные фазы-носители спектров UR CAIs. Однако удалось подтвердить UR-природу CAIs, обогащенных Zr, Sc, Y-содержащими минералами (Genzel et al., 2020).

Спектры РЗЭ ультратугоплавких CAIs характеризуются обогащением наиболее тяжелых РЗЭ, за исключением Yb, по сравнению с легкими. Изученные включения обеднены наиболее летучими РЗЭ (Eu и Yb) и поэтому обычно имеют отрицательные аномалии (MacPherson, 2014). Lu, наиболее труднолетучий из РЗЭ, обычно более всех других РЗЭ обогащает спектр РЗЭ ультратугоплавких включений, но не в случае с UR CAIs AI-2-1 и 33E-1, в их спектрах годолиний является наиболее распространенным среди труднолетучих РЗЭ (рис. 64, 65). Это не совсем согласуется с выводами, полученными в ранней работе (Davis et al., 1991), в которой было продемонстрировано обогащение UR CAIs не только годолинием, но и Er и Lu. На основании наблюдаемых расхождений наших результатов и полученных ранее, можно сделать вывод, что даже самые тугоплавкие РЗЭ подвергались процессам фракционирования при высоких температурах (>1800 K). Например, это может объясняться частичным удалением Er и Lu в компоненте при конденсации аналогично объяснению распределения РЗЭ в CAIs со спектрами РЗЭ группы II, когда ранний тугоплавкий компонент был удален из области формирования CAIs до конденсации CAIs со спектрами распределе-

ния группы II (обогащение легких РЗЭ относительно тяжелых).

Помимо обогащения тяжелых РЗЭ по сравнению с легкими, спектр РЗЭ UR CAIs, описанный в обзоре (MacPherson, 2014), характеризуется обеднением наиболее летучих РЗЭ, Eu, Yb и Ce. Легкие РЗЭ, включая Ce, менее труднолетучие, чем тяжелые РЗЭ, и обладают похожей летучестью (Davis, Richter, 2014). Ce более летучий, чем другие РЗЭ в окислительных условиях, в то время как Eu и Yb становятся более труднолетучими (Davis, 1984). Изученные включения обеднены Ce, но отрицательной аномалии, превышающей погрешность измерений, не наблюдалось. Отсутствие аномалии Ce указывает на то, что условия при образовании UR CAIs были крайне восстановленными. Ранее опубликованные спектры UR CAIs также не имели отрицательной аномалии Ce (Davis et al., 1991; Hiyagon et al., 2003; Ushiyama et al., 2008).

Eu и Yb являются наиболее летучими РЗЭ и обычно демонстрируют отрицательные аномалии в спектре распределения РЗЭ UR CAIs и группы II РЗЭ (Davis et al., 1991; Hiyagon et al., 2003; Ushiyama et al., 2008). Оба элемента конденсируются после удаления CAIs с “ультратугоплавким” характером распределения РЗЭ. Заметная отрицательная аномалия Yb наблюдалась во всех проанализированных UR CAIs, а концентрация Eu была ниже предела обнаружения.

Изученные нами участки UR CAI (Ivanova et al., 2012) в основном состоят из минералов Zr, Hf, Sc, Y, Ca и Ti и представлены в виде оксидов и силикатов. Большинство РЗЭ, Sc и Y конденсируются из газа солнечного состава в твердых растворах в виде молекул M_2O_3 за исключением Ce, который растворяется как CeO_2 или Ce_2O_3 , Eu как EuO или Eu_2O_3 , и Zr как ZrO_2 (Lodders, 2003, 2010). В зависимости от температуры 50%-ой конденсации, оксиды Zr, Sc и Y имеют более высокие или равные температуры конденсации по сравнению с РЗЭ. Это свидетельствует о том, что, когда ультратугоплавкие элементы Zr, Sc и Y конденсируются в оксиды, наиболее труднолетучие РЗЭ одновременно конденсируются в виде твердого раствора. Это означает, что там, где присутствовал тажеранит, спектр РЗЭ был обогащен тяжелыми РЗЭ.

В изученных CAIs также присутствует девисит, содержащий тугоплавкие Sc и Zr, менее тугоплавкие Ca и Al и еще менее тугоплавкий Si. Если предположить, что девисит образуется в результате реакции солнечного газа с ранним конденсированным Sc-содержащим оксидом, обогащенным тяжелыми РЗЭ, то в спектре РЗЭ девисита будет обнаружено аналогичное обогащение тяжелых РЗЭ по сравнению с легкими.

Похожий процесс можно предположить и для перовскита, который обогащен Y. Перовскит ме-

нее тугоплавкий, чем оксиды Zr, Sc и Y, при этом температура 50%-й конденсации оксидов Ca и Ti находится в промежутке между температурами 50%-й конденсации оксидов PЗЭ (Yoneda, Grossman, 1995; Davis, Richter, 2014). Богатый Y перовскит, с характерным спектром распределения UR PЗЭ, вероятно, не был первичным конденсатом, а образовался в результате реакции ранних, обогащенных Y оксидов-конденсатов с газом солнечного состава с образованием богатого Y перовскита.

Таким образом, в проведенных исследованиях не удалось пока однозначно идентифицировать минералы-носители PЗЭ “ультратугоплавкого” распределения. Для определения конкретных фаз-носителей PЗЭ и более точного установления процессов образования ультратугоплавких включений, образованных в результате конденсации или испарения, необходимо исследование сверхтонких срезов ультратугоплавких минералов. Однако “ультратугоплавкая” природа исследуемых UR CAIs в данной работе была однозначно подтверждена их уникальным характером распределения PЗЭ.

4.6. Изотопный состав кислорода минералов ультратугоплавких включений (UR CAIs) и вмещающих их CAIs

Изотопный состав кислорода ультратугоплавких включений практически не изучен и был известен только для двух включений – Romulus из метеорита Murchison (CM2) (Ushikubo et al., 2004) и E101.1 из Ефремовки (CV3) (Aleon et al., 2010). Во включении Romulus все первичные минералы, в том числе Zr, Y, оксид Ti и пироксен богатый Zr и Sc, имели аналогичный состав кислорода, богатый ^{16}O (Ushikubo et al., 2004). Во включении E101.1 Zr,Sc-пироксены обеднены ^{16}O по сравнению со шпинелью, Al,Ti-диопсидом и мелилитом, а перовскит имел варьирующий изотопный состав кислорода (Aleon et al., 2010).

В этом разделе главы обсуждаются результаты изучения изотопов кислорода *in situ* составных включений 3N, 33E и 40E, содержащих ультратугоплавкие включения, 3N-24, 33E-1 и 40E-1, соответственно, из углистого восстановленного CV хондрита Ефремовка и окисленного углистого CV хондрита North West Africa (NWA) 3188 (Ivanova et al., 2012). Результаты представлены в табл. 17–19 и на рис. 67–72.

4.6.1. Изотопный состав кислорода составного CAI 3N, содержащего ультратугоплавкое включение 3N-24 из CV3 хондрита NWA 3118

Изотопный состав кислорода измерялся относительно стандарта VSMOW. Оксиды с высоким содержанием Zr, Sc и Y, пироксен с высоким содержанием Zr и Sc и перовскит с высоким содер-

Таблица 17. Изотопный состав кислорода (‰) минералов UR CAI 3N-24 и вмещающего CAI 3N (Ivanova et al., 2012)

	Мин	№	$\delta^{17}\text{O}$	2 σ	$\delta^{18}\text{O}$	2 σ	$\Delta^{17}\text{O}$	2 σ
3N-24	RO	1	–7.0	1.8	–6.4	1.2	–3.7	1.9
	RO	2	–7.5	1.9	–4.8	1.1	–4.3	2.0
	RO	3	–5.8	1.9	–4.2	1.2	–2.6	2.0
	RO	4	–7.7	1.9	–2.8	1.1	–4.5	2.0
	RO	5	–9.0	1.8	–3.9	1.2	–5.7	1.9
	RO	6	–9.1	1.9	–2.6	1.1	–6.0	2.0
	RO	7	–8.4	2.0	–4.5	1.2	–5.2	2.1
	RO	8	–7.7	1.9	–2.9	1.2	–4.5	2.0
	RO	9	–8.2	1.9	–3.3	1.0	–5.0	2.0
	RO	12	–6.7	1.9	–3.0	1.1	–3.5	2.0
3N	px	1	–45.5	2.0	–40.6	1.0	–24.3	2.0
	px	4	–44.9	1.9	–39.8	1.0	–24.2	2.0
	px	3	–46.3	1.9	–42.6	1.1	–24.2	2.0
3N-24	px	2	–2.9	1.9	2.1	1.1	–4.0	2.0
	px	5	–3.9	1.9	1.3	1.0	–4.6	2.0
	px	6	–4.7	2.1	0.2	1.0	–4.8	2.1
	px	7	–2.7	2.2	4.4	1.0	–4.9	2.2
	px	8	–7.1	2.0	–2.7	1.0	–5.7	2.1
3N-24	pv	2	–0.9	2.9	1.2	1.7	–1.5	3.0
3N-24	sp	1	–41.5	3.2	–38.2	1.7	–21.6	3.3
	sp	4	–39.6	3.3	–32.6	1.9	–22.6	3.4
	sp	5	–39.8	3.4	–35.3	1.8	–21.5	3.5
	sp	6	–42.7	3.3	–38.5	1.8	–22.7	3.4
	sp	7	–38.7	3.5	–33.1	1.8	–21.5	3.6

pv = перовскит; px = пироксен; RO = Zr,Sc,Y-оксиды; sp = шпинель.

жанием Y в UR CAI 3N-24 обеднены ^{16}O (в среднем $\Delta^{17}\text{O} \pm 2\sigma$ (стандартное отклонение) = $-4.5 \pm \pm 2.1\text{‰}$, $-4.8 \pm 1.2\text{‰}$ и $-1.5 \pm 3.0\text{‰}$, соответственно) относительно Al, Ti-диопсида ($\Delta^{17}\text{O} \sim -23 \pm 1.7\text{‰}$) включения-хозяина CAI 3N типа FoB, (табл. 17, рис. 67а), где $\Delta^{17}\text{O}$ – это величина, показывающая отклонение от линии земного масс-фракционирования и определяется уравнением: $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52\delta^{18}\text{O}$. Профиль содержания изотопов кислорода в Zr,Sc-пироксене (табл. 18), обогащенном Zr, Sc, Y в UR CAI 3N-24 по направлению к Al,Ti-диопсиду вмещающего CAI 3N, показан на рис. 68а и 69г, а точки анализа основных минералов показаны на рис. 69. Изотопный состав кислорода продемонстрировал резкую ступенчатую границу между пироксенами, бедными ^{16}O и богатыми ^{16}O . Три анализа пироксена (№ 2, 7 и 13, табл. 18), имеющие промежуточный изотопный состав кислорода, вероятно, отражают перекрытие составов смеси этих пироксенов. Зерна шпинели, присутствующие в виде включе-

Таблица 18. Изотопный состав кислорода (‰) пироксена вокруг Zr,Y,Sc-оксидов UR CAI 3N-24 вдоль профиля, показанного на рисунке 68a и 69d (Ivanova et al., 2012)

Минерал	№	$\delta^{17}\text{O}$	2 σ	$\delta^{18}\text{O}$	2 σ	$\Delta^{17}\text{O}$	2 σ	D, мкм
px	1	-0.7	2.6	3.9	1.4	-2.7	2.7	4
px	12	-0.7	2.7	5.7	1.4	-3.7	2.8	5
px	5	-7.7	2.4	-2.2	1.5	-6.5	2.5	9
px	6	-7.8	2.4	-1.9	1.5	-6.8	2.5	14
px	4	-6.0	2.7	-0.2	1.1	-5.9	2.8	17
px	11	-8.1	2.7	-0.3	1.1	-7.9	2.7	20
px	2	-22.0	2.8	-16.3	1.4	-13.6	2.8	22
px	7	-32.8	2.9	-27.3	1.2	-18.6	2.9	26
px	13	-22.4	2.5	-18.1	1.2	-13.0	2.6	26
px	14	-42.5	2.3	-36.6	1.3	-23.5	2.4	27
px	10	-42.4	2.4	-38.1	1.4	-22.6	2.5	29
px	9	-42.9	2.6	-40.0	1.5	-22.1	2.7	33
px	8	-44.4	2.6	-40.6	1.5	-23.3	2.7	36
px	3	-42.8	2.6	-39.1	1.2	-22.5	2.7	38

D = расстояние от Zr,Sc,Y-оксидов.

Таблица 19. Изотопный состав кислорода (‰) шпинели, перовскита и пироксена в UR CAI 33E-01 (Ivanova et al., 2012)

	№	$\delta^{17}\text{O}$	2 σ	$\delta^{18}\text{O}$	2 σ	$\Delta^{17}\text{O}$	2 σ
sp	12	-44.7	1.4	-41.7	0.6	-23.0	1.4
sp	11	-44.3	1.6	-40.3	0.9	-23.3	1.7
sp	13	-46.8	1.4	-41.1	0.7	-25.4	1.5
pv	15	-0.1	1.1	3.2	1.1	-1.7	1.3
pv	5	-0.3	1.4	5.9	1.0	-3.4	1.5
pv	6	0.6	1.1	5.6	0.8	-2.3	1.2
RO	16	-4.0	0.8	-2.7	0.9	-2.6	1.0
RO	1	-7.2	1.2	-5.2	1.3	-4.6	1.3
RO	2	-3.6	1.2	-0.3	0.8	-3.4	1.2
RO	4	-4.7	1.1	-2.1	1.2	-3.6	1.3
RO	3	-2.9	1.1	0.0	1.0	-3.0	1.2
px	14	-10.6	1.5	-6.4	0.8	-7.2	1.5
px	17	-0.8	1.6	2.7	1.0	-2.2	1.7
px	7	-1.8	1.3	1.8	0.9	-2.7	1.4
px	10	-1.8	1.4	3.6	1.0	-3.7	1.5
px	8	-0.8	1.3	2.6	0.9	-2.1	1.4
px	9	-1.0	1.6	3.7	0.9	-3.0	1.7
px*	18	-33.4	1.9	-29.6	2.1	-18.0	2.2
px^	19	-37.6	1.6	-36.3	0.9	-18.7	1.7

pv = перовскит; px = пироксен; RO = Zr,Sc,Y-оксиды; sp = шпинель.

* Пироксен каймы Wark–Lovering; ^пироксен CAI 33E.

ний в обоих пироксенах, имеют одинаковый состав, обогащенный ^{16}O ($\Delta^{17}\text{O} = -22.0 \pm 1.2\text{‰}$).

4.6.2. Изотопный состав кислорода минералов составного CAI 33E, содержащего ультратугоплавкое включение 33E-1 из CV3 хондрита Ефремовка

Оксиды с высоким содержанием Zr, Sc, Y, де-висит и перовскит с высоким содержанием Y в UR CAI 33E-1 имеют аналогичный (в пределах погрешности наших измерений) состав с низким содержанием ^{16}O ($\Delta^{17}\text{O} = -3.4 \pm 1.5\text{‰}$, $-2.7 \pm 1.3\text{‰}$ и $-2.5 \pm 1.7\text{‰}$, соответственно) (табл. 19, рис. 67б). Шпинель в кайме WL обогащена ^{16}O ($\Delta^{17}\text{O} = -23.9 \pm 2.6\text{‰}$), и составы находятся в нижней части графика вдоль линии CCAM (Carbonaceous Chondrite Anhydrous Minerals) (рис. 67б), тогда как два измерения Zr, Sc-содержащего Al, Ti-диопсида в кайме показывают гетерогенный изотопный состав O ($\Delta^{17}\text{O} \sim -7$ и -18‰) (табл. 19, рис. 67в). Анализируемые точки минералов UR CAI 33-1 показаны на рис. 70.

4.6.3. Изотопный состав кислорода минералов составного CAI 40E, содержащего ультратугоплавкое включение 40E-1 из CV3 хондрита Ефремовка

Ультратугоплавкое включение 40E-1, входящее в состав составного компактного включения типа A 40E, также показывает разброс изотопного состава кислорода (рис. 71). Шпинель и рубинит (новый гранат $\text{Ca}_3\text{Ti}^{3+}2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) обогащены ^{16}O ($\Delta^{17}\text{O} \sim -24 \pm 1.8\text{‰}$ и $-21 \pm 1.5\text{‰}$), перовскит показывает разброс составов $\Delta^{17}\text{O}$ (от ~ -24 до $\sim -12\text{‰}$), а пироксен-гросманит и мелилит обеднены ^{16}O ($\Delta^{17}\text{O} \sim -5 \pm 1.6\text{‰}$ и $-6 \pm 1.7\text{‰}$). Во включении-хозяине 40E гросманит и мелилит также обеднены ^{16}O ($\Delta^{17}\text{O}$ от ~ -7 до $-4 \pm 1.6\text{‰}$).

В кайме WL включения-хозяина 40E клинопироксен и мелилит показывают разброс $\Delta^{17}\text{O}$ (от -21 до -17‰ и от -22 до $-12 \pm 1.7\text{‰}$), а кислород шпинели обогащен ^{16}O ($\Delta^{17}\text{O} \sim -25 \pm 1.7\text{‰}$), что еще раз подтверждает формирование каймы WL в области богатой ^{16}O с последующим смещением изотопного состава кислорода при фракционировании в системе расплав–твердое в ходе кристаллизации минералов.

4.6.4. Эволюция изотопного состава кислорода минералов UR CAIs

Для составных включений, содержащих UR CAIs, характерны большие вариации изотопного состава кислорода: $\Delta^{17}\text{O}$ составляет от ~ -24 до $\sim 2\text{‰}$. Оксиды с высоким содержанием Zr, Sc, Y, пироксены с высоким содержанием Zr, Sc и пе-

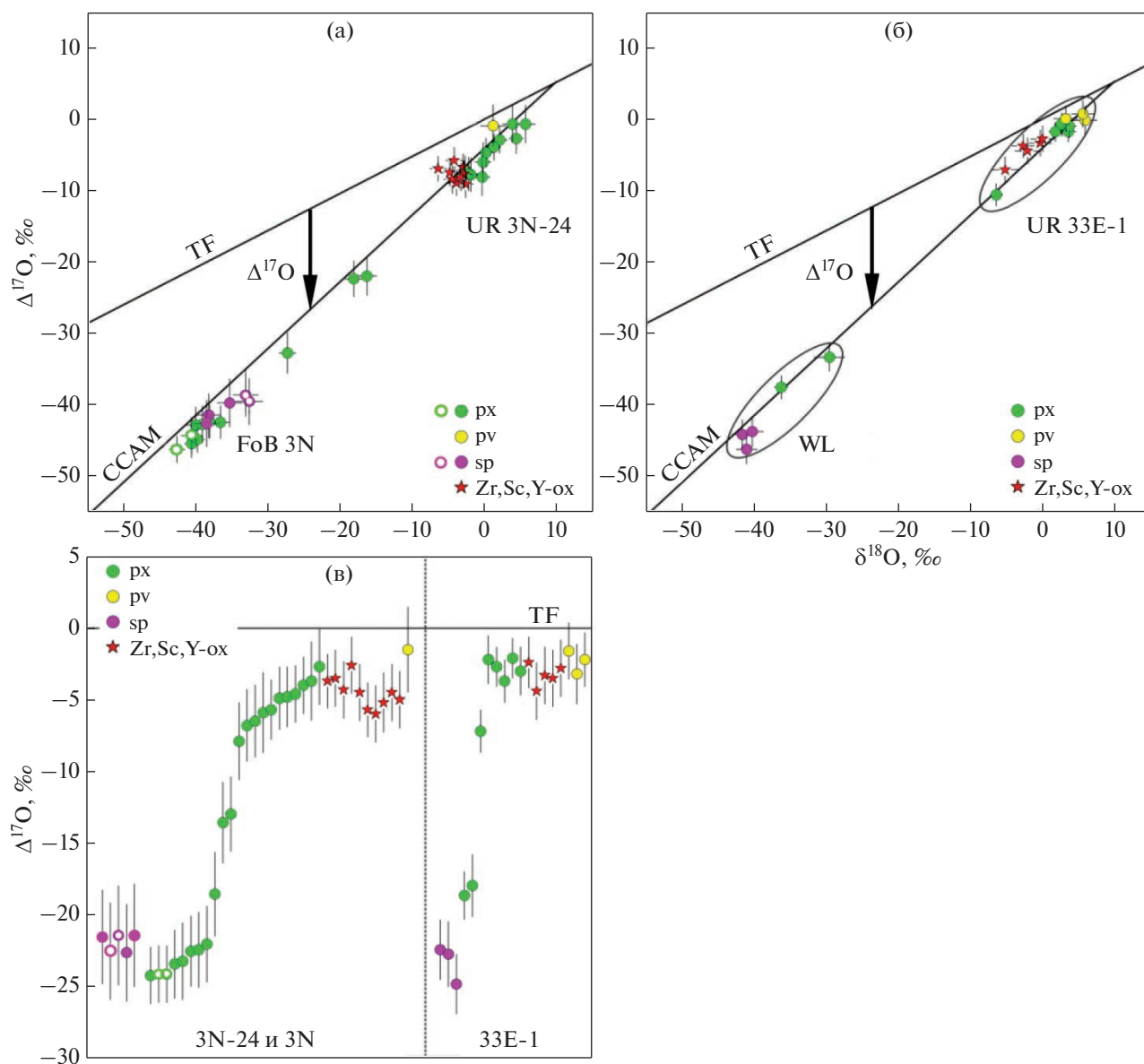


Рис. 67. Изотопный состав кислорода пироксена (px), перовскита (pv), шпинели (sp) и оксидов, богатых Zr, Sc, Y (Zr,Sc,Y-ox) в реликтовом ультратугоплавком CAI 3N-24 и FoB вмещающем CAI 3N (а, с) (незалитые символы), а также в реликтовом ультратугоплавком CAI 33E-1 и слоях пироксена и шпинели каймы WL (b, c). Данные представлены в табл. 18 и 20. На рис. “а” и “б” данные нанесены на трехизотопную диаграмму кислорода ($\delta^{17}\text{O}$ vs $\delta^{18}\text{O}$); на рисунке “в” показана $\Delta^{17}\text{O}$ ($= \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$). (TF) – линия земного фракционирования и (CCAM) – линия безводных минералов углистых хондритов. Zr,Sc,Y-оксиды, перовскит и Zr, Sc, Al, Ti-диопсид в реликтовом CAI 3N-24 обеднены ^{16}O по сравнению со шпинелью и Al,Ti-диопсидом вмещающего FoB CAI 3N. Пироксены, имеющие промежуточный изотопный состав кислорода, представляют собой смесь пироксенов обоих включений (рис. 68, табл. 19; точки 2, 7, 13). В UR CAI 33E-1, Zr,Sc,Y-оксидах, перовските и Zr,Sc-пироксенах (девисите) ядра CAI обогащены ^{16}O по сравнению с Zr,Sc-содержащим Al,Ti-диопсидом и шпинелью каймы WL (Ivanova et al., 2012).

ровскит в UR CAIs 3N-24 и 33E-1 обеднены ^{16}O ($\Delta^{17}\text{O} \sim -4\%$) по сравнению с Al,Ti диопсидом и шпинелью включений-хозяев FoB CAI 3N, тонкозернистым шпинелевым CAI 33E и компактным CAI типа A 40E ($\Delta^{17}\text{O} = 22\%$), а также со слоями кайм WL, состоящими из шпинели и Al,Ti-диопсида ($\Delta^{17}\text{O} \sim 20\%$). Подобная изотопная гетерогенность кислорода ранее была отмечена в UR CAI

E101.1 из метеорита Ефремовка, состоящем из мелилита, Al,Ti-диопсида, богатого Zr и Sc Al,Ti-диопсида, который окружает перовскит и содержит зерна металла, обогащенные элементами платиновой группы (PGE) и вторичный нефелин + + анортит, замещающий мелилит (El Goresy et al., 2002; Aleon et al., 2010). Пироксен и нефелин, а также Zr,Sc-пироксен имеют аналогичный состав

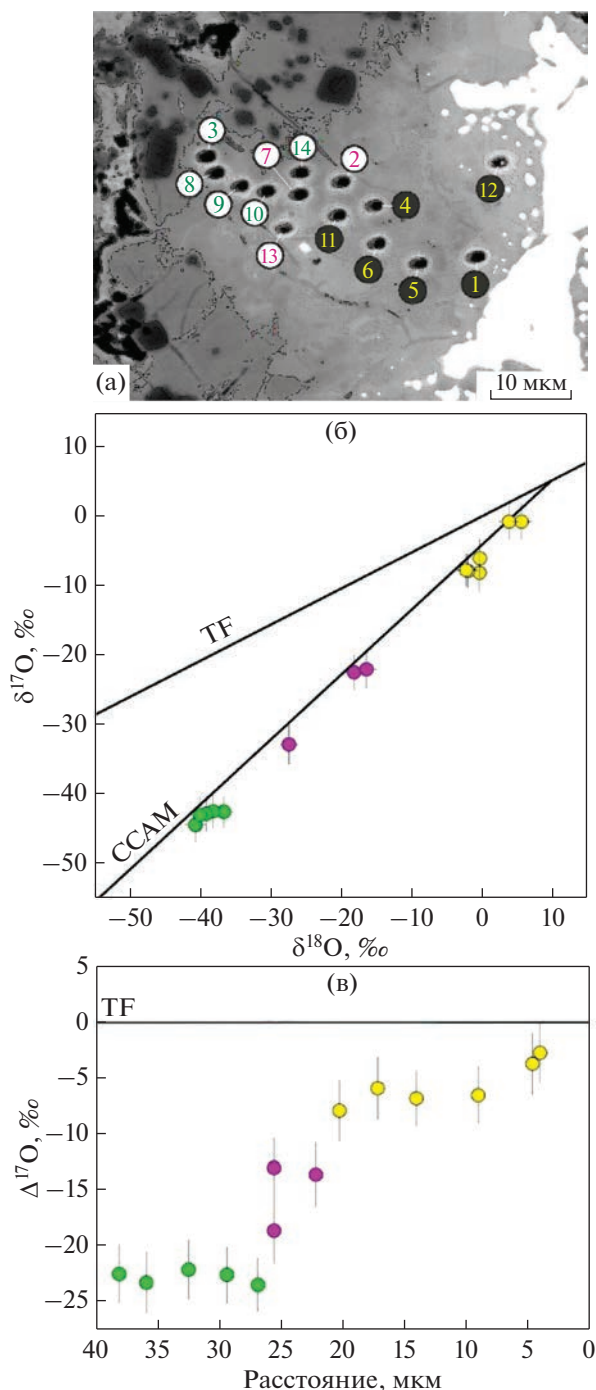


Рис. 68. (а) Изображение в обратно-рассеянных электронах профиля Zr-, Sc-, Al,Ti-диоксида в UR CAI 3N-24, вдоль которого анализировался кислород в зависимости от расстояния от Zr,Sc,Y-оксида. Трехизотопная диаграмма кислорода (б) и значения $\Delta^{17}\text{O}$ (‰) пироксена CAI 3N-24 ($\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52\delta^{18}\text{O}$), (в) в зависимости от расстояния от оксидов, богатых Zr, Sc, Y, вдоль профиля, показанного на рис. (а). Желтые символы соответствуют изотопному составу кислорода Zr-, Sc-, Al,Ti-пироксена, зеленые символы соответствуют Al,Ti-диоксиду включения 3N; розовые символы соответствуют смешанному составу кислорода этих пироксенов (Ivanova et al., 2012).

кислорода с низким содержанием ^{16}O ; Al,Ti-диоксид обогащен ^{16}O ; перовскит и мелилит имеют переменный изотопный состав кислорода.

Изотопная неоднородность состава кислорода является обычным явлением в типичных (т.е., в не ультратугоплавких) крупнозернистых CV3 CAIs. В обычных CAIs пироксены, шпинель, гибонит и форстерит обогащены ^{16}O , тогда как мелилит, анортит и перовскит бедны ^{16}O (Yurimoto et al., 2008).

Однако перовскит UR CAI 40E-1 показывает разброс составов $\Delta^{17}\text{O}$ (от ~ -24 до ~ -12 ‰) (рис. 71). Природа этой неоднородности изотопов кислорода не выяснена. В настоящее время обсуждается смешение изотопного состава во время реакции газ–расплав, газ–твердое и флюид–порода (Aleon et al., 2007; Yurimoto et al., 2008; Simon et al., 2011).

Подавляющее большинство CAIs в неметаморфизованных хондритах (например, CO3.0, CM2, CR2), в том числе UR CAI Romulus из метеорита Murchison, имеют однородный состав, богатый ^{16}O ($\Delta^{17}\text{O} \sim 25$ ‰) (Ito et al., 2004; Yurimoto et al., 2008; Makide et al., 2009), аналогичный составу солнечного ветра, проанализированного в результате миссии космического аппарата GENE-SIS (McKeegan et al., 2011). Эти наблюдения, в целом, согласуются с происхождением богатых ^{16}O CAIs в результате процессов испарения, конденсации газа солнечного состава и плавления.

Если вещество-предшественник UR CAIs 3N-24, 33E-1 и 40E-1 представлял собой газо-твердые конденсаты, вполне вероятно, что они также изначально были обогащены ^{16}O и впоследствии испытали смешение изотопного состава кислорода в газовом резервуаре, обедненном ^{16}O , скорее всего, в результате термальных событий (плавления и/или высокотемпературного отжига) в солнечной туманности. Если предшественником UR CAIs 3N-24, 33E-1 и 40E-1 является оставшееся от испарения вещество, то тогда кислород UR CAIs не подвергался последующему смешению с кислородом резервуара, обедненного ^{16}O , так как изотопный состав кислорода первичного твердого вещества Солнечной системы (пыли) мог быть изначально бедным ^{16}O (Krot et al., 2010).

Поскольку диффузия изотопов кислорода в Zr, Sc,Y-оксидах, Y-перовските и обогащенном Zr, Sc,Al,Ti-диоксиде не известна, то и механизм смешения изотопов кислорода в системах газ–твердое и газ–расплав в CV3 UR CAIs не ясен. Однако могут быть ограничения благодаря петрографическим наблюдениям, описанным выше, и некоторым данным по изотопному составу кислорода.

Например, поскольку диффузия кислорода в перовските является быстрой (Gautason, Muehlenbachs, 1993; Sakaguchi, Haneda, 1996) и обед-

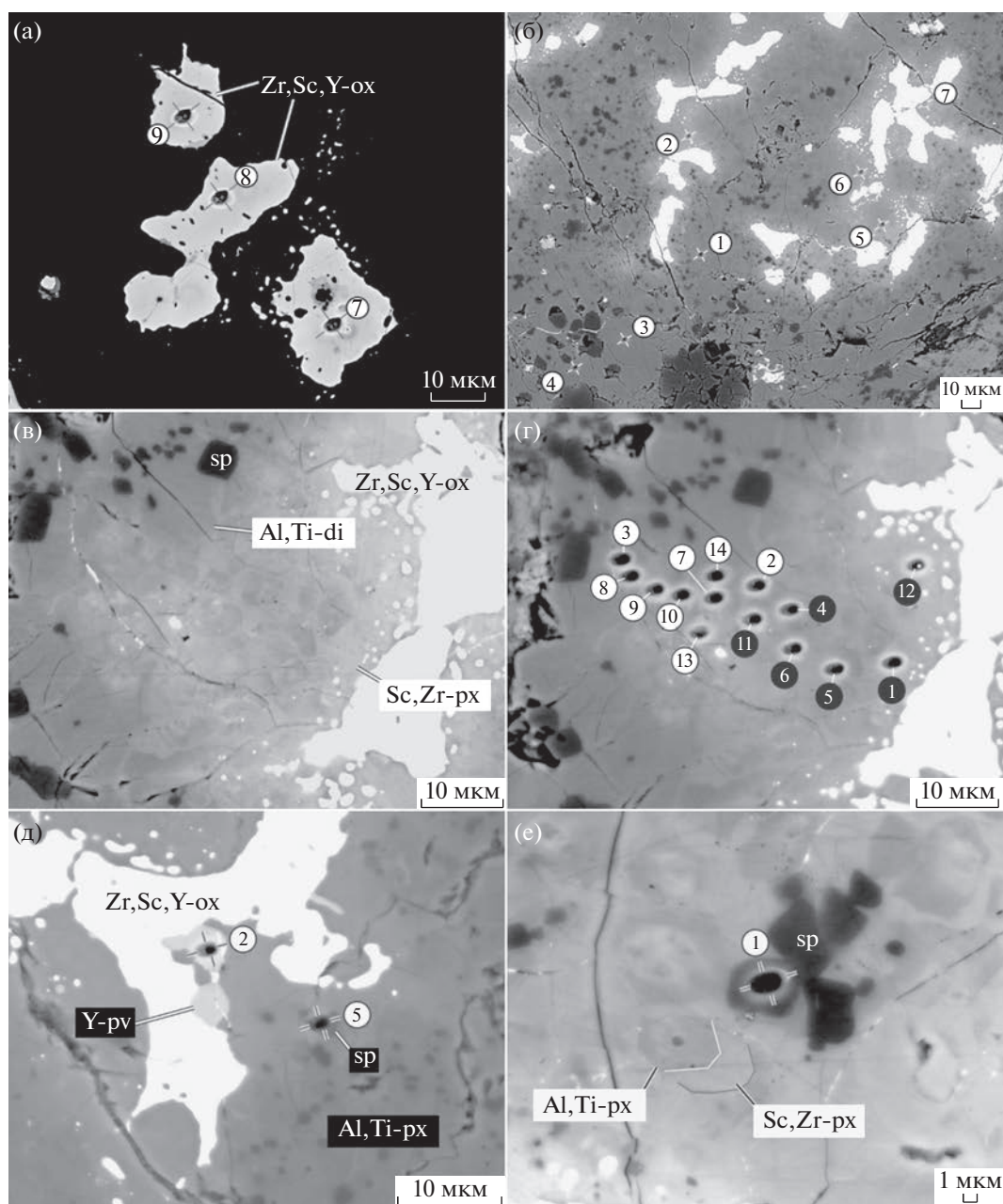


Рис. 69. Некоторые точки анализа изотопного состава кислорода в Zr,Y,Sc-оксидах, пироксене, перовските и шпинели реликтового ультраугоплавкого CAI 3N-24 и вмещающего FoB CAI 3N. Цифры на рисунках (а), (б), (д) и (е) соответствуют номерам анализов в табл. 18; цифры на рис. (г) соответствуют номерам анализов в табл. 19 (Ivanova et al., 2012).

ненный ^{16}O перовскит обычно наблюдается в большинстве гетерогенных по изотопному составу кислорода CV3 CAIs (Yurimoto et al., 2008), то можно сделать вывод о смешении в системе газ–твердое посредством быстрой диффузии кислорода. Кроме того, авторы работы (Krot et al., 2012a) описали идиоморфное богатое ^{16}O ($\Delta^{17}\text{O} \sim 20\text{‰}$) зерно корунда, сросшееся с идиоморфным бедным ^{16}O ($\Delta^{17}\text{O} \sim 0\text{‰}$) оксидом Zr и Sc в метеорите Murchison (CM2), предполагая, что оксид, вероятно, испытал посткристаллизационное изотопное сме-

шение с корундом. Эти наблюдения могут указывать на то, что диффузия изотопов кислорода в оксидах, богатых Zr, Sc и Y, также является быстрой.

Минералогия и петрография соединения 3N, содержащего UR CAI, позволяют предположить, что богатые Zr и Sc пироксены UR CAI 3N-24, скорее всего, возникли в результате частичного плавления богатых Zr, Sc, Y оксидов в расплаве пироксена. Если плавление происходило в газовом резервуаре с низким содержанием ^{16}O , то это могло привести к наблюдаемому обеднению ^{16}O

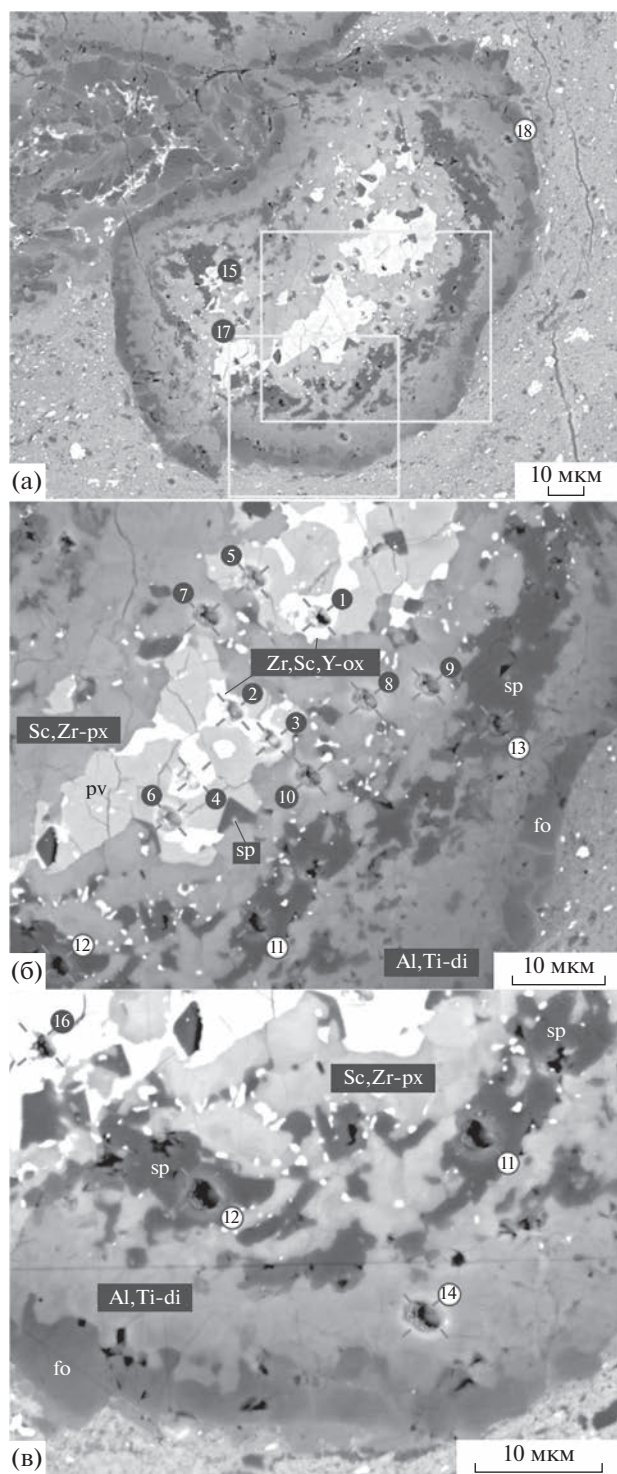


Рис. 70. Точки анализа изотопного состава кислорода в Zr,Y,Sc-оксидах, Zr,Sc-пироксене, перовските и шпинели ультраугоплавкого CAI 33E-1. Области, обозначенные квадратами на рисунке (а), подробно показаны на рис. (б) и (в). Цифры на рис. (б) и (в) соответствуют номерам анализов в табл. 20 (Ivanova et al., 2012).

Zr,Sc-пироксена за счет изменения изотопного состава в системе газ–расплав и обеднению ^{16}O Zr,Sc,Y-оксидов и богатого Y перовскита за счет смешения изотопов кислорода между газом и твердым веществом. Существование газового резервуара с низким содержанием ^{16}O в солнечной туманности в эпоху формирования CAIs подтверждается многими исследованиями (Aleon et al., 2007; Yurimoto et al., 2008; Simon et al., 2011; Krot et al., 2010, 2012a, 2014).

Петрографические наблюдения не позволяют нам ограничить время и количество эпизодов плавления, которые могло испытать UR CAI 3N-24. Вероятно, последнее событие плавления произошло во время формирования составного объекта, что согласуется с наблюдаемыми срастаниями богатого Sc, Zr, Al,Ti-диопсида 3N-24 и Al,Ti-диопсида включения-хозяина типа FoB CAI 3N (рис. 68, 69). Это плавление, однако, не могло привести к наблюдаемому обеднению ^{16}O в UR CAI 3N-24, потому что наблюдалась резкая ступенчатая граница в изотопном составе кислорода богатого Sc и Zr Al,Ti-диопсида UR CAI и Al,Ti-диопсида CAI-хозяина (рис. 68).

Основываясь на этих наблюдениях, можно сделать вывод, что если изменения составов в системе газ–расплав было ответственным за наблюдаемый состав 3N-24 с низким содержанием ^{16}O , то оно должно было произойти до образования составного CAI 3N. Al,Ti-диопсид каймы WL немного обеднен ^{16}O ($\Delta^{17}\text{O} = -18.4 \pm 2.0\text{‰}$) по сравнению со слоем шпинели ($\Delta^{17}\text{O} = -23.9 \pm 2.6\text{‰}$).

Отметим, однако, что если диффузия изотопов кислорода в Zr,Sc,Y-пироксене, перовските и Zr,Sc,Y-оксидах UR CAIs происходила намного быстрее, чем в Al,Ti-диопсиде вмещающего 3N, то плавление в богатом ^{16}O резервуаре, в котором сформировалось UR CAI, захваченное во включение-хозяина 3N, могло привести к обширному смешению изотопного состава кислорода всех минералов UR CAI 3N-24 с богатым ^{16}O газом. В таком случае составы минералов в UR CAI 3N-24 с низким содержанием ^{16}O могли бы сформироваться позже, после образования всего включения, путем смешения состава в системе газ–твердое в газовом резервуаре с низким содержанием ^{16}O .

UR CAI 33E-1, по-видимому, избежало плавления до и во время образования составного включения. Это согласуется с его морфологией, наличием кайм WL и общей аккреционной каймой, богатой форстеритом, вокруг как UR CAI 33E-1, так и FTA CAI 33E вмещающего включения (рис. 70). Обе каймы, по-видимому, образовались в результате конденсации из газа солнечного состава, богатого ^{16}O , что позволяет предположить, что UR CAI 33E-1 подверглось высокотемпературному процессу в газовом резервуаре, богатом ^{16}O .

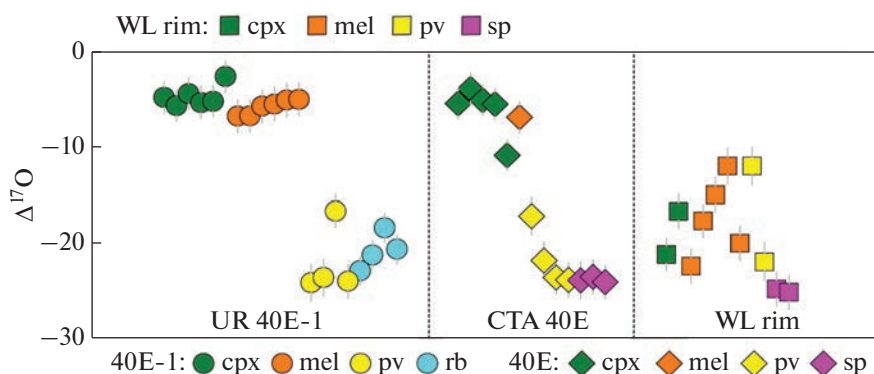


Рис. 71. Изотопный состав кислорода (‰) минералов ультратугоплавкого (UR) CAI 40E-1, входящего в состав составного компактного CAI типа A (CTA) 40E и каймы WL (WL rim) из метеорита Ефремовка (CV3). $\Delta^{17}\text{O}$ — величина показывает отклонение составов от линии земного масс-фракционирования ($\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52\delta^{18}\text{O}$) (Ivanova et al., 2017b).

Этот процесс может объяснить наблюдаемое обогащение цирконием и скандием пироксена каймы WL вокруг UR CAI в результате диффузии в твердом веществе таких тугоплавких элементов, как Zr и Sc, от центра к краю включения. Однако термальное событие в газовом резервуаре, обогащенном ^{16}O , не может объяснить состав кислорода минералов UR CAIs, имеющих низкое содержание ^{16}O , что не доказывает их взаимодействия с газом, богатым ^{16}O . Если предшественники UR CAIs изначально были богаты ^{16}O , как обсуждалось ранее, то наши наблюдения могут указывать на то, что (1) скорости самодиффузии кислорода для тугоплавких оксидов и пироксена с высоким содержанием Zr и Sc очень высоки, (2) после образования слоев каймы WL и обогащенной форстеритом аккреционной каймы в газе с высоким содержанием ^{16}O UR CAI 33E-1 испытало термальное событие и изотопное смешение кислорода между фазами UR CAIs и резервуаром с низким содержанием ^{16}O . Для проверки этой гипотезы необходимы эксперименты по диффузии изотопов кислорода.

В некоторых Ca,Al-включениях отмечалась корреляция химического состава Al,Ti-пироксена и изотопного состава кислорода (рис. 72) (MacPherson et al., 2022). Полученные данные могут свидетельствовать о том, что возможно изменение изотопного состава кислорода в результате смешения изотопов в процессе кристаллизации из расплава пироксена зонального состава — наиболее обогащенный Al и Ti пироксен в центре включений имел кислород, обедненный ^{16}O , и наоборот, низкоглиноземистый и низкотитанистый пироксен в периферийной области зональных кристаллов был наиболее обогащен кислородом ^{16}O .

То есть, пироксен с начальным изотопным составом кислорода, обедненным изотопом ^{16}O , унаследованным от исходного, ранее образованного перовскита (обедненного ^{16}O) включений,

становился более обогащенным ^{16}O , по мере того, как в системе начинал доминировать обогащенный ^{16}O кислород мелилита (при взаимодействии перовскита с мелилитом, чтобы образовать Al,Ti-пироксен).

Выводы

Таким образом, полученные результаты, представленные в этой главе, позволяют сделать следующие выводы:

1. Крупные, сантиметровые CAIs CV3 хондритов в форме простого и вогнутого диска испытывали пластическую деформацию во время их движения в протопланетном диске. При этом химические составы их кайм по-разному подвергались процессу испарения, что привело к разным составам и мощности слоев оболочки Варк–Ловеринга.

2. Валовые составы CAIs CV3 хондритов разных типов (кроме составных и ультратугоплавких) представляют непрерывный ряд, постоянно отклоняющийся от рассчитанного тренда равновесной конденсации. В отличие от них валовые составы составных CAIs соответствуют этому тренду, поскольку предположительно избежали процесса испарения.

3. Составные CAIs возникли либо как совокупность множества более мелких CAIs, которые подверглись частичному плавлению, либо как капля расплава, которая захватила много мелких CAIs, предотвратив их испарение. В таком случае валовые составы включений соответствовали тренду равновесной конденсации. Составные включения фиксировали самую раннюю аккрецию тел сантиметрового размера и свидетельствовали об очень высокой плотности тугоплавких объектов за короткий промежуток времени до того, как они были расплавлены.

4. Уникальные ультратугоплавкие включения, в отличие от обычных CAIs, испытали многосту-

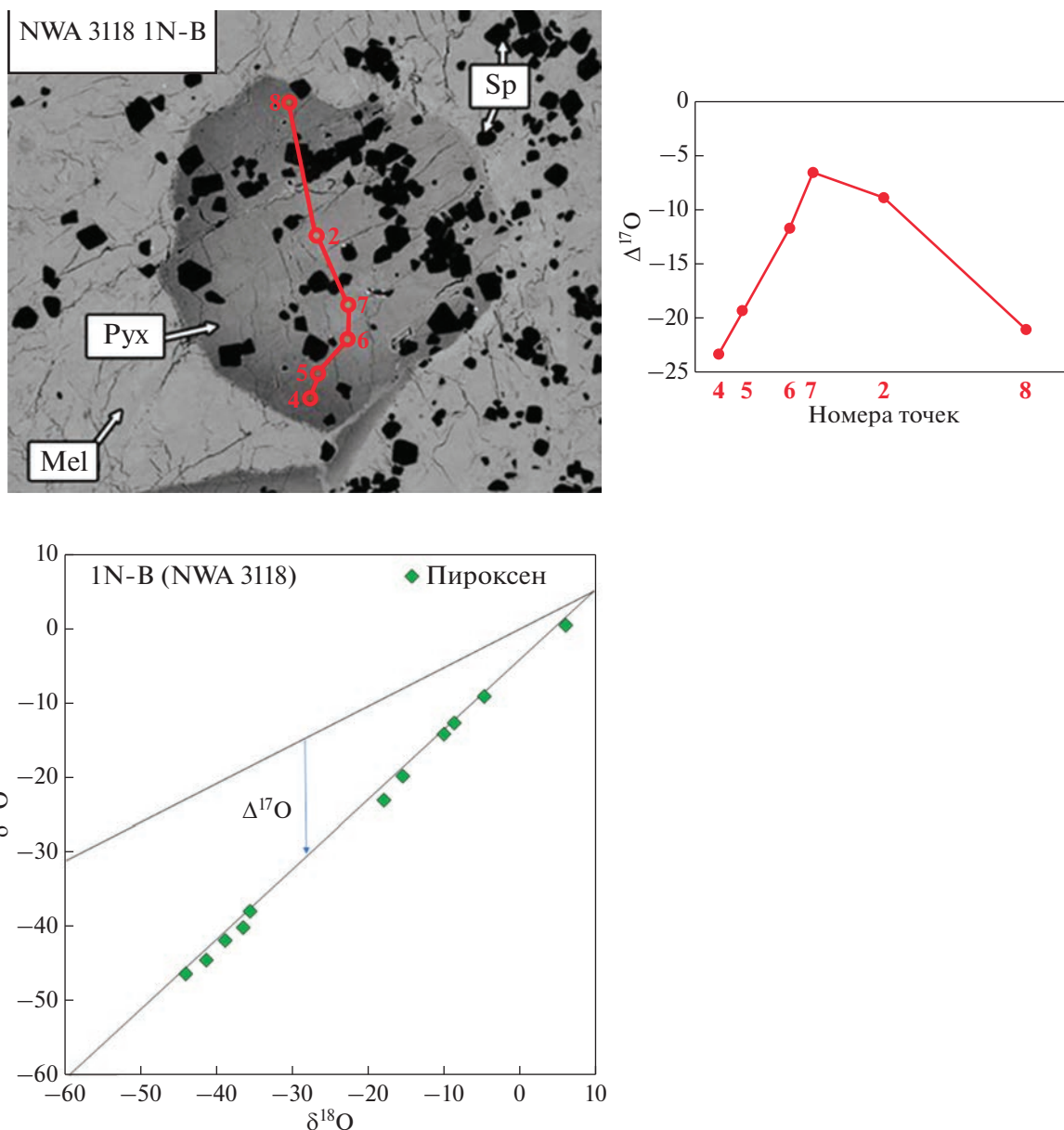


Рис. 72. Изотопный состав кислорода (‰) вдоль профиля химического состава зонального зерна Al,Ti-пироксена, проходящего через центр зерна CAI 1N-B (наверху слева). Светлая центральная часть зерна соответствует высоким содержаниям Ti и Al, по сравнению с краем. На верхнем правом графике показано изменение значения $\Delta^{17}\text{O}$ по профилю, а на нижнем — $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{17}\text{O}$ (MacPherson et al., 2022).

пенчатую историю формирования в небулярных областях с различным изотопным составом кислорода. Они свидетельствуют о самом высокотемпературном элементном фракционировании и аномальном обогащении Zr, Y, Hf, Sc и Ti. UR CAIs являются компонентами составных включений и сформировались вероятнее всего при конденсации, при температурах выше температур формирования обычных CAIs (>1800 K), в области распространения труднолетучих РЗЭ, характер распределения которых комплементарен обычному распределению РЗЭ группы II в типичных CAIs. Впервые подробно изученный изотоп-

ный состав кислорода показал, что UR CAIs формировались в области, обогащенной ^{16}O , с последующим изотопным смешением в системе расплав–твердое и газ–расплав и подтвердил существование двух резервуаров кислорода — бедного и богатого ^{16}O (Ivanova et al., 2012). Более поздние данные свидетельствуют, что гетерогенность изотопного состава кислорода могла образоваться в результате минералогически контролируемого смешения изотопов кислорода минералов и водного флюида на родительских астероидах CV3 хондритов (Krot et al., 2019).

5. ХАРАКТЕРИСТИКА И ПРОИСХОЖДЕНИЕ CAIs УГЛИСТЫХ ХОНДРИТОВ СН-СВ ТИПА

СН-СВ хондриты являются одним из представителей примитивного вещества Солнечной системы и, следовательно, особенно важными для понимания процессов ее формирования и эволюции (Иванова, Петаев, 2015). Они принадлежат к группе углистых хондритов CR–СН–СВ ряда (Weisberg et al., 1995, 2001), отличающихся от всех других типов высоким содержанием металла. Согласно исследованиям (Bischoff et al., 1993; Weisberg et al., 1995), СН-СВ хондриты характеризуются: (1) высоким содержанием металла (>20 об. %), зерна которого химические зональные и имеют в основном космическое отношение Co/Ni ; (2) малым размером хондр (средний диаметр ~20 мкм); (3) высоким содержанием хондр с криптокристаллической структурой и присутствием скелетных оливиновых хондр; (4) преимущественно крайне тугоплавкими Са,Аl-включениями; (5) в основном безводными магнезиальными силикатами; (6) присутствием обогащенных кремнеземом объектов и (7) богатого хромом троилита; (8) обогащением сидерофильными элементами и обеднением среднелетучими литофильными элементами относительно CI хондритов, причем степень обеднения положительно коррелирует с летучестью элементов; (9) изотопным составом кислорода, находящимся в области составов CR хондритов; (10) значительной положительной изотопной аномалией азота (обогащение изотопом ^{15}N) в валовых образцах и (11) присутствием гидратированных силикатных кластов, подобных матрице CM хондритов (Krot et al., 2002; Greshake et al., 2002).

СВ хондриты имеют сходные характеристики с СН хондритами, но отличаются от них содержанием Fe,Ni-металла (до 80 об. %, например, в метеорите Ишеево (Ivanova et al., 2008)). СВ хондриты подразделяются на СВb и СВa подтипы, которые имеют разную структуру, размер составляющих их компонентов, характеризуются присутствием CAIs и зональных зерен Fe,Ni-металла.

В коллекции метеоритов РАН одним из представителей СН хондритов является метеорит NWA 470 (Иванова, Петаев, 2015), а представителем СН/СВb – метеорит Ишеево (Ivanova et al., 2008) и Bencubbin. Метеорит Bencubbin принадлежит к СВa подгруппе. В этой главе обсуждаются основные характеристики CAIs СН-СВ хондритов. Эти включения резко отличаются от хорошо изученных типичных CAIs CV3 хондритов. Например, было показано, что многие расплавленные СН-СВ CAIs в основном бедны ^{16}O , в отличие от CAIs CV3 хондритов, но имеют распределение PЗЭ, подобное распределению группы II, наблюдаемому в CAIs CV3 хондритов (Krot et al., 2002). Возможно, эти разные по условиям форми-

рования CAIs (CV3 и СН-СВ хондритов) генетически связаны, что будет подробно рассмотрено в главе 6.

5.1. Петрография и минералогия CAIs СН-СВ хондритов

Большая популяция тугоплавких Са,Аl-включений (CAIs) СН-СВ хондритов представлена разными структурно-минералогическими типами (рис. 73а–73е). Многие включения имеют сферическую форму (рис. П11 приложения 1), но встречаются также амебовидные и бесформенные включения (Иванова, Петаев, 2015). Размер включений 20–150 мкм, с преобладанием мелких разновидностей в отличие от CAIs CV3 хондритов, имеющих более крупные размеры (до 2 см). Структура включений в основном компактная с концентрически-зональным распределением минералов (как, например, E-354, рис. 73а) или с неравномерным распределением зерен.

Минералогически CAIs подразделяются наgrossитовые, гибонитовые, шпинелевые (некоторые из которых подобны включениям типа В из CV3 хондритов), мелилитовые (подобные типичным включениям типа А, также характерным для CV3 хондритов) и форстерит-содержащие. Многие наиболее тугоплавкие CAIs (grossитовые и гибонитовые сферулы) не содержат каймы WL, но окружены тонкой полиминеральной каймой, кристаллизовавшейся из расплава. Некоторые CAIs, подобные CAIs CV3 хондритов, окружены многослойной каймой WR, состоящей из нескольких минеральных слоев (Иванова, Петаев, 2015). Последовательность слоев от центра к периферии следующая: мелилит–шпинель–пироксен, мелилит–пироксен или шпинель–мелилит–пироксен (рис. 73в, 73г). В отличие от типичных включений CV3 хондритов включения в NWA 470 часто имеют только мелилитовую кайму (рис. 73а), а форстеритовые каймы крайне редки.

По сравнению с включениями CV3 хондритов (MacPherson, 2014), популяция CAIs в NWA 470, в целом, отличается заметным преобладанием наиболее тугоплавких включений – grossитовых и гибонитовых относительно менее тугоплавких и подобна таковой в других СН хондритах Acfer 182 и ALH 85085 (Bischoff et al., 1993; Weber et al., 1995). Компактные grossитовые включения часто содержат перовскит размером до 10 мкм (рис. 73а). Grossит практически лишен Mg и Ti и его состав близок к формуле CaAl_4O_7 (табл. 20). Мелилит в основном имеет геленитовый состав и не содержит Na. В одном grossитовом включении E1-005 наблюдались мелкие зерна кальциевого алюмината – дмитрийивановита, CaAl_2O_4 (Ivanova et al., 2002; Mikouchi et al., 2009), этому включению будет посвящен отдельный раздел этой главы.

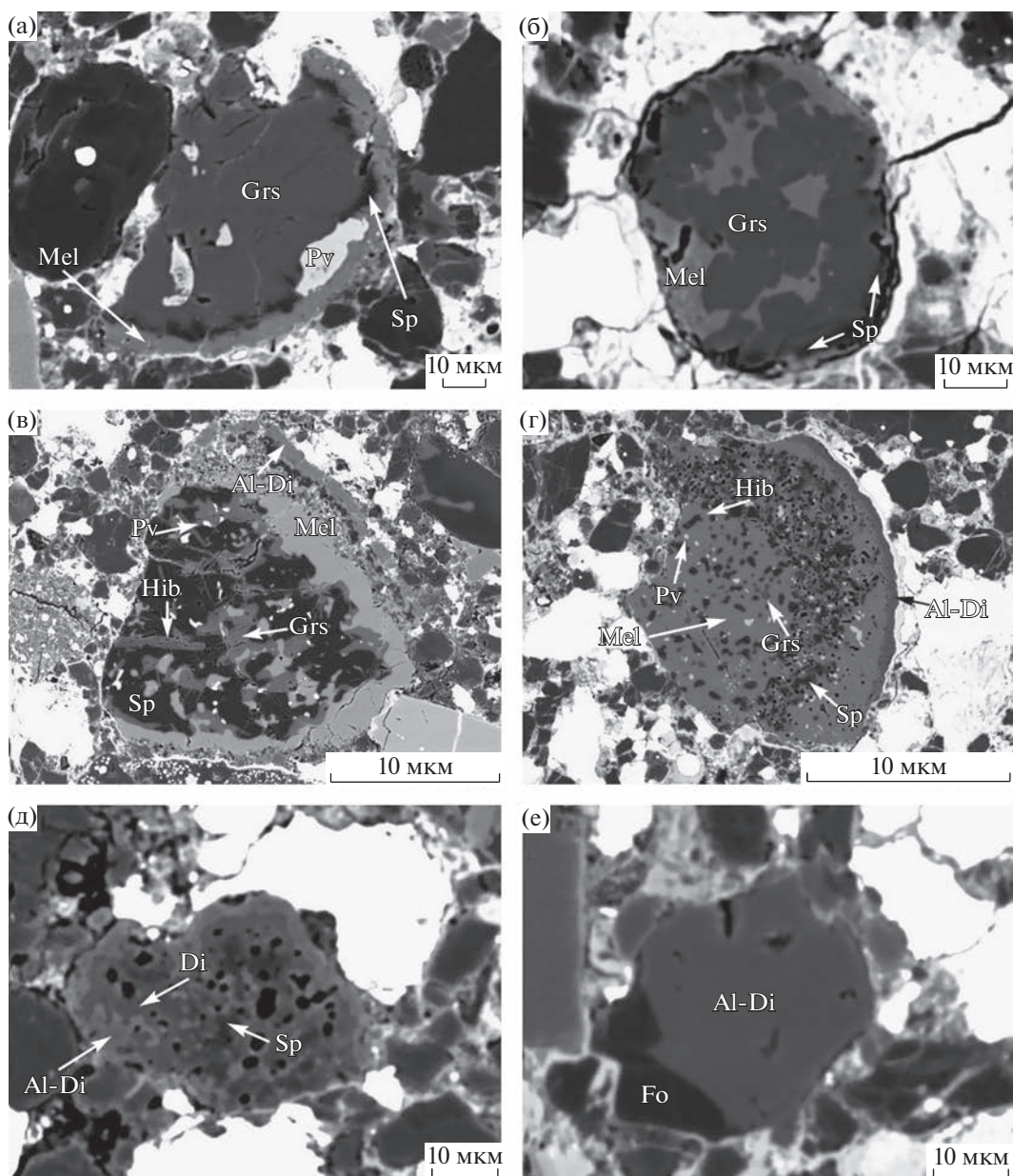


Рис. 73. Изображение в обратно-рассеянных электронах тугоплавких Ca,Al-включений: (а) гросситовое зональное CAI E1-354, (б) гросситовое CAI E1-053, (в) шпинелевое CAI E1-003, (г) мелилитовое CAI E1-365, (д) шпинель-пироксеновое CAI E1-014, (е) форстерит-пироксеновое CAI E1-055 (Иванова, Петаев, 2015).

Шпинелевые CAIs (Иванова, Петаев, 2015) состоят из центральной части, обогащенной шпинелью с зернами гибонита и гроссита, мелилита и перовскита, которая окружена мелилитовой мантией со шпинелью и слоем Al-диоксида. (E1-003, рис. 73г). Состав гибонита этих CAIs варьирует по содержанию MgO и TiO₂ (зерна Hib1 и Hib2 в табл. 20). Шпинель практически не содержит Cr (<0.12 мас. %) и имеет атомное отношение $Mg/(Mg + Fe) > 0.98$.

Центральная часть мелилитовых CAIs, в основном, состоит из мелилита, содержащего по-

китовые включения шпинели и перовскита и иногда мелкие зерна гроссита (рис. 73г). Кайма сложена, в основном, Al-диоксидом. Идиоморфные зерна Fe,Ni-металла (6.3 мас. % Ni) наблюдались в некоторых мелилитовых включениях, напоминающих “рыхлые” включения типа A (FTA) в CV3 хондритах.

Шпинель-пироксеновые включения (E1-014, рис. 73д) состоят из шпинели, окруженной каймами клинопироксена (Иванова, Петаев, 2015). Клинопироксен в центральной части и в оболочке включений имеет разное содержание Al₂O₃ (3.2

Таблица 20. Средний состав минералов тугоплавких включений СН-СВ хондритов (мас. %) (Иванова, Петаев, 2015)

Минерал	Кол-во анализов	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Сумма
CaAl ₂ O ₄	5	0.12	0.09	64.3	<0.05	0.38	0.06	35.5	100.4
Hib1	2	0.07	5.64	81.9	<0.05	0.25	3.45	8.87	100.2
Hib2	6	0.17	1.10	89.2	<0.05	0.38	0.60	8.49	99.89
Grs	7	0.09	0.21	79.1	<0.05	0.64	0.80	19.5	100.3
Mel	6	22.0	0.22	36.1	<0.05	0.55	1.00	39.5	99.37
Sp	5	0.46	0.21	71.1	0.09	0.46	27.0	1.17	100.5
Pv	4	0.13	56.7	0.80	0.03	0.21	<0.03	40.7	98.57
An	4	40.5	0.44	38.0	<0.05	0.56	0.07	19.7	99.27
Al-Di	5	45.0	1.34	14.3	0.12	0.62	14.5	23.9	99.94
Al-Di	5	24.2	9.71	38.8	0.04	0.68	1.22	25.9	100.5
Fo	3	41.4	0.06	0.28	0.08	0.84	56.7	0.83	100.2

и 33.5 мас. % соответственно) и относится по составу к Al-диопсиду и кушироиту, анортит встречается редко, в основном, в каймах включений.

Одно из пироксен-форстеритовых включений состоит из Al-диопсида и форстерита, обогащенного CaO (0.84 мас. % CaO) (рис. 73д, табл. 20). Включение не содержит каймы WL и, хотя такие включения и редки в СН и СВ хондритах, они встречаются во многих CV3 хондритах (Иванова, Петаев, 2015).

Примерно половина тугоплавких включений NWA 470 содержит Al,Ti-диопсид варьирующего состава (табл. 20). Как правило, центральные части зерен клинопироксена обогащены Al и Ti по сравнению с периферийными участками. Среди клинопироксенов выделяются Al-диопсид и кушироит (с содержанием Al₂O₃ 38.8 мас. %), который имеет формулу CaAlAlSiO₆ (Kimura et al., 2009).

5.1.1. Гросситовое включение E-005, содержащее дмитрийивановит, из СН хондрита NWA470

Одно из богатых гросситом CAI, E1-005 содержит дмитрийивановит (CaAl₂O₄) — минерал, впервые обнаруженный в наших работах по метеориту NWA 470 (СН) (Ivanova et al., 2002; Mikouchi et al., 2009). На изображении E1-005 в обратно-рассеянных электронах (рис. 74) видно, что это фрагмент, представляющий чуть более половины сфероидального включения, диаметром ~115 мкм, с четко выраженным концентрическим зональным распределением минералов. Внутренняя часть CAI состоит в основном из гроссита с интерстициальными зернами перовскита (3 мкм) и мелилита (5 мкм). Вокруг нее находится зона (рис. 75), состоящая в основном из CaAl₂O₄, кото-

рая включает мелилит, перовскит и редкий гроссит. Центральная часть, богатая CaAl₂O₄, содержит гроссит с большим количеством зерен перовскита. Все включение CAI покрыто почти мономинеральной каймой мелилита толщиной ~8 мкм (рис. 76). Микронные зерна перовскита расположены на

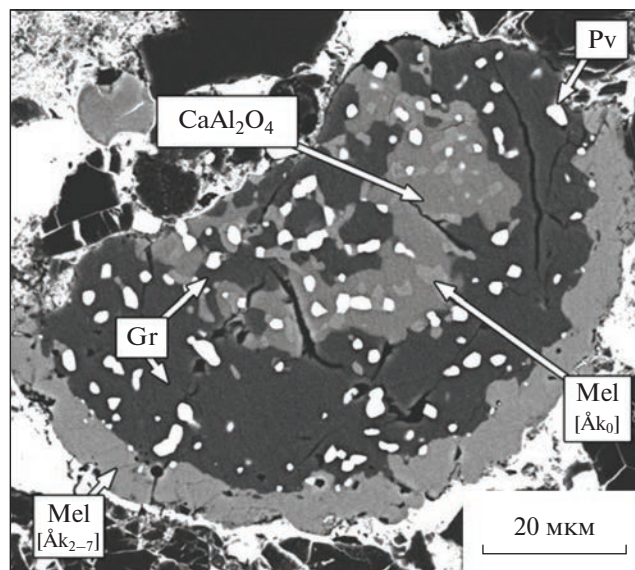


Рис. 74. Изображение E1-005 в отраженных электронах. Центральная часть полусферического включения состоит в основном из гроссита (Gr), спросшегося с перовскитом (Pv) и мелилитом (Mel), который является почти геленитом; снаружи от нее находится зона, состоящая из CaAl₂O₄, мелких зерен мелилита, перовскита и гроссита (Grs); вокруг нее находится массивная зона, состоящая в основном из гроссита с перовскитом; самая внешняя зона состоит из мелилита, который отличается по составу (Ak 2–7) от центральных зерен чистого геленита (Ivanova et al., 2002).

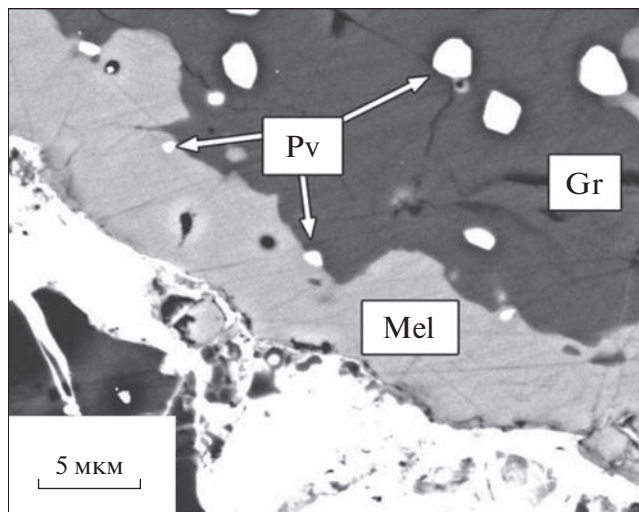


Рис. 75. Изображение внутренней части E1-005 в отраженных электронах с высоким разрешением. Показаны текстурные отношения между CaAl_2O_4 , гросситом, перовскитом и мелилитом. Обозначения как на рис. 74 (Ivanova et al., 2002).

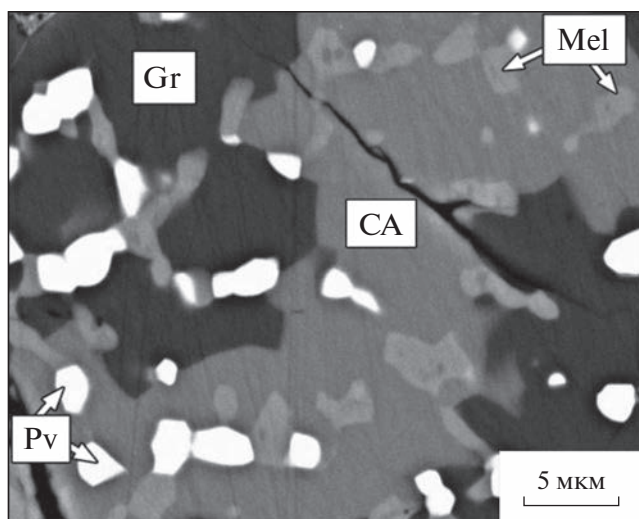


Рис. 76. Изображение с высоким разрешением внешней части E1-005 в отраженных электронах, показывающее небольшие кристаллы перовскита, выстилающие контакт между мелилитовой мантией и областью, богатой гросситом. Обозначения как на рис. 74 (Ivanova et al., 2002).

контакте между каймой мелилита и внутренней зоной, но в самой кайме мелилита перовскита мало, по сравнению со всем CAI.

CAI настолько мало и мелкозернисто, что оптические свойства CaAl_2O_4 не могли быть определены, минерал является двулучепреломляющим и бесцветным при просмотре в плоскополяризованном свете. Самые большие прозрачные области CaAl_2O_4 имеют размер менее 10 мкм, но раз-

меры отдельных кристаллов определить не удалось. Химический состав CaAl_2O_4 из CAI E1-005 приведен в табл. 22. Представительные анализы гроссита и мелилита приведены в табл. 22. CaAl_2O_4 представляет собой, по существу, чистый стехиометрический моноалюминат кальция (табл. 21). Попытки проанализировать эту фазу с использованием корунда или шпинели в качестве стандартов для алюминия давали плохие результаты, тогда как использование анортита и битовнита приводило к содержаниям Al_2O_3 , которые близки к теоретическому значению для чистого CaAl_2O_4 (64.52 мас. %). Это наблюдение, которое наводит на мысль о сдвиге пика из-за различий в кристаллографических структурах, согласуется с результатами определений кристаллической структуры синтетического CaAl_2O_4 (Dougill, 1957), в котором алюминий находится в тетраэдрической координации, а не в октаэдрической, как у корунда и шпинели (и гибонита). Отсутствие октаэдрических позиций в CaAl_2O_4 также может объяснить исключительно низкое содержание TiO_2 , несмотря на то, что валовый состав включения имеет несколько массовых процентов TiO_2 .

Методика анализа гроссита в E1-005 (табл. 23) очень похожа на методику анализа CaAl_2O_4 . Фаза представляет собой почти чистый стехиометрический CaAl_4O_7 , и микрозондовые анализы, проведенные с использованием различных стандартов для алюминия, согласуются с тем, что алюминий находится в тетраэдрической координации, как подтверждает и кристаллическая структура (Goodwin, Lindop, 1970). Обоedнение гроссита оксидом титана (Weber, Bischoff, 1994), особенно по отношению к сосуществующему гибониту, несомненно, отражает отсутствие подходящих кристаллографических позиций для Ti в этом минерале.

5.2. Валовый состав CAIs CH-CB хондритов

В целом, валовый химический состав CAIs CH-CB хондритов сильно варьирует — от наиболее тугоплавких включений, обогащенных Al, Ca, Ti, до менее тугоплавких, больше обогащенных среднелетучими Mg и Si (табл. 23–25), и согласуется с существованием двух популяций CAIs — наиболее тугоплавких (гибонит-гросситовых и шпинелевых CAIs) и обычных, наблюдаемых в CV3 хондритах. Валовый состав CAIs в таблице 23 был рассчитан на основании модального состава включений и химического состава минералов, а составы в табл. 24 и 25 получены в результате ЭДС картирования и рентгеновских спектров элементов CAIs (Иванова, Петаев, 2015).

Высокое содержание Fe во многих включениях связано с присутствием в них камасита, а также с завышением содержания Fe в силикатах и окси-

дах, которое связано с его контаминацией из окружающих фаз Fe, Ni — металла и сульфида. В табл. 24 представлены составы наиболее тугоплавких гроссит-гибонитовых и шпинелевых CAIs, а в табл. 25 — составы CAIs, подобные CV3 хондритам. На диаграмме валовых составов (рис. 38) составы наиболее тугоплавких CAIs находятся в области отличной от типичных составов CV3 CAIs и не соответствуют тренду равновесной конденсации (Yoneda, Grossman, 1995).

5.3. Происхождение CAIs СН-СВ хондритов

Происхождение СН-СВ хондритов и их разнообразных составляющих, включая CAIs, обсуждалось многими авторами (Grossman et al., 1988; Wasson, Kallemeyn, 1990; Bischoff et al., 1993; Weisberg et al., 2001; Krot et al., 2002; Hezel et al., 2003; Иванова, Петаев, 2015).

Одна из основных гипотез формирования СН хондритов — это конденсация составляющих их компонентов из газа солнечного состава (Bischoff et al., 1993; Weisberg et al., 2001; Krot et al., 2002) около прото-Солнца, но отмечалось (Petaev, Krot, 1999; Hezel et al., 2003), что формирование многих компонентов СН хондритов лучше объясняется моделью конденсации с частичной изоляцией конденсатов (Petaev, Wood, 1998), чем равновесной конденсацией (Иванова, Петаев, 2015).

Альтернативная точка зрения на формирование вещества СН-СВ хондритов также апеллирует к процессу конденсации (Иванова, Петаев, 2015), но предполагает образование газопылевого резервуара в результате либо локального импактного события на поверхности ранее образовавшегося тела (Wasson, Kallemeyn, 1990), либо столкновения планетезималей в допланетном облаке на поздних стадиях его эволюции до диссипации богатого H₂ газа (Krot et al., 2005).

Независимо от механизма и времени формирования газовой фазы, процесс ее конденсации, видимо, играл определяющую роль в формировании многих компонентов СН хондритов. Ниже мы обсуждаем условия, при которых могли образоваться CAIs изучаемых СН-СВ хондритов.

5.3.1. Конденсационное происхождение CAIs СН-СВ хондритов

Для оценки условий формирования CAIs СН-СВ хондритов была использована модель конденсации CWPI (Petaev, Wood, 1998; Иванова, Петаев, 2015), которая предполагает, что конденсация начинается при полном равновесии, но в ее процессе некоторая фракция конденсатов (определяемая как степень изоляции ξ и измеряемая в процентах от количества конденсированной фазы при охлаждении системы на 1 градус) не успевает

Таблица 21. Химический состав дмитрийивановита ¹CaAl₂O₄ (мас. %) (Ivanova et al., 2002)

	1	2	3	4	5	Среднее [N = 5]
SiO ₂	0.08	0.20	0.08	0.14	0.11	0.12
Al ₂ O ₃	65.58	63.56	63.92	63.27	65.37	64.34
² FeO	0.41	0.39	0.40	0.39	0.33	0.38
MgO	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
CaO	35.51	35.67	35.51	35.36	35.55	35.52
TiO ₂	<0.06	0.09	0.09	0.09	0.11	0.09
TOTAL	101.58	99.91	100.00	99.25	101.47	100.45
Катионы на 4 атома кислорода						
Al	2.00	1.98	1.99	1.98	2.00	1.99
Si	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Ca	0.98	1.01	1.00	1.01	0.99	1.00
Сумма	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00

¹ Элементы, содержания которых ниже уровня обнаружения в CaAl₂O₄: MnO < 0.06 вес. %, Cr₂O₃ < 0.05 мас. %, V₂O₃ < 0.08 мас. %, Na₂O < 0.03 мас. %, K₂O < 0.02 мас. %.

² Содержание FeO во всех анализах, вероятно, обусловлено вторичной рентгеновской флуоресценцией окружающего CAI металла.

Таблица 22. Химический состав мелилита и гроссита (мас. %) (по Ivanova et al., 2002)

	1	2	3	4
	¹ Мелилит	Мелилит	² Гроссит	Гроссит
SiO ₂	22.94	22.18	0.10	0.14
Al ₂ O ₃	35.01	35.81	77.97	78.42
FeO	0.75	0.78	0.39	0.63
MgO	0.61	0.25	<0.05	0.10
CaO	40.94	40.68	21.68	21.55
TiO ₂	0.18	0.23	0.10	0.11
Сумма	100.43 [Åk 5]	99.93 [Åk 3]	100.24	100.95

¹ Содержания элементов ниже предела обнаружения в мелилите: MnO < 0.06 мас. %, Cr₂O₃ < 0.05 мас. %, V₂O₃ < 0.08 мас. %, Na₂O < 0.03 мас. %, K₂O < 0.02 мас. %.

² Содержания элементов ниже предела обнаружения в гроссите: MnO < 0.06 мас. %, Cr₂O₃ < 0.04 мас. %, V₂O₃ < 0.08 мас. %, Na₂O < 0.03 мас. %, K₂O < 0.02 мас. %.

Таблица 23. Валовый химический состав CAIs CH хондрита NWA 470 (мас. %), рассчитанный на основании их модального состава и химического состава минеральных фаз (Иванова, Петаев, 2015)

Номер	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO
E1-012	3.01	1.58	70.1	0.01	0.65	0.05	24.6
E1-054	7.10	3.64	59.2	0.02	1.96	0.21	27.9
E1-005	6.10	6.40	57.0	0.02	—	0.10	30.4
E1-053	4.80	1.88	69.7	0.02	0.46	0.29	22.9
E1-346	5.07	1.45	77.5	0.01	0.48	0.85	14.7
E1-342	17.1	1.90	50.4	0.01	0.83	1.20	28.6
E1-354	4.72	7.37	58.3	0.01	0.68	1.99	26.9
E1-365	24.2	0.46	33.7	0.03	0.38	2.23	39.0
E1-355	17.1	2.23	60.4	0.04	0.62	2.91	16.6
E1-007	18.4	3.58	51.3	0.06	0.56	8.27	17.8
E1-362	32.4	0.04	22.0	0.01	1.55	10.4	33.7
E1-358	49.0	0.05	16.1	0.03	0.46	12.1	22.3
E1-003	9.17	1.44	58.5	0.02	0.31	14.0	16.5
E1-377	1.25	9.79	62.4	0.08	0.57	14.7	11.2
E1-014	33.9	0.71	32.4	0.13	1.16	17.2	14.5
E1-351	30.6	0.91	34.2	0.43	0.50	18.4	14.9
E1-055	43.5	1.01	13.7	0.18	0.69	21.0	19.9
E1-013	4.97	0.03	66.9	0.22	0.41	25.0	2.44
E1-373	25.9	0.32	36.2	0.12	0.75	26.0	10.7
E1-348	46.9	0.33	12.9	0.17	1.31	29.0	9.42

Примечания. Результаты приведены к 100%.

полностью прореагировать с окружающим газом, либо в результате роста и агрегации минеральных зерен, либо в силу химической инертности некоторых из них. При $\xi = 0\%$ CWPI модель превращается в модель равновесной конденсации (Grossman, 1972; Grossman and Larimer, 1974), а при $\xi = 100\%$ — в классическую фракционную конденсацию (Larimer, 1967). Крайние варианты — полностью равновесная или полностью фракционная конденсация — не могут объяснить валовый минеральный состав CAIs (Petaev, Wood, 1998; MacPherson, 2014), поэтому CWPI модель представлялась качественно более подходящей для понимания процессов формирования вещества углистых хондритов.

Используя эту модель, были рассчитаны конденсационные тренды для систем с разными соотношениями пыли и газа, предполагая, что пыль содержит все элементы в солнечных пропорциях, кроме H и He, которые оставались в газе солнечной небулы (Иванова, Петаев, 2015). Варьируя различные параметры модели, такие как общее давление, степень изоляции конденсатов и начальное отношение пыль/газ, было обнаружено, что валовые составы CAIs, приведенных в табл. 24, неплохо объясняются их конденсацией в системах с интервалом отношений пыль/газ (D/G) 1–50 при общем давлении 10^{-4} бар и $\xi = 1\%/K$ (Иванова, Петаев, 2015). Даже такое значение степени

Таблица 24. Химический состав гросситовых, гибонитовых и шпинелевых CAIs CH-CB хондритов (мас. %) (Ivanova et al., 2021)

Оксид	Гибонитовые и гросситовые CAIs										Шпинелевые CAIs					
	1–7	2–28	3–45	1–10	2–17	3–44	CAI10	CAI2	CAI12	CAI4	3–55	1–3	1–8	3–41	3–53	3–56
Na ₂ O	0.12	0.12	0.08	0.12	0.1	0.34	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.19	0.11	0.14	0.29	0.19	0.22
MgO	1.52	2.37	2.12	1.58	1.73	0.9	1.98	0.6	0.49	4.74	23.22	22.29	10.69	17.69	16.79	10.62
Al ₂ O ₃	70.14	64.7	64.6	63.89	63.34	62.4	71.1	62.1	66.3	59.6	60.37	56.56	51.35	51.17	47.9	43.18
SiO ₂	8.07	13.3	5.77	8.12	13.34	4.48	1.3	5.96	0.05	7.56	7.75	7.43	16.35	10.48	13.62	25.54
K ₂ O	0.05	0.04	0.08	0.02	0.03	0.12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	0.05	0.01	0.05	0.05	0.07
CaO	14.46	15.23	23.03	19.05	16.08	25.01	21.7	24.4	24	21.8	4.8	5.99	17.48	12.85	15.92	17.94
TiO ₂	4.78	2.66	0.64	4.76	4.07	4.3	2.22	5.67	5.4	2.86	0.95	4.56	2.35	1.8	2.04	0.47
V ₂ O ₃	0.15	0.15	0.03	0.19	0.17	0.08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.09	0.09	n.d.	0.39	0.08	0.21
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0.05	n.d.	0.02	0.03	0.04	0.02	0.02	0.03	0.32	0.08	0.03	0.21	0.02	0.05
MnO	0.02	n.d.	0.06	0.03	0.03	0.06	0.02	0.02	0.02	0.02	n.d.	0.02	0.04	0.03	0.04	0.02
FeO	0.7	1.42	3.54	2.23	1.09	2.28	0.31	0.44	2.98	2.25	2.29	2.83	1.54	5.03	3.35	1.69
CaO/Al ₂ O ₃	0.21	0.24	0.36	0.30	0.25	0.40	0.31	0.39	0.36	0.37	0.08	0.11	0.34	0.25	0.33	0.42
MgO/SiO ₂	0.19	0.18	0.37	0.19	0.13	0.20	1.52	0.10	9.80	0.63	3.00	3.00	0.65	1.69	1.23	0.42
TiO ₂ /SiO ₂	0.59	0.20	0.11	0.59	0.31	0.96	1.71	0.95	108	0.38	0.12	0.61	0.14	0.17	0.15	0.02

Примечания. n.d. — не определялся.

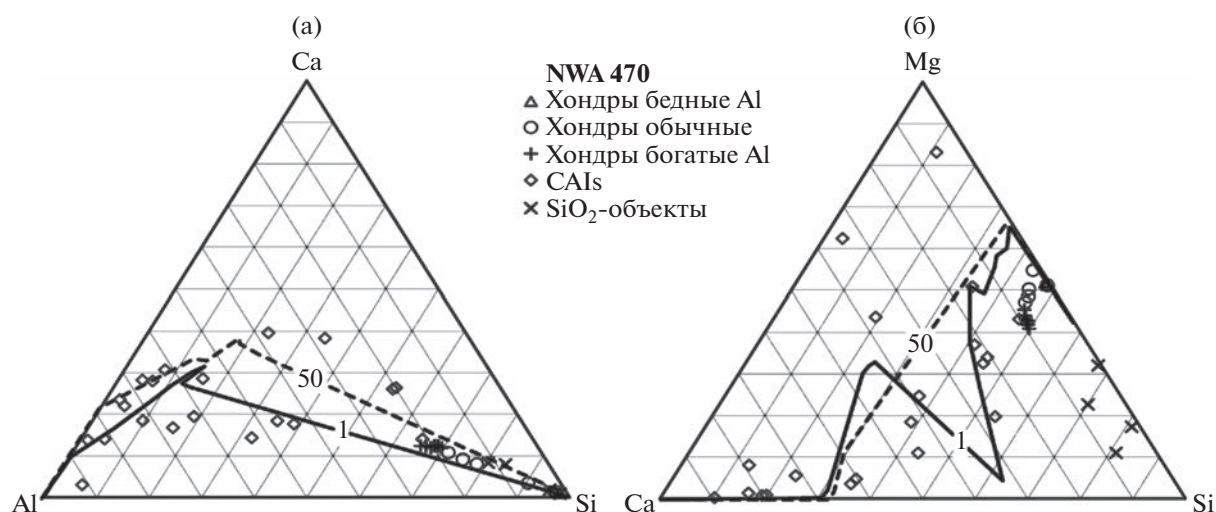


Рис. 77. Валовые составы CAIs CH хондрита NWA 470 (ат. %) и тренды конденсации, рассчитанные при разных небулярных условиях в системе (а) Al–Ca–Si и (б) Ca–Mg–Si для систем с отношением пыль/газ (D/G) = 1 и 50 (Иванова, Петаев, 2015).

изоляции указывает на значительные отклонения от равновесия при конденсации вещества CH хондритов (Petaev, Wood, 1998). При этом следует отметить, что в реальных условиях изоляция вещества необязательно должна быть линейной функцией температуры, как предполагает модель, поскольку степень фракционирования конденсиру-

ющейся системы зависит в большей степени от массы изолированного конденсата, чем от скорости изоляции, хотя скорость также важна.

Увеличение отношения пыль/газ в резервуаре влияло на последовательность и температуры конденсации — в дополнение к увеличению летучести кислорода (при данной температуре) увеличи-

Таблица 25. Валовые химические составы CAIs из CH-CB хондритов, которые подобны валовому составу CAIs CV3 хондритов (мас. %) (Ivanova et al., 2021)

Оксид	1–4	1–6	1–9	1–13	2–21	2–25	2–27	2–31	2–33	2–36	3–38	3–46	3–47	3–50	3–51	3–52
Na ₂ O	0.15	0.62	0.23	0.15	0.18	0.23	0.19	0.32	0.26	0.18	0.24	0.2	0.12	0.19	0.28	0.22
MgO	7.58	8.86	3.35	6.67	13.9	11.9	6.43	17.3	15.5	6.65	4.55	5.74	7.69	5.13	6.64	9.18
Al ₂ O ₃	27.6	29.6	33.3	35.8	31.7	31.7	43.5	18.7	18.6	33.1	26.3	36.1	27.4	43.7	35.1	31.6
SiO ₂	31.1	46.2	23.1	23.7	31.4	34	16.7	39.9	41.4	34	41.6	25.4	31.5	27.4	24.3	27
K ₂ O	0.04	0.05	0.09	0.06	0.06	0.06	0.06	0.03	0.05	0.06	0.07	0.1	0.04	0.05	0.09	0.05
CaO	27.4	11.8	37.1	30	18.4	18.3	28.1	17.9	20.7	22.6	22.6	28.9	27.2	20.8	29.3	29.7
TiO ₂	1.57	0.72	0.61	1.29	1.57	1.22	1.25	0.95	0.43	1.62	1.58	2.05	1.56	1.64	1.02	0.18
V ₂ O ₃	0.12	0.03	0.03	0.08	n.d.	n.d.	0.07	0.02	n.d.	0.23	0.09	0.07	n.d.	0.15	0.17	n.d.
Cr ₂ O ₃	n.d.	0.31	n.d.	0.04	0.09	0.03	0.03	0.15	0.04	n.d.	0.08	n.d.	0.04	n.d.	0.01	0.03
MnO	0.03	0.07	0.04	0.07	0.02	0.03	0.05	0.01	0.04	0.02	0.06	0.08	0.05	n.d.	0.01	0.01
FeO	4.46	1.72	2.16	2.15	2.69	2.59	3.6	4.76	3.06	1.47	2.93	1.43	4.39	0.99	3.16	2.05
CaO/Al ₂ O ₃	0.99	0.40	1.12	0.84	0.58	0.58	0.65	0.96	1.11	0.68	0.86	0.80	1.00	0.48	0.83	0.94
MgO/SiO ₂	0.24	0.19	0.14	0.28	0.44	0.35	0.38	0.43	0.38	0.20	0.11	0.23	0.24	0.19	0.27	0.34
TiO ₂ /SiO ₂	0.05	0.02	0.03	0.05	0.05	0.04	0.07	0.02	0.01	0.05	0.04	0.08	0.05	0.06	0.04	0.01

Примечания. n.d. — не определялся.

вались отношения элемент/Н для всех элементов, кроме He, что приводило к повышению температур их конденсации аналогичному увеличению давления (Иванова, Петаев, 2015).

Валовые химические составы тугоплавких включений, найденных в NWA 470, от высокотемпературных гибонитовых и гросситовых до низкотемпературного богатого пироксена, на диаграмме Al—Ca—Si (рис. 77а) располагаются вдоль достаточно узкой полосы, определяемой конденсационными трендами для систем с D/G = 1 и D/G = 50. Похожая систематика наблюдается и на диаграмме Ca—Mg—Si (рис. 77б), за исключением трех включений, сильно обедненных Si. Для сравнения на диаграмме показаны также составы хондр (Иванова, Петаев, 2015). Несмотря на сходство составов и тренда конденсации, все-таки, составы многих включений находятся далеко от тренда, и их трудно объяснить с точки зрения конденсации. Вероятно, они образовались в результате переплавления ранее существовавших CAIs, богатых ^{16}O , с последующим изотопным смешением кислорода расплава и газа в облаке ударного пара (в плюме), возникшего в результате соударения планетозималей. Обмен не был полным, так как эти расплавленные CAIs имеют $\Delta^{17}\text{O}$ от -14 до -5% .

5.3.2. Особенности формирования гросситовых CAIs CH—CB хондритов, содержащих кротит/дмитрийивановит

Особое внимание было уделено моделированию условий образования гросситового включения E1-005 из CH хондрита NWA 470, содержащего дмитрийивановит (Ivanova et al., 2002), так как при канонических условиях в протопланетном облаке (давлении 10^{-3} бар) этот минерал не удавалось получить в последовательности конденсации при термодинамических расчетах.

Основными минералами популяции самых тугоплавких CAIs являются кальциевые алюминаты. Система CaO—Al₂O₃ содержит четыре промежуточных соединения — CaAl₁₂O₁₉, CaAl₄O₇, CaAl₂O₄ и Ca₃Al₂O₆, из которых только первые два (гибонит и гроссит) встречаются в природе. Дополнительная фаза, Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (майенит), была получена экспериментально только в присутствии воды, и его хлор-содержащий аналог был найден в CAIs CV3 хондритов (Ma et al., 2010). Дмитрийивановит, CaAl₂O₄, был утвержден комиссией по новым минералам в 2006 г. (IMA No. 2006-035), а позже был утвержден минерал кротит, с тем же химическим составом, но другой структуры, соответствующей образованию при низких давлениях, в отличие от дмитрийивановита, который представляет высокобарную модификацию, формирующуюся в пределах давлений на родительских астероидах. *T-P* условия формирования CaAl₂O₄

фазы высокого давления по экспериментальным данным соответствуют интервалу от 700°C, 1 ГПа до 1500°C, 2.5 ГПа, соответственно (Ito et al., 1980). Таким образом, требуется давление ~2 ГПа для стабилизации дмитрийивановита. Так как хондрит NWA 470 имеет характеристики ударного воздействия S1—S2, то есть, больше S1, что соответствует нагрузке <5 ГПа, следует предположить, что полиморф высокого давления образовался во время ударного метаморфизма после образования CAI.

И гибонит (CaAl₁₂O₁₉), и гроссит (CaAl₄O₇) были впервые обнаружены в земных метаморфических породах (Curien, 1956; Delbos, 1957; Gross, 1977), но больше всего они распространены в CAIs примитивных хондритов (Grossman, 1975; Weisberg et al., 2001; Krot et al., 2002). Согласно расчетам равновесной термодинамики гибонит конденсируется во время охлаждения горячего газа солнечного состава (Hamamoto, 1983; Yoneda, Grossman, 1995; Petaev, Wood, 1998). Гибонит в CAIs обычно содержит явные признаки избытка ^{26}Mg , что свидетельствует о присутствии короткоживущего радионуклида ^{26}Al ($t_{1/2} \sim 0.7$ млн лет) при образовании кристаллов (MacPherson et al., 1995). Гроссит относительно редок по сравнению с гибонитом, и причина этого не вполне ясна. Ранее различные исследователи настороженно относились к теоретическим предсказаниям конденсации гроссита из газа солнечного состава, так как результаты расчетов очень чувствительны к различиям в термодинамических параметрах, используемых в качестве базовых (Yoneda, Grossman, 1995; MacPherson et al., 1995; Weber et al., 1995; Ebel, Grossman, 2000). Для расчетов конденсации “несолнечного” состава результаты также зависят от общего давления и соотношения пыль/газ в протопланетном диске (Ebel, Grossman, 2000).

На рис. 78 показан валовый состав E1-005 на простых трехкомпонентных диаграммах CaO—Al₂O₃—SiO₂ и CaO—Al₂O₃—MgO вместе с валовыми составами гроссит-содержащих CAIs, CAIs типа A, и CAIs типа B. E1-005 и другие гроссит-содержащие CAIs имеют систематически более низкие содержания MgO и SiO₂, чем CAIs типов A или B, и более низкие отношения CaO/Al₂O₃ как по отношению к CAIs типов A, B, так и к солнечному соотношению. Эти наблюдения доказывают, что высокое Ca/Al отношение не является основным требованием для стабилизации CaAl₂O₄ или гроссита (Weber, Bischoff, 1994), как ранее предполагалось. Распределение данных на рис. 78 скорее указывает на то, что низкое содержание SiO₂ (рис. 78а) и MgO (рис. 78б) является более важным для стабильности обоих редких алюминатов кальция. Доказательства того, что MgO и SiO₂ уменьшают стабильность гроссита и CaAl₂O₄, исходят из экс-

периментально определенных фазовых равновесий кристалл–расплав. Рис. 79 иллюстрирует положение ликвидуса в бедной кремнеземом половине системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, которая была изменена в соответствии с работой (Jerebtsov, Mikhailov, 2001), чтобы отразить инконгруэнтное плавление CaAl_2O_4 .

Поля ликвидусов всех алюминатов кальция ограничены составами с низким содержанием кремнезема, при этом поле гроссита более ограничено, чем поле гибонита, а область CaAl_2O_4 более значительно ограничена, чем любая другая. При содержании SiO_2 более 10 мас. % поле CaAl_2O_4 постепенно переходит в поле стабильности геленита. Аналогичная ситуация существует в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ (Rankin, Merwin, 1916), где повышенное содержание MgO стабилизирует шпинель за счет CaAl_2O_4 . На рис. 79 показан валовый состав E1-005, который находится на диаграмме $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ в пределах поля гроссит + жидкость. Из расплава такого состава будет первоначально кристаллизоваться гроссит, с понижением температуры в ходе дальнейшей кристаллизации гроссита состав расплава попадает на пограничную кривую мелилит + гроссит примерно в инвариантной точке гроссит + мелилит + CaAl_2O_4 , где гроссит начинает реагировать с жидкостью с образованием мелилита + CaAl_2O_4 ; кристаллизация прекращается при исчерпании гроссита. Таким образом, прогнозируемый порядок появления фаз следующий: гроссит и мелилит + CaAl_2O_4 .

Хотя минералогия E1-005 в целом соответствует кристаллизации расплава (с добавлением перовскита), структура этого концентрически зонального CAI противоречит такому сценарию. Основываясь исключительно на наблюдаемой структуре, если CAI E1-005 возникло как капля расплава, которая кристаллизовалась снаружи внутрь от охлажденной поверхности, порядок появления фаз был бы таким: мелилит, гроссит + перовскит и CaAl_2O_4 . Однако мелилит присутствует еще кроме мантии и в центре CAI, богатым CaAl_2O_4 , но отсутствует в промежуточной зоне, богатой гросситом. Чтобы объяснить наблюдаемую структуру CAI нужно, чтобы мелилит прекратил кристаллизацию во время кристаллизации гроссита, а затем снова появился бы, как только CaAl_2O_4 начнет кристаллизоваться (рис. 74), что не соответствует фазовой диаграмме (рис. 79).

Происхождение включения допустимо при кристаллизации, описанной выше, если мелилитовая кайма интерпретируется как продукт поздней стадии образования (эквивалентно тонким слоям мелилитовых кайм, наблюдаемых вокруг многих CAIs в восстановленных хондритах

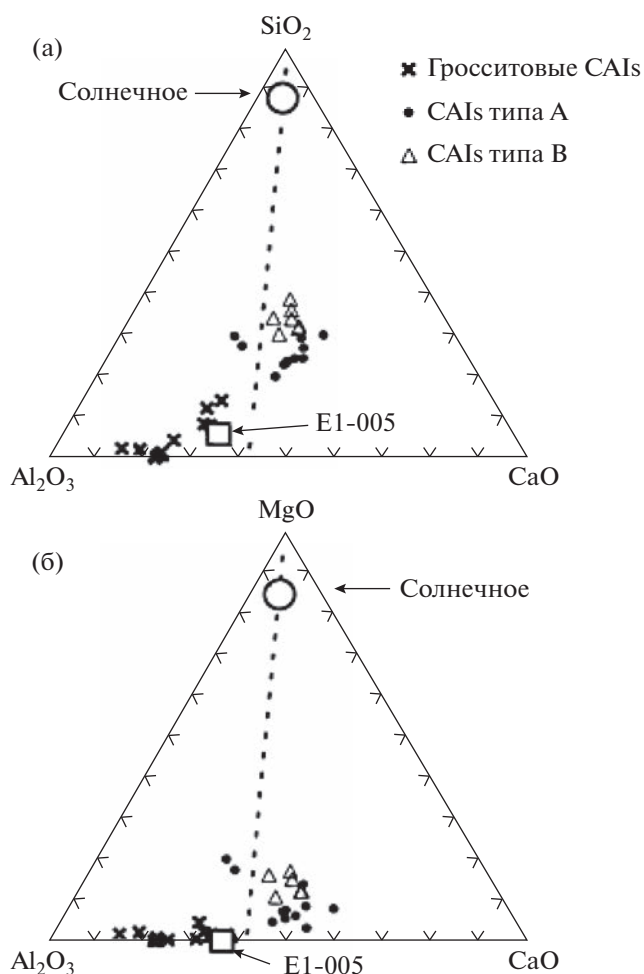


Рис. 78. Валовые химические составы (мас. %) включения E1-005 (квадрат), богатых гросситом CAIs (крестики) и CAIs типов A и B (закрашенные круги и светлые треугольники, соответственно), в системах $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ (Ivanova et al., 2002) (a) и $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ (b). Данные для богатых гросситом CAIs взяты из работы (Weber, Bischoff, 1994); данные для CAI типов A и B взяты из работы (Beckett, 1986). Солнечный состав, данные для CI хондрита (Anders, Grevesse, 1989). Пунктирная линия — солнечное отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

CV3, таких как Vigarano и Ефремовка (Wark, Boynton, 2001).

Тот факт, что кайма и мелилит центральной части различаются по составу и минералогии (перовскита в мантии включения нет) (рис. 74), предполагает, что они, действительно, могут представлять две отдельные генерации.

В этом случае структура внутренней части E1-005 без мелилитовой мантии становится более согласованной с происхождением включения при кристаллизации капли расплава, и последовательность кристаллизации при этом следующая: гроссит + перовскит, а затем CaAl_2O_4 + перовскит + мелилит. Ксеноморфный гроссит во внутренней ча-

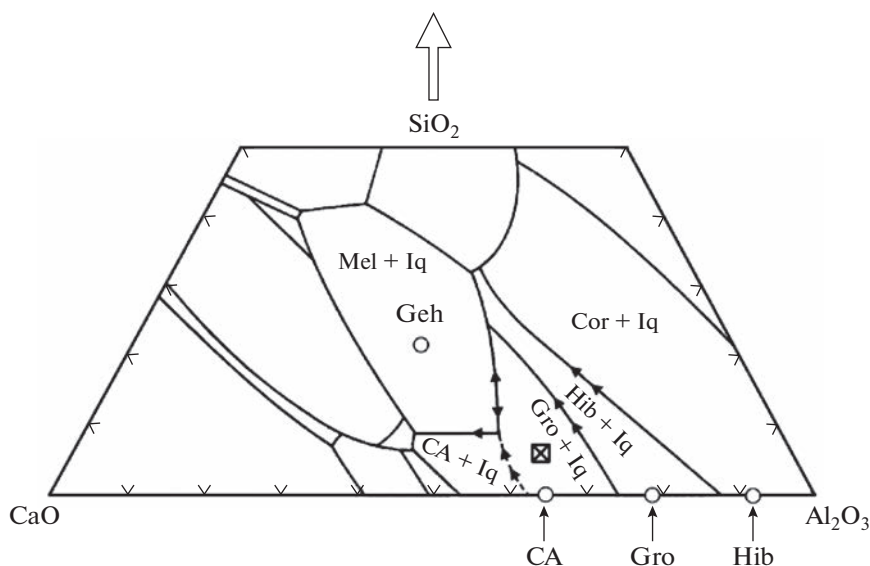


Рис. 79. Валовый химический состав E1-005 (показан крестиком в квадрате) (мас. %), нанесенный на график относительно экспериментально определенных соотношений фазовых равновесий в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ (Ivanova et al., 2002). Составы чистых фаз гибонита (Hib), гроссита (Gro) и CaAl_2O_4 (моноалюминат кальция, CA) находятся за пределами их собственных полей кристаллизации (+ жидкость; Iq) и, таким образом, эти минералы плавятся инконгруэнтно. Соответственно, граничные кривые, отделяющие алюминаты друг от друга (гибонит от корунда, Cor), представляют собой перитектические реакции, показанные двойными стрелками. Фазовые соотношения взяты из работ (Osborne, Muan, 1960; Gentile, Foster, 1963) и изменены (пунктирная кривая), чтобы учесть инконгруэнтное плавление CaAl_2O_4 , как показано в работе (Jerebtsov, Mikhailov, 2001).

сти включения согласуется с его реакционным взаимодействием с расплавом, при котором мелилит + CaAl_2O_4 начинает кристаллизоваться; однако то, что гроссит широко распространен в самом центре CAI, но менее распространен в богатой CaAl_2O_4 зоне, труднее объяснить кристаллизацией CAI от края включения по направлению к центру. Структура E1-005 не исключает возможности перекристаллизации вещества-предшественника CAI. Последующая высокотемпературная обработка E1-005 во время образования мелилитовой каймы также могла привести к существенному изменению исходной структуры.

Независимо от того, плавилось ли CAI E1-005, главный вопрос, который возникает при изучении дмитрийивановит-содержащих (E1-005) и гроссит-содержащих CAIs, почему эти включения такие редкие. Основная проблема связана с валовыми составами этих включений, с высокими отношениями Al/Ca и с очень низкими содержаниями MgO и SiO_2 . Следует исключить возможность того, что такие валовые составы были получены путем простой фракционной кристаллизации расплавленных пород (Bischoff, Keil, 1983), поскольку тренд фракционной кристаллизации не пересекает ни одно поле, которое существует в части системы $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, показанной на рис. 79. Исходный расплав должен быть обогащен $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$ и беден MgO--SiO_2 . Остальные возможности объяснить происхождение таких

включений связаны с особенностями протопланетной туманности, либо испарением, либо комбинацией разных условий.

Несмотря на различия в термодинамических расчетах, при сравнении результатов для гроссита и дмитрийивановита выявляются некоторые общие тенденции. Например, исследования (Wood, Hashimoto, 1993; Ebel, Grossman, 2001) продемонстрировали, что повышенное соотношение пыль/газ в протопланетной туманности, увеличивает стабильность гроссита там, где он нестабилен при обычных условиях.

Расчеты (Ebel, Grossman, 2000) также предсказывали стабильный жидкий конденсат, который по химическому составу очень близок к химическому составу CAI E1-005. В работе (Yoneda, Grossman, 1995) авторы показали, что высокое давление небулярного газа (10^{-2} атм) также стабилизирует не только гроссит и дмитрийивановит, но и расплав, богатый Ca и Al.

Чтобы объяснить образование включения, был использован код CWPI (Petaev, Wood, 1998) фракционной конденсации (при неполной обратной реакции конденсирующихся фаз), и результаты показали, что фракционная конденсация в отсутствие какого-либо обогащения пылью не приводит к конденсации гроссита или дмитрийивановита.

Однако повышенное отношение пыль/газ стабилизирует гроссит и дмитрийивановит во время фракционной конденсации так же, как и в случае равновесной конденсации. Например, при отношении пыль/газ = 100 и “степени изоляции” (коэффициенте фракционирования (Petaev, Wood, 1998)) 1%, ассоциация CaAl_2O_4 , гроссита, перовскита и незначительного количества Ca_2SiO_4 стабильна в очень узком температурном интервале 1873–1867 К.

Следует отметить, что расчетная траектория конденсации (аналогичная траектории, полученной в работе (Ebel, Grossman, 2000)) также проходит через валовый состав CAI E1-005.

Также были исследованы более радикальные отклонения от канонических условий в солнечной туманности, и результаты показали, что обогащение газа Са значительно увеличивает стабильность гроссита и дмитрийивановита (Ivanova et al., 2002). При отношении пыль/газ = 1 CaAl_2O_4 может конденсироваться только из небулярного газа, обогащенного Са в 5 или более раз по сравнению с солнечным составом, и даже в этом случае только следы CaAl_2O_4 могут сосуществовать с гибонитом, гросситом и перовскитом. При обогащении Са в 10 раз относительно солнечной распространенности за конденсацией гибонита при 1710 К следует гроссит при 1662 К, перовскит при 1654 К и CaAl_2O_4 при 1626 К. При 1610 К стабильной минеральной ассоциацией является CaAl_2O_4 (48 мас. %), гроссит (46 мас. %) и перовскит (6 мас. %). Однако даже при таком повышенном содержании Са, как только геленитовый меллит появляется при 1600 К, он становится доминирующим минералом (вместе с перовскитом) ниже 1596 К.

Экспериментальные работы показали, что испарение расплава может приводить к образованию остаточных более тугоплавких расплавов, подобных составам CAIs (Hashimoto, 1983). Авторы работы (Ульянов и др., 1990) изучали испарение базальтового расплава, которое приводило к образованию различных алюминатов Са. Алюминаты были получены путем испарения ~86–95 мас. % базальтового расплава в вакууме, и некоторые остаточные расплавы имели валовый состав, аналогичный составу E1-005. Испарение анортита и смеси анортита, диопсида и шпинели также приводило к образованию CAIs, состоящих из алюминатов кальция (Ryazantsev, 2014). Однако хотя изотопный состав самого E1-005 еще предстоит измерить, гроссит-содержащие CAIs, проанализированные в исследовании (Weber et al., 1995), не обнаружили систематического обогащения тяжелыми изотопами магния, как можно было бы ожидать, если бы CAIs образовались в результате испарения. Полученные позднее данные (Mendybaev et al., 2006, 2017) показали, что фракционирование изотопов

при испарении очень зависело от давления в окружающей среде, и данные работы по испарению расплавов CAIs (Ivanova et al., 2021) подтвердили возможность образования гроссит-гибонит-, дмитрийивановит/кротит-содержащих CAI в результате испарения расплавов CAI-предшественников, что будет подробно обсуждаться в следующей главе.

Если же предположить, что основным процессом образования CaAl_2O_4 и гибонит-гроссит-содержащих CAIs была твердофазовая конденсация, то остается загадкой, почему же тогда эти включения так редки? И, если основным процессом их образования была конденсация, то такие объекты могли бы быть чувствительными индикаторами локального и необычно высокого отношения пыль/газ в солнечной туманности (при турбулентности, например), поскольку все термодинамические расчеты показывают, что повышенное отношение пыль/газ стабилизирует гроссит и кротит/дмитрийивановит, хотя и не приводят полностью к наблюдаемой минеральной ассоциации и структуре гроссит-гибонитовых включений.

Выводы

Тугоплавкие включения СН-СВ хондритов отличаются от CAIs CV3 хондритов размерами, текстурой, минералогией и химическим составом. Среди CAIs СН-СВ хондритов выделяются две популяции включений: 1) наиболее тугоплавкие гроссит-гибонитовые сферулы и шпинелевые включения и 2) популяция включений, подобных CV3 CAIs. Хотя расчеты равновесной и фракционной конденсации и могут объяснить валовые составы некоторых CAIs СН-СВ хондритов, многие включения не согласуются с этими расчетами.

Впервые минеральная фаза CaAl_2O_4 была обнаружена в богатом гросситом CAI из СН хондрита NWA 470, которая была утверждена международной комиссией по новым минералам под названием дмитрийивановит. Его вещество-предшественник могло образоваться в результате конденсации газа, существенно обогащенного пылью по сравнению с “нормальными” условиями в протопланетном облаке. Присутствие такой редкой фазы, а также гроссита может служить индикатором локального высокого отношения пыль/газ при солнечной небулярной конденсации. После образования вещество-предшественник CAI могло испытать плавление или, как минимум, значительную перекристаллизацию в твердом состоянии.

Следует отметить, что в настоящее время данных по возрасту образования CAIs СН-СВ хондритов не имеется, и исследователи в своих выво-

дах о происхождении CAIs CH-CB хондритов могут опираться только на данные минералогии, петрографии, геохимии и некоторые изотопные характеристики, а также на следующие установленные и опубликованные факты:

1) возраст образования хондр CH-CB хондритов намного моложе возрастов хондр CV3 хондритов (Krot et al., 2005);

2) изотопные исследования CAIs CH-CB хондритов (Weber et al., 1995; El Goresy et al., 2002) не обнаружили доказательств фракционирования изотопов кислорода, магния или кальция, за исключением одного или двух случаев. Большинство расплавленных CAIs CH-CB хондритов име-

ют изотопный состав кислорода, обедненный ^{16}O , в отличие от нерасплавленных очень тугоплавких CAIs, минералы которых обогащены ^{16}O ;

3) большинство CAIs CH-CB хондритов имеют распределение РЗЭ, подобное тому, что соответствует распределению РЗЭ, называемому группой II, характерному для CAIs CV3 хондритов (Weber et al., 1995);

4) расплавленные CAIs CH-CB хондритов не обнаружили избытка радиогенного ^{26}Mg , что может свидетельствовать о том, что включения образовались либо после того, как весь ^{26}Al распался, либо они могли образоваться из пыли, которая изначально была обеднена ^{26}Al (Larsen et al., 2020).

6. РОЛЬ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ В ОБРАЗОВАНИИ CAIs РАЗНЫХ ТИПОВ

Как было отмечено в разделе 4.3.2 главы 4, валовые составы наиболее изученных CAIs (из хондритов CV3 типа) не вполне соответствуют термодинамически предсказанному тренду равновесной конденсации (Grossman et al., 2000). Особенно это касается тех CAIs, которые подверглись более позднему плавлению, их валовые составы систематически отклоняются от линии равновесной конденсации — они незначительно обеднены магнием и в некоторых случаях обогащены кремнием по сравнению с рассчитанным конденсированным твердым веществом. Предполагалось, что эти небольшие, но систематические различия между наблюдаемыми и расчетными составами связаны с испарением расплава исходных конденсатов (Grossman et al., 2000, 2002; Richter et al., 2002, 2006, 2007). Тем не менее, различия между наблюдаемыми и расчетными валовыми составами CV3 CAIs относительно не велики. Это не относится к необычным гроссит-гибонитовым, гибонит-мелилит-шпинель-пироксеновым, гибонит-мелилитовым и богатым гросситом CAIs из хондритов CH-SV типа. Хотя сами минералы — гибонит, гроссит и кротит — являются предсказанными равновесными конденсатами газа солнечного состава (Grossman, 2010), CAIs CH-SV хондритов имеют валовый состав, который резко отличается от любых других известных CAIs, а также от любых составов, предсказанных равновесной конденсацией (Krot et al., 2012b; Иванова и Петаев, 2015). Причина этого отклонения не ясна. Как было показано в главе 5, гроссит (CaAl_4O_7) и связанная с ним фаза кротит/дмитрийивановит (CaAl_2O_4) стабильны в магматических системах только в ограниченном диапазоне валового состава. В частности, даже небольшие количества SiO_2 или MgO дестабилизируют их относительно мелилита и гибонита (Ivanova et al., 2002). Таким образом, редкость дмитрийивановит- и гроссит-содержащих включений среди расплавленных CAIs отражает тот факт, что их составы не могут быть получены в результате равновесной и даже фракционной конденсации. Этот вопрос не переставал обсуждаться в публикациях.

Одно объяснение заключалось в том, что предшественники CAIs изначально были необычными и образовались в результате конденсации из газа несолнечного состава (особенно обедненного магнием и/или кремнием), или могли быть досолнечными. В качестве альтернативы предшественники CAIs могли иметь “нормальные” составы CAIs, которые позже были модифицированы в результате испарения при их полном или частичном плавлении. Это альтернативное объяснение и является предметом обсуждения в этой главе.

Испарение расплава не является противоположностью конденсации газа в твердое вещество. Во время конденсации валовые составы всех конденсированных твердых веществ контролируются стехиометрическим составом последовательных конденсационных фаз и их соотношением. Во время испарения постепенно испаряются компоненты расплава, например, в виде оксидов MgO , SiO_2 и других, но не только в виде оксидов, но и в виде более сложных молекул, кластеров, частиц, не стехиометричных фаз. Состав остаточного расплава зависит как от исходного состава, так и от физических условий. Термодинамическая активность компонентов в расплаве определяет равновесные парциальные давления компонентов в паре и их относительные скорости испарения и, таким образом, определяет эволюцию состава расплава. Небольшие различия в исходном составе приводят к тому, что даже очень похожие расплавы могут испаряться и эволюционировать по-разному.

Испарение расплавов CAIs в условиях низкого давления изучалось в течение многих лет (Davis et al., 1990; Floss et al., 1998; Wang et al., 2001; Richter et al., 2002, 2007; Knight et al., 2009; Mendybaev et al., 2013, 2017, 2021). Эксперименты воспроизводили некоторые химические и изотопные особенности расплавленных CAIs, такие, как обеднение умеренно летучим Mg и его обогащение тяжелыми изотопами. Результаты показали, что испарение расплава при высоких температурах играло значительную роль в эволюции вещества CAIs после конденсации вещества предшественников. Однако экспериментальный подход не являлся всеобъемлющим и применялся только к конкретным составам CAIs.

В этой главе представлены результаты термодинамического моделирования химической эволюции полностью расплавленных капель, имеющих валовый состав CAIs CV3 хондритов разных типов и одного амебовидного оливинового агрегата. Результаты теоретических расчетов были проверены с помощью проведенного эксперимента по испарению расплавов тех же составов CAIs (Ivanova et al., 2021). Полученные данные были использованы для оценки (1) происхождения богатых гросситом и гибонитом SV-CH CAIs и для (2) установления роли испарения в происхождении CAIs. С помощью полученных данных возможно было также обнаружить генетические связи между CAIs разных типов из углистых хондритов разных групп и понять их роль в общей картине эволюции первого твердого вещества Солнечной системы (Ivanova et al., 2021).

6.1. Термодинамическое моделирование испарения расплавов CAIs

Полуэмпирическая термодинамическая модель, разработанная С.И. Шорниковым (Шорников, 2019), была использована для расчета траек-

торий химического испарения расплавов, близких по химическим составам CAIs, при 2173 K (1900°C) и 2300 K (2027°C). Модель базировалась на теории ассоциированных растворов и термодинамических данных о расплавах соединений в системе $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных экспериментально, преимущественно масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Результаты расчетов представлены в таблицах П1–П16 приложения 2.

Изменение состава расплава в процессе испарения можно определить по уравнению Герца–Кнудсена (Суворов, 1970; Казенас, 2004):

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

которое позволяет рассчитать количество испарившегося i -того компонента расплава (Δq_i) с молекулярной массой M_i при температуре T , если известно ее равновесное парциальное давление (p_i). Коэффициент испарения характеризует эффективность перехода компонента i из жидкой в газовую фазу ($\alpha_i = 1$, если нет кинетического барьера при испарении и поток испарения равен равновесному потоку). Поскольку тугоплавкие оксиды Al, Ca и Ti в системе CMAST не испаряются до почти полной потери более летучих оксидов Mg и Si, во всех расчетах использовался коэффициент $\alpha = 1$, о чем подробно объясняется в работе, посвященной коэффициентам испарения кристаллических и расплавленных компонентов системы CMAST (Шорников, 2015). Здесь следует упомянуть, что, поскольку α_{Mg} и α_{Si} влияют только на кинетику испарения (уравнение 1), расчетные траектории испарения останутся такими же, если $\alpha_{\text{Mg}} = \alpha_{\text{Si}}$, но не равно единице.

Значения p можно определить по активности (a) оксидов в расплаве в соответствии с уравнением Льюиса (Lewis, Randall, 1923):

$$p = ap^0, \quad (2)$$

где p и p^0 — давление пара над расплавом и над отдельным оксидом (чистым компонентом), соответственно. Поскольку значения давления пара над чистыми оксидами хорошо известны (например, Chase, 1998), активность может быть определена экспериментально или рассчитана теоретически с достаточной точностью, и этот метод вычисления парциального давления пара над расплавом кажется оптимальным.

Как упоминалось выше, модель, которая применялась для расчета трендов испарения, базируется на теории ассоциированных растворов (Пригожин, Дефэй, 1954), по которой раствор рассматривается как смесь мономерных молекул (оксидов) и ассоциированных комплексов. Такую модель широко используют для расчета активностей компонентов в оксидных расплавах. Основной параметр модели — это стандартная

энергия образования Гиббса (ΔG°) конденсированных фаз в многокомпонентной системе. Если в системе будет достигнуто равновесие, полная энергия смешения (ΔG^m) будет иметь минимальное значение (Шорников, 2019), которое можно рассчитать с помощью широко используемого метода минимизации энергии Гиббса (Walas, 1985). Такой подход для расчета термодинамических свойств оксидных расплавов для бинарных, тройных и многокомпонентных систем успешно применялся ранее (Hastie et al., 1982; Hastie, Bonnell, 1985; Fegley, Cameron, 1987; Schaefer, Fegley, 2004). В соответствии с этим подходом условия равновесия рассчитываются с использованием уравнения (Eriksson, 1971; Hastie et al., 1982):

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

Термодинамическая база данных, используемая в данной работе, основана на экспериментальных измерениях, полученных с помощью высокотемпературной масс-спектрометрии в камере Кнудсена в диапазоне температур 1600–2500 K (Шорников, 2019). Достоверность базы данных подтверждена сравнением расчетных активностей компонентов расплавов и энергии Гиббса расплавов с экспериментально определенными значениями (Шорников, 2019). Модельные расчеты были подтверждены экспериментально полученными траекториями испарения нескольких расплавов разного состава (Яковлев и др., 1984; Маркова и др., 1986; Ivanova et al., 2021), о чем будет изложено в соответствующих разделах этой главы ниже. Валовые составы CAIs, используемые в качестве исходных составов для модельных расчетов, приведены в табл. 26.

6.2. Экспериментальное изучение испарения расплавов CAIs

Эксперименты по испарению расплавов CAIs были выполнены в Чикагском университете с использованием высокотемпературной вакуумной печи (Ivanova et al., 2021). В качестве исходного материала был выбран состав обогащенного шпинелью мелкозернистого CV3 CAI, 5aN (табл. 27). Как будет описано ниже, моделирование показало, что такой состав, вероятно, будет эволюционировать в сторону составов наиболее тугоплавких CAIs, богатых гросситом и гибонитом из СН-СВ хондритов. Исходное вещество было приготовлено с использованием MgO , SiO_2 , Al_2O_3 и CaCO_3 марки Alfa Aesar “Puratronic”.

Смеси предварительно перемешивали в агатовой ступке с этанолом в течение одного часа сначала вручную, а затем дополнительно гомогенизировали в вибрирующей мельнице Retsch®

Таблица 26. Валовые составы (мас. %) включений, используемые в качестве исходных, для расчетов испарения расплавов CAIs. Типы CAIs: вещество составного CAI (3N-host), вещество всего CAI 3N (3N-bulk), FoB -форстеритовое типа B (3N-1), типы A (3N-20), B (3N-6, 3N-12), и C (3N-7) (Ivanova et al., 2021)

Составное CAI 3N и захваченные CAIs								Индивидуальные CAIs			
	3N-host	3N-bulk	3N-1	3N-6	3N-7	3N-12	3N-20	5aN ¹	48E ²	54E ³	52E ⁴
	FoB		FoB	B	C	B	A	Sp-rich	Hib-rich	Hib-rich	AOA
SiO ₂	32.87	31.81	33.62	21.46	33.00	29.45	27.51	28.19	19.96	14.58	41.34
Al ₂ O ₃	24.93	25.19	22.51	37.82	30.50	26.27	25.04	35.05	42.41	48.09	6.27
FeO	1.81	1.26	0.87	0.15	0.33	0.19	0.45	7.69	1.20	5.75	5.08
MgO	14.56	13.08	14.51	13.88	11.55	9.94	6.03	15.18	5.40	13.69	42.56
CaO	23.24	26.41	26.54	24.68	23.05	32.46	38.24	9.39	28.95	15.97	4.11
Na ₂ O	0.41	0.34	0.39	0.16	0.25	0.15	0.01	3.21	0.01	0.05	0.00
TiO ₂	1.58	1.39	1.02	1.50	1.03	1.11	2.36	0.55	1.93	1.61	0.31
Total	99.40	99.48	99.46	99.65	99.71	99.57	99.64	99.26	99.86	99.75	99.66
CaO/Al ₂ O ₃	0.93	1.05	1.18	0.65	0.76	1.24	1.53	0.27	0.68	0.33	0.66
MgO/SiO ₂	0.44	0.41	0.43	0.65	0.35	0.34	0.22	0.54	0.27	0.94	1.03

¹ – CAI 5aN, тонкозернистое, содержит шпинель, пироксен, анортит и содалит;

² – CAI 48E, компактное типа A, содержит меллит, пироксен, анортит, и гибонит;

³ – CAI 54E, тонкозернистое, состоит из шпинели, гибонита и меллита;

⁴ – AOA 52E состоит из оливина, пироксена, анортита и шпинели.

ММ200, в 5-миллилитровом агатовом сосуде с двумя агатовыми шариками в этаноле в течение 7 ч.

После того как смесь была удалена из сосуда, ее сушили в течение 12 ч и затем нагревали в платиновом тигле при 1000°C в течение ~10 ч, чтобы удалить CO₂ из CaCO₃. Для каждого эксперимента ~30 мг вещества помещали в петлю иридиевой проволоки и испаряли при 1900°C в течение 45 мин при общем давлении ~10⁻⁹ бар. Подробное описание методики эксперимента опубликовано в работах (Richter et al., 2007; Mendybaev et al., 2013, 2017, 2021).

Чтобы учесть возможные потери Mg и Si при нагреве печи до 1900°C, проводилась серия экспериментов с разным интервалом времени испарения, начиная с нулевого (образец 5aN-3), в котором расплавленная капля закаливалась, как только температура печи достигала 1900°C. Химический состав этого образца рассматривался как исходный состав расплава. Процедура эксперимента была одинаковой для всех опытных образцов.

6.3. Включения, выбранные для моделирования валовых составов расплавов при испарении

Чтобы провести моделирование испарения расплавов возможных предшественников СН-СВ CAIs, в качестве исходных были выбраны валовые составы 10 CV3 CAIs (Ivanova et al., 2021). Составы этих CAIs разнообразны и соответствуют составам известных типов тугоплавких включений, представленных в разделе 4.2 главы 4. Ниже

кратко приводятся описания этих CAIs, валовый состав и отношение CaO/Al₂O₃:

CAI 52E (рис. 39а) представляет собой амебовидный оливиновый агрегат (AOA) неправильной формы размером 9 мм, состоящий в основном из форстерита (Fo99) с примесью анортита и диопсидового пироксена.

В AOA присутствуют мелкие обломки богатых шпинелью мелкозернистых CAI неправильной формы размером 0.7 мм, состоящих из шпинели, диопсида, анортита и редкого перовскита. Валовый состав 52E находится в области типичных AOA в пределах поля стабильности форстерита на диаграмме (рис. 80). Отношение CaO/Al₂O₃ составляет 0.66 (табл. 26). Поскольку AOA не имеет следов плавления и испарения, то можно предположить, что 52E – примитивный агрегат конденсатов газа солнечного состава.

Включение 54E (рис. 39б) представляет собой агрегат CAI, диаметром 1 мм, состоящий из рыхлой цепочки зерен шпинели с аксессуарным меллитом, анортитом и гибонитом и имеющий конденсационную структуру. На изображении видно, что во включение в виде “ожерелья”, захвачена матрица метеорита. Очень тонкий слой меллита (Ak4–8) находится между цепочками шпинели и гибонита. Валовый состав этого CAI находится в поле стабильности меллита, близко к полю гибонита (рис. 80). Отношение CaO/Al₂O₃ в CAI 54E существенно ниже солнечного и составляет 0.33 (табл. 27).

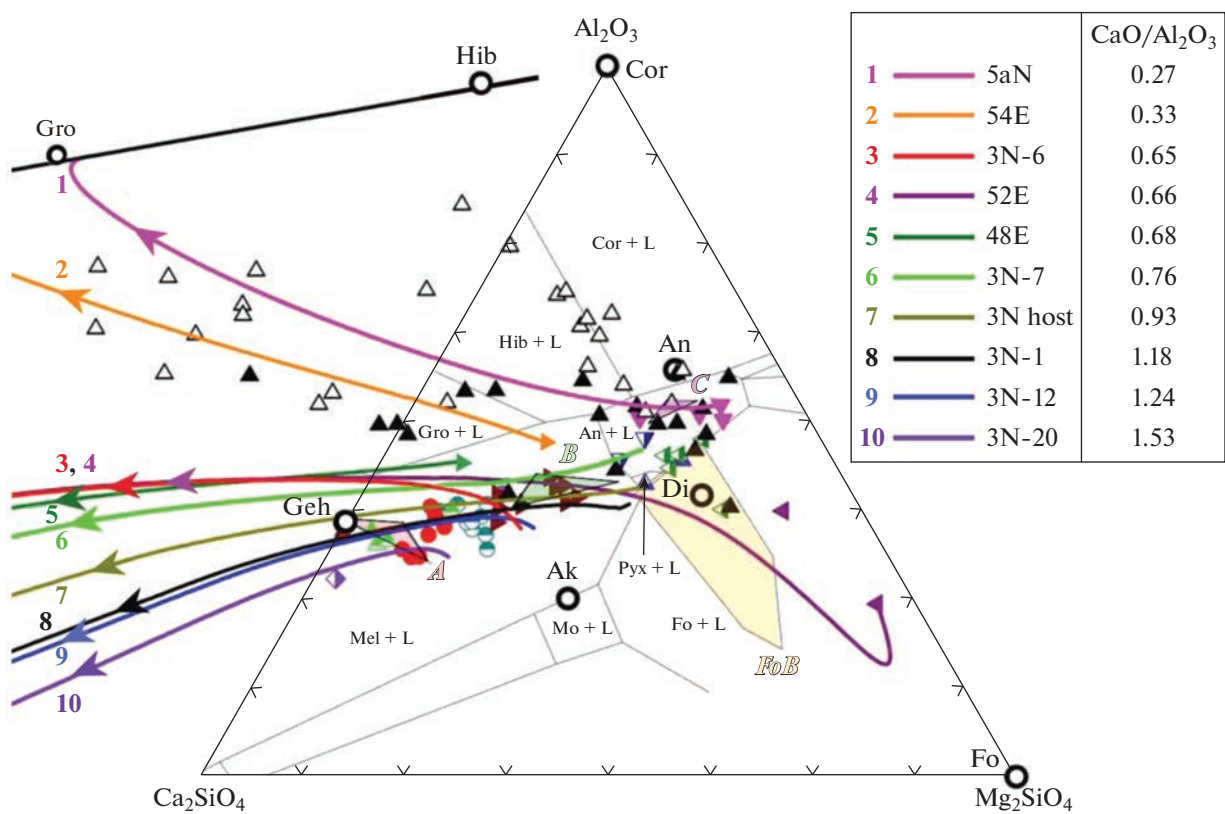


Рис. 80. Расчетные тренды составов, остаточных от испарения расплавов (цветные стрелки), имеющих валовый состав десяти CAIs. Линии трендов изгибаются вверх и пересекаются с линией, соответствующей составу гибонита (Hib). Валовые составы CAIs следующие: (1) 5aN, шпинелевое, мелкозернистое, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.27$; (2) 54E, мелкозернистое, гибонит-шпинелевое, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.33$; (3) 3N-6, тип B; $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.65$, захваченное в CAIs 3N; (4) 52E, АОА, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.66$; (5) 48E, богатое гибонитом, тип А, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.68$; (6) 3N-7, тип С, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.76$; (7) CAI 3N, тип FoB, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.93$; (8) 3N-1, тип FoB, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.18$; (9) 3N-12, тип В, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.24$; (10) 3N-20, тип А, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.53$. Условные обозначения и сокращения показаны как на рис. 38 (Ivanova et al., 2021). Принципы построения диаграммы см. в тексте раздела 1.3 главы 3.

Таблица 27. Составы расплавов (мас. %) после испарения CAI 5aN, нормализованные к 100%, в порядке увеличения времени испарения (мин) (Ivanova et al., 2021)

№	Время (мин.)	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CaO/Al ₂ O ₃	%, MgO потеря	%, SiO ₂ потеря
5aN-3	0	16.02	37.72	33.71	12.56	0.33	0	0
5aN-6	5	15.77	43.07	27.17	14	0.33	1.6	19.4
5aN-8	10	14.46	46.07	23.91	15.56	0.34	9.7	29.1
5aN-5	15	12.69	50.59	19.87	16.85	0.33	20.8	41.1
5aN-2	15	11.43	57.63	13.95	16.99	0.29	28.7	58.6
5aN-4	25	6.49	63.62	9.11	20.79	0.33	59.5	73.0
5aN-1	30	0.01	76.88	0.09	23.02	0.3	99.9	99.7
5aN-7	45	0	76.66	0.05	23.29	0.3	100.0	99.9

Примечания. % MgO и % SiO₂ потери рассчитывались относительно 5aN-3 (0 мин), вещество которого является стартовым до испарения CAI при 1900°C.

Включение 5aN (рис. 39в) размером 7 мм представляет собой типичное мелкозернистое, богатое шпинелью включение, встречающееся в хондритах CV3 типа, и имеет конденсационную структуру (Krot et al., 2004b). Наблюдается отчетливая минералогическая зональность — внутренняя часть обогащена шпинелью, а мантия — силикатами. Отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ субсолнечное, 0.27 (табл. 26). Подобно другим мелкозернистым включениям с высоким содержанием шпинели из окисленных CV3 хондритов, мелилит плохо сохранился и был замещен вторичным содалитом. Низкое отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ можно объяснить замещением мелилита содалитом и удалением Ca в этом процессе. Однако следует отметить, что валовый состав 5aN все еще находится в пределах диапазона тонкозернистых шпинелевых CAIs (рис. 38, 80), и что включения 54E 0.33, которое также шпинелевое мелкозернистое CAI с низким $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ отношением, не имеет признаков интенсивных вторичных изменений.

CAI 48E (рис. 39г), диаметром 8 мм, обогащено мелилитом, что типично для типа А, и имеет агрегатную структуру как компактного, так и рыхлого CAI типа А. Оно окружено прерывистой тонкой каймой WL, состоящей из слоев шпинели, мелилита (Åk9–36), и все включение необычайно обогащено гибонитом. Шпинель, второстепенный анортит, диопсид и перовскит — акцессорные минералы в этом включении. Исключительное обогащение гибонитом смещает валовый состав CAI в сторону Al_2O_3 на диаграмме $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Mg}_2\text{SiO}_4$ из области типичной для CAI типа А (рис. 38, 80). Тем не менее, валовый состав CAI 48E все еще находится в пределах поля мелилита, но близко к полюgrossита (рис. 38), и имеет близкое к солнечному отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.7$ (табл. 26).

CAI 3N (рис. 40) представляет собой сложное включение, которое захватило множество более мелких CAIs различной минералогии и текстуры. Включение подробно описано в разделе главы 4.3 и в работе (Ivanova et al., 2015). Вмещающее включение-хозяин, размером ~2 см, форстеритовое, типа В, общая сфероидальная форма и структура которого указывают на то, что оно закристаллизовалось из расплава. Вмещающая литология состоит из пироксена, шпинели, мелилита и очень мелких зерен форстерита. CAI окружено тонкой каймой WL. Валовые составы как вмещающей литологии 3N, так и всего включения расположены непосредственно в области составов, богатых форстеритом CAI типа В (рис. 80), вблизи линии тренда равновесной конденсации (рис. 50). Отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в 3N-хозяине немного выше солнечного и составляет 0.93, а для всего CAI 3N — 1.05 (табл. 26).

CAI 3N-1 (рис. 40б) представляет собой крупное мелкозернистое обогащенное форстеритом и шпинелью включение, состоящее из форстерита,

мелилита, пироксена, шпинели и незначительного количества анортита. Его неправильная форма и внутренняя текстура очень похожи на мелкозернистые шпинелевые включения и амебовидные оливиновые агрегаты. Валовый состав находится вблизи тренда равновесной конденсации, ближе к форстеритовому краю области составов CAI типа В на диаграмме составов включений (рис. 50). Отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ выше солнечного и составляет 1.18 (табл. 26).

CAI 3N-20 (рис. 44) — компактное включение типа А (СТА) неправильной формы, размером ~1 мм, состоящее в основном из геленитового мелилита, шпинели, Al,Ti-пироксена и перовскита; акцессорными минералами являются пекъюит и анортит. Включение окружено прерывистой каймой шпинели. Валовый состав 3N-20 находится вблизи поля типичных включений А типа (рис. 50), а его отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 1.53 (табл. 26).

CAI 3N-6 (рис. 46) представляет собой сложное, богатое шпинелью CAI типа В, размером ~3.3 мм². Оно состоит из мелилита, Al,Ti-пироксена и анортита, каждый из которых содержит мелкие зерна пойкиллитовой шпинели. Валовый состав этого CAI почти соответствует диапазону составов CAI типа В (рис. 50), а отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 0.65 (табл. 26).

CAI 3N-12 (рис. 48) — удлиненное CAI типа В, размером ~2 × 5 мм, состоящее из крупнозернистого мелилита, пироксена, анортита, неравномерно распределенных мелких зерен пойкиллитовой шпинели, окруженной силикатами, и мелких зерен шпинели, и перовскита. Его валовый состав находится в диапазоне составов CAI типа В (рис. 50). Отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 1.24 (табл. 26).

CAI 3N-7 (рис. 49) представляет собой обогащенное шпинелью CAI типа С, размером 1 × 1.5 мм. Анортит, Al,Ti-пироксен и богатый магнием мелилит содержат многочисленные пойкиллитовые зерна шпинели. Валовый состав 3N-7 находится в диапазоне включений типа С (рис. 50). Отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ этого включения солнечное и составляет 0.76 (табл. 26).

6.4. Результаты термодинамического моделирования испарения расплавов CAIs

Целью термодинамического моделирования было предсказание химической эволюции расплавов различных предшественников CAIs во время их плавления и испарения в условиях низкого давления солнечной туманности. Траектории составов вещества после испарения были получены с помощью расчетов по модели, описанной выше (Шорников, 2019). В качестве исходных составов для моделирования был выбран широкий спектр

составов природных CAIs, которые описаны в предыдущем разделе главы.

Ранее отмечалось, что составы большинства CAIs из CV3 хондритов несколько отклоняются от тренда равновесной конденсации (РК), поэтому мы выбрали составы включений из составного CAI 3N, которые, скорее всего, не подвергались испарению. Захваченные CAIs примечательны тем, что их валовый состав соответствует траектории РК (Ivanova et al., 2015). Валовые составы CAIs — хозяина, 3N, и захваченных в него CAIs (3N-1, 3N-6, 3N-7, 3N-12 и 3N-20) представлены в табл. 26. Они имеют $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ отношения близкие к солнечному и находятся в диапазоне значений 0.80 ± 0.18 , полученных в работе (Simon, Grossman, 2004) для солнечного отношения. Составы нескольких крупных отдельных CAIs (5aN, 48E, 54E) и состав амебовидного оливинового агрегата (AOA, 52E) также использовался для моделирования. Эти CAIs были выбраны потому, что они обладают разнообразными минералогическими и, следовательно, химическими характеристиками и имеют широкий диапазон отношений $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и MgO/SiO_2 (табл. 27). Расчетные траектории испарения при 1900°C для каждого из десяти исходных составов показаны на рис. 80 (пронумерованные линии). Химический состав, эволюционирующий после испарения расплавов, приведен в таблицах П1–П16 приложения 2.

Следует отметить, что рис. 80 представляет собой проекцию из вершины тетраэдра — шпинели, на плоскость $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ca}_2\text{SiO}_4\text{—Mg}_2\text{SiO}_4$. Из-за эффектов проекции отклонения составов выше или ниже плоскости диаграммы не видны. Особенно это касается MgO и SiO_2 . Например, большинство CAIs располагаются значительно ниже плоскости диаграммы (MacPherson, Huss, 2005).

Принимая во внимание вышеуказанное, рис. 80 показывает, что траектории испарения расходятся от центра диаграммы, причем составы типа А и В с близкими к солнечным отношениям $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ эволюционируют в сторону геленита. Два состава (5aN, 54E) с гораздо более низкими отношениями $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.27 и 0.33, соответственно) эволюционируют при испарении в сторону гроссита и составов, богатых гросситом CAIs СН–СВ хондритов (тренды 1 и 2, соответственно). Из них CAI 54E соответствует составу богатого гибонитом включения типа А, а CAI 5aN — составу, подобному включениям типа С и тонкозернистыми шпинелевым включениям с высоким содержанием анортита (Krot et al., 2004). Хотя состав CAI 3N-7 типа С находится между составами CAIs 54E и 5aN, на рис. 80 его расчетный тренд испарения (тренд 6) заметно отличается от такового для CAI 54E (тренд 2) и 5aN (тренд 1) из-за более высокого $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ отношения ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.76$ в CAI 3N-7 и 0.33 и 0.27 в CAIs 54E и 5aN, соответственно).

Также следует отметить, что расчетный тренд испарения, содержащего гибонит СТА CAI 48E (тренд 5) сильно отличается от CAI 54E (тренд 2), хотя их валовые составы находятся в том же поле составов CAIs, обогащенных гибонитом. Это опять связано с тем, что CAI 48E имеет гораздо более высокое соотношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.68), чем 54E (0.33). Наконец, состав AOA 52E (богатый MgO) с отношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.68) близким к солнечному, эволюционирует (тренд 4) сначала в сторону поля составов CAIs типа В, а затем в сторону геленита.

6.5. Результаты экспериментального изучения испарения расплавов CAIs

Для проверки результатов модельных расчетов, показанных на рис. 80, и, особенно, для изучения влияния первичных отношений MgO/SiO_2 и $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ на траектории испарения, были проведены эксперименты по испарению в вакууме. Для эксперимента был взят состав, близкий к CAI 5aN, который является одним из двух составов, предположительно эволюционирующих в ходе постепенного испарения в сторону гроссита. CAI 5aN — это мелкозернистое богатое шпинелью CAI, имеющее валовое отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.27$, что близко к таковому у гроссита. Типичные структуры закристаллизованных остаточных расплавов после экспериментального испарения показаны на рис. 81, а их химические составы представлены в табл. 27 и нанесены на графики на рис. 82 и 83.

Большая часть продуктов испарения состоит из сростков стекла и закалочной дендритовой шпинели, образовавшейся при закалке, сразу же после извлечения образца из печи, нагретой до 1900°C (рис. 81). Образцы, которые дольше всех испарялись, 5aN-7 и 5aN-1 (рис. 81), и потерявшие почти весь MgO и SiO_2 (табл. 27), состоят, в основном, из гибонита ($\text{CaAl}_{11}\text{O}_{19}$) и кротита (CaAl_2O_4), с небольшим количеством гроссита (CaAl_4O_7). Это хорошо видно на элементных картах (рис. 81), которые расположены сверху слева направо вниз в порядке увеличения времени испарения (время указано на каждом изображении). Элементные карты показывают, что количество шпинели (розовый цвет на картах) уменьшается с испарением, тогда как количество гибонита (синий) увеличивается, что отражает увеличивающуюся потерю MgO из расплава. Образцы, испытавшие наибольшее испарение (5aN-1 и 5aN-7), состоят из идиоморфных кристаллов гибонита в мелкозернистой матрице (светло-голубой), состоящей из CaAl_2O_4 и гроссита; они имеют структуру, подобную структуре гибонитовых стеклянных сфер из СН–СВ хондритов.

Химическая эволюция расплавов с различным соотношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показана на рис. 82 и в

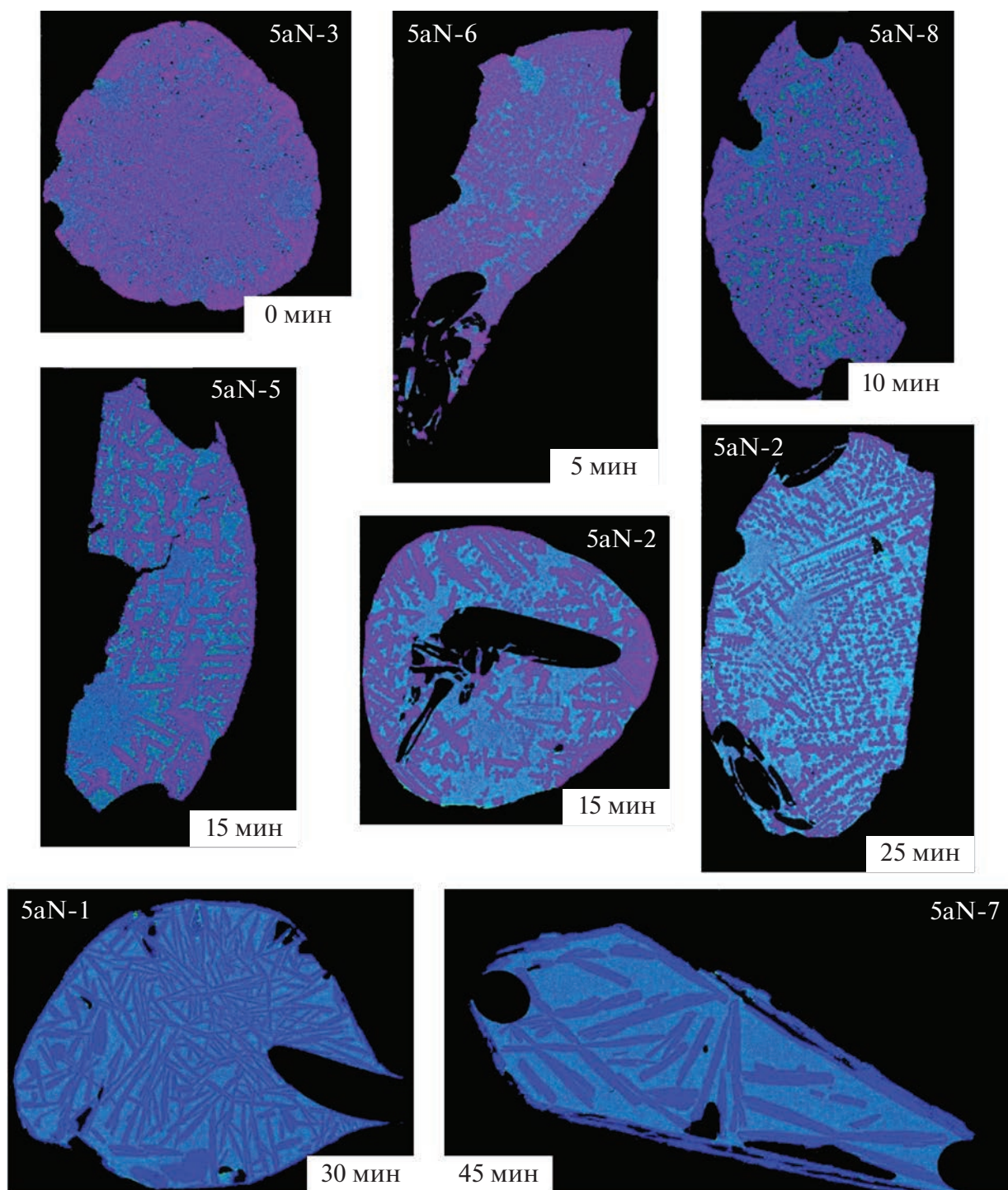


Рис. 81. Элементные карты в $K\alpha$ Mg (красный), Ca (зеленый) и Al (синий) рентгеновских лучах продуктов испарения CAI 5aN. На этих картах шпинель — розового цвета, гибонит — темно-синего, кальциевый пироксен и стекло — зеленого, аgrossит — голубого. Время испарения (в минутах) для каждого цикла указано на соответствующем рисунке. Рисунки расположены в порядке увеличения времени испарения. Размер экспериментальных образцов ~ 2.5 мм (Ivanova et al., 2021).

табл. 27. На рис. 82 сравниваются тенденции изменения содержания элементов при испарении расплава с составом CAI 3N с исходным отношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 0.93$ и для расплава состава CAI 5aN

с исходным отношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.27$. Как CaO, так и Al_2O_3 увеличиваются в остаточных расплавах с постепенным испарением из-за потери более летучих MgO и SiO_2 . Однако отношение

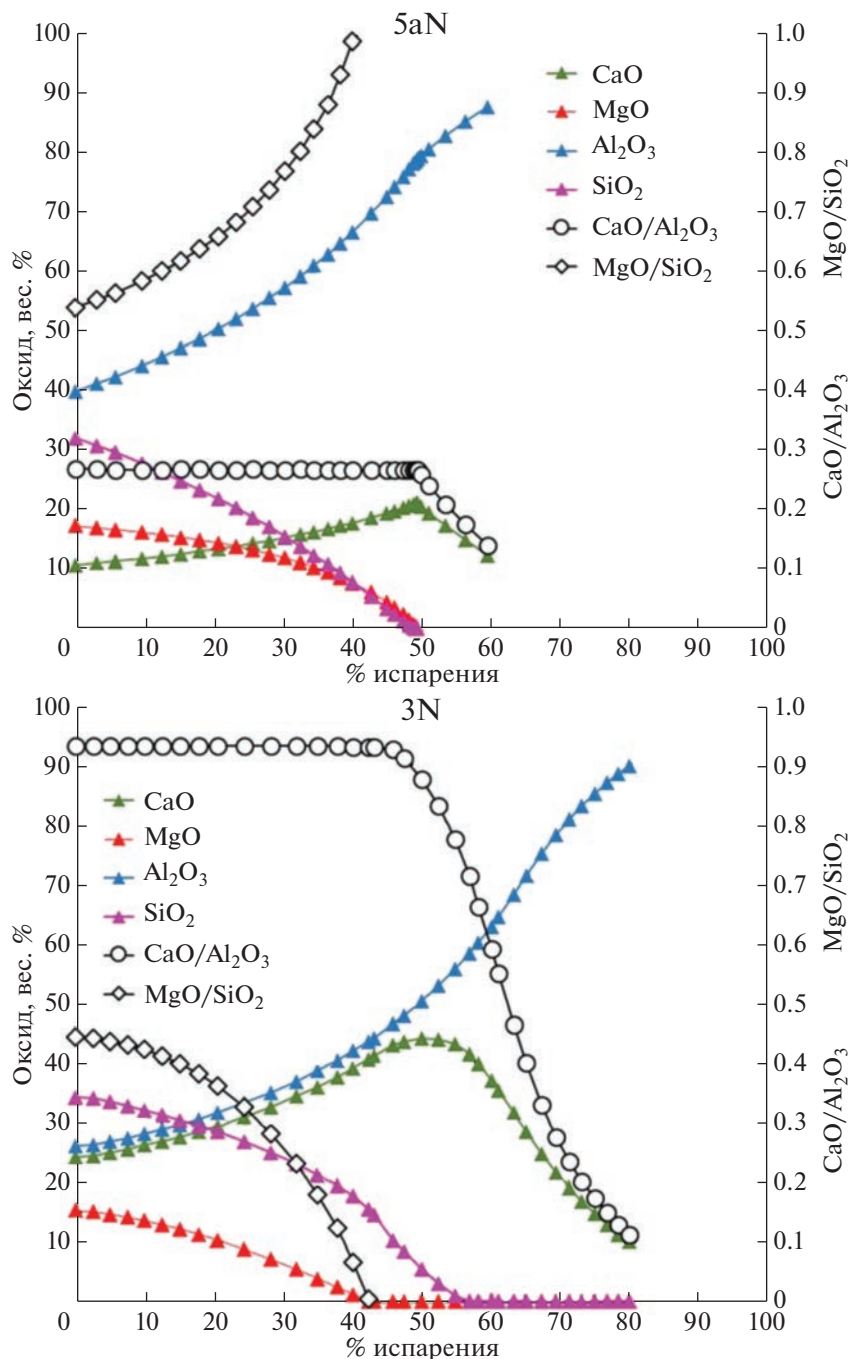


Рис. 82. Эволюция состава расплавов при испарении, имеющих валовый состав (вверху) CAI 5aN и (внизу) CAI 3N (Ivanova et al., 2021).

CaO/Al₂O₃ в продуктах испарения остается примерно постоянным до момента, когда MgO и SiO₂ почти полностью испарятся. Только когда начинает испаряться CaO, отношение CaO/Al₂O₃ начинает уменьшаться. Обращает внимание то, что отношения MgO/SiO₂ двух составов эволюционируют в совершенно противоположных направлениях (рис. 82): в образце с составом 5aN

это отношение непрерывно увеличивается по мере испарения, тогда как в образце с составом 3N оно уменьшается. Тем не менее, их начальные MgO/SiO₂ отношения не сильно отличаются: 0.54 – в 5aN и 0.44 – в 3N.

Более детальное сравнение экспериментальных и расчетных траекторий испарения представлено на рис. 83 (расчеты представлены в таблицах П8 и

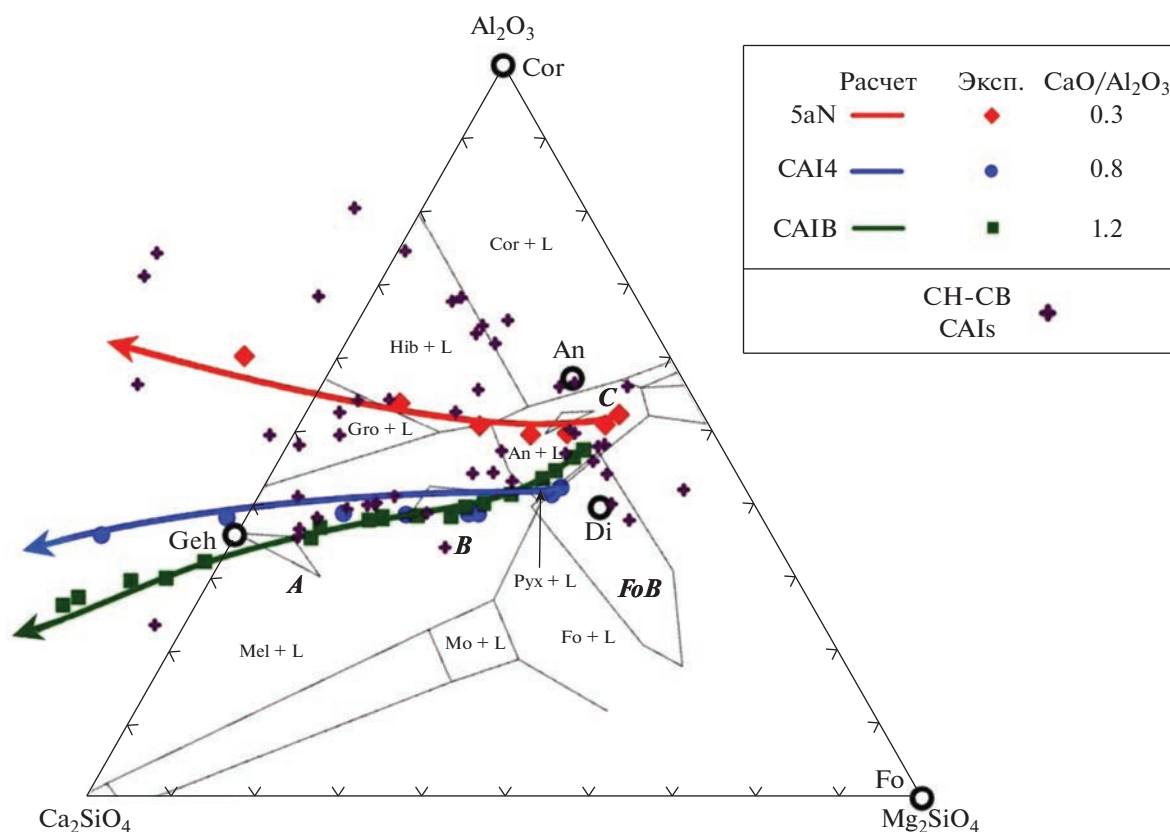


Рис. 83. Экспериментальные (эксп.) (цветные символы) и расчетные (цветные линии) данные по испарению трех расплавов CAIs (5aN, CAI4 и CAIB), показанных относительно валовых составов CH-CB CAIs (крестики). Состав CAIB и экспериментальные результаты взяты из работы (Richter et al., 2007); состав CAI4 и экспериментальные результаты взяты из работ (Mendybaev, Richter, 2016; Mendybaev et al., 2021). Валовые составы CAI 5aN, CAI4 и CAIB имеют отношения $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.3, 0.8 и 1.2, соответственно (Ivanova et al., 2021).

П11-П12 приложения 2) для трех различных модельных расплавов: 5aN, CAIB типа В (Richter et al., 2007) и FoB CAI4 (Mendybaev, Richter, 2016; Mendybaev et al., 2021). На рис. 83 видно хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных испарения расплавов CAIs.

Например, модельные расчеты показали, что испарение расплава CAIB (обогащенного SiO_2 по сравнению с MgO и с $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.2$) при 1900°C начинается с более быстрого испарения SiO_2 (относительно MgO), и состав остаточного расплава, в конечном итоге, будет изменяться в направлении геленитового мелилита. Аналогичным образом, испарение расплава CAI4 ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.8$) при 1900°C также приводит к образованию составов, эволюционирующих в сторону геленита. Из рис. 83 видно, что это подтверждается и экспериментальными результатами, взятыми из работы (Mendybaev, Richter, 2016). Испарение 5aN ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.27$), как показали модельные расчеты, приводит к образованию остаточных расплавов, составы которых переходят на диаграмме в область гроссита, что также подтвердилось (рис. 83) результатами эксперимента.

При проведении экспериментальных работ возникает важный вопрос, можно ли использовать эксперименты по вакуумному испарению (при относительно окислительных условиях) для испарения в восстановительных условиях солнечной туманности.

Авторы работы (Mendybaev et al., 2021) показали, что, хотя испарение расплава CAI4B2 при давлении 2×10^{-4} бар H_2 и температуре 1600°C происходит примерно в 40 раз быстрее, чем в вакууме, тем не менее, химические траектории испарения изотопов Mg и Si остаются прежними. Это указывает на то, что результаты экспериментов по испарению в вакууме, действительно, можно применить к испарению в восстановительных условиях солнечного небулярного газа.

6.6. Влияние исходных отношений $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и MgO/SiO_2 в расплаве на тенденции процессов испарения

Различные траектории испарения, показанные на рис. 80, в основном, состоят из двух частей: 1) начальной стадии испарения, которая контро-

лируется относительными количествами MgO и SiO_2 (и активностями MgO и SiO_2) в исходном расплаве; и 2) более поздней стадией, когда направление тренда испарения контролируется соотношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в расплаве (Ivanova et al., 2021).

Две отчетливые стадии испарения хорошо видны при испарении расплава АОА 52Е с $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.66$ (рис. 80, тренд 4). Исходный расплав состава АОА 52Е находится в пределах области стабильности форстерита и изначально обогащен SiO_2 по сравнению с MgO , и испарение начинается с более быстрой потери SiO_2 , что приводит к эволюции состава расплава в сторону форстерита (Ivanova et al., 2021).

Дальнейшее испарение Mg и Si в близких пропорциях приводит к эволюции остаточного расплава от форстерита к составам, богатым кальцием и алюминием, и, в конечном итоге, к гелениту.

Согласно модельным расчетам, подтвержденным экспериментами, CaO остается в расплаве до почти полного испарения как MgO , так и SiO_2 . Это проиллюстрировано также на рис. 82, который показывает, что отношения $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в двух испаряющихся расплавах 5аН и 3Н, имеющих одинаковые исходные отношения MgO/SiO_2 , но разные отношения $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, остаются постоянными до тех пор, пока и MgO , и SiO_2 почти полностью не испарятся. На рис. 83 показано, что траектория конечного состава испаряющихся расплавов с различным соотношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ контролируется этими исходными отношениями. Расплавы с исходным соотношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ близким к 1 (например, составы СА1В и СА14), будут эволюционировать (в этой проекции) в сторону геленита, отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ которого составляет ~ 1.1 (молярное отношение $\text{Ca}/\text{Al} = 1$). Это относится к большинству траекторий, показанных на рис. 80, включая АОА 52Е. Только расплавы с гораздо более низкими отношениями $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ близкими к 0.3 (например, составы 5аН и 54Е), эволюционируют в сторону гроссита (массовые отношения $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляют 0.27 и 0.33; молярные отношения $\text{Ca}/\text{Al} = 0.24$ и 0.30, соответственно).

Влияние различных начальных отношений MgO/SiO_2 показано на рис. 84. Рассчитывалось испарение четырех гипотетических расплавов с одинаковым отношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.3), аналогичным таковому в составе СА1 5аН, но с разными отношениями MgO/SiO_2 (0.3; 0.5; 1.0; 1.3) (Ivanova et al., 2021). Составы остаточных расплавов по мере испарения представлены в табл. П13–П16 приложения 2. На графиках четко видно, что отношение MgO/SiO_2 важно только на начальных стадиях испарения (рис. 84а), где относительные скорости испарения MgO и SiO_2 зависят от их концентраций в исходных расплавах. Остаточные

испаряющиеся расплавы по составу быстро сходятся по траекториям, ведущим в сторону гроссита. Это связано с тем, что CaO не начинает испаряться, пока практически не исчезнут из расплава MgO и SiO_2 .

Тот факт, что Ca (и Al) остается в расплаве, в то время как Mg и Si испаряются, объясняется различиями в несколько порядков в равновесных парциальных давлениях Ca - (и Al -) компонента над расплавами по сравнению с Mg - и Si -компонентами (Mendybaev et al., 2017). Чем больше парциальное давление компонента, тем быстрее расплав будет обеднен этим компонентом в условиях низкого давления. Таким образом, можно было бы ожидать сначала потерь Mg и Si по сравнению с Ca и Al . Аналогичным образом ожидается, что расплавы, обогащенные MgO по сравнению с SiO_2 ($a_{\text{MgO}} > a_{\text{SiO}_2}$ и $p_{\text{Mg}} > p_{\text{SiO}}$), будут испарять Mg быстрее, чем Si , и наоборот — до тех пор, пока активности MgO и SiO_2 в остаточном расплаве не станут сопоставимыми. Близость активностей a_{MgO} и a_{SiO_2} в расплаве приведет к сравнимым равновесным парциальным давлениям Mg - и Si -содержащих компонентов (в основном Mg (газ) и SiO (газ)) над расплавом и, таким образом, к сопоставимым скоростям испарения Mg и Si .

С другой стороны, рис. 82, показывает, что Si испаряется из расплава 5аН быстрее, чем Mg , но их относительные скорости испарения близки в случае расплава 3Н, хотя оба исходных состава содержат одинаковое количество MgO и SiO_2 и имеют близкие значения отношения MgO/SiO_2 . В результате, общие траектории испарения расплавов 5аН и 3Н сильно различаются (рис. 80).

Остается неясным, что контролирует относительную скорость испарения MgO и SiO_2 (Ivanova et al., 2021). Помимо активности MgO и SiO_2 в расплаве, относительные скорости испарения SiO_2 и MgO могут быть связаны с различными структурами (связанными ассоциациями) расплавов разного состава.

Другое объяснение — это роль кислотности-основности испаряющихся расплавов (Яковлев и др., 2017; Яковлев, Шорников, 2019), которую можно проанализировать с помощью теории кислотно-основного взаимодействия между компонентами в этих расплавах (Коржинский, 1959; Korzhinskiy, 1959). По этой теории увеличение концентрации CaO в расплаве увеличивает его основность, что, в свою очередь, увеличивает активность MgO и снижает активность SiO_2 .

6.7. Значение процесса испарения для происхождения САIs СН-СВ хондритов

Происхождение СН-СВ САIs вызывает много вопросов, так как их валовый состав не соответ-

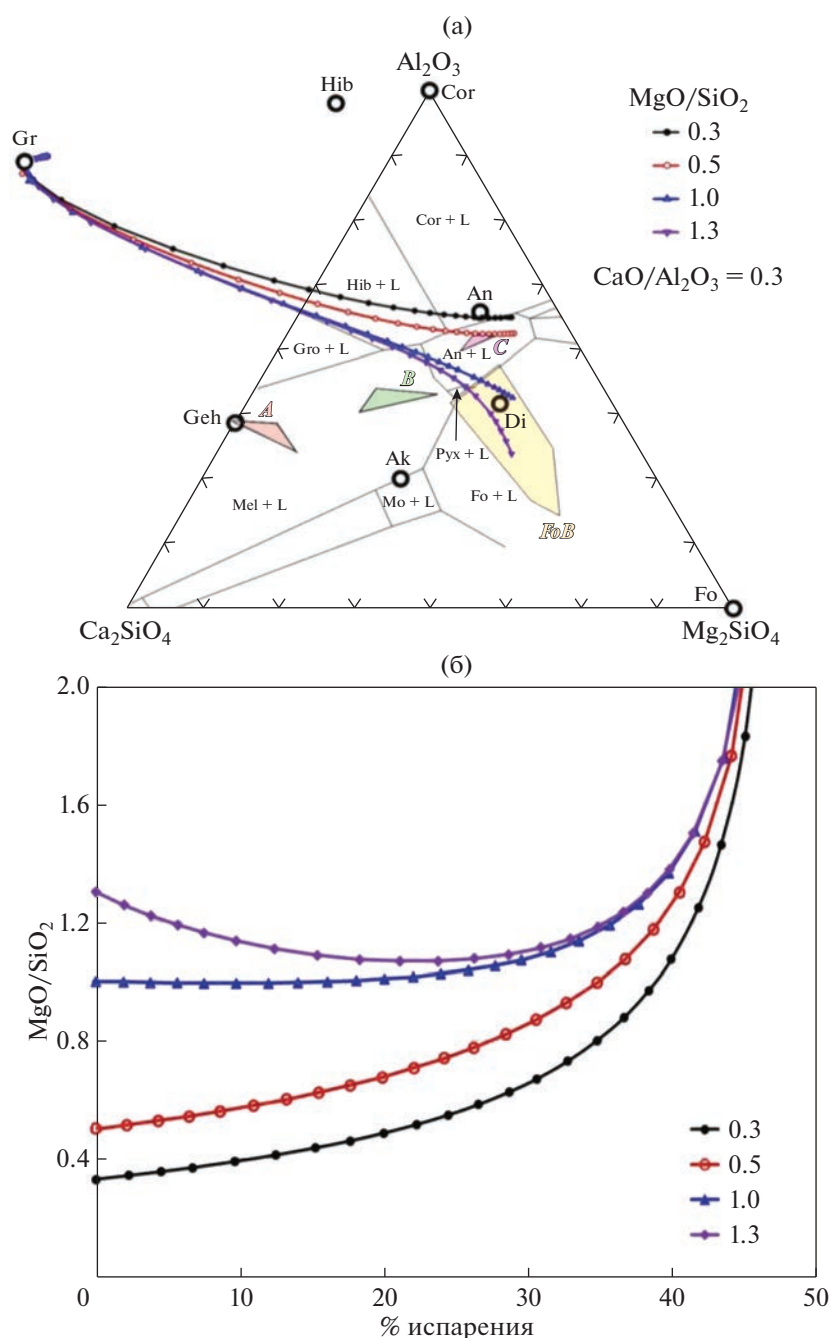


Рис. 84. Расчетные тренды испарения (цветные линии) четырех гипотетических расплавов с одинаковым отношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.3$, но с разными отношениями MgO/SiO_2 : 0.3, 0.5, 1.0 и 1.3 (Ivanova et al., 2021). (a) Все четыре тренда сходятся в точке состава гроссита (Gr). После того как практически весь кремний и магний потеряны, по мере испарения кальция наблюдается прямая тенденция эволюции расплава к составу корунда; (б) эволюция отношения MgO/SiO_2 в остаточных расплавах по мере испарения.

ствуется тренду равновесной конденсации газа солнечного состава (Ivanova et al., 2002). Структура некоторых СН-СВ CAIs указывает на то, что они были образованы в результате плавления ранее существовавшего вещества (рис. 85). Включения из метеорита Ишеево (СН/СВb) имеют округлую форму, компактную структуру и не окружены

каймой WL (рис. 85), что не характерно для CV3 CAIs. Среди популяции самых тугоплавких CAIs выделяются гибонитовые, гросситовые включения (рис. 85а–85в) и включения, содержащие массивную шпинель (рис. 85г).

Авторы работ (Krot et al., 2008b, 2017) также описали очень тугоплавкие CAIs (гибонитовые и

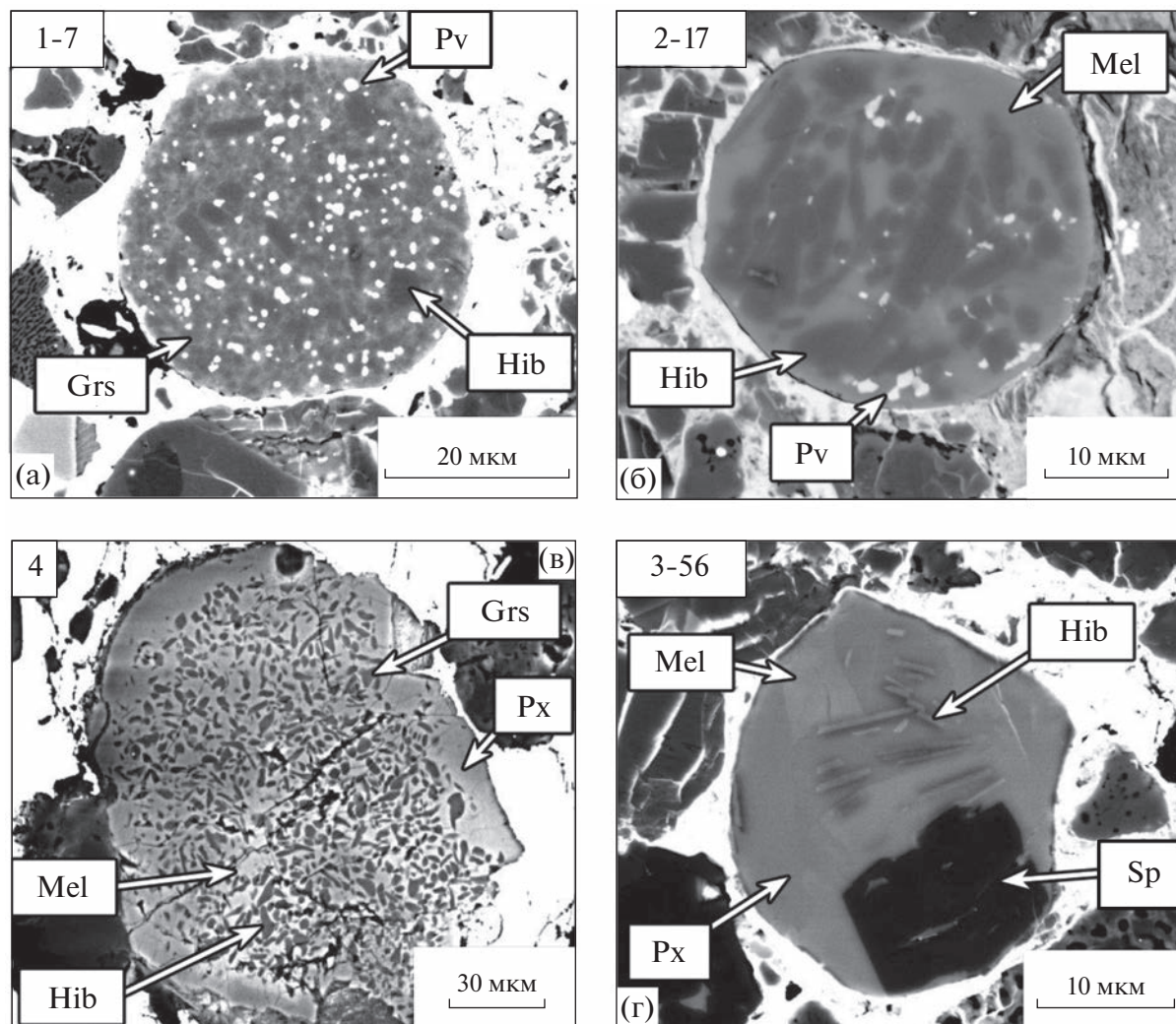


Рис. 85. Изображения в обратно-рассеянных электронах нескольких тугоплавких CAIs из СН-СВ хондрита Ишеево (Ivanova et al., 2021): (а) CAI 1-7 – сферула, состоящая из мелких зерен гибонита, гроссита и перовскита; (б) CAIs 2-17 – включение, сложенное гибонитом, мелилитом и перовскитом; (в) CAI-4 – гросситовое включение; это компактный объект, состоящий из гроссита, мелилита, перовскита и пироксена (Al-диопсида) с незначительным содержанием гибонита; (г) CAI 3-56 состоит из массивной шпинели, в сростании с мелилитом и пироксеном, в ядре включения расположены небольшие пластинчатые кристаллы гибонита. Шпинель (sp), гибонит (hib), гроссит (grs), мелилит (mel), клинопироксен (px), перовскит (pv) и (an) анортит.

гросситовые) из хондритов СН-СВ типа и предположили, что они были расплавлены и, по-видимому, кристаллизовались из быстро остывающих расплавов. Авторы работы (Zhang, Hsu, 2009) показали, что CAIs из СН хондритов с расплавленной структурой могли кристаллизоваться из капель расплава или подвергаться последующему плавлению уже существующих конденсатов. Однако простое плавление равновесных небулярных конденсатов не может объяснить валовый состав СН-СВ CAIs.

Как обсуждалось в главе 5, было сделано несколько попыток объяснить валовый состав предшественников СН-СВ CAIs, включая фрак-

ционную конденсацию (Иванова, Петаев, 2015), конденсацию из газа несолнечного состава (Ivanova et al., 2002), конденсацию при высоком отношении пыль/газ (Grossman et al., 2002) и конденсацию из небулярного газа высокого давления (10^{-2} бар) (Yoneda, Grossman, 1995).

Расчеты показали, что поля устойчивости гроссита и дмитрийивановита/кротита могут быть увеличены, чтобы конденсационный тренд соответствовал валовым составам некоторых богатых гросситом и гибонитом CAIs (Иванова, Петаев, 2015). Однако все эти модели не могут объяснить широкий диапазон составов CAIs, и существование двух популяций СН-СВ CAIs – подобной CV3 CAIs

и популяции очень тугоплавких CAIs, которую представляют гроссит-гибонитовые CAIs.

Процесс образования СН-СВ CAIs был более сложным. В частности, испарение расплава могло изменить первичный валовый состав включений. Как отмечалось ранее и видно на рис. 80, большая часть рассчитанных траекторий испарения на диаграмме валовых составов имеет тенденцию эволюционировать в направлении области геленита. Это связано с тем, что большинство составов CAIs, подобных тем, которые были захвачены в большое составное CAI 3N, имеют одинаковые отношения $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, близкие к 1 и к солнечному отношению 0.79, типичному для большинства богатых силикатами CAIs (например, в CV3 хондритах).

Если богатые силикатами CAIs связаны с конденсационным процессом, то они будут иметь солнечное соотношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Grossman, 1972; Grossman et al., 2000). Однако, как было нами показано (Ivanova et al., 2021), единственными предшественниками очень тугоплавких СН-СВ CAIs, которые могут эволюционировать в результате испарения расплава до богатых гросситом или гибонитом составов, являются те включения, которые обогащены Al_2O_3 с валовыми отношениями $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, значительно меньшими, чем солнечное значение (траектории 1 и 2 на рис. 80). Только этот один критерий исключает большинство богатых силикатами CAIs в качестве предшественников гибонитовых и гросситовых CAIs в СН-СВ хондритах.

Единственные CAIs, которые имеют низкое отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, — это те, которые исключительно богаты шпинелью (или шпинелью и гибонитом-гросситом), то есть мелкозернистые богатые шпинелью и гибонитом включения в CV3 хондритах (например, включения 5aN и 54E) и их расплавленные эквиваленты (в случае их полного плавления): редкие, богатые шпинелью CAIs типа C (Krot et al., 2007). Минералогическим признаком таких объектов является избыток шпинели (и гибонита-гроссита) по сравнению с мелилитом, что объясняет низкие отношения $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

В CV3 хондритах практически универсальным химическим признаком CAIs, подтверждающим конденсационное происхождение, является распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) группы II, в которой элементы сильно фракционированы по летучести (Boynnton, 1975). В частности, наиболее труднолетучие РЗЭ (в основном тяжелые) обеднены по сравнению с легкими. Эта закономерность была успешно объяснена только в контексте высокотемпературной конденсации газа солнечного состава (Davis, Grossman 1979; Boynnton et al., 1980). Таким образом, если гросситовые и гибонитовые CAIs СН-

СВ хондритов являются продуктами испарения расплавленных шпинелевых и обогащенных гибонитом CAIs, подобных таковым из хондритов CV3 типа, то большинство из них должно иметь особую фракционированную картину распределения РЗЭ.

Примечательно, что во всех, кроме нескольких случаев, изученных CAIs СН хондритов (ALH 85085 (MacPherson et al., 1989; Weber et al., 1995)) и Acfer 182 (Kimura et al., 1993), действительно, наблюдается распределение РЗЭ, фракционированных по летучести. Многие из них имеют группу II распределения РЗЭ, но некоторые демонстрируют “ультратугоплавкое” распределение, которое комплементарно группе II (т.е. обогащение наиболее тяжелыми РЗЭ, как было показано в подразделе 4.5 главы 4). Таким образом, теоретические расчеты, эксперимент и наблюдения указывают на возможное происхождение СН-СВ CAIs и гибонитовых сферул в результате испарения расплава первичного вещества предшественников CAIs.

Однако все же существует некоторое противоречие при объяснении процесса испарения CAIs и их изотопных данных. При изучении изотопов кислорода, магния и кальция (Kimura et al., 1993; Weber et al., 1995) не обнаружилось доказательств фракционирования тяжелых изотопов за исключением одного или двух случаев. Это противоречило ожиданиям, так как испарение расплава должно приводить к обогащению тяжелыми изотопами. В то же время, авторы работ (Bullock et al., 2012; MacPherson et al., 2017, 2018) привели многочисленные примеры CAIs, в которых наблюдались явные петрологические свидетельства испарения Mg и Si из расплава, но процесс не сопровождался обогащением тяжелыми изотопами. Во всех случаях эти расхождения интерпретировались с точки зрения быстрого изотопного уравнивания с окружающим газом, особенно в условиях повышенного общего давления в системе.

С учетом расчетных и экспериментальных траекторий испарения, представленных выше (рис. 82 и 83), расплавленные CAIs СН-СВ хондритов, содержащие зерна шпинели (например, CAI 3–56 на рис. 85g), не могут быть образованы испарением полностью расплавленных предшественников CAIs из-за высокой летучести Mg (и Si) в таких расплавах. Однако богатые шпинелью CAIs могли образоваться, если предшественники были бы только частично расплавлены при температурах ниже ликвидуса, когда кристаллы шпинели сосуществовали с силикатным расплавом, бедным MgO. Быстрое испарение Si из силикатного расплава с низким содержанием магния при охлаждении еще больше стабилизирует шпинель и вызовет кристаллизацию геленито-

вого мелилита и/или даже алюминатов Са в зависимости от соотношения $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и степени испарения остаточного расплава. Во время относительно быстрого охлаждения частично расплавленных капель шпинель может сохраниться после плавления в силикатном расплаве с низким содержанием магния. Изотопные эффекты, зависящие от массы, были бы незначительными или не наблюдались бы совсем, если бы испарение происходило при относительно высоком общем давлении в условиях высокой плотности пыли.

*6.8. Особенности испарения
и конденсации CAIs типа В, С,
шпинелевых тонкозернистых CAIs
и захваченных CAIs в составном включении 3N*

Включения типа С и мелкозернистые шпинелевые включения обогащены анортитом по сравнению с ожидаемым составом равновесных конденсатов, но, возможно, их происхождение все-таки полностью связано с конденсацией, а не с испарением расплава. Обогащение анортитом требует, чтобы он конденсировался при более высокой температуре, чем форстерит. Возможные механизмы, с помощью которых это может происходить, например, реакции шпинели и мелилита с сосуществующим газом с образованием анортита + диопсида или конденсация газа солнечного состава при гораздо более низких температурах и при давлении менее 10^{-3} бар, обсуждались в работах (Krot et al., 2004b; MacPherson et al., 2005).

При анализе валовых составов включений обращает внимание разница составов CAIs типа В и предсказанных составов равновесных конденсатов солнечной туманности. В серии теоретических и экспериментальных работ, опубликованных группой Чикагского университета, было высказано предположение, что это несоответствие связано с потерей MgO и SiO_2 при испарении расплавленных капель во время нескольких эпизодов плавления аккретированных конденсатов (Grossman et al., 2000; Richter et al., 2002, 2007; Simon, Grossman, 2004). Напротив, захваченные CAIs в составном включении 3N имеют валовый состав, который не отклонялся от тренда рассчитанной равновесной конденсации. Предполагалось, что это связано с сохранностью захваченных включений внутри составного CAI и их защитой от множества процессов плавления и последующе-

го испарения расплава. По этой причине и были выбраны составы захваченных CAIs в качестве исходных для большинства модельных расчетов процесса испарения, чтобы оценить, являются ли они возможными предшественниками отдельных CAIs типа В и понять, как испарение изменило расплавы CAIs в целом (Ivanova et al., 2021).

Выводы

Идеальное совпадение, обнаруженное между результатами экспериментов и термодинамическими расчетами, указывает на то, что термодинамический подход, использованный в нашей работе (Ivanova et al., 2021), адекватно описывает испарение расплавов CAIs различного состава. Применение термодинамической модели к проблеме образования гросситовых и гибонитовых CAIs СН-СВ хондритов показало, что предшественники СН-СВ CAIs должны иметь низкое отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 0.3$. Это требование исключает большинство силикатных разновидностей CAIs, которые имеют солнечное отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.79), в качестве вещества-предшественника СН-СВ CAIs. Если в истории образования CAIs происходило испарение расплава, наиболее вероятными предшественниками тугоплавких СН-СВ CAIs являются мелкозернистые включения с высоким содержанием шпинели или вещество с валовым составом, подобным составу богатых шпинелью CAIs, обогащение которых шпинелью по сравнению с мелилитом приводит к отношению $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 0.3$. Испарение расплавов с более высоким отношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к геленитовому составу, который в результате кристаллизации не образует гроссит. Оба типа CAIs, и обогащенные гибонитом и гросситом СН-СВ хондритов, и мелкозернистые богатые шпинелью CAIs CV3 хондритов имеют распределение РЗЭ группы II, что подтверждает генетическую связь между CAIs разных типов хондритов. Отсутствие изотопных маркеров, характеризующих испарение гибонитовых и гросситовых включений СН-СВ хондритов, можно объяснить плавлением и испарением предшественников CAIs в условиях относительно высокого давления. Термодинамические расчеты подтверждают идею о том, что валовый состав CAIs типа В CV3 хондритов был модифицирован в результате испарения расплава во время их эволюции, что согласуется с более ранними исследованиями (Grossman et al., 2000, 2008).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В заключении хотелось бы отметить основные результаты, которые удалось получить при изучении самого первого твердого тугоплавкого вещества Солнечной системы за последние 20 лет, используя наиболее современные методы исследования.

1. Впервые была построена точная временная последовательность процессов формирования твердого вещества в Солнечной системе. Оценки, полученные в нашей с коллегами работе (Connelly et al., 2012) наряду с оценкой возраста одного CAI (Amelin et al. 2010), общепризнаны в мире, и определяют среднее время образования CAIs равным 4567.30 ± 0.16 млн лет. Следовательно, возраст образования Солнечной системы и полученный возраст CAIs являются точкой отсчета времени формирования всех остальных объектов Солнечной системы.

2. Процессы преобразования хондр CV3 хондритов длились 3 млн лет (Connelly et al., 2012), а процесс преобразования CAIs CV3 хондритов в допланетном облаке продолжались менее 200000 лет, как подтвердила Al–Mg систематика (MacPherson et al., 2017a). Вторичные преобразования CAIs проходили под воздействием водных флюидов уже после аккреции родительских астероидов углистых хондритов. По данным Sr–Mn системы, это произошло через 3.37 ± 0.7 млн лет после образования тугоплавких включений CV3 хондритов (MacPherson et al., 2017b).

3. Если сравнить данные по возрасту образования хондр СН–СВ хондритов (Krot et al., 2005), то можно предположить их более позднее формирование по сравнению с возрастом хондр CV3 хондритов (Connelly et al., 2012), что подтверждает точку зрения о столкновении планетезималей с образованием ударного пара, из которого формировались хондры СН–СВ хондритов в результате твердофазовой конденсации и последующих процессов плавления, испарения и кристаллизации. CAIs СН–СВ хондритов представляют собой смесь ранних конденсационных CAIs, сохранившихся в облаке ударного пара, и переплавленных CAIs, возможно, на периферии этого облака.

4. Из всех изученных включений пока не удалось выявить новых FUN CAIs, характеризующихся изотопными аномалиями неясного ядерного процесса по ряду элементов (Ti, Si, O, Mg). Эти включения чрезвычайно редки и обнаруживаются только в результате изотопных исследований. Исследования изотопов магния среди всей выборки CAIs, представленной в данном обзоре исследований не выявили FUN включений.

5. Впервые обнаруженные крупные сантиметровые CAIs CV3 хондритов в форме простого и вогнутого диска испытали пластическую деформацию во время их движения в протопланетном

диске (Lorenz et al., 2019). При этом их каймы по-разному подвергались процессу испарения, что привело к разным составам и мощности слоев кайм Варк–Ловеринга. Эти наблюдения имеют большое значение для понимания процессов транспорта включений через протопланетный диск.

6. Валовые составы CAIs CV3 хондритов разных типов (кроме составных и ультратугоплавких) представляют непрерывный ряд, постоянно отклоняющийся от рассчитанного тренда равновесной конденсации (Ivanova et al., 2015). В отличие от них, валовые составы захваченных включений в составное CAI соответствуют этому тренду, так как, находясь в составном включении, они были изолированы от процессов испарения и сохранили свой первозданный химический состав.

7. Составные CAIs возникли либо как совокупность множества более мелких CAIs, которые подверглись частичному плавлению, либо как капля расплава, которая захватила много мелких CAIs, предотвратив их испарение (Ivanova et al., 2015). Составные включения, наряду с тонкозернистыми шпинелевыми CAIs и AOA, фиксируют самую раннюю аккрецию тел сантиметрового размера и свидетельствуют об очень высокой плотности тугоплавких объектов в короткий промежуток времени до того, как они были расплавлены.

8. Составные включения, как правило, содержат уникальные ультратугоплавкие включения (UR CAIs), которые, в отличие от обычных CAIs, испытали многоступенчатую историю формирования. Они свидетельствуют о самом высокотемпературном фракционировании и аномальном обогащении Zr, Y, Hf, Sc и Ti (Ivanova et al., 2012). Ультратугоплавкие CAIs сформировались, вероятнее всего, в процессе конденсации, при температурах выше температур формирования обычных CAIs (>1800 K). Они характеризуются распределением РЗЭ, соответствующим комплементарному распределению группы II РЗЭ – обогащением тяжелыми РЗЭ (за исключением Tm) относительно легких. Все минералы UR CAIs были одинаково обогащены РЗЭ и имели одинаковое “ультратугоплавкое” распределение РЗЭ, что не позволило пока выделить среди них минеральную фазу-носитель (Genzel et al., 2020).

9. Впервые подробно изученный изотопный состав кислорода показал, что UR CAIs формировались в области, обогащенной изотопом ^{16}O , с последующим смешением изотопного состава кислорода в системе газ–расплав и расплав–твердое при плавлении и кристаллизации вещества–предшественника, и тем самым подтвердил существование двух резервуаров кислорода – бедного и богатого ^{16}O (Ivanova et al., 2012). С другой стороны, нельзя исключить воздействие термального флюидного метасоматоза, которое могло привести к смешению изотопного состава кис-

лорода минералов CAIs и водного флюида, действующего на родительском астероиде CV3 хондритов (Krot et al., 2017).

10. За последние 15 лет было открыто около 20 новых минералов в CAIs. Нами впервые была обнаружена минеральная фаза CaAl_2O_4 в богатом гросситом CAI из СН хондрита NWA 470 (Ivanova et al., 2002). Она получила название дмитрийивановит, и утверждена международной комиссией по новым минералам. Вещество-предшественник дмитрийивановита мог образоваться в результате конденсации газа в области протопланетного облака, существенно обогащенного пылью по сравнению с “нормальными” условиями в протопланетном облаке. Присутствие такой редкой фазы, а также гроссита может служить индикатором локально высокого отношения пыль/газ при небулярной конденсации газа солнечного состава. Немаловажным было обнаружение в исследуемых включениях Sc-граната, рубинита, который может быть образован как в ходе конденсации, так и при кристаллизации из расплава.

11. При изучении тугоплавких включений СН-СВ хондритов обнаружилось, что они отличаются от CAIs CV3 хондритов малыми размерами, текстурой (отсутствием каймы Варк–Ловринга), минералогией и химическим составом (Иванова, Петаев, 2015; Ivanova et al., 2021). Среди CAIs СН-СВ хондритов выделяются две популяции включений: 1) наиболее тугоплавкие гроссит-гибонитовые сферулы и шпинелевые включения и 2) популяция расплавленных включений, подобных CV3 CAIs, что совпадает с выводами предыдущих наших исследований (Krot et al., 2008b). Хотя расчеты равновесной и фракционной конденсации и могут объяснить валовые составы некоторых CAIs СН-СВ хондритов, большинство валовых составов включений не согласуются с этими расчетами (Ivanova et al., 2021).

12. Была показана роль процесса испарения в формировании CAIs СН-СВ хондритов (Ivanova et al., 2021). Идеальное совпадение результатов, полученных в ходе экспериментальных работ и термодинамических расчетов, указывает на то, что модель, основанная на теории ассоциированных растворов, использованная в данной работе, адекватно описывает испарение расплавов CAIs различного состава. Применение термодинамической модели испарения к проблеме образова-

ния богатых гросситом и гибонитом CAIs СН-СВ хондритов показало, что предшественники СН-СВ CAIs должны иметь $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 0.3$. Это требование исключает большинство силикатных разновидностей CAIs, которые имеют солнечное отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.79), в качестве вещества-предшественника СН-СВ CAIs. Если в ходе образования CAIs происходило испарение расплава, наиболее вероятными предшественниками тугоплавких СН-СВ CAIs являются мелкозернистые включения с высоким содержанием шпинели или вещество с валовым составом, подобным составу богатых шпинелью CAIs, обогащение шпинелью которых относительно мелилита приводило к отношению $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 0.3$. В результате испарения расплавов CAIs с более высоким отношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образовывались геленитовые составы, при кристаллизации которых не образуется гроссит. Обогащенные гибонитом и гросситом CAIs СН-СВ хондритов и мелкозернистые богатые шпинелью CAIs CV3 хондритов имеют распределение РЗЭ группы II, что подтверждает идею о существовании генетической связи между этими типами включений (Ivanova et al., 2021). Отсутствие изотопных маркеров, характеризующих испарение во включениях СН-СВ, богатых гибонитом и гросситом, можно объяснить плавлением и испарением предшественников CAIs в условиях относительно высокого давления. Полученные термодинамические расчеты подтвердили идею о том, что валовый состав CAIs типа В CV3 хондритов был модифицирован в результате испарения расплавов во время их эволюции, что согласуется с более ранними исследованиями (Grossman et al., 2000, 2008).

Проведенное исследование продемонстрировало идеальное совпадение петрографо-минералогических наблюдений, особенностей химических составов CAIs, а также результатов теоретического моделирования и проведенных экспериментов, что подтверждает достоверность полученных выводов. Они могут быть использованы при дальнейшем изучении изотопных характеристик первого твердого вещества, сформированного в Солнечной системе, выявлении изотопных аномалий, а также могут быть использованы при планировании и проведении космических полетов с целью изучения межзвездной пыли, досолнечных зерен и примитивных объектов Солнечной системы.

Список используемых сокращений

CAI	Ca,Al-включение,
CAIs	Ca,Al-включения,
UR-CAI	ультратугоплавкое включение,
UR-CAIs	ультратугоплавкие включения,
AOA	амебовидные оливиновые агрегаты,
СТА	компактные включения типа А,
FTA	пушистые (или рыхлые включения типа А),

FoB	форстеритовое включение типа B,
CV3	название группы углистых хондритов типа Vigarano,
CV3ox	окисленная подгруппа углистых хондритов типа Vigarano,
CV3red	восстановленная подгруппа углистых хондритов типа Vigarano,
NWA	название метеоритов, найденных в Северо-западной Африке (North West Africa),
SaU	название метеорита Sayh al Uhaymir,
CR	название группы углистых хондритов по типу метеорита Renazzo,
CH	название группы углистых хондритов с высоким содержанием металла,
CB	название группы углистых хондритов типа Bencubbin,
CI	углистые хондриты типа Ivuna,
CM	углистые хондриты типа Murchison,
CV	углистые хондриты типа Vigarano,
CO	углистые хондриты типа Ornans,
FUN	тугоплавкие включения, характеризующиеся изотопными аномалиями неизвестной природы,
PЗЭ	редкоземельные элементы,
CCMA	изотопный состав безводных минералов углистых хондритов,
TF	линия изотопного состава кислорода, соответствующая земному масс-фракционированию,
NACA	национальное космическое агентство США,
SIMS	ионный зонд,
ДПО	допланетное облако,
PLAC	(platy hibonite crystals), пластинчатые (таблитчатые) кристаллы гибонита,
WL	кайма Варк—Ловеринга (Wark—Lovering) вокруг CAIs,
CatScan	компьютерная микротомография,
SEM	сканирующая электронная микроскопия,
BSE	изображение в обратно-рассеянных электронах,
EPMA	электронно-зондовый микроанализ,
EBSD	дифракция обратно-рассеянных электронов,
EDS и ЭДС	энерго-дисперсионная система анализа,
FIB-TEM	просвечивающая электронная микроскопия,
FEI	сканирующий электронный микроскоп или микрозонд с полевым катодом,
ZAF	матричная коррекция в электронно-зондовом микроанализе,
PAP	матричная коррекция в электронно-зондовом микроанализе,
FC	коллектор (чашка) Фарадея,
EM	электронный мультиколлектор,
IMF	инструментальное масс-фракционирование,
SRXRF	рентгено-флуоресцентный анализ с применением синхротронного излучения (РФА-СИ),
XRF	рентгено-флуоресцентный анализ
LREE	легкие редкоземельные элементы,
HREE	тяжелые редкоземельные элементы,
DESY	немецкий электронный синхротрон,
MC	програмное обеспечение Монте-Карло,
DL	уровень обнаружения,
ICP-MS	масс-спектрометрия индуктивно-связанной плазмы,
RSF	коэффициент относительной чувствительности,
PK	тренд равновесной конденсации,
VSMOW	Венский стандарт среднего изотопного состава кислорода воды океана,
MSWD, СКВО	средний квадрат взвешенных отклонений

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор глубоко признателен своим учителям, Ю.А. Шуколюкову, А.В. Иванову и М.А. Назарову; благодарит за помощь в работе и поддержку сотрудников Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (А.Т. Базилевского, В.А. Дорофееву, Ю.А. Костицына, К.А. Лоренца, Д.Д. Бадюкова, О.И. Яковлева, К.П. Рязанцева, С.И. Шорникова, С.И. Демидову, А.В. Корочанцева, Е.В. Корочанцеву, А.И. Буйкина, Н.С. Безаеву, А.Я. Скрипник, Н.Н. Кононкову, Д.А. Садиленко, Н.Р. Хисину, О.Л. Кускова, М.М. Фугзан). Автор также благо-

дарит сотрудников Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова (А.А. Ульянова и Н.Г. Зиновьеву), Университета Теннесси (г. Ноксвилл, США), (Л. Тейлора), музея естественной истории г. Вены и Венского Университета 2004–2005 гг. (Австрия) (Г. Курата, Ф. Брандштеттера и Т. Нтафлоса), музея естественной истории Смитсоновского института (г. Вашингтон, США) (Г. МакФерсона и Т. МакКоя), Космического центра Джонсона (Хьюстон, США) (М. Золенского), Астрофизической лаборатории (Кембридж, США) (М.И. Петаева), Чикагского Университета (США) (Р.А. Мендыбаева). Также автор глубоко признателен специалистам по

изотопным исследованиям Гавайского Университета (А.Н. Кроту), Университета штата Висконсин (США) (Н. Кита), Центра исследования звезд и планет Копенгагенского Университета (г. Копенгаген, Дания) (М. Биззарро и Дж. Коннелли), Открытого Университета (г. Милтон Киннес, Великобритания) (И.А. Франки); специалистам по РФА с применением синхротронного излучения Университета Гете (г. Франкфурте, Германия) (Ф. Гензель и Ф. Бренкеру), специалистам по EBSD методу и дифракции с применением синхротронного излучения Университета Токио (Япония) (Т. Микоучи) и Калифорнийского Технологического Университете (США) (Ч. Ма). Автор благодарен А.О. Луканину, Ю.А. Костицыну, А.И. Буйкину за помощь в подготовке этого обзора.

Работа была выполнена в рамках государственного задания ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иванова М.А. (2016) Ca,Al-включения из углистых хондритов — самые древние образования Солнечной системы. *Геохимия* **54**(5), 387–402.
- Ivanova M.A. (2016) Ca—Al-Rich Inclusions in Carbonaceous Chondrites: the Oldest Solar System Objects. *Geochem. Int.* **54**(5), 387–402.
- Иванова М.А., Петаев М.И. (2015) Характеристика и происхождение компонентов углистого СН хондрита NWA 470. *Петрология* **23**(2), 167–185.
- Иванов А.В., Ярошевский А.А., Иванова М.А. (2019) Минералы метеоритов — новый каталог. *Геохимия* **64**(8), 869–932.
- Ivanov A.V., Yaroshevskiy A.A., Ivanova M.A. (2018) Meteorite Minerals. *Geochem. Int.* **57**(8), 931–940.
- Казенас Е.К. (2004) *Термодинамика испарения двойных оксидов*. М.: Наука, 551 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* **24**(11), 1559–1569.
- Назаров М.А., Корина М.И., Ульянов А.А., Колесов Г.М., Щербовский Е.Я. (1984) Минералогия, петрография и химический состав богатых кальцием и алюминием включений метеорита Ефремовка. *Метеоритика* **43**(10), 49–67.
- Пригожин И., Дефэй Р. (1970) *Химическая термодинамика*. Новосибирск: Наука, 509 с.
- Суворов А.В. (1970) *Термодинамическая химия парообразного состояния (тензиметрические исследования гетерогенных равновесий)*. Л.: Химия, 208 с.
- Ульянов А.А., Кононкова Н.Н., Яковлев О.И., Коровкин М.А. (1990) О кальциевых алюминатах в тугоплавких включениях метеорита Ефремовка. *Метеоритика* **49**(2), 92–104.
- Яковлев О.И., Маркова О.М., Семенов Г.А., Белов А.Н. (1984) Результаты эксперимента по испарению хондрита Крымка. *Метеоритика* **43**(10), 125–133.
- Яковлев О.И., Рязанцев К.М., Шорников С.И. (2017) Роль кислотности-основности в испарении тугоплавких включений в хондритах. *Геохимия* **62**(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.
- Яковлев О.И., Шорников С.И. (2019) Теоретический анализ химического и изотопного фракционирования магния и кремния при испарении Ca,Al-включений хондритов. *Геохимия* **64**(8), 777–793.
- Yakovlev O.I., Shornikov S.I. (2019) Theoretical Analysis of Mg and Si Chemical and Isotopic Fractionation at Vaporization of Ca—Al Inclusions of Chondrites. *Geochem. Int.* **57**(8), 851–864.
- Шорников С.И. (2015) Коэффициенты испарения оксидов, содержащихся в расплавах Ca—Al-включений хондритов. *Геохимия* **60**(12), 1110–1120.
- Shornikov S.I. (2015) Vaporization Coefficients of Oxides Contained in the Melts of Ca—Al-Inclusions in Chondrites. *Geochem. Int.* **53**(12), 1080–1089.
- Шорников С.И. (2019) Термодинамическое моделирование процесса испарения лунного и метеоритного вещества. *Геохимия* **64**(8), 794–802.
- Shornikov S.I. (2019) Thermodynamic Modeling of Evaporation Processes of Lunar and Meteorite Substance. *Geochem. Int.* **57**(8) 865–872.
- Aleón J., Krot A.N., McKeegan K.D. (2002) Calcium—aluminum-rich inclusions and amoeboid olivine aggregates from the CR carbonaceous chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **37**, 1729–1755.
- Aleón J., Krot A.N., McKeegan K.D., MacPherson G.J., Ulyanov A.A. (2005) Fine-grained, spinel-rich inclusions from the reduced CV chondrite Efremovka: II. Oxygen isotopic compositions. *Meteorit. Planet. Sci.* **40**, 1043–1058.
- Aléon J., El Goresy A., Zinner E. (2007) Oxygen isotope heterogeneities in the earliest protosolar gas recorded in a meteoritic calcium—aluminum-rich inclusion. *Earth Planet. Sci. Lett.* **263**(1–2), 114–127.
- Aléon J., McKeegan K.D., El Goresy A., Charon E. (2010) Oxygen isotopes in the ultrarefractory CAI Efremovka 101.1 and the solar nebula (abstract) *73rd Annu. Meteorit. Soc. Meet.*, 5185.
- Amelin Y., Kaltenbach A., Iizuka T., Stirling C.H., Ireland T.R., Petaev M., Jacobsen S.B. (2010) U—Pb chronology of the Solar System's oldest solids with variable $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**(4), 1059–1071.
- Amelin Yu., Kaltenbach A., Iizuka T., Stirling C.H., Ireland T.R., Petaev M.I., Jacobsen S.B. (2010) U—Pb chronology of the Solar System's oldest solids with variable $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$. *Earth Planet. Sci. Lett.* **300**(3–4), 343–350.
- Amelin Yu., Krot A.N., Hutcheon I.D., Ulyanov A.A. (2002). Lead isotopic ages of chondrules and calcium—aluminum-rich inclusions. *Science* **297**(5587), 1678–1683.
- Anders E., Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**(1), 197–214.
- Asphaug E., Jutzi M., Movshovitz N. (2011) Chondrule formation during planetesimal accretion. *Earth Planet. Sci. Lett.* **308**(3), 369–379.

- Asplund M., Grevesse N., Sauval A. J., Scott P. (2009) The Chemical Composition of the Sun. *Annu. Rev. Astron. Astroph.* **47**(1), 481-522
- Bar-Matthews M., Hutcheon I.D., MacPherson G.J., and Grossman L. (1988) A corundum-rich inclusion in the Murchison carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 31-41.
- Beckett J.R., Grossman L. (1988) The origin of type C inclusions from carbonaceous Chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **89**, 1-14.
- Beckett J.R. (1986) The origin of calcium-, aluminum-rich inclusions from carbonaceous chondrites: An experimental study. Unpublished Ph.D. dissertation. University of Chicago. 1986. 373 p.
- Beckett J.R., Connolly H.C.Jr., Ebel D.S. (2006) Chemical processes in calcium–aluminum-rich inclusions. A mostly CMAS view of melting and crystallization. In *Meteorites and the Early Solar System II* (D.S. Lauretta and H.Y. McSween Jr., Eds.) Tucson: University of Arizona, 399-429.
- Bischoff A., Keil K. (1983) Ca–Al-rich chondrules and inclusions in ordinary chondrites. *Nature* **303**(4), 588-592.
- Bischoff A., Palme H., Ash R.D., Clayton R.N., Schultz L., Herpers U., Stoffler D., Grady M.M., Pillinger C.T., Spettel B., Weber H., Grund T., Endress M., Weber D. (1993) Paired Renazzo-type (CR) carbonaceous chondrites from the Sahara. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**(7), 1587-1604.
- Bischoff A., Palme H., Schultz L., Weber D., Weber H.W., Spettel B. (1993) Acfer 182 and paired samples, an iron-rich carbonaceous chondrite: Similarities with ALH 85085 and relationship to CR chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**(11), 2631-2648.
- Bischoff A., Wurm G., Chaussidon M., Horstmann M., Metzler K., Weyrauch M., Bjerkeli P., van der Wiel M.H., Harsono D., Ramsey J.P., Jorgensen J.K. (2016) Resolved images of a protostellar outflow driven by an extended disk wind. *Nature* **540**(7633), 406-409.
- Blake J.B., Schramm D.N. (1973) ^{247}Cm as a Short-lived r-Process Chronometer. *Nature* **243**(130), 138-140.
- Blichert-Toft J., Zanda B., Ebel D.S., Albarède F.A. (2010) The Solar System primordial lead. *Earth Planet. Sci. Lett.* **300**(1-2), 152-163.
- Borisova A.Y., Freydieier R., Polvé M., Jochum K.P., and Candaudap F. (2010) Multi-elemental of ATHO-G rhyolitic glass (MPI-DING reference material) by femtosecond and nanosecond LA-ICP-MS: Evidence for significant heterogeneity of B, V, Zn, Mo, Sn, Sb, Cs, W, Pt and Pb at the millimetre scale. *Geostand. Geoanal. Res.* **34**, 245-255.
- Boss A.P., Alexander C.M. O'D., Podolak M. (2012) Cosmochemical consequences of particle trajectories during FU Orionis outbursts by the early Sun. *Earth Planet. Sci. Lett.* **345**, 18-26.
- Boss A.P., Graham J.A. (1993) Clumpy disk accretion and chondrule formation. *Icarus* **106**(1), 168-178.
- Boss A.P. (2008) Mixing in the solar nebula: Implications for isotopic heterogeneity and large-scale transport of refractory grains. *Earth Planet. Sci. Lett.* **268**, 102-109.
- Boss A.P., Alexander C.M. O'D., Podolak M. (2020) Evolution of CAI-sized particles during FU Orionis outbursts. I. Particle trajectories in protoplanetary disks with beta cooling. *The Astrophys. J.* **901**(81), 26.
- Boss A.P., Durisen R.H. (2005) Sources of shock waves in the protoplanetary disk // In *"Chondrites and the protoplanetary disk"* (A.N. Krot, E.R.D. Scott, B. Reipurth, Eds.), ASP Conference Series 341, San Francisco, Astronomical Society of the Pacific, 821-838.
- Boss P., Durisen R.H. (2010) Chondrule-forming Shock Fronts in the Solar Nebula: A possible unified scenario for planet and chondrite formation. *Astrophys. J.* **621**(2), L137-L140.
- Bouvier A., Wadhwa M. (2010) The age of the Solar System redefined by the oldest Pb–Pb age of a meteoritic inclusion. *Nature Geosci.* **3**(9), 637-641.
- Boynton W.V. (1975) Fractionation in the solar nebula – Condensation of yttrium and the rare earth elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**(5), 569-584.
- Boynton W.V., Frazier R.M., MacDougall J.D. (1980) Identification of an ultra-refractory component in the Murchison meteorite (abstract). 11th Lunar Planet. Sci. Conf. 103, 105.
- Brearely A.J., Krot A.N. (2012) Metasomatism in the early solar system: the record from chondritic meteorites. In *Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock – Lecture Notes in Earth System Sciences*, 659-789.
- Brearely A.J., Jones R.H. (1998) Chondritic meteorites. In *Planetary Materials*, Ed. J.J. Papike, New York, 398 p.
- Brennecka G.A., Weyer S., Wadhwa M., Janney P.E., Zipfel J., Anbar A.D. (2010) $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ Variations in Meteorites: Extant ^{247}Cm and Implications for Pb–Pb Dating. *Science* **327**(5964), 449-451.
- Brennecka G.A., Wadhwa M. (2012) Uranium isotope compositions of the basaltic angrite meteorites and the chronological implications for the early Solar System. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **109**, 9299-9303.
- Brownlee D. et al. (2006) Comet 81P/Wild 2 under a microscope. *Science* **314**(5806), 1711-1716.
- Bullock E.S., MacPherson G.J., Nagashima K., Krot A.N., Petaev M.I., Jacobsen S.B., Ulyanov A.A. (2012) Forsterite-bearing Type B refractory inclusions from CV3 chondrites: from aggregates to volatilized melt droplets. *Meteorit. Planet. Sci.* **47**(12), 2128-2148.
- Chandrasekhar S. (1965) The stability of a rotating liquid drop. *Proc. R. Soc. Lond.* **286**, 1-26.
- Chapman D.R. (1964) On the unity and origin of the Australasian tektites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**(6), 841-850.
- Chase M.W. (1998) NIST-JANAF Thermochemical Tables. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **9**, 1-1951.
- Ciesla F.J. (2007) Outward transport of high-temperature materials around the midplane of the solar nebula. *Science* **318**(5850), 613-615.
- Ciesla F.J. (2009) Dynamics of high-temperature materials delivered by jets to the solar nebula. *Meteorit. Planet. Sci.* **44**(10), 1663-1673.
- Ciesla F.J. (2010) The distributions and ages of refractory objects in the solar nebula. *Icarus* **208**, 455-467.
- Clayton R.N., Onuma N., Grossman L., Mayeda T.K. (1977) Distribution of the pre-solar component in Allende and other carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **34**(2), 209-224.
- Clayton R.N. (2002) Solar System: Self-shielding in the solar nebula. *Nature* **415**(6874), 860-861.

- Clayton R.N., MacPherson G.J., Hutcheon I.D., Davis A.M., Grossman L., Mayeda T.K., Molini-Velsko C., Allen J.M., El Goresy A. (1984) Two forsterite-bearing FUN inclusions in the Allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**(3), 533–548.
- Cleverly W.H. (1986) Australites from Hampton Hill Station, Western Australia. *J.R. Soc. West Aust.* **68**(4), 81–93.
- Condon D.J., McLean N., Noble S.R., Bowring. (2010) Isotopic composition ($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$) of some commonly used uranium reference materials. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**(24), 7127–7143.
- Connelly J.N., Amelin Y., Krot A.N., Bizzarro M. (2008) Chronology of the solar system's oldest solids. *Astrophys. J.* **675**(2), L121.
- Connelly J., Bizzarro M. (2009) Pb–Pb dating of chondrules from CV chondrites by progressive dissolution. *Chem. Geol.* **259**(3–4), 143–151.
- Connelly J.N., Bizzarro M., Krot A.N., Nordlunds A., Wielandt D., Ivanova M.A. (2012) The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. *Science* **338**(6107), 651–655.
- Cosarinsky M., McKeegan K.D., Hutcheon I.D., Weber P. and Fallon S. (2005a) Magnesium and oxygen isotopic study of the Wark–Lovering rim around a Fluffy Type-A inclusion from Allende. *Lunar Planet. Sci. Conf.* **36**, 2105.
- Cosarinsky M., Taylor D.J., McKeegan K.D., and Hutcheon I.D. (2005b) Mg isotopic study of Wark–Lovering rims in Type A inclusions from CV chondrites: formation mechanisms and timing. *68th Annu. Meteorit. Soc. Meet.*, 5284.
- Curien H. (1956) Hibonite from metamorphic rocks. *Compt. Rend. Acad. Sci.* **242**(12), 2845.
- Cuzzi J.N., Davis S.S., Dobrovolskis A.R. (2003) Blowing in the wind. II. Creation and redistribution of refractory inclusions in a turbulent protoplanetary nebula. *Icarus* **166**, 385.
- D'Alessio P., Calvet N., Woolum D.H. (2005) Thermal structure of protoplanetary disc. In *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, A.N. Krot, E.R.D. Scott, B. Reipurth, Eds. (Astrophysical Society of the Pacific) San Francisco, **341**, 353.
- Davis A.M. (1984) A scandalously refractory inclusion in Ornans (abstract). *Meteoritics* **19**, 214.
- Davis A.M., Grossman L. (1979) Condensation and fractionation of rare earths in the solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**(10), 1611–1632.
- Davis A.M., Richter F.M. (2014) Condensation and evaporation of solar system materials. In *Meteorites, Comets and Planets, Treatise on Geochemistry* (A.M. Davis, Ed.), Oxford: Elsevier, 335–360.
- Davis A.M., Hashimoto A., Clayton R.N., Mayeda T.K. (1990) Isotope mass fractionation during evaporation of Mg_2SiO_4 . *Nature* **347**(6294), 655–658.
- Davis A.M., MacPherson G.J., Clayton R.N., Mayeda T.K., Sylvester P., Grossman L., Hinton R. W., Laughlin J.R. (1991) Melt solidification and late-stage evaporation in the evolution of a FUN inclusion from the Vigarano CV3 chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**(2), 621–638.
- Davis A.M., MacKeegan K.D., MacPherson G.J. (2000) Oxygen isotopic compositions of individual minerals from the FUN inclusion Vigarano 1623-5. *Meteorit. Planet. Sci. Supplement*. **35**, A47.
- Davis A.M., Richter F.M., Mendybaev R.A., Janney P.E., Wadhwa M., McKeegan K.D. (2015) Isotopic mass fractionation laws for magnesium and their effects on ^{26}Al – ^{26}Mg systematics in solar system materials. *Geochim. Cosmochim. Acta* **158**, 245–261.
- Delbos L. (1957) New occurrences of hibonite in metamorphic rocks. *Compt. Rend. Acad. Sci.* **244**(1), 214–215.
- Desch S.J., Kalyaan A., Alexander C. O'D. (2018) The effect of Jupiter's formation on the distribution of refractory elements and inclusions in meteorites. *The Astrophys. J. Supplement*. **238**(1), 31.
- Dougill M.W. (1957) Crystal structure of calcium monoaluminate. *Nature* **180**(4580), 292–293.
- Doyle P.M., Jogo K., Nagashima K., Krot A.N., Wakita S., Ciesla F.J., Hutcheon I.D. (2015) Early aqueous activity on the ordinary and carbonaceous chondrite parent bodies recorded by fayalite. *Nature Comm.* **6**, 1–10.
- Doyle P.M., Jogo K., Nagashima K., Huss G.R., Krot A.N. (2016) Mn–Cr relative sensitivity factor in ferromagnesian olivines defined for SIMS measurements with a Cameca ims-1280 ion microprobe: Implications for dating secondary fayalite. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **174**, 102–121.
- Dullemont C.P., Monnier J.D. (2010) The inner regions of protoplanetary disks. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **48**, 205–239.
- Dunlap D.R., Koefoed P., Amelin Yu., Wadhwa M., Agee C.B. (2018) Pb–Pb age of the ungrouped achondrite Northwest Africa 11119: timing of extraterrestrial silica-rich volcanism. *49th Lunar Planet. Sci. Conf.*, abstract # 2302.
- Ebel D.S., Grossman L. (2000) Condensation in dust-enriched systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **64**(2), 339–366.
- El Goresy A., Nagel K., Ramdohr P. (1978) The Allende meteorite: fremdlinge and their noble relatives. *Proceedings of 11th Lunar Planet. Sci. Conf.*, 292–284.
- El Goresy A., Zinner E., Matsunami, Palme H., Spettel B., Lin Y. and Nazarov M. (2002) Efremovka 101.1: A CAI with ultrarefractory REE patterns and enormous enrichments of Sc, Zr, and Y in fassaite and perovskite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66** (8), 771–781.
- Elkins-Tanton L.T. (1971) *Asteroids, Meteorites, and Comets*. Infobase Publishing. 289 p.
- 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.
- Evans N.J. II, Dunham M.M., Jorgensen J.K., Enoch M.L., Merín B., van Dishoeck E.F., Alcalá J.M., Myers P.C., Stapelfeldt K.R., Huard T.L., Allen L.E., Harvey P.M., van Kempen T., Blake G.A., Koerner D.W., Mundy L.G., Padgett D.L., Sargent A.I. (2009) The Spitzer c2d legacy results: star-formation rates and efficiencies; evolution and lifetimes. *Astrophys. J. Supp.* **181**(2), 321–350.
- Fahey A.J., Goswami J.N., McKeegan K.D., and Zinner E.K. (1987) ^{16}O excesses in Murchison and Murray hibonite: A case against a late supernova injection origin of isotopic anomalies in O, Mg, Ca and Ti. *The Astrophys. J.* **323**, L91–L95.
- 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.
- Floss C., El Goresy A., Zinner E., Kransel G., Rammensee W., Palme H. (1996) Elemental and isotopic fractionations pro-

- duced through evaporation of the Allende CV chondrite: Implications for the origin of HAL-type hibonite inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**(11), 1975–1997.
- Floss C., El Goresy A., Zinner E., Palme H., Weckwerth G., Rammensee W. (1988) Corundum-bearing residues produced through the evaporation of natural and synthetic hibonite. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**(2), 191–206.
- Gautason B., Muehlenbachs K. (1993) Oxygen diffusion in perovskite: Implications for electrical conductivity in the lower mantle. *Science* **260**(5107), 518–518.
- Gentile A.L., Foster W.R. (1963) Calcium hexaluminate and its stability relations in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *Jour. Amer. Ceram. Soc.* **46**, 74–76.
- Genzel P.-T., Bazi B., De Pauw E., Vekemans B., Vincze L., Garrevoet J., Lindner M., Falkenberg G., Ivanova M.A., Ma C., Davis A.M., Krot A.N., Brenker F.E. (2020) Rare earth element analysis of UR CAIs from CV3 chondrites by SRXRF. *51st Lunar Planet. Sci. Conf.*, 2002.
- Glavin D.P., Kubny A., Jagoutz E. and Lugmair G.W. (2004) Mn–Cr isotope systematics of the D'Orbigny angrite. *Meteorit. Planet. Sci.* **39**(5), 693–700.
- Goodwin D.W., Lindop A.J. (1970) The crystal structure of $\text{CaO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$. *Acta Cryst.* **B26**, 1230–1235.
- Greshake A., Krot A.N., Meibom A., Weisberg M.K., Zolensky M.E., Keil K. (2002) Heavily-hydrated matrix lumps in the CH and metal-rich chondrites QUE 94411 and Hamadah al Hamra 237. *Meteorit. Planet. Sci.* **37**(2), 281–294.
- Gross S. (1977) The mineralogy of the Hatrurim formation, Israel. *Geol. Surv. Isr. Bull.* **70**, 1–80.
- Grossman L. (1972) Condensation in the primitive solar nebular. *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**(5), 597–619.
- Grossman L. (1973) Refractory trace elements in Ca–Al-rich inclusions in the Allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**(5), 1119–1140.
- Grossman L. (1975) Petrography and mineral chemistry of Ca-rich inclusions in the Allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**(4), 433–454.
- Grossman L. (2010) Vapor-condensed phase processes in the early solar system. *Meteorit. Planet. Sci.* **45**(1), 7–20.
- Grossman L., Larimer J.W. (1974) Early chemical history of the solar system. *Rev. Geophys. Space Phys.* **12**, 71–101.
- Grossman L., Ganapathy R. (1976) Trace elements in the Allende meteorite. I – Coarse-grained, Ca-rich inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**(8), 331–344.
- Grossman J.N., Rubin A.E., MacPherson G.J. (1988) ALH85085: a unique volatile-poor carbonaceous chondrite with possible implications for nebular fractionation processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **91**(1–2), 33–54.
- 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., Ebel D.S., Simon S.B. (2002) Formation of refractory inclusions by evaporation of condensate precursors. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **66**(1), 145–161.
- 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.
- Han J., Keller L.P., Needham A.W., Messenger S., Simon J.I. (2015) Microstructural investigation of a Wark–Lovering rim on a Vigarano CAI. *78th Annu. Meet. Met. Soc.*, 5243.
- Hashimoto A. (1983) Evaporation metamorphism in the early solar nebula – evaporation experiments on the melt $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ and chemical fractionations of primitive materials. *Geochem. J.* **17**(3), 111–145.
- 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**, 275–306.
- 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**, 669–679.
- Hezel D.C., Palme H., Brenker F.E., Nasdala L. (2003) Evidence for fractional condensation and reprocessing at high temperatures in CH chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **38**(8), 1199–1215.
- Hinton R.W., Davis A.M., Scatena-Wachel D.E., Grossman L., Draus R.J. (1988) A chemical and isotopic study of hibonite-rich refractory inclusions in primitive meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**(11), 2573–2598.
- Hiyagon H., Hashimoto A., Kimura M., Ushikubo T. (2003). First discovery of an ultrarefractory nodule in an Allende fine-grained inclusion (abstract). *34th Lunar Planet. Sci. Conf.*, 1552.
- Hu J., Mao S., Du G., Wu Y., Zhang P. (2011) A new thermodynamic analysis of the intergrowth of hedenbergite and magnetite with Ca–Fe-rich olivine. *Am. Mineral.* **96**, 599–608.
- Hu J.Y., Dauphas N., Tissot F.L.H., Yokochi R., Ireland T.J., Zhang Z., Davis A.M., Ciesla F., Grossman L., Charlier B.L.A., Roskosz M., Alp E.E., Hu M.Y., Zhao J. (2021) Heating events in the nascent solar system recorded by rare earth element isotopic fractionation in refractory inclusions. *Sci. Adv.* **7**, eabc2962.
- Hua J., Huss G.R., Tachibana S., Sharp T.G. (2005). Oxygen, silicon and Mn–Cr isotopes of fayalite in the Kaba oxidized CV3 chondrite: constraints for its formation history. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**(5), 1333–1348.
- Hutcheon I.D., Krot A.N., Keil K., Phinney D.L., Scott E.R.D. (1998) $^{53}\text{Mn}-^{53}\text{Cr}$ dating of fayalite formation in the CV3 chondrite Mokoia: Evidence for asteroidal alteration. *Science* **282**(5395), 1865–1867.
- Ireland T.R. (1988) Correlated morphological, chemical, and isotopic characteristics of hibonites from the Murchison carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**(12), 2827–2839.
- Ireland T.R. (1990) Presolar isotopic and chemical signatures in hibonite-bearing refractory inclusions from the Murchison carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**(11), 3219–3237.
- Ireland T.R., Fahey A.J., Zinner E.K. (1988) Trace element abundances in hibonites from the Murchison carbonaceous chondrite: Constraints on high-temperature processes in the solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**(12), 2841–2854.
- Itoh S., Kojima H., Yurimoto H. (2004) Petrography and oxygen isotopic compositions in refractory inclusions from CO chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**(1), 183–194.
- Ivanova M.A., Petaev M.I., MacPherson G.J., Nazarov M.A., Taylor L.A., Wood J.A. (2002) The first known natural occurrence of calcium monoaluminate, in a calcium alumin-

- im-rich inclusion from the CH chondrite North West Africa 470. *Meteorit. Planet. Sci.* **37**(10), 1337-1344.
- Ivanova M.A., Kononkova N.N., Krot A.N., Greenwood R.C., Franchi I.A., Verchovsky A.B., Trierloff M., Korochantseva E.V., Brandstaetter F. (2008) The Isheyevo meteorite: Mineralogy, petrology, bulk chemistry, oxygen, nitrogen, carbon isotopic compositions and ^{40}Ar – ^{39}Ar ages. *Meteorit. Planet. Sci.* **43**(5), 915-940.
- Ivanova M.A., Lorenz C.A., Nazarov M.A., Brandstaetter F., Franchi I.A., Moroz L.V., Clayton R.N. (2010) First non-Antarctic metamorphosed carbonaceous chondrites: Dhofar 225 and Dhofar 735. *Meteorit. Planet. Sci.* **45**(7), 1108-1123.
- Ivanova M.A., Krot A.N., Nagashima K., MacPherson G.J. (2012) Compound ultrarefractory CAI-bearing inclusions from CV3 carbonaceous chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **47**(12), 2107-2127.
- Ivanova M.A., Krot A.N., Kononkova N.N. and MacPherson G.J. (2013a) Heterogeneity in bulk compositions of compound CAIs from NWA 3118 and Efremovka CV3 chondrites. *44th Lunar Planet. Sci. Conf.*, abstract#1661.
- Ivanova M.A., Lorenz C.A., Franchi I.A., Bychkov A.Yu., Post J. (2013b) Experimental simulation of oxygen isotopic exchange in olivine and implication for metamorphosed carbonaceous chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **48**(10), 2059-2070.
- Ivanova M.A., Park C., Lorenz C.A., Krot A.N., Bullock E.S., Nakashima D., Tenner T.J., Kita N.T., MacPherson G.J. (2014) Plastically-deformed forsterite-bearing type B CAI from NWA 3118 (CV3). *77th Annual Meeting of the Meteoritical Society*, held September 7-12, Casablanca, Morocco. LPI Contribution № 1800, id. 5213.
- Ivanova M.A., Lorenz C.A., Krot A.N., MacPherson G.J. (2015) A compound Ca,Al-rich inclusion from CV3 chondrite North West Africa 3118: implication for understanding processes during CAI formation. *Meteorit. Planet. Sci.* **50**(9), 1512-1528.
- Ivanova M.A., Lorenz C.A., Borisovskiy S.E., Burmistrov A.A., Korost D.V., Korochantsev A.V., Logunova M.N., Shornikov S.S., Petaev M.I. (2017) Composition and origin of holotype Al-Cu-Zn minerals in relation to quasicrystals in the Khatyrka meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.* **52**(5), 869-883.
- Ivanova M.A., Lorenz C.A., Borisovskiy S.E., Korochantsev A.V., Logunova M.N., Petaev M.I. (2018) Reply to the comment by Andronicos et al., 2017 on paper "Composition and origin of holotype Al-Cu-Zn minerals in relation to quasicrystals in the Khatyrka meteorite" by Ivanova et al. (2017) *Meteorit. Planet. Sci.* **53**(11), 2441-2442.
- Ivanova M.A., Lorenz C.A., Humayun M., Corrigan C.M., Ludwig T., Trierloff M., Righter K., Franchi I.A., Verchovsky A.B., Korochantseva E.V., Kozlov V.V., Teplyakova S.N., Korochantsev A.V., Grokhovsky V.I. (2020) Sierra Gorda 009: a new member of the metal-rich G chondrites subgroup. *Meteorit. Planet. Sci.* **55**(8) 1764-1792.
- Ivanova M.A., Mendybaev R.A., Shornikov S.I., Lorenz C.A., K.M., Glenn J., MacPherson G.J. (2021). Modeling the evaporation of CAI-like melts and constraining the origin of CH-CB CAIs // *Geochim. Cosmochim. Acta* 296, 97-116.
- Ito S., Suzuki K., Inagaki M., Naka S. (1980) High-pressure modifications of CaAl_2O_4 and CaGa_2O_4 . *Material Res. Bul.* **15**, 925-932.
- Jacobsen B., Yin Q.-Z., Moynier F., Amelin Y., Krot A.N., Nagashima K., Hutcheon I.D., Palme H. (2008) ^{26}Al – ^{26}Mg and ^{207}Pb – ^{206}Pb systematics of Allende CAIs: Canonical solar initial $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ ratio reinstated. *Earth Planet. Sci. Lett.* **272**(1-2), 353-364.
- Jogo K., Nakamura T., Noguchi T., Zolotov M.Y. (2009) Fayalite in the Vigarano CV3 carbonaceous chondrite: Occurrences, formation age and conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **287**(3-4), 320-328.
- Bodenan J.-D. J., Starkey N.A., Russell S.S., Wright I.P., Franchi I.A. (2020) One of the earliest refractory inclusions and its implications for solar system history. *Geochim. Cosmochim. Acta* **286**, 214-226.
- Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G. (2001) Phase diagram of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ system. *Ceramics Internat.* **27**(1), 25-28.
- Jochum K.P., Weis U., Stoll B., Kuzmin D., Yang Q., Raczek I., Jacob D.E., Stracke A., Birbaum K., Frick D.A., Günther D. (2011) Determination of reference values for NIST SRM 610-617 glasses following ISO guidelines. *Geo-stand. Geoscient. Res.*, **35**, 397-429.
- Jones R.H., Grossman J.N., Rubin A.E. (2005) Chemical, mineralogical and isotopic properties of chondrules: clues to their origin // In *Chondrites and the protoplanetary disk*, A.N. Krot, E.R.D. Scott, B. Reipurth, Eds. (Astronomical Society of the Pacific), San Francisco **341**, 251-285.
- Joung M.K., Mac Low M.-M., Ebel D.S. (2004) Chondrule formation and protoplanetary disk heating by current sheets in nonideal magnetohydrodynamic turbulence. *Astrophys. J.* **606**(1), 532-541.
- Kawasaki N., Simon S.B., Grossman L., Sakamoto N., Yurimoto H. (2018) Crystal growth and disequilibrium distribution of oxygen isotopes in an igneous Ca–Al-rich inclusion from the Allende carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **221**, 318-341.
- Kawasaki N., Wada S., Park C., Sakamoto N., Yurimoto H. (2020) Variations in initial $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ ratios among fine-grained Ca-Al-rich inclusions from reduced CV chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **279**, 1-15.
- Keller L.P., Needham A.W., Messenger S. (2014) A FIB/TEM study of a Wark-Lovering rim on a Vigarano CAI. *77th Ann. Meteorit. Soc. Meet.*, 5428.
- Kimura M., El Goresy A., Palme H., and Zinner E. (1993) Ca–Al-rich inclusions in the unique chondrite ALH85085: Petrology, chemistry, and isotopic compositions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**(10), 2329-2359.
- Kimura M., Hashimoto A., Hiyagon H., Ushikubo T. (2003) Mineralogical study of ultrarefractory-element-rich nodules in Allende, Efremovka and Murchison. National Institute of Polar Research, Symposium on Evolution of solar System Materials: A New Perspective from Antarctic (abstract). *Meteoritics*, 53.
- Kimura M., Mikouchi T., Suzuki A., Miyahara M., Ohtani E. (2009) Kushirolite, CaAlAlSiO_6 : A new mineral of the pyroxene group from the ALH85085 CH chondrite, and its genetic significance in refractory inclusions. *Am. Mineral.* **94**, 1470-1482.
- Kita N.T., Huss G.R., Tachibana S., Hutcheon I.D. (2005) Constraints on the origin of chondrules and CAIs from short-lived and long-lived radionuclides. In *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, A.N. Krot, E.R.D. Scott, B. Reipurth, Eds. Astronomical Society of the Pacific, San Francisco. **341**, 558-587.

- Kita N.T., Ushikubo T., Knight K.B., Mendybaev R.A., Davis A.M., Richter F.M., Fournelle J.H. (2012) Internal ^{26}Al – ^{26}Mg isotope systematics of a Type B CAI: Remelting of refractory precursor solids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **86**, 37–51.
- Kita N.T., Yin Q.-Z., MacPherson G.J., Ushikubo T., Jacobsen B., Nagashima K., Kurahashi E., Krot A.N., Jacobsen S.B. (2013) Al–Mg isotope systematics of the first solids in the early solar system. *Meteorit. Planet. Sci.* **48**(8), 383–1400.
- Knight K.B., Kita N., 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**(20), 6390–6401.
- Kogure T. (2002) Identification of polytypic groups in hydrous phyllosilicates using electron back-scattering patterns. *Am. Mineral.* **87**, 1678–1685.
- Kööp L., Davis A.M., Nakashima D., Park C., Krot A.N., Nagashima K., Tenner T.J., Heck P.R., Kita N.T., (2016) A link between oxygen, calcium and titanium isotopes in ^{26}Al -depleted hibonite-rich CAIs from Murchison and implications for the heterogeneity of dust reservoirs in the solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* **189**, 70–95.
- Koop L., Nakashima D., Heck P.R., Kita N.T., Tenner T.J., Krot A.N., Nagashima K., Park C., Davis A. (2018) A multi-element isotopic study of refractory FUN and F CAIs: Mass-dependent and mass-independent isotope effects. *Geochim. Cosmochim. Acta* **221**, 296–317.
- Korzhiński D.S. (1959) The advancing wave of acidic components in ascending solutions and hydrothermal acid-base differentiation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **17**(1), 17–20.
- Krot A.N., Wasson J.T. (1995) Igneous rims on low-FeO and high-FeO chondrules in ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**(23), 4951–4966.
- Krot A.N., Petaev M.I., Zolensky M.E., Keil K., Scott E.R.D., Nakamura K. (1998) Secondary calcium-iron minerals in the Bali-like and Allende-like oxidized CV3 chondrites and Allende dark inclusions. *Meteoritics* **33**(4), 623–645.
- Krot A.N., Brearley A.J., Petaev M.I., Kallemeyn G.W., Sears D.W.G., Benoit P.H., Hutcheon I.D., Zolensky M.E., Keil K. (2000) Evidence for in situ growth of fayalite and hedenbergite in MacAlpine Hills 88107, ungrouped carbonaceous chondrite related to CM-CO clan. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**(6), 1365–1387.
- Krot A.N., McKeegan K.D., Russell S.S., Meibom A., Weisberg M.K., Zipfel J., Krot T.V., Fagan T.J., Keil K. (2001a) Refractory Ca,Al-rich inclusions and Al diopside-rich chondrules in the metal-rich chondrites Hammadah al Hamra 237 and QUE 94411. *Meteorit. Planet. Sci.* **36**(9), 1189–1217.
- Krot A.N., Petaev M.I., Meibom A., Keil K. (2001b) In situ growth of Ca-rich rims around Allende dark inclusions. *Geochem. International.* **36**(2), 351–368.
- Krot A.N., Ulyanov A.A., Meibom A., Keil K. (2001c) Forsterite-rich accretionary rims around Ca, Al-rich inclusions from the reduced CV3 chondrite Efremovka. *Meteorit. Planet. Sci.* **36**(5), 611–628.
- Krot A.N., Meibom A., Weisberg M.K., Keil K. (2002) The CR chondrite clan: implications for early solar system processes. *Meteorit. Planet. Sci.* **37**(11), 1490.
- Krot A.N., Petaev M.I., Russell S.S., Itoh S., Fagan T., Yurimoto H., Chizmadia L., Weisberg M.K., Komatsu M., Ulyanov A.A., Keil K. (2004a) Amoeboid olivine aggregates in carbonaceous chondrites: Records of nebular and asteroidal processes. (Invited review). *Chem. Er.* **64**(3), 185–239.
- Krot A.N., MacPherson G.J., Ulyanov A.A., Petaev M.I. (2004b) Fine-grained, spinel-rich inclusions from the reduced CV chondrites Efremovka and Leoville: I. Mineralogy, petrology, and bulk chemistry. *Meteorit. Planet. Sci.* **39**(9), 1517–1553.
- Krot A.N., Amelin Yu., Cassen P., Meibom A. (2005) Young chondrules in CB chondrites from a giant impact in the early Solar System. *Nature* **436**(7053), 989–992.
- Krot A.N., Hutcheon I.D., Brearley A.J., Pravdivtseva O.V., Petaev M.I., Hohenberg C.M. (2006) Timescales and settings for alteration of chondritic meteorites. In *Meteorites and the Early Solar System II*, (D.S. Lauretta and H.Y. McSween Jr. eds.), Tucson: University of Arizona, 525–553.
- Krot A.N., Yurimoto H., Hutcheon I.D., Libourel G., Chaussidon M., Tissander L., Petaev M.I., MacPherson J.G., Paque-Heather J., Wark D. (2007) Type C Ca,Al-rich inclusions from Allende: Evidence for multistage formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **71**(17), 4342–4364.
- Krot A.N., Chaussidon M., Yurimoto H., Sakamoto N., Nagashima K., Hutcheon I.D., MacPherson G.J. (2008a) Oxygen isotopic compositions of Allende Type C CAIs: Evidence for isotopic exchange during nebular melting and asteroidal metamorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**(10), 2534–2555.
- Krot A.N., Ulyanov A.A., Ivanova M.A. (2008b) Refractory inclusions in the CH/CB-like carbonaceous chondrite Isheyevo: I. Mineralogy and petrography. *Meteorit. Planet. Sci.* **43**(9), 1531–1550.
- Krot A.N., Amelin Y., Bland P., Ciesla F.J., Connelly J., Davis A.M., Huss G.R., Hutcheon I.D., Makide K., Nagashima K., Nyquist L.E., Russell S.S., Scott E.R.D., Thrane K., Yurimoto H., Yin Q.Z. (2009) Origin and chronology of chondritic components: A review. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**(17), 4963–4997.
- Krot A.N., Nagashima K., Ciesla F.J., Meyer B.S., Hutcheon I.D., Davis A.M., Huss G.R., Scott E. R.D. (2010) Oxygen isotopic composition of the Sun and mean oxygen isotopic composition of the protosolar silicate dust: Evidence from refractory inclusions. *The Astrophys. J.* **713**(2), 1159–1166.
- Krot A.N., Makide K., Nagashima K., Huss G.R., Hellebrand E., Petaev M.I. (2012a) Heterogeneous Distribution of ^{26}Al at the Birth of the Solar System: Evidence from Corundum-Bearing Refractory Inclusions. *43rd Lunar Planet. Sci. Conf.*, 2255.
- Krot A.N., Nagashima K., Petaev M.I. (2012b) Isotopically uniform, ^{16}O -depleted calcium, aluminum-rich inclusions in CH and CB carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **83**, 159–178.
- Krot A.N., Nagashima K., Wasserburg G.J., Huss G.R., Papanastassiou D., Davis A.M., Hutcheon I.D., Bizzarro M. (2014) Calcium-aluminum-rich inclusions with fractionation and unknown nuclear effects (FUN CAIs): I. Mineralogy, petrology, and oxygen-isotope compositions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **145**, 206–247.
- Krot A.N., Nagashima K., van Kooten E.M.M., Bizzarro M. (2017) High-temperature rims around calcium-aluminum-

- rich inclusions from the CR, CB and CH carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **201**, 155–184.
- Krot A.N., Nagashima K., Fintor K., Pál-Molnár E. (2019a) Evidence for oxygen-isotope exchange in refractory inclusions from Kaba (CV3.1) carbonaceous chondrite during fluid-rock interaction on the CV parent asteroid. *Geochim. Cosmochim. Acta* **246**, 419–435.
- Krot A.N., Ma C., Nagashima K., Davis A.M., Beckett J.R., Simon S.B., Komatsu M., Fagan T.J., Genzel P.T., Brenker F., Ivanova M.A., Bischoff A. (2019b) Mineralogy, petrography and oxygen isotopic compositions of ultrarefractory inclusions from carbonaceous chondrites. *Chem. Er.* **79**, 125519.
- Krot A.N., Petaev M.I., Nagashima K. (2021) Infiltration metasomatism of the Allende coarse-grained calcium-aluminum-rich inclusions. *Progress Earth Planet. Sci.* **8**(1), 61.
- Larimer J.W. (1967) Chemical fractionations in meteorites – I. Condensation of the elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**(8), 1215–1238.
- Larsen K., Trinqueir A., Paton C., Schiller M., Wielandt D., Ivanova M.A., Connelly J.N., Nordlund A., Krot A.N., Bizzarro M. (2011) Evidence for magnesium isotope heterogeneity in the Solar protoplanetary disk. *The Astrophys. J. Lett.* **735**(7), L37.
- Larsen K.K., Wielandt D., Schiller M., Krot A.N., Bizzarro M. (2020) Episodic formation of refractory inclusions in the Solar System and their presolar heritage. *Earth Planet. Sci. Lett.* **535**, 116088.
- Lee T., Papanastassiou D.A., Wasserburg G.J. (1977) Protoplanetary Cosmic Rays and Extinct Radioactivities in Meteorites. *Astrophys. J.* **322**, L107.
- Lee T., Mayeda T.K., Clayton R.N. (1980) Oxygen isotopic anomalies in Allende inclusion HAL. *Geophys. Res. Lett.* **7**(7), 493–496.
- Lewis G.N., Randall M. (1923) *Thermodynamics and the free energy of chemical substances*. New York: McGraw-Hill. 653 p.
- Libourel G., Krot A.N. (2007) Evidence for the presence of planetesimal material among the precursors of magnesian chondrules of nebular origin. *Earth Planet. Sci. Lett.* **254**(1–2), 1–8.
- Liffman K., Cuello N., Paterson D.A. (2016) A unified framework for producing CAI melting, Wark-Lovering rims and bowl-shaped CAIs. *Mon. Not. Royal Astron. Soc.* **462**(2), 1137–1163.
- Lin Y., Kimura M., Miao B., Dai D., Monoi A. (2006) Petrographic comparison of refractory inclusions from different chemical groups of chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **41**(1), 67–81.
- Liu M.-C., McKeegan K.D., Goswami J.N., Marhas K.K., Sahijpal S., Ireland T.R., Davis A.M. (2009) Isotopic records in CM hibonites: Implications for timescales of mixing of isotope reservoirs in the solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 5051–5079.
- Liu M.-C., Chaussidon M., Gopel C., Lee T. (2012) A heterogeneous solar nebula as sampled by CM hibonite grains. *Earth Planet. Sci. Lett.* **327–328**, 75–83.
- Lodders K. (2003) Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *Astrophys. J.* **591**(2), 1220–1247.
- Lodders K. (2010) Solar system abundances of the elements. In *Principles and Perspectives in Cosmochemistry*. Springer, 379–417.
- Lorenz C.A., Ivanova M.A., Shuvalov V.V. (2012) Aerodynamic deformation of molten CAIs as a possible mechanism of early solids processing in the solar nebula. *Meteorit. Planet. Sci.* **47**, A252.
- Lorenz C., Ivanova M., Krot A., Shuvalov V. (2019). Formation of disk- and bowl-shaped igneous Ca,Al-rich inclusions: Constraints from their morphology, textures, mineralogy and modelling // *Chem. Er.* **79**(4), 125523.
- Loss R.D., Lugmair G.W., MacPherson G.J., Davis A.M. (1994) Isotopically distinct reservoirs in the solar nebula: Isotope anomalies in Vigarano meteorite inclusions. *Astrophys. J.* **436**, L193–L196.
- Lyons J.R., Young E.D. (2005) CO self-shielding as the origin of oxygen isotope anomalies in the early solar nebula. *Nature* **435**(7040), 317–320.
- Ma C., Rossman G.R. (2008) Discovery of tazheranite (cubic zirconia) in the Allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72** (Supplement), A577.
- Ma C., Rossman G.R. (2009a) Ca Ti³⁺AlSiO₆, a new pyroxene from the Allende meteorite. *Am. Mineral.* **94**(10), 1491–1494.
- Ma C., Beckett J.R., Rossman G.R. (2009b) Allendeite and hexamolybdenum: two new ultrarefractory minerals in Allende and two missing links (abstract). *40th Lunar Planet. Sci. Conf.*, 1402.
- Ma C., Sweeney Smith S.A., Connolly H.C., Beckett J.R., Rossman G.R., Schrader D.L. (2010) Discovery of Cl-bearing Mayenite, Ca₁₂Al₁₄O₃₂Cl₂, a new mineral in a CV3 meteorite. *Meteorit. Planet. Sci. Supplement.*, 5134.
- Macdougall J.D. (1979) Refractory-element-rich inclusions in CM meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **42**, 1–6.
- Macdougall J.D. (1981) Refractory spherules in the Murchison meteorite: Are they chondrules? *Geophys. Res. Lett.* **8**, 966–969.
- MacKeegan K.D., Kallio A.P.A., Heber V.S., Jarzebinski G., Mao P.H., Coath C.D., Kunihiro T., Wiens R.C., Nordholt J.E., Moses R.W., Reisenfeld D.B., Jurewicz A.J.G., Burnett D.S. (2011) The oxygen isotopic composition of the Sun inferred from captured solar wind. *Science* **289**(6037), 1334–1337.
- MacPherson G.J. (2014) Calcium-aluminum-rich inclusions in chondritic meteorites. In *Meteorites, Comets and Planets. Treatise on Geochemistry* (second edition), 1. (Edited by A.M. Davis). (Eds: H.D. Holland and K.K. Turekian). Amsterdam: Elsevier, 139–179.
- MacPherson G.J., Grossman L. (1984) Fluffy Type-A inclusions in the Allende meteorite // *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**(1), 29–46.
- MacPherson G.J., Davis A.M. (1992) Evolution of a Vigarano forsterite-bearing CAI. *Meteoritics* **27**(3), 253.
- MacPherson G.J., Davis A.M. (1994) Refractory inclusions in the prototypical CM chondrite, Mighei. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**(24), 5599–5625.
- MacPherson G.J., Huss G.R. (2005) Petrogenesis of Al-rich chondrules: Evidence from bulk compositions and phase equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**(12), 3099–3127.

- MacPherson G.J., Krot A.N. (2014) Distribution of Ca-Fe-silicates in CV3 chondrites: Controls by parent-body compaction. *Meteorit. Planet. Sci.* **49**(7), 1250-1270.
- MacPherson G.J., Bar-Matthews M., Tanaka T., Olsen E., Grossman L. (1983) Refractory inclusions in the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 823-839.
- MacPherson G.J., Hashimoto A., Grossman L. (1985) Accretionary rims on inclusions in the Allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**(11), 2267-2279.
- MacPherson G.J., Davis A.M., Grossman J.N. (1989) Refractory inclusions in the unique chondrite ALH85085. *Meteoritics* **24**, 297.
- MacPherson G.J., Davis A.M., Zinner E.K. (1995) The distribution of ^{26}Al in the early solar system. A reappraisal. *Meteoritics* **30**, 365-386.
- MacPherson G.J., Huss G.R., Davis A.M. (2003) Extinct ^{10}Be in Type A CAIs from CV Chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**(17), 3165-3179.
- MacPherson G.J., Simon S.B., Davis A.M., Grossman L., Krot A.N. (2005) Calcium-aluminum-rich inclusions: Major unanswered questions. In *Chondrites and the Protoplanetary Disk* (A.N. Krot, E.R.D. Scott, B. Reipurth, eds). Astronomical Society of the Pacific Conference, San Francisco. **341**, 225-250.
- MacPherson G.J., Kita N.T., Ushikubo T., Bullock E.S., Davis A.M. (2012) Well-resolved variations in formation ages for Ca-Al-rich inclusions in the early solar system. *Earth Planet. Sci. Lett.* **331**, 43-54.
- MacPherson G.J., Nagashima K., Krot A.N., Doyle P.M., Ivanova M.A. (2015) ^{53}Mn – ^{53}Cr systematics of Ca-Fe silicates in CV3 chondrites. *46th Lunar Planet. Sci. Conf.*, 2760.
- MacPherson G.J., Bullock E.S., Tenner T.J., Nakashima D., Ivanova M.A., Krot A.N., Petaev M.I., Jacobsen S.B. (2017a) High precision Al–Mg systematics of forsterite-bearing Type B CAIs from CV3 chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **201**, 65-82.
- MacPherson G.J., Nagashima K., Krot A.N., Doyle P.M., Ivanova M.A. (2017b) ^{53}Mn – ^{53}Cr chronology of Ca-Fe silicates in CV3 chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **201**, 260-274.
- MacPherson G.J., Defouilloy C., Kita N.T. (2018) High-precision Al–Mg isotopic systematics in USNM 3898 – The benchmark “ALL” for initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the earliest Solar System. *Earth Planet. Sci. Lett.* **491**, 238-243.
- Magidson I.A., Basov A.V., Smirnov N.A. (2010) Surface tension of CaO – Al_2O_3 – SiO_2 oxide melts. *Russian Metallurgy. Metally*. 631-635.
- Makide K., Nagashima K., Krot A.N., Huss G.R., Hutcheon I.D., Bischoff A. (2009) Oxygen- and magnesium-isotope compositions of calcium-aluminum rich inclusions from CR2 carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**(17), 5018-5050.
- Mane P., Bose M., Wadhwa M. (2015) Resolved time difference between calcium aluminum rich inclusions and their Wark–Lovering rims inferred from Al–Mg chronology of two inclusions from a CV3 carbonaceous chondrite. *46th Lunar Planet. Sci. Conf.*, 2898.
- Mason B., Martin P.M. (1977) Geochemical differences among components of the Allende meteorite. *Smithsonian Contrib. Earth Sci.* **19**, 84-95.
- Matzel J.E.P., Simon J.I., Hutcheon I.D., Weber P.K., Jacobsen B., Wasserburg G.J. (2011) Oxygen isotope zoning in an Allende CAI, Egg-6. Workshop on Formation of the First Solids in the Solar System, 9149.
- McKeegan K.D., Chaussidon M., Robert F. (2000) Incorporation of Short-Lived ^{10}Be in a Calcium-Aluminum-Rich Inclusion from the Allende Meteorite. *Science* **289**(5483), 1334-1337.
- McKeegan K.D., Kallio A.P.A., Heber V.L.S., Jarzebinski G., Mao P.H., Coath C.D., Kunihito T., Wiens R.C., Nordholt J.E., Moses R.W. Jr., Reisenfeld D.B., Jurewicz A.J.G., Burnett D.S. (2011) The oxygen isotopic composition of the Sun inferred from captured solar wind. *Science* **332**(6037), 1528-1532.
- McKibbin S.J., Ireland T.R., Amelin Y., O'Neill H.S.C., Holden P. (2013) Mn–Cr relative sensitivity factors for secondary ion mass spectrometry analysis of Mg–Fe–Ca olivine and implications for the Mn–Cr chronology of meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **110**, 216-228.
- Mendybaev R.A., Richter F.M., Davis A.M. (2006). Crystallization of melilite from CMAS-liquids and the formation of the melilite mantle of Type B1 CAIs: Experimental simulations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**(10), 211-220.
- 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., Richter F.M. (2016) Chemical and isotopic fractionation during evaporation of AOA- and FoB-like materials. *47th Lunar Planet. Sci. Conf.*, 2929.
- Mendybaev R.A., Williams C., 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., Kamibayashi M., Teng F.-Z., Savage P.S., Georg R.B., Richter F.M., Tachibana S. (2021) Experiments quantifying elemental and isotopic fractionations during evaporation of CAI-like melts in low-pressure hydrogen and in vacuum: Constraints on thermal processing of CAI in the protoplanetary disk. *Geochim. Cosmochim. Acta* **292**, 557-576.
- Mikouchi T., Zolensky M., Ivanova M., Tachikawa O., Le L., Komatsu M., Gounelle M. (2009) Dmitryivanovite: a high-pressure calcium aluminum oxide from the Northwest Africa 470 CH3 chondrite characterized using electron backscatter diffraction analysis. *Am. Mineral.* **94**, 746-750.
- Nakamura T., Tomeoka K., Sekine T., Takeda H. (1995). Impact-induced chondrule flattening in the Allende CV3 carbonaceous chondrite: Shock experiments. *Meteoritics* **30**, 344-347.
- Needham A.W., Messenger S., Keller L.P., Simon J.I., Han J., Mishra R.K., Marhas K.K. (2015) Aluminum-magnesium isotope systematics in Wark–Lovering rims. *78th Annu. Met. Soc. Meet.*, 5014.
- Noonan A.F., Nelen J., Fredriksson K., Newbury D. (1977) Zr-Y oxides and high-alkali glass in an amoeboid inclusion from Ornans (abstract). *Meteoritics* **12**, 332-335.
- Ogliore R.C., Huss G.R., Nagashima K. (2011) Ratio estimation in SIMS analysis. In *Nuclear instruments and meth-*

- ods in physics research section B: beam interactions with materials and atoms. **269**, 1910–1918.
- Osborne E.F., Muan A. (1960) *Phase equilibrium diagrams of oxide systems. The System CaO–Al₂O₃–SiO₂*. Plate I. American Ceramic Society and the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation, Columbus, Ohio. 1960.
- Palme H., Jones A. (2003) Solar System Abundances of the Elements. In *Treatise on geochemistry*, (H.D. Holland, K.K. Turekian, Eds.). Meteorites, Comets and Planets, (A.M. Davis, Ed.), Oxford: Elsevier **1**, 41–61.
- Papanastassiou D.A. (1986) Chromium isotopic anomalies in the Allende meteorite. *Astrophys. J.* **308**, L27–L30.
- Paton C. J., Hellstrom J., Paul P., Woodhead J., Hergt J. (2011) Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *J. Anal. At. Spectrom.* **26**, 2508–2518.
- Paquette J.A., Engrand C., Stenzel O., Hilchenbach M., Kissel J. (2016) Searching for calciumaluminum-rich inclusions in cometary particles with Rosetta/COSIMA. *Meteorit. Planet. Sci.* **51**(7), 1340–1352.
- Petaev M.I., Wood J.A. (1998) The condensation with partial isolation (CWPI) model of condensation in the solar nebula. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 1123–1137.
- Petaev M.I., Krot A.N. (1999) Condensation of CH chondrite materials: inferences from the CWPI model (abstract). *30th Lunar Planet. Sci. Conf.*, 1775.
- Petaev M.I., Jacobsen S.B. (2009) SJ101, a new forsterite – bearing CAI from the Allende CV3 chondrite: SEM and EPMA studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**(17), 5100–5114.
- Podosek F.A., Zinner E.K., MacPherson G.J., Lundberg L., Brannon J.C., Fahey A.F. (1991) Correlated study of initial ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr and Al–Mg isotopic systematics and petrologic properties in a suite of refractory inclusions from the Allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**(4), 1083–1110.
- Rankin G.A., Merwin H.W. (1916) The ternary system CaO–Al₂O₃–MgO. *Jour. Amer. Chem. Soc.* **38**(3), 568–588.
- 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., 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.
- Richter F.M., Mendybaev R.A., Davis A.M. (2006) Conditions in the protoplanetary disks seen by the Type B CAIs. *Meteorit. Planet. Sci.* **41**(1), 83–93.
- Rubin A.E., Swindle T.D. (2011) Flattened chondrules in the LAP 04581 LL5 chondrite. Evidence for an oblique impact into LL3 material and subsequent collisional heating. *Meteorit. Planet. Sci.* **46**, 587–600.
- Rubin A.E., Wasson J.T. (2005) Non-spherical lobate chondrules in CO3.0 Y-81020: General implications for the formation of low-FeO porphyritic chondrules in CO chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**(1), 211–220.
- Ruzicka A. (1997) Mineral layers around coarse-grained, Ca–Al-rich inclusions in CV3 carbonaceous chondrites: formation by high-temperature metasomatism. *J. Geophys. Res.* **102**(E6), 13.387–13.402.
- Ryazantsev K.M. (2014) Formation of high-aluminum refractory inclusions in carbonaceous chondrites as a result of evaporation. *45th Lunar Planet. Sci. Conf.*, P. 1109.
- Sahijpal S., Goswami J.N. (1998) Refractory Phases in Primitive Meteorites Devoid of ²⁶Al and ⁴¹Ca: Representative Samples of First Solar System Solids? *The Astrophys. J.* **509**(2), L137–L140.
- Sahijpal S., Goswami J.N., Davis A.M. (2000) K, Mg, Ti, and Ca isotopic compositions and refractory trace element abundances in hibonites from CM and CV meteorites: Implications for early solar system processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 1989–2005.
- Sakaguchi I., Haneda H. (1996) Oxygen tracer diffusion in single-crystal CaTiO₃. *J. Solid State Chem.* **124**(1), 195–197.
- Salmeron R., Ireland T.R. (2012) Formation of chondrules in magnetic winds blowing through the proto-asteroid belt. *Earth Planet. Sci. Lett.* **327**, 61–67.
- Schaefer L., Fegley B.A. (2004) A thermodynamic model of high temperature lava vaporization on Io. *Icarus* **169**(1), 216–241.
- Schoonjans T., Vincze L., Solé V.A., del Rio M.S., Brondel P., Silversmit G., Appel K., Ferrero C. (2012) A general Monte Carlo simulation of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometers – Part 5: Polarized radiation, stratified samples, cascade effects, M-lines. *Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy* **70**, 10–23.
- Scott E.R.D. (2007) Chondrites and protoplanetary disk. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci. Lett.* **35**, 577–620.
- Scott E.R.D., Krot A.N. (2014) Chondrites and their components. In *Meteorites, Comets and Planets, Treatise on Geochemistry* (A. M. Davis, Ed.), Oxford: Elsevier, **1**, 65–137.
- Shu F.H., Shang H., Lee T. (1996) Toward an astrophysical theory of chondrites. *Science* **271**(5255), 1545–1552.
- Simon S.B., Grossman L. (2004) A preferred method for the determination of bulk compositions of coarse-grained refractory inclusions and some implications of the results. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**(20), 4237–4248.
- Simon S.B., Davis A.M., Grossman L. (1996) A unique ultrarefractory inclusions from the Murchison meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.* **31**(1), 106–115.
- Simon S.B., Davis A.M., Grossman L., McKeegan K.D. (2002) A hibonite–corundum inclusion from Murchison: A first-generation condensate from the solar nebula. *Meteorit. Planet. Sci.* **37**(4), 533–548.
- Simon S.B., Joswiak D.J., Ishii H.A., Bradley J.P., Chi M., Grossman L., Aleon J., Brownlee D.E., Fallon S., Hutcheon I.D., Matrajt G., McKeegan K.D. (2008). A refractory inclusion returned by Stardust from comet 81P/Wild 2. *Meteorit. Planet. Sci.* **43**(11), 1861–1877.
- Simon J.I., Hutcheon I.D., Simon S.B., Matzel J., Ramon E.C., Weber P.K., Grossman L., and Depaolo D.J. (2011) Oxygen isotope variations at the margin of a CAI records circulation within the solar nebula. *Science* **331**(6021), 1175–1178.
- Simon J.I., Matzel J.E.P., Simon S.B., Weber P.K., Grossman L., Ross D.K., Hutcheon I.D. (2012) Coordinated oxygen isotopic and petrologic studies of CAIs record varying composition of protosolar gas. *43rd Lunar Planet. Sci. Conf.*, 1340.
- Simon J.I., Matzel J.E.P., Simon S.B., Weber P.K., Grossman L., Ross D.K., Hutcheon I.D. (2013) Does oxygen iso-

- topic heterogeneity in refractory inclusions and their Wark–Lovering rims record nebular reprocessing? *44th Lunar Planet. Sci. Conf.* **44**, 1828.
- Simon J.I., Matzel J.E.P., Simon S.B., Weber P.K., Grossman L., Ross D.K., Hutcheon I.D. (2014) Heterogeneous oxygen isotopic composition of a complex Wark–Lovering rim and the margin of a refractory inclusion from Leoville. *45th Lunar Planet. Sci. Conf.* **45**, 1233.
- Srinivasan G., Ulyanov A.A., Goswami J.N. (1994) ^{41}Ca in the early solar system. *The Astrophys. J.* **431**, L67–L70.
- Srinivasan G., Shijpal S., Ulyanov A.A., Goswami G.N. (1996) Ion microprobe studies of Efremovka CAIs: II Potassium isotope composition and ^{41}Ca in the early solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**(10), 2159–2180.
- Stirling C.H., Halliday A.N., Porcelli D. (2005) In search of live ^{247}Cm in the early solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**(4), 1059–1071.
- Stöffler D., Keil K., Scott E.R.D. (1991) Shock metamorphism in ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**(12), 3845–3867.
- Stojic A.N., Brenker F.E. (2010) Argon ion slicing (ArIS): A new tool to prepare super large TEM thin films from Earth and planetary materials. *Eur. Jour. Mineral.* **22**(2), 17–21.
- Stolper E. (1982) Crystallization sequences of Ca–Al-rich inclusions from Allende: An experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**(11), 2159–2180.
- Taillifet E., Baillié K., Charnoz S., Aléon J. (2014) Origin of refractory inclusion diversity by turbulent transport in the inner solar nebula. *45th Lunar Planet. Sci. Conf.*, 2086.
- Trinquier A., Birck J.-L., Allègre C.G. (2007) Evidence for a late supernova injection of ^{60}Fe into the protoplanetary disk. *Astrophys. J.* **655**(5828), 1179–1181.
- Trinquier A., Birck J.-L., Allègre C.J., Göpel C., Ulfbeck D. (2008) ^{53}Mn – ^{53}Cr systematics of the early Solar System revisited. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**(20), 5146–5163.
- Trinquier A., Elliott T., Ulfbeck D., Coath C., Krot A.N., Bizzarro M. (2009) Origin of nucleosynthetic isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. *Science* **324**(5925), 374–376.
- Tsuchiyama A., Shigeyoshi R., Kawabata T., Nakano T., Uesugi K., Shirono S. Three-dimensional structures of chondrules and their high-speed rotation. (2003) *34th Lunar Plan. Sci. Conf.*, 1271.
- Uchiyama K., Hiyagon H., Takahata N., Sano Y., Ushikubo T., Kimura M., Hashimoto A. (2008) Ion microprobe analyses of rare earth elements in an extremely ultrarefractory nodule from the Efremovka CV3 chondrite (abstract). *39th Lunar Planet. Sci. Conf.*, 1519.
- Ulyanov A.A., Kononkova N.N., Yakovlev O.I., Korovkin M.A. (1989). A compositionally unusual calcium aluminate in one of the high-melting inclusions of the Efremovka meteorite. *Geochem. Int.* **12**(10), 1804–1810.
- Ushikubo T., Kimura M. (2021) Oxygen-isotope systematics of chondrules and olivine fragments from Tagish Lake C2 chondrite: Implications of chondrule-forming regions in protoplanetary disk. *Geochim. Cosmochim. Acta* **293**, 328–343.
- Ushikubo T., Hiyagon H., Hashimoto A., Kimura M. (2004) Oxygen Isotopic Composition and REE Abundances of a Zr-rich-Oxide-bearing Inclusion from Murchison. (abstract). *Meteorit. Planet. Sci. (Supplement.)* **39**, 5111.
- Ushikubo T., Kimura M., Kita N.T., Valley J.W. (2012) Primordial oxygen isotope reservoirs of the solar nebula recorded in chondrules in Acfer 094 carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **90**, 242–264.
- Vetere F., Behrens H., Holtz F., Vilardo J., Ventura G. (2010) Viscosity of crystal-bearing melts and its implication for magma ascent. *J. Min. Pet. Sci.* **105**(3), 151–163.
- Vorobyov E.I., Basu S. (2010) The burst mode of accretion and disk fragmentation in the early embedded stages of star formation. *Astrophys. J.* **719**(2), 1896–1911.
- Wadhwa M., Janney P.E., Krot A.N. (2009) Al–Mg isotope systematics in the Efremovka E60 CAI: Evidence of re-equilibration. *Meteorit. Planet. Sci. (Supplement.)*, 5431.
- Wakaki S., Itoh S., Tanaka T., Yurimoto H. (2013) Petrology, trace element abundances and oxygen isotopic compositions of a compound CAI-chondrule object from Allende. *Geochim. Cosmochim. Acta* **102**, 261–279.
- Walas S.M. (1985) *Phase equilibria in chemical engineering*. Boston: Butterworth Publ. 688 p.
- 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.
- Wark D.A., Lovering J.F. (1977) Marker events in the early evolution of the solar system: Evidence from rims on Ca–Al-rich inclusions from carbonaceous chondrites. *Proc. of Lunar Planet. Sci. Conf.* **8**, 95–112.
- Wark D.A., Boynton W.V., Keays R.R., Palme H. (1987) Trace element and petrologic clues to the formation of forsterite-bearing Ca–Al-rich inclusions in the Allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**(3), 607–622.
- Wark D.A. (1987) Plagioclase-rich inclusions in carbonaceous chondrite meteorites – Liquid condensates? *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**(3), 221–242.
- Wark D.A., Boynton W.V. (2001) The formation of rims on calcium-aluminum-rich inclusions: Step I – Flash heating. *Meteorit. Planet. Sci.* **36**(8), 1135–1166.
- Wasserburg G.J., Lee T., Papanastassiou D.A. (1977) Correlated O and Mg isotopic anomalies in Allende inclusions. II – Magnesium. *Geophys. Res. Lett.* **4**, 299–302.
- Wasson, J.T. (1985) *Meteorites. Their Record of Early Solar-system history*. New York: W.H. Freeman, 567 p.
- Wasson J.T., Kallemeyn G.W. (1990) Allan Hills 85085: A subchondritic meteorite of mixed nebular and regolith heritage. *Earth Planet. Sci. Lett.* **101**(2–4), 148–161.
- Wasson J.T., Krot A.N., Lee M.S., Rubin A.E. (1995) Compound chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**(9), 1847–1869.
- Weber D., Bischoff A. (1994) The occurrence of grossite (CaAl₄O₇) in chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**(18), 3855–3877.
- Weber D., Zinner E., Bischoff A. (1995) Trace elements abundance and Mg, Ca and Ti isotopic compositions of grossite containing inclusions from the carbonaceous chondrite Acfer 182. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**(4), 803–823.
- Weidenschilling S.J., Marzari F., Hood L.L. (1998) The origin of chondrules at Jovian resonances. *Science* **279**(5351), 681.
- Wielandt D., Nagashima K., Krot A.N., Huss G.R., Ivanova M.A., Bizzarro M. (2012) Evidence for multiple sources

- of ^{10}Be in the early Solar system. *The Astrophys. J. Lett.* **748**(2), L25.
- Weinauer J. (2017). The Allende multicomponent chondrule (ACC) – Chondrule formation in a local super-dense region of the early solar system. *Meteorit. Planet. Sci.* **52**(5), 906–924.
- Weisberg M.F., Prinz M., Clayton R.N., Mayeda T.K., Grady M.M., Pillinger C.T. (1995) The CR chondrite clan. *Proc. 8th NIPR Symp. Antarct. Met.*, 11–32.
- Weisberg M.K., Prinz M., Clayton R.N., Mayeda T.K., Sugiura N., Zashu S., Ebihara M. (2001) A new metal-rich chondrite grouplet. *Meteorit. Planet. Sci.* **36**(3), 401–418.
- Wood J.A., Hashimoto A. (1993) Mineral equilibrium in fractionated nebular systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**(10), 2377–2388.
- Wood B.J., Smyth D.J., Harrison T. (2019) The condensation temperatures of the elements: A reappraisal. *Am. Mineral.* **104**, 844–856.
- Xiong Y., Zhang A.-C., Kawasaki N., Ma V., Sakamoto N., Chen J.-N., Gu L.-X., Yurimoto H. Mineralogical and oxygen isotopic study of a new ultrarefractory inclusion in the Northwest Africa 3118 CV3 chondrite. *Meteorit. Planet. Sci.* **55**(10), 2184–2205.
- Yang L., Ciesla F.J. (2012) The effects of disk building on the distributions of refractory materials in the solar nebula. *Meteorit. Planet. Sci.* **47**(1), 99–119.
- Yoneda S., Grossman L. (1995) Condensation of $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ liquids from cosmic gases. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**(16), 3413–3444.
- Yoshitake M., Koide Y. and Yurimoto H. (2002) Distributions of O isotopes in Wark–Lovering rim of a Type B2 CAI from the Vigarano meteorite. *33rd Lunar Planet. Sci. Conf.* **33**, 1502.
- Yurimoto H., Krot A.N., Choi B.-G., Aléon J., Kunihiro T., Brearley A.J. (2008) Oxygen isotopes of chondritic components. In *Oxygen in the solar system* (ed. MacPherson G. J.), **68**, 141–187.
- Zanni C., Ferrari A., Rosner R., Bodo G., Massaglia S. (2007) MHD simulations of jet acceleration from Keplerian accretion disks. The effects of disk resistivity. *Astron. Astrophys.* **469**(3), 811–828.
- Zhang A., Hsu W. (2009) Refractory inclusions and aluminum-rich chondrules in Sayh Uhaymir 290 CH chondrite: Petrography and mineralogy. *Meteorit. Planet. Sci.* **44**(6), 787–804.