УДК 552.1; 552.4

ПРИРОДА ПЕРВОГО СИАЛИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ЗЕМЛИ: РОЛЬ ВОДОРОДА?

© 2025 г. Л. Я. Аранович^{1, 2, *}, Э. С. Персиков², П. Г. Бухтияров², А. Н. Кошлякова^{1, 3}, Н. М. Лебедева¹

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия ²Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН,

Черноголовка, Московская область, Россия

³Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

*e-mail: lyaranov@igem.ru

Поступила в редакцию 23.04.2024 г. После доработки 30.05.2024 г. Принята к публикации 20.06.2024 г.

Приведены результаты опытов по плавлению модельных составов базальтового коматиита (*BK*) и энстатитового хондрита (*ECH*) при $T = 1300^{\circ}$ С и $P_{H_2} = 100$ МПа. Опыты моделируют взаимодействие магматического океана с водородной атмосферой ранней Земли. Продукты опытов состоят из силикатного стекла (закаленных расплавов), заметно обедненного FeO, но обогащенного литофильными оксидами и H₂O, и железа с небольшими примесями Si и O. Равновесная летучесть кислорода в опытах примерно на 2 лог. ед. ниже буфера Fe-FeO. Расчет фракционной кристаллизации расплавов показал, что продуктами полной кристаллизации являются: гранодиорит, состоящий из двух полевых шпатов, клинопироксена и кварца с небольшой примесью черной слюды (с исходным составом, полученным в опыте *BK*), или кварц-двуполевошпатовый гранит с небольшой примесью биотита и мусковита (с исходным составом, полученным в опыте *ECH*). Показано, что в ходе дифференциации расплава *ECH* при $T = 730-750^{\circ}$ C возможна кристаллизация циркона. Впервые предложена модель, которая объясняет образование богатых кремнеземом и водой расплавов внутренними процессами планетарной эволюции и не требует предварительного формирования гидратированной верхней коры для генерации первого сиалического вещества Земли.

Ключевые слова: давление водорода, эксперимент, плавление, коматиит, хондрит, сиалическая кора, гадейский циркон

DOI: 10.31857/S0869590325010044 EDN: VDVDVX

«Единственное, что нам надежно известно – это то, что (в Гадейской Земле) образовался и каким-то образом сохранился минерал циркон (ZrSiO₄).» (Harrison, 2009).

введение

Самым древним сохранившимся веществом Земли являются детритовые зерна циркона из метаконгломератов Джек Хиллс, Западная Австралия (Compston, Pigeon, 1986; Harrison, 2009), возраст которых составляет 4.4—4.1 млрд лет. Данные по изотопному составу и содержанию редких элементов в этих цирконах отчетливо указывают на их кристаллизацию из расплавов среднего—кислого состава (intermediate-felsic melts) (Harrison, 2009; Burhman, Berry, 2017). Происхождение этих расплавов — их источники и процессы, приведшие

к их образованию, широко обсуждаются уже более 20 лет (Amelin et al., 1999; Harrison, 2009; Burhman, Berry, 2017; Carlson et al., 2019; Borisova et al., 2021; Laurent et al., 2022). Предложенные в этих (и многих других) работах геодинамические (и, соответственно, физико-химические) режимы плавления сильно различаются - от близких к современным субдукционным обстановкам (например, Borisova et al., 2021) до тектоники устойчивой крышки (stagnant lid tectonics; Amelin et al., 1999; Burhman, Berry, 2017; Laurent et al., 2022). Однако все они схожи в том, что кристаллизация циркона происходила из богатых кремнеземом водосодержащих расплавов, причем источником воды служила гипотетическая более ранняя гидратированная океаническая (серпентиниты) (Borisova et al., 2021) или континентальная (Carlson et al., 2019) кора. Если для раннеархейских (≤4 млрд лет) пород серии

ТТС (тоналит-трондьемит-гранодиорит) такое предположение может быть оправданным, то наличие свободной воды на поверхности в Гадее только через 120—150 млн лет после начала аккреции представляется сомнительным, особенно в связи с принятой в современной геологической литературе концепцией существования на ранней стадии формирования планеты магматического океана с температурой на поверхности выше 2000 К (Elkins—Tanton, 2012; Кузьмин и др., 2021).

Многочисленные современные данные указывают на то, что аккреция каменных планет земного типа, по крайней мере, на ранних стадиях, могла происходить в окружении мощной небулярной атмосферы (например, Маракушев, 1992; Olson, Sharp, 2019; Kite et al., 2019 и ссылки там), состоящей почти на 90% из водорода. В наших предыдущих работах при экспериментальном исследовании особенностей взаимодействия водорода с природными базальтовыми расплавами (Persikov et al., 2019, 2020) был обнаружен существенный сдвиг состава остаточных расплавов в сторону обогащения кремнеземом и водой вследствие выделения самородного железа. В настоящей статье приведены результаты дополнительных экспериментов по плавлению пород под давлением Н₂. Новые эксперименты с модельным веществом, соответствующим современным представлениям о составе силикатной Земли, были необходимы, чтобы показать, что эти эффекты – выделение металлического Fe и образование водосодержащих расплавов с повышенным содержанием кремнезема – сохраняются. Также важно было провести опыты с исходными составами, не содержащими Fe₂O₃, присутствие которого в предыдущих экспериментах могло несколько повлиять на полученные ранее результаты. В свете экспериментальных данных рассматривается новый механизм формирования первого сиалического вещества планеты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Техника и процедура экспериментов. Эксперименты проведены с использованием оригинального сосуда высокого газового давления с внутренним нагревом (IHPV). Сосуд включает систему сжатия газа (Ar), создающего давление. Внутри этого сосуда установлен молибденовый реактор, оснащенный независимой системой напуска водорода, с помещенной в нем молибденовой ампулой с исходным веществом, что обеспечивает проведение достаточно длительных экспериментов при высоких температурах и давлениях водорода. Детали конструкции установки и процедуры напуска водорода в реактор описаны в (Persikov et al., 2020).

В начале эксперимента давление аргона в сосуде и, соответственно, водорода в реакторе поднимали

ПЕТРОЛОГИЯ том 33 № 1 2025

в течение одного часа до необходимого значения (100 МПа). Далее поднимали температуру опыта до 1300°С. Погрешность измерения температуры составляла $\pm 5^{\circ}$ С, давления — ± 1 МПа. При указанных параметрах образцы выдерживались в автоматическом режиме в течение необходимого времени опытов, после чего осуществлялась изобарическая закалка при выключенном внутреннем нагревателе установки. Высокая скорость закалки (~300°С/ мин) обеспечивала получение стекол (закаленных расплавов) в продуктах опытов. После закалки устройство извлекалось из сосуда, и Мо-ампула с образцом извлекалась из молибденового реактора для последующего анализа фаз, образовавшихся во время опыта.

Исходные вещества. В качестве исходных веществ использовали синтетические стекла, приготовленные из смесей, предварительно тщательно просушенных в муфельной печи при 180°С карбонатов щелочных металлов и оксидов остальных элементов. Состав смесей соответствовал упрощенному модельному энстатитовому хондриту, *ECH* (Javoy et al., 2010), и модельному базальтовому коматииту, *BK* (№ 5 в Tabl. 2 из Guo et al., 2020).

Состав *ЕСН* отвечает принятому в современной геохимической литературе составу первичной силикатной Земли (Javoy et al., 2010; Dauphas, 2017). Состав *ВК* выбран как аналог наиболее древних магматических пород, дифференциация которых потенциально могла бы привести к образованию первого сиалического вещества.

Стекла наплавлялись в высокотемпературной вертикальной трубчатой печи Nabertherm RHTV 1700 (ГЕОХИ РАН) при $T = 1550^{\circ}$ С в восстановительной атмосфере, создаваемой газовой смесью H₂-CO₂ с летучестью кислорода $fO_2 \approx 10^{-9}$ бар. Гомогенные стекла, полученные при этом значении fO_2 , практически не содержат трехвалентного железа (Borisov et al., 2018) (табл. 1).

Аналитические методы. Химический состав исходных и полученных в опытах стекол (закаленных расплавов) и металлической фазы определяли с помощью цифрового электронного рентгеновского микроскопа CamScan MV2300 (VEGA TS 5130 MM), с приставкой для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 450 и WDS Oxford INCA Wave 700 (ИЭМ РАН, Черноголовка). Анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ с током пучка до 400 нА и времени набора спектров 50–100 с. Были использованы следующие стандарты: кварц для Si и O, альбит для Na, микроклин для К, волластонит для Са, корунд для Al, чистое железо для Fe, периклаз для Mg. Для пересчета данных микрозондового анализа использовали программы: INCA Energy 200 и ее модифицированную версию. Содержание воды, образовавшейся в закаленных образцах в ходе опытов (табл. 1),

	ВК			ECH			
Компоненты	Исходное стекло	*	**	Исходное стекло	*	**	
SiO ₂	53.6	55.2	67.4	46.8	51.7	77.9	
Al ₂ O ₃	12.2	12.6	5.4	5.3	5.7	10.5	
FeO	11.8	8.3	3.9	32.2	24.6	2	
MgO	10.3	10.9	0.1	12.6	14.2	0	
CaO	9.1	9.4	18.6	0.7	0.8	0.2	
Na ₂ O	2.7	2.8	1.8	1.9	2.2	2.5	
K ₂ O	0.3	0.3	0.6	0.5	0.6	2.8	
H ₂ O	_	0.6	2.2	_	0.3	4.1	
melt		100	28		100	12	
Ol			29			59.3	
Amp			0.8			—	
Pl			39.6			20	
Qz			2.6			8.7	

Таблица 1. Состав расплавов и фазовый состав (мас. %) в опытах и расчетах фракционной кристаллизации по программе pMELTS (Ghiorso et al., 2002)

*Состав стекла в опыте при 1300°С/100 МПа; **расчет при 800°С. melt – расплав.

определяли методом титрования по Карлу Фишеру с использованием прибора КFT AQUA 40.00.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Составы исходных стекол и продуктов опытов приведены в табл. 1.

В опытах, независимо от состава исходных веществ, образовывалась металлическая фаза, состоящая практически из чистого железа, и стекло — закаленный расплав (рис. 1а, 1б). В продуктах опыта *ECH* помимо стекла основного состава и металла в большом количестве присутствовали зерна оливина, который, судя по отчетливой структуре типа спинифекс (рис. 1а), является закалочной фазой при *P*–*T* параметрах опыта. В табл. 1 для этого опыта приведен состав стекла, полученный усреднением при сканировании по площади 300 × 300 мкм пяти участков образца.

Металлическая фаза выделяется в виде мелких округлых и амебовидных зерен, формируя структуру, похожую на эмульсию (как бы указывающую на ликвацию). Образование такой структуры было описано нами ранее (Persikov et al., 2019), а также наблюдалось А.А. Борисовым (Борисов, 2021) в опытах по определению растворимости Fe в расплавах диопсид-анортитового состава в восстановительных условиях, задаваемых смесью газов CO-CO₂. При этом температура опытов и в нашей работе, и в (Persikov et al., 2019, 2020; Борисов, 2021) была на 150–200°С ниже температуры плавления чистого железа. Анализ относительно крупных (25–30 мкм) зерен металла показал, что в нем содержится небольшое, но заметное количество кремния (0.017–0.023 мас. %), в 1.5–2 раза превышающее предел обнаружения, а также около 0.2 мас. % кислорода. Очевидно, что это количество примесей так же, как и очень низкое при параметрах опытов содержание H_2 (Sugimoto, Fukai, 1992), не могли существенно понизить температуру плавления Fe, которая при 100 МПа близка к 1550°С (Kubaschewski, 1982).

Для последующего обсуждения важно отметить, что состав расплавов, образовавшихся в опытах, существенно смещается от состава исходных стекол в сторону обогащения всеми оксидами за исключением FeO, в первую очередь кремнеземом. Это, очевидно, связано с образованием самородного железа. Кроме того, в новообразованных расплавах в заметных количествах присутствует вода. В отличие от результатов работы (Persikov et al., 2019), в которой в качестве исходного вещества использовался природный базальт со значительным содержанием Fe_2O_3 , количество воды, образовавшейся в расплавах в наших опытах, примерно на 20–30 отн. % ниже (табл. 1). Относительная доля железа, выделившегося в металлическую фазу,



Рис. 1. Изображения в обратно рассеянных электронах (BSE) продуктов опытов *ECH* (а) и *BK* (б). Светлые выделения амебовидной и округлой формы – металлическое железо, темное – стекло. Обратите внимание на многочисленные закалочные зерна оливина на (а), где фиолетовые прямоугольники – области сканирования (см. текст). Масштаб на (а) и (б) одинаковый.

также заметно меньше, что, очевидно, связано с присутствием Fe_2O_3 в экспериментах (Persikov et al., 2019).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Буферирование H_2 - H_2O и оценки летучести кислорода. Сравнение содержания FeO в стеклах (закаленных расплавах) продуктов опытов с исходными составами показывает, что, несмотря на высокий восстановительный потенциал системы силикатный расплав– H_2 , не происходит полное восстановление оксида железа из расплавов. Прекращение окислительно-восстановительных реакций обусловлено образованием H_2O в изначально сухих расплавах в соответствии со схематической реакцией:

$$\operatorname{Fe}_{2}\operatorname{SiO}_{4}^{m} + 2\operatorname{H}_{2}^{g} = 2\operatorname{Fe}^{s/m} + \operatorname{SiO}_{2}^{m} + 2\operatorname{H}_{2}O^{m/g},$$
 (1)

где надстрочные индексы m, s и g обозначают соответственно частицы в силикатном расплаве, твердой и газовой (флюидной) фазах.

Вода, образующаяся по реакции (1), растворяется в силикатном расплаве, а также в небольшом количестве переходит во флюид (Persikov et al., 2019, 2020). Количество H_2O в H_2 - H_2O флюиде можно оценить по модели (Papale et al., 2006), исходя из измеренного в опытах содержания H_2O в расплавах и их состава в отношении главных оксидов, поскольку при *P*–*T* параметрах опытов свойства смешения флюидов H_2O - H_2 и H_2O - CO_2 близки между собой (Aranovich, 2013). Эти оценки приведены

ПЕТРОЛОГИЯ том 33 № 1 2025

в табл. 1, они соответствуют $X_{\rm H2O} = 0.1$ для опыта *BK* 2163 и $X_{\rm H2O} = 0.07$ для опыта *ECH* 2174. Зная состав флюидной фазы, можно рассчитать летучесть кислорода в опытах из условий равновесия реакции разложения H₂O:

$$H_2 + 1/2O_2 = H_2O,$$
 (2)

$$f(H_2O)/((f(H_2) (fO_2)^{0.5}) = \exp(-\Delta G^o(2)/RT).$$
 (3)

В выражении (3) f(i) – летучесть *i*-й частицы во флюиде, $\Delta G^{\circ}(2)$ – стандартная свободная энергия Гиббса реакции (2) при фиксированной температуре *T* (K), R – газовая постоянная, 8.314 Дж/К/ моль.

Решение уравнения (3) относительно fO_2 при T = 1573.15 К, P = 100 МПа с учетом $\Delta G^{\circ}(1573.15) =$ = -160380 Дж (Barin 1995), $X_{H2O} + X_{H2} = 1$ и f(i)по (Aranovich, 2013) приводит к log $fO_2 = -12.57$ для оп. *BK* 2163 и log $fO_2 = -12.84$ для оп. *ECH* 2174.

Для оценки летучести кислорода в опытах можно также использовать метод, предложенный в работе (Арискин и др., 1992), где на основе экспериментальных данных выведено уравнение, позволяющее рассчитывать значения fO_2 для железосодержащих силикатных расплавов, равновесных с металлическим железом, при известных составе расплава и *P*–*T* параметрах. Расчет по этому уравнению дал следующие значения $\log fO_2$: -12.24 для опыта *ECH* и -12.54 для опыта *BK*.



Рис. 2. Летучесть кислорода в опытах по взаимодействию водорода с силикатными расплавами (квадраты с отрезками погрешностей; значения при 1173, 1273 и 1373 К – из работ (Persikov et al., 2019; Persikov et al., 2020), при 1573 К настоящая работа). Сплошная кривая соответствует буферу Fe-FeO (*IW*) по (O'Neill, Pownceby, 1993), пунктир – температурный тренд по экспериментальным данным.

Хотя уравнение (Арискин и др., 1992) выведено для атмосферного давления, оценки fO₂, выполненные двумя независимыми способами, хорошо согласуются между собой (рис. 2), что указывает на слабую зависимость от давления реакции (4) (см. ниже), по крайней мере, в интервале от 0.1 до 100 МПа. На рис. 2 показаны также оценки fO₂ по данным из работ (Persikov et al., 2019, 2020). Видно, что все они образуют на диаграмме $log fO_2 - T(K)$ отчетливый тренд, практически параллельный кривой буфера Fe-FeO (*IW*) по (O'Neill, Pownceby, 1993) и смещенный относительно нее вниз примерно на 2 лог. ед. Этот тренд показывает, что при постоянном давлении Н₂ главным фактором, определяющем летучесть кислорода в равновесиях основной силикатный расплав-металлическое железо, является температура, а небольшие вариации активностей Fe₂SiO₄ и SiO₂ в расплавах оказывают незначительное влияние. Очень близкие оценки $\log fO_2 =$ *IW*-2.06 были недавно получены в (Young et al., 2023) на основе термодинамических расчетов равновесий в системе магматический океан-металлическое ядро Земли под воздействием первичной водородной атмосферы.

Дифференциация силикатных расплавов. В отличие от наиболее принятых в геологической литературе схем выделения металлического железа при высоком давлении (Frost, McCammon, 2008; Hirshmann, 2022):

$$FeO^m = Fe^{s/m} + 1/2O_2,$$
 (4)

$$3\text{FeO}^{\text{s/m}} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}^{\text{s/m}},$$
 (5)

при выделении металлического ядра под воздействием водорода по реакции (1) в силикатном расплаве образуется значительное количество H_2O , что, наряду с увеличением содержания SiO_2 и других литофильных оксидов, кардинально меняет возможность его дифференциации.

Мы провели расчет изобарической (P = 100 МПа) фракционной кристаллизации расплавов с исходными составами, соответствующими полученным в опытах, моделирующих выделение железа под давлением H₂ при 1300°C (табл. 1), в температурном диапазоне от 1300 до 800°C. В расчетах использовался программный пакет pMELTS (версия 5.6.1; Ghiorso et al., 2002).

Результаты расчета приведены на рис. 3. Для обоих исходных составов по мере снижения температуры фракционная кристаллизация приводит к существенному обогащению остаточных расплавов кремнеземом. Поведение других литофильных оксидов заметно различается: в расплавах, производных от ЕСН, концентрация всех этих оксидов плавно увеличивается (рис. 3б), а при кристаллизации исходного состава *ВК* ниже 1150°С в расплаве начинает снижаться содержание Al_2O_3 , а CaO возрастает заметно больше, чем для *ЕСН* (рис. 3а). При 800°С расчетный состав исходно более богатого SiO₂ коматиита оказался близким к гранодиориту, тогда как расчет для исходного энстатитового хондрита соответствует граниту (табл. 1). Фазовый состав кумулатов также несколько отличен (рис. 3в, 3г): для обоих исходных расплавов он соответствует троктолиту, но в BK при T < 850°C кристаллизуется небольшое количество амфибола.

Расчет полной кристаллизации остаточных расплавов провели по программе THERIAK-DOMI-NO (De Capitani, Petrakakis, 2010) с термодинамической базой данных (Holland, Powell, 2011) (обновление dt62-nov30; http://dtinkham.net/peq.html), поскольку она включает важные для гранитоидных систем слюды, пока отсутствующие в программах MELTS. Минеральный состав продуктов полной кристаллизации приведен в табл. 2. Состав, соответствующий остаточному расплаву *ECH*, кристаллизуется в кварц-двуполевошпатовый гранит с небольшой примесью биотита и мусковита, а BK – в гранодиорит, состоящий из двух полевых шпатов, клинопироксена и кварца с небольшой примесью черной слюды.

Кристаллизация циркона. Минеральный состав продуктов полной кристаллизации остаточного расплава, соответствующего дифференциации *ECH*, хорошо согласуется с составом включений в наиболее древних зернах циркона, изученных в (Bell et al., 2015). Мы использовали состав этого расплава для оценки возможности кристаллизации из него циркона (*Zrn*). Исходная концентрация Zr в примитивной мантии по оценке (Palme, O'Neill, 2014) составляет 10.3 г/т. При 800°С доля расплава составляет 12 мас. % (табл. 1), т. е. в нем

ПЕТРОЛОГИЯ том 33 № 1 2025



Рис. 3. Эволюция состава расплава (а, б) и фазового состава (в, г) расплавов базальтового коматиита (*BK*) и энстатитового хондрита (*ECH*). Начальные составы при $T = 1300^{\circ}$ С соответствуют полученным в опытах при $P_{H2} = 100$ МПа. Расчет по программе pMELTS (Ghiorso et al., 2002). Аббревиатура минералов на (в), (г) по (Warr, 2021).

максимально (если предположить полностью несовместимое поведение Zr в кумулатах) может накопиться 86 г/т Zr. В соответствии с уравнением растворимости Zrn в силикатных расплавах (Borisov, Aranovich, 2019), этой концентрации Zr недостаточно для начала его кристаллизации (рис. 4).

При дальнейшем снижении температуры Zr накапливается в расплаве, и концентрация насыщения цирконом достигается около 750°C, когда общая доля расплава снижается на 45 отн. %. Если учесть возможность вхождения Zr в плагиоклаз (около 3 г/т) и биотит (около 0.7 г/т) (Bea et al., 2006), температура начала кристаллизации циркона незначительно понизится до 735°C (рис. 4). Оба эти значения температуры существенно выше средней ее оценки (~680°C), полученной

ПЕТРОЛОГИЯ том 33 № 1 2025

в (Harrison, 2009, 2020) на основе содержания Ті в Zrn. Однако оценка температуры в (Harrison, 2009, 2020) вполне могла быть занижена на 50-60°С, вследствие принятого в этих расчетах допущения о насыщенности расплавов, из которых кристаллизовался Zrn, TiO₂ (т. е. $a_{TiO2} = 1$), что далеко не всегда справедливо для кислых расплавов (Borisov, Aranovich, 2020). Тем не менее наши результаты в целом согласуются с результатами оценки температуры кристаллизации наиболее древних зерен Zrn 720-780°С, приведенными в (Bell et al., 2015). Следует отметить, что при 735-750°С мусковит отсутствует в субликвидусной ассоциации (табл. 2). Его появление во включениях в цирконах Джэк Хиллс, скорее всего, связано с низкотемпературной раскристаллизацией включений кислого водосодержащего материнского расплава, захваченного

Компоненты	ВК			ECH		
	800°C	750°C	550°C	800°C	750°C	550°C
SiO ₂	67.4	66.7		77.9	74.1	
Al ₂ O ₃	5.4	4.5		10.5	12.6	
CaO	3.9	4.0		2.0	0.1	
MgO	0.1	12.9		0.0	0.0	
FeO	18.6	2.2		0.2	1.5	
Na ₂ O	1.8	5.3		2.5	3.5	
K ₂ O	0.6	0.9		2.8	4.4	
H ₂ O	2.2	3.4		4.1	3.8	
melt	100	21	0	100	64	0
Cord*					4.9	
Pl		26	21		4.1	26
Kfs			3			5
Ми			-			9
Bt			3			6
Qz		29	33		27	54
Amp			27			
Срх		24	13			

Таблица 2. Состав расплавов и фазовый состав (мас. %) в расчетах кристаллизации по программе THERIAK-DOMINO (De Capitani, Petrakakis, 2010)

цирконом-хозяином, что подтверждают результаты расчета, приведенные в табл. 2.

Предлагаемая модель образования первого гранитоидного вещества предполагает формирование в Гадее (не позднее 4.4 млрд лет назад), наряду с жидким металлическим ядром, достаточно мощной, не менее 7–8 км, протокоры основного–ультраосновного состава. Схема ранней эволюции планеты показана на рис. 5.

На самых ранних этапах Земля окружена мошной, преимущественно водородной атмосферой. Вследствие взаимодействия с силикатным веществом магматического океана в ней образуется небольшое количество водяного пара (Olson, Sharp, 2019; Kite et al., 2020), а в магматическом океане происходит выделение металлического железа и начинается формирование ядра (рис. 5а). Длительность существования небулярной атмосферы составляет, по разным оценкам, от 10 до 60 млн лет (Olson, Sharp, 2019 и ссылки там). Ее эрозия сопровождается остыванием планеты и формированием протокоры, внедрение в которую обогащенных кремнеземом, другими литофильными оксидами и водой расплавов и их последующая дифференциация приводит к появлению первого гранитоидного вещества, из которого кристаллизуется циркон (рис. 5б).

Схема, иллюстрирующая взаимодействие ювенильной водородной атмосферы с магматическим океаном (рис. 5а), близка к схеме, показанной в работе (Young et al., 2023, Fig. 3, stage 3). Однако есть и существенные различия: схема на рис. 5а



Рис. 4. Расчетные кривые температурной зависимости насыщения расплавов цирконом по (Borisov, Aranovich, 2019) и изменения содержания Zr в расплаве. Точки пересечения кривых характеризуют температуру начала кристаллизации циркона (пояснения см. в тексте).



Рис. 5. Схема планетарной эволюции, иллюстрирующая выделение металла из магматического океана под воздействием водорода атмосферы (а) и кристаллизацию циркона (крап в виде ромбов см. (б)) в поздних дериватах магмы, внедрившейся в протокору Земли (б). Подстрочные индексы на (а): (g) – частицы газов в атмосфере, (diss) – частицы летучих, растворенные в магматическом океане.

предполагает взаимодействие силикатного расплава с Н₂ и, соответственно, выделение металла и образование H₂O в расплаве (реакция 1), преимущественно на границе раздела с ювенильной атмосферой, т. е. при сравнительно невысоком (хотя и не поддающемся пока строгой оценке) давлении, тогда как в (Young et al., 2023) образование растворенной в расплаве воды происходит по реакциям, отличным от (1), а в силикатном расплаве (мантии) увеличение содержания FeO происходит только на границе с ядром за счет реакций, обратных (1). Основная причина этих различий заключается в принятом в (Young et al., 2023) начальном состоянии $\log fO_2 \approx IW$ -5.8, которое предполагает наличие металлического железа и очень низкое содержание FeO в силикатном расплаве на самых ранних стадиях формирования планеты (Yang et al., 2023, Fig. 3, stages 1, 2).

Минеральный состав продуктов полной кристаллизации остаточного расплава, соответствующего дифференциации *BK*, сильно отличается от состава включений в цирконе по данным (Bell et al., 2015; Harrison, 2009, 2020), что позволяет исключить расплав, производный от *BK*, как источник первого сиалического вещества. Поскольку коматииты рассматриваются как продукты высоких степеней плавления верхней мантии в условиях высокой потенциальной температуры, характерной для раннего архея (Barnes, Arndt, 2019 и ссылки там), можно с определенной осторожностью сделать вывод, что гадейские цирконы образовались до формирования устойчивого расслоения мантии.

выводы

Проведенные эксперименты и основанные на них расчеты показывают, что расплавы, образующиеся при выделении металлической фазы из силикатного магматического океана в результате взаимодействия с богатой водородом атмосферой, заметно обогащаются кремнеземом, литофильными оксидами и водой. При этом, несмотря на высокое давление водорода, вследствие образования воды, растворенной в расплаве, а также частично переходящей в равновесный флюид, не происходит полное восстановление FeO. Равновесная летучесть кислорода примерно на 2 лог. ед. ниже буфера железо—вюстит (logfO₂ ≈ IW-2).

Фракционная дифференциация расплавов приводит к образованию остаточных магм кислого– среднего состава. Минеральная ассоциация, соответствующая полной кристаллизации остаточного расплава, образующегося из исходного энстатитового хондрита, хорошо согласуется с описанной во включениях в наиболее древних цирконах из метаконгломератов Джэк Хиллс. Оценки температуры кристаллизации циркона из этого расплава также хорошо согласуются с результатами расчетов на основе содержания Ті в зернах циркона.

В основе предлагаемой модели образования самого древнего кислого вещества Земли лежит предположение о взаимодействии магматического океана с мощной первичной водородной атмосферой. Модель объясняет образование воды внутренними процессами планетарной эволюции и не требует предварительного формирования гидратированной верхней коры.

Вполне вероятно, что условия проведенных нами экспериментов не вполне соответствуют параметрам, существовавшим на самых ранних этапах формирования Земли. В первую очередь это относится к мощности первичной небулярной атмосферы (т. е. к давлению Н₂ на границе атмосфера-магматический океан) и к начальной температуре магматического океана. Оценка этих параметров не представляется возможной. Также неизвестны длительность существования первичной атмосферы и время ее формирования и мощность протокоры, необходимой для создания условий, способствующих дифференциации первичной магмы. Тем не менее принципиальные черты предлагаемой модели: низкие значения летучести кислорода при выделении металлического ядра: связанное с выделением металла обогащение силикатного расплава литофильными оксидами и водой; последующая дифференциация магмы вплоть до образования кислого, богатого водой расплава, из которого возможна кристаллизация циркона, очевидно, должны сохраниться независимо от деталей параметров наиболее ранних этапов планетарной эволюции.

Благодарности. Авторы признательны В.В. Ярмолюку за доброжелательный отзыв и А.А. Борисову за критические замечания, способствовавшие улучшению рукописи.

Источники финансирования. Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РНФ 22-17-00052.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Арискин А.А., Борисов А.А., Бармина Г.С. Моделирование равновесия железо-силикатный расплав в базальтовых системах // Геохимия. 1992. № 9. С. 1231–1240.

Борисов А.А. Форма выделений металлического железа в экспериментальных стеклах: не верь глазам своим? // Петрология. 2021. Т. 29. С. 104–109.

Кузьмин М.И., Ярмолюк В.В., Гладкочуб Д.П. и др. Геологическая эволюция Земли: от космической пыли до обители человечества. Новосибирск: ГЕО, 2021. 325 с. (Geological evolution of the Earth: From space dust to the home of mankind. Eds. M.I. Kuzmin, V.V. Yarmolyuk, Novosibirsk, 2021. 325 р.).

Маракушев А.А. Происхождение и эволюция Земли и других планет Солнечной системы. М.: Наука, 1992. 208 с.

Amelin Y., Lee D.C., Halliday A. et al. Nature of the Earth's earliest crust from hafnium isotopes in single detrital zircons // Nature. 1999. V. 399. P. 252–255. https://doi.org/10.1038/20426

Aranovich L.Y. Fluid-mineral equilibria and thermodynamic mixing properties of fluid systems // Petrology. 2013. V. 21. P. 588–599. https://doi.org/10.1134/S0869591113060027

Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances, Third Edition. New York: VCH Publ., Inc. 1995. 1885 p.

Barnes S. J., Arndt N. T. Distribution and geochemistry of komatiites and basalts through the Archean // Earth's Oldest Rocks. Eds. M.J. Van Kranendonk, V.C. Bennett and J.E. Hoffmann. 2019. P. 103–132. doi:10.1016/b978-0-444-63901-1.00006-x

Bea F, Montero P., Ortega M.A. LA-ICP-MS evaluation of Zr reservoirs in common crustal rocks: Implications for Zr and Hf geochemistry, and zircon-forming processes // Can. Mineral. 2006. V. 44. P. 693–714. https://doi.org/10.2113/gscanmin.44.3.693

Bell E.A., Boehnke P., Hopkins-Wielicki M.D., Harrison T.M. Distinguishing primary and secondary inclusion assemblages in Jack Hills zircons // Lithos. 2015. V. 234. P. 15–26.

http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2015.07.014 0024-4937

Borisov A., Aranovich L. Zircon solubility in silicate melts: New experiments and probability of zircon crystallization in deeply evolved basic melts // Chem. Geol. 2019. V. 510. P. 103–112.

https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.02.019

Borisov A., Aranovich L. Rutile solubility and TiO₂ activity in silicate melts: an experimental study // Chem. Geol. 2020. V. 556. 119817. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119817

Borisov A., Behrens H., Holtz F. Ferric/ferrous ratio in silicate melts: A new model for 1 atm data with special emphasis on the effects of melt composition // Contrib. Mineral. Petrol. 2018. V. 173. P. 98. https://doi.org/10.1007/s00410-018-1524-8.

Borisova A.Y., Zagrtdenov N.R., Toplis M.J. et al. Hydrated peridotite – basaltic melt interaction Part I: Planetary felsic crust formation at shallow depth // Front. Earth Sci. 2021. V. 9. doi: 10.3389/feart.2021.640464

Burnham A.D., Berry A.J. Formation of the Hadean granites by melting of igneous crust // Nature Geosci. 2017. V. 10. P. 457–462. doi:10.1038/ngeo2942

Carlson R.W., Garçon M., O'Neil J. et al. The nature of Earth's first crust // Chem. Geol. 2019. V. 530. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119321

Compston W., Pidgeon R.T. Jack Hills, evidence of more very old detrital zircons in Western Australia // Nature. 1986. V. 321. P.766–769.

De Capitani C., Petrakakis K. The computation of equilibrium assemblage diagrams with Theriak/Domino software // Amer. Mineral. 2010. V. 95. P. 1006–1016. doi: 10.2138/am.2010.3354

Dauphas N. The isotopic nature of the Earth's accreting material through time // Nature. 2017. V. 541.

ПЕТРОЛОГИЯ том 33 № 1 2025

P. 521-524.

https://doi.org/10.1038/nature20830

Elkins–Tanton L.T. Magma Oceans in the Inner Solar System // Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 2012. V. 40. P. 113–139.

Frost D.J., McCammon C.A. The redox state of Earth's mantle // Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 2008. V. 36. P. 389–420.

https://doi.org/10.1146/annurev.earth.36.031207.124322

Ghiorso M.S., Hirschmann M.M., Reiners P.W., Kress V.C. The pMELTS: A revision of MELTS for improved calculation of phase relations and major element partitioning related to partial melting of the mantle to 3 GPa // Geochem. Geophys. Geosys. 2002. 3U1–U36. https://doi.org/10.1029/2001GC000217

Guo F-F., Svetov S., Maier W.D. et al. Geochemistry of komatiites and basalts in Archean greenstone belts of Russian Karelia with emphasis on platinum-group elements // Mineral. Dep. 2020. V. 55. P. 971–990. https://doi.org/10.1007/s00126-019-00909-0

Harrison T.M. The Hadean crust: evidence from >4 Ga zircons // Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 2009. V. 37. P. 479–505. doi:10.1146/annurev.earth.031208.100151

Harrison T.M. Hadean Earth. Springer Nature Switzerland AG, 2020. 291 + IX p.

https://doi.org/10.1007/978-3-030-46687-9

Hirschmann M.M. Magma oceans iron and chromium redox, and the origin of comparatively oxidized planetary mantles // Geochim. Cosmochim. Acta. 2022. V. 328. P. 221–241.

https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.04.005

Holland T.J.B., Powell R. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids // J. Metamorph. Geol. 2011. V. 29. P. 333–383. doi: 10.1111/j.1525-1314.2010.00923.x

Javoy M., Kaminski E., Guyot F. et al. The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models // Earth Planet. Sci. Lett. 2010. V. 293. P. 259–268. doi:10.1016/j.epsl.2010.02.033

Kite E.S., Fegley B., Schaefer L. et al. Superabundance of exoplanet sub-neptunes explained by fugacity crisis // Astrophys. J. Lett. 2019. V. 887. № 2. https://doi.org/10.3847/2041-8213/ab59d9

Kite E.S., Fegley B., Jr., Schaefer L., Ford E.B. Atmosphere origins for exoplanet sub-neptunes // Astrophys. J. Lett. 2020. V. 31. P. 624–647. doi: 10.3847/1538-4357/ab6ffb *Kubaschewski O.* Iron-binary Phase Diagrams. Berlin: Springer-Verlag, 1982. 194 p. doi.org/10.1007/978-3-662-08024-5

Laurent O., Moyen J-F., Wotzlaw J-F. et al. Early Earth zircons formed in residual granitic melts produced by tonalite differentiation // Geol. 2022. V. 50. P. 437–441. https://doi.org/10.1130/G49232.1

Olson P.L., Sharp Z.D. Nebular atmosphere to magma ocean: A model for volatile capture during Earth accretion // PEPI. 2019. V. 294. 106294. https://doi.org/10.1016/i.pepi.2019.106294

https://doi.org/10.1016/j.pepi.2019.106294

O'Neill H.S.C., Pownceby M.I. Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. I. An experimental and theoretical assessment of the electrochemical method using stabilized zirconia electrolytes, with revised values for the Fe-"FeO", Co-CoO, Ni-NiO and Cu-Cu₂O oxygen buffers, and new data for the W-WO₂ buffer // Contrib. Mineral. Petrol. 1993. V. 114. P. 296–314. https://doi.org/10.1007/BF01046533

Palme H., O'Neill H.St.S. Cosmochemical estimates of mantle composition. Treatise on Geochemistry. 2nd Ed. 2014. V. 3. 1-39 p.

https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00201-1

Papale P., Moretti R., Barbato D. The compositional dependence of the saturation surface of $H_2O + CO_2$ fluids in silicate melts // Chem. Geol. 2006. V. 229. P. 78–95. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.01.013

Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Aranovich L.Y. et al. Experimental modeling of formation of native metals (Fe, Ni, Co) in the Earth's Crust by the interaction of hydrogen with basaltic melts // Geochem. Int. 2019. V. 57. P. 1035–1044.

https://doi.org/10.1134/S001670291910008213

Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Aranovich L.Y., Shchekleina M.D. Features of basaltic melt-hydrogen interaction at hydrogen pressure 10–100 MPa and temperature 1100–1250°C // Chem. Geol. 2020. V. 556. 119829. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119829

Sugimoto H., Fukai Y. Solubility of hydrogen in metals under high hydrogen pressures: thermodynamical calculations // Acta Metal. Mater. 1992. V. 40. P. 2327–2336. doi:10.1016/0956-7151(92)90151-4

Warr L.N. IMA–CNMNC approved mineral symbols // Mineral. Mag. 2021. V. 85. P. 291–320. https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43

Young E.D., Shahar A., Schlichting H.E. Earth shaped by primordial H_2 atmospheres // Nature. 2023. V. 616. P. 306–311.

https://doi.org/10.1038/s41586-023-05823-023

Origin of the Earth's first felsic material: A Hydrogen Perspective?

L. Y. Aranovich^{1, 2}, E. S. Persikov², P. G. Bukhtiyarov², A. N. Koshlyakova^{1, 3}, N. M. Lebedeva¹

¹Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow, Russia ²D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Russia ³V.V. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analitical Chemistry RAS, Moscow, Russia

"The only thing we know for certain is that (Hadean Earth) produced and somehow preserved the mineral zircon $(ZrSiO_4)$." (Harrison, 2009).

We present experimental results on melting model basalt komatiite (*BK*) and enstatite chondrite (*ECH*) compositions at temperature $T = 1300^{\circ}$ C and hydrogen pressure $P_{H_2} = 100 \text{ MI}_{A}$. The experiments model interaction of Magma Ocean with the early Earth hydrogen atmosphere. The experiment products consist of silicate glasses (quenched melts) that are considerably depleted in FeO but enriched in lithophile oxides and H₂O, and the iron phase with minor amounts of Si and O. Estimated equilibrium oxygen fugacity in the runs is approximately 2 log units below that of the Fe-FeO buffer. Calculations of fractional crystallization of the experimental melt demonstrate that the final products correspond to granodiorite consisted of two feldspars, clinopyroxene and quartz with minor biotite for the initial *BK* composition, and quatz-two feldspars-two mica granite for the initial *ECH*. It is shown that differentiation of the *ECH* may result in crystallization of zircon in a range $T = 730-750^{\circ}$ C. A model assuming interaction of magma ocean with a thick nebular hydrogen atmosphere with subsequent differentiation explains the formation of silica-rich water bearing melts by internal processes of planetary evolution, and does not invoke pre-conditioning of forming hydrated proto-crust.

Keywords: hydrogen pressure, melting experiment, komatiite, chondrite, felsic crust, Hadean zircon