ЭФФЕКТ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ ИСПАРЕНИИ ЩЕЛОЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ РАСПЛАВОВ ХОНДР

© 2022 г. О. И. Яковлев^{а,} *, С. И. Шорников^{а,} **

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

*e-mail: yakovlev@geokhi.ru **e-mail: sergey.shornikov@gmail.com Поступила в редакцию 11.03.2021 г. После доработки 07.06.2021 г. Принята к публикации 07.08.2021 г.

Приводятся экспериментальные данные по испарению K_2O и Na_2O из расплавов различной кислотности и, в том числе, из пироксеновых хондр хондрита Саратов (L4). Обсуждается проблема летучести щелочей и дается ее интерпретация в рамках теории Коржинского о кислотно-основном взаимодействии компонентов расплава. На примерах испарения модельных составов и составов, близких к хондрам, подтверждается главный тезис теории, что базовые параметры активности компонентов – концентрация и коэффициент активности – управляют поведением K_2O и Na_2O в расплаве. Рассмотрены причины противоречий в трактовке имеющихся экспериментальных данных по испарению щелочей и показано, что неучтенное в работах зарубежных авторов свойство кислотности-основности расплава следует отнести к числу важных факторов, определяющих сравнительную летучесть калия и натрия при испарении хондр.

Ключевые слова: хондры, испарение, активности компонентов, принцип кислотно-основного вза-имодействия

DOI: 10.31857/S0016752522050120

введение

Написание данной статьи было мотивировано прочтением ряда публикаций (Yu et al., 2003; Cohen et al., 2004; Richter et al., 2011), где авторы представили результаты экспериментов по испарению калия и натрия из силикатных расплавов и где обсуждался вопрос об образовании хондр хондритов. Надо сказать, что в метеоритике эти вопросы относятся к числу первостепенных и им уделяется повышенное внимание исследователей. Считается, что изучение испарения щелочей даст ключ для понимания физико-химических условий образования хондр. Напомним, хотя бы в общих чертах, что представляют собой хондры и что мы уже знаем об их происхождении. Хондры – это железо-магнезиальные силикатные сферулы диаметром 0.1-1.0 мм, слагающие более половины объема вещества обыкновенных хондритов (Desch, Connolly, 2002). Они возникли в течение первых миллионов лет на стадии становления протопланетного диска (Connelly et al., 2012; Connelly, Bizzarro, 2018). По другим данным (Nagashima et al., 2018) хондры образовались спустя ~1.5 миллиона лет после появления Ca-Al-включений хондритов – самых древних объектов Солнечной системы с возрастом 4.567 млрд лет. По оценкам разных авторов (Desch, Connolly, 2002; Alexander et al., 2008, 2008а; Jones et al., 2018) хондры, по-видимому, были полностью расплавлены за время, измеряемое минутами. Пиковые температуры плавления были в пределах 1500–1850°С, а скорость охлаждения – 50–1000°С/ч. Давление окружающего газа (преимущественно водорода) составляло 10^{-4} – 10^{-3} бар. В качестве вероятной причины нагревания и плавления пылевой составляющей газопылевого облака чаще всего называют прохождение ударной волны.

В составе хондр щелочи играют роль чувствительных индикаторов, которые, как уже было сказано, позволяют реконструировать условия процессов, происходивших в протопланетном облаке. Считается, что при высоких температурах пылевая компонента облака плавилась и испарялась, частично теряя при этом относительно летучие компоненты расплава, в том числе калий и натрий. Действительно, и это доказано экспериментально (Tsuchiyama et al., 1981; Yu et al., 2003; Cohen et al., 2004; Richter et al., 2011), в условиях разреженной газовой среды при температуре ~1300°С и выше в расплавах, близких по составу хондрам, происходит заметное падение содержаний K₂O и Na₂O, а также заметный рост содержа-



Рис. 1. Отношение K₂O/Na₂O в расплаве в зависимости от времени испарения при температуре 1470°С и внешнем давлении 10^{-9} бар (по данным Richter et al., 2011). Расплав с исходным содержанием 60 мас. % SiO₂ (1); расплав с исходным содержанием 50 мас. % SiO₂ (2). Исходные составы расплавов приведены в таблице (составы 1 и 2).

ния тяжелого изотопа калия ⁴¹К. Однако наблюдаемые в хондрах содержания щелочей оказались не столь малыми, как в экспериментах. Кроме того, наблюдалось исключительно слабое массфракционирование изотопов калия, едва превышающее 1‰ (Ebel et al., 2018). Все эти факты заставили исследователей усомниться в ведущей роли испарения при формировании состава хондр. Согласно современным представлениям, образование хондр происходило в специфических условиях, а именно в условиях относительно плотной газопылевой среды (высокой концентрации пыли и газа), при очень быстром нагревании (flash heating) и плавлении пылевой составляющей. При охлаждении хондр со скоростью 50-1000°С/ч (Desch, Connolly, 2002) в них, в одних случаях, успевала пройти кристаллизация оливина и пироксена, а в других, при быстром охлаждении, происходила закалка остаточного расплава. Все эти условия и динамично протекающие процессы сдерживали темп испарения, но не исключали его. Некоторые авторы считают, что испарение происходило в "частично закрытой системе" (Richter et al., 2011), в которой испаренные щелочи при последующем охлаждении системы "газ-хондры" могли возвращаться из газа в расплав хондр.

Несмотря на значительные успехи экспериментальных работ последнего времени, надо все же признать, что условия, при которых образуются и испаряются расплавы хондр, остаются, попрежнему, "загадочными" (Ebel et al., 2018). Так, например, известно, что калий в элементарной, оксидной, хлоридной и во многих других простых формах более летуч, чем натрий. Эта же закономерность наблюдается в экспериментах по испарению базальтовых и более основных расплавов (Яковлев и др., 1972, 1973; Gibson, Hubbard, 1972; Kreutzberger et al., 1986; Ustunisik et al., 2014). Однако в статьях большинства авторов, изучающих испарение хондр, можно найти другие и даже противоположные суждения, подкрепленные, к тому же, экспериментальными данными. Например, в работе (Yu et al., 2003) читаем: "Широко распространено мнение, что калий и натрий одинаковы в своем поведении при испарении". И там же: "Для хондритовых расплавов и расплавов хондр очевидно, что Na испаряется быстрее K, пока содержание натрия не достигнет очень низких значений". В работе (Fedkin, Grossman, 2013) находим совсем категоричное заявление: "Элементы менее летучие, чем Na, а именно: K, Fe, Мg" и т.д. Представление о высокой летучести натрия дало повод некоторым ведущим исследователям хондр утверждать, что именно "содержание натрия в хондрах дает самые жесткие ограничения на условия их образования" (Ebel et al., 2018).

Как видим, представления исследователей о сравнительной летучести калия и натрия сильно различаются. В работах (Yu et al., 2003; Ebel et al., 2018) высказываются предположения, призванные объяснить причины ланного противоречия. Авторы обращают внимание на заметную зависимость испарительного поведения щелочей от общего состава расплава. Например, Эбель и др. (Ebel et al., 2018) отмечают, что в составах хондр часто наблюдается повышенное содержание натрия, коррелирующее с содержанием кремнезема. Авторы объясняют эту корреляцию взаимосвязью активностей компонентов расплава – Na₂O и SiO₂, что приводит к "сдерживанию" испарения натрия. Заслуживают внимания экспериментальные данные, представленные в работе (Richter et al., 2011). Из них следует, что поведение щелочных компонентов при испарении явно коррелирует с содержанием кремнезема в исходном веществе. На рис. 1 показано, что отношение К₂O/Na₂O в остаточных расплавах данных веществ (табл. 1, составы 1 и 2) возрастает вследствие преимущественного испарения натрия. Однако в менее кислом расплаве (содержащим 50 мас. % SiO₂) этот процесс выражен не столь явно.

Ранее связь поведения щелочей при испарении и общего состава расплава отмечалась в работе (Yu et al., 2003). Там обращалось внимание, что "бо́льшие испарительные потери натрия наблюдаются в менее полимеризованном расплаве", то есть в расплаве с меньшим содержанием кремнезема. Та же закономерность наблюдалась и в отношении калия. В работе приводятся данные по испарению K_2O из основных расплавов с разным исходным содержанием SiO₂ – 52.4 и 50.0 мас. %. Несмотря на незначительное различие в составах (всего 2.4 мас. %), замечено, что калий испарялся медленнее из более кислого расплава. Обобщив данные эксперимента по испарению калия и натрия, авторы высказали предположение, что при-

чины противоречивого поведения щелочных компонентов следует искать в различиях их активностей, а, точнее, в различиях их коэффициентов активности в разных по составу расплавах.

По нашему мнению, догадка авторов дает правильное направление исследования проблемы сравнительного испарения щелочей из расплавов хондр. В настоящей работе на основании собственных экспериментальных данных по испарению расплавов (в том числе и расплава реальных хондр) мы дополняем результаты и выводы зарубежных коллег и подтверждаем, что коэффициенты активности Na₂O и K₂O действительно являются важными факторами, определяющими процесс испарения. Кроме того, соединив как наши, так и зарубежные данные, мы предлагаем их интерпретацию в рамках теории кислотно-основного взаимодействия компонентов расплава.

ДАННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

В статье почти 50-летней давности (Яковлев и др., 1973) мы представили экспериментальные данные по испарению K_2O и Na_2O из контрастных по кислотности расплавов — базальта и гранита, исходные составы которых приведены в табл. 1 (составы 3 и 4). Эксперименты были проведены в вакуумной камере в температурном интервале 1180—1450°С, давлении 10^{-9} бар и времени испарения 30 мин. Детальное описание вакуумной установки приведено в работе (Яковлев и др., 1972). Полученные в те годы результаты позволили сделать два вывода:

а) Относительные потери калия и натрия при испарении определяются кислотностью-основностью расплава: в кислом (гранитном) расплаве испарение щелочных компонентов незначительно и заметно меньше, чем в основном (базальтовом) расплаве. В частности, если содержания K_2O и Na₂O в остаточном расплаве гранита относительно исходного их содержания оставались почти неизменными (максимальное уменьшение составляло 0.9 в интервале температур 1300–1400°C), то в случае остаточного расплава базальта в том же температурном диапазоне эти отношения содержаний уменьшились примерно в 3 раза для Na₂O и в 10 раз для K_3O (Яковлев и др., 1973).

б) В результате испарения базальтового расплава наблюдается заметное уменьшение концентрации K_2O по сравнению с Na_2O , в то время как в гранитном расплаве K_2O испаряется слабее Na_2O , что приводит даже к некоторому росту соотношения K_2O/Na_2O (рис. 2).

Первый наш вывод полностью совпадает с выводами выше названных авторов (Yu et al., 2003; Ebel et al., 2018), обративших внимание на зависимость испарения щелочей от общего состава расплава и корреляцию процесса с содержанием

ГЕОХИМИЯ том 67 № 5 2022



Рис. 2. Температурная зависимость отношения K_2O/Na_2O в остаточных расплавах гранита (*1*) и базальта (*2*) при испарении в вакууме. На оси ординат показаны исходные отношения в породах.

кремнезема. Установленная нами зависимость испарения щелочей от кислотности-основности расплава по сути является тем же самым, что и зависимость от содержания кремнезема, так как кремнезем является главным "носителем" кислотного свойства расплава. Что же касается второго вывода, то здесь мы, в отличие от зарубежных авторов, констатировали инверсию, то есть различное и даже противоположное поведение K_2O и Na_2O в различных по кислотности средах.

Как уже отмечалось, в работах (Yu et al., 2003; Ebel et al., 2018) было высказано предположение, что особое поведение щелочей при испарении определяется их активностями в расплаве. В работе (Яковлев и др., 1973) экспериментальные данные, показанные на рис. 2, также объяснялись в понятиях активностей K₂O и Na₂O, но при этом авторы

Таблица 1. Исходные составы, использованные в экспериментах по испарению (мас. %)*

Оксид	Номер состава				
	1**	2**	3***	4***	5****
SiO ₂	59.9	49.5	76.3	43.9	54.4
TiO ₂	_	_	_	6.0	0.1
Al_2O_3	4.0	4.4	13.2	10.6	3.2
FeO	5.0	12.5	_	15.7	13.2
MgO	21.9	27.9	0.5	7.0	25.1
CaO	2.2	3.4	0.7	13.6	2.2
Na ₂ O	3.5	1.8	3.9	1.3	1.4
K ₂ O	3.5	0.5	5.4	1.9	0.4

* Результаты анализов округлены и приведены к 100%. ** Составы 1 и 2 взяты из статьи (Richter et al., 2011), где они обозначены по близким им типам хондр — IIAB1 и IIAB2. *** Составы 3 и 4 (гранита и базальта) взяты из статьи (Яковлев и др., 1973) и пересчитаны без MnO, P₂O₅ и п. п. п. **** Состав 5 (пироксеновые хондры хондрита Саратов) взят из статьи (Яковлев и др., 1987) и пересчитан без MnO, Cr₂O₃, P₂O₅ и NiO. опирались на разработанную к тому времени теорию кислотно-основного взаимодействия Коржинского (Коржинский, 1956, 1959, 1963), которая раскрывает зависимость коэффициента активности компонента от кислотности расплава.

Рассмотрим, кратко, те положения теории, которые необходимо использовать при изучении процессов испарения щелочей из многокомпонентного расплава. Напомним сначала некоторые зависимости этой теории, а затем рассмотрим вопрос, как эти зависимости могут быть использованы при описании скоростей испарения K_2O и Na_2O из расплавов.

Применительно к испарению щелочей теория кислотно-основного взаимодействия предсказывает, что значения коэффициентов активности K_2O и Na_2O зависят от валового показателя основности расплава, которым является активность ионов кислорода ($a_{O^{2-}}$). Ионы кислорода присутствует в расплаве вследствие частичной диссоциации щелочных и основных оксидных компонентов. Согласно теории Коржинского значения коэффициентов активности K_2O и Na_2O определяются активностью ионов кислорода:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{K_2O}}{\partial \ln a_{O^{2^-}}} = \alpha_{K_2O} \quad \mu \quad \frac{\partial \ln \gamma_{Na_2O}}{\partial \ln a_{O^{2^-}}} = \alpha_{Na_2O}, \qquad (1)$$

где $\gamma_{K_{2}O}$ и $\gamma_{Na_{2}O}$ – коэффициенты активности $K_{2}O$ и Na₂O, а α_{K_2O} и α_{Na_2O} – степени диссоциации K₂O и Na₂O в расплаве. Зависимости (1) указывают на две тенденции: а) с ростом основности расплава или, что то же самое, активности ионов кислорода коэффициенты активности щелочей будут повышаться; б) вследствие того, что $\alpha_{K_{2}O} > \alpha_{Na_{2}O}$ коэффициент активности К₂О будет повышаться быстрее коэффициента активности Na₂O. Из этих зависимостей следует, что в ультраосновных и основных расплавах коэффициенты активности щелочных компонентов будет выше, чем в расплавах средних и кислых, и что с увеличением основности расплава отношения коэффициентов активностей K₂O и Na₂O будут увеличиваться. Обратная тенденция должна наблюдаться при уменьшении активности ионов кислорода, что должно происходить с ростом кислотности расплава или, что то же самое, при увеличении в расплаве содержания кремнезема. Так как в расплаве кремнезем является акцептором ионов кислорода

(в силу реакции: $SiO_2 + O^{2-} = SiO_3^{2-}$), то увеличение в расплаве содержания и, соответственно, активности SiO_2 будет приводить к понижению коэффициентов активности K_2O и Na_2O . Тогда зависимости (1) можно выразить в виде:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{K_2O}}{\partial \ln a_{SiO_3^{2^-}}} = -\alpha_{K_2O} \quad \text{i} \quad \frac{\partial \ln \gamma_{Na_2O}}{\partial \ln a_{SiO_3^{2^-}}} = -\alpha_{Na_2O}.$$
(2)

Из этих зависимостей следует, что по причине бо́льшего значения степени диссоциации K_2O , чем Na_2O ($\alpha_{K_2O} > \alpha_{Na_2O}$), с ростом содержания кремнезема в расплаве, коэффициент активности K_2O будет понижаться быстрее коэффициента активности Na_2O .

Для подтверждения предсказаний теории кислотно-основного взаимодействия мы рассчитали значения коэффициентов активностей К₂О и Na₂O в расплавах системы K₂O-Na₂O-SiO₂ (Kracek, 1931) в зависимости от содержания SiO₂. На рис. 3 показан фрагмент упрощенной тройной диаграммы, где отрезком АВ показан выбранный нами интервал составов, содержащих от 35 до 60 мас. % SiO₂, и при соотношении $K_2O/Na_2O \approx 3/4$. В расчетах нас интересовали, так сказать, "петрологические" по содержанию SiO₂ составы – от "ультраосновных до кислых", а в отношении щелочей составы, в которых, как и в хондрах, содержание Na₂O преобладало над содержанием K₂O. Для расчетов была выбрана температура в интервале 1100-1500°С. В данном интервале она была значительно больше температуры ликвидусной поверхности (750-950°С) диаграммы и примерно соответствовала нижнему пределу предполагаемой температуры плавления хондр.

Термодинамические расчеты были выполнены в рамках модели, детально рассмотренной в работе (Шорников, 2019). Модель базировалась на теории идеальных ассоциированных растворов, что предусматривает образование в расплаве устойчивых соединений (ассоциатов) и наличие чистых компонентов (мономеров), которые не взаимодействуют между собой, что позволяет описать расплав, обладающий значительной энергией смешения. Активность чистого компонента равна мольной доле не входящих в соединение молекул. Эти величины были рассчитаны из нахождения условий равновесия в расплаве при заданном составе и температуре методом минимизации общей энергии Гиббса. Исходными данными являлись значения стандартных энергий Гиббса для конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над расплавом. В случае системы K₂O-Na₂O-SiO₂ предполагалось наличие в расплаве оксидов калия, натрия и кремния (чистых компонентов), а также силикатов калия и натрия (K₄SiO₄, K₂SiO₃, K₂Si₂O₅, K₂Si₄O₉, Na₄SiO₄, Na₆Si₂O₇, Na₂SiO₃, Na₂Si₂O₅, Na₆Si₈O₁₉). Для расчетов активностей (коэффициентов активностей) оксидов и последующих расчетов парциальных давлений компонентов газовой фазы над расплавом были использованы данные для простых оксидов, а также для двойных и тройных соединений в конденсированном состоянии, представленные в работах (Yazhenskikh et al., 2008; Shornikov, 2013, 2014; Samoilova et al., 2018). Kopректность расчетов коэффициентов активностей

406



Puc. 3. Схематическая диаграмма состояния системы $K_2O-Na_2O-SiO_2$ (Kracek, 1931). Обозначения полей кристаллизации: SiO₂ (1); Na₂Si₂O₅ (твердый раствор) (2); α-Na₂Si₂O₅ (3); Na₂SiO₃ (4); K₂Si₄O₈ (5); K₂Si₂O₅ (твердый раствор) (6); K₂Si₂O₅ (7); K₂SiO₃ (8); незакрашенными символами обозначены инконгруэнтно плавящиеся соединения, закрашенными – конгруэнтно плавящиеся; линией *AB* обозначен участок составов от 35 до 60 мас. % SiO₂ с массовым отношением K₂O/Na₂O ≈ 3/4.

оксидов натрия и калия в расплавах системы $K_2O-Na_2O-SiO_2$, выполненных в работе (Шорников, Яковлев, 2020) при температуре 1100°С, подтверждена совпадением с наиболее точными экспериментальными значениями, полученными Рудным и др. (Rudnyi et al., 1990) масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

Результаты расчетов представлены на рис. 4 и 5. На рис. 4 показано монотонное падение коэффициентов активностей K₂O и Na₂O с ростом содержания кремнезема в расплаве, что полностью соответствует положениям теории кислотно-основного взаимодействия (см. зависимости 2). Следует заметить, что значения коэффициентов активности К₂О почти на порядок меньше значений коэффициентов активности Na₂O, что свидетельствует о большей "связанности" в расплаве калия с кремнеземом по сравнению с натрием. Интересно также, что в обозначенном нами интервале содержаний SiO₂ коэффициенты активности щелочей уменьшаются на 3-4 порядка, что, как будет показано ниже, неизбежно должно отразиться на уменьшение их скорости испарения при переходе от ультраосновных к кислым расплавам.

На рис. 5 показано отношение коэффициентов активности K_2O и Na_2O в зависимости от содержания кремнезема в расплаве. Можно видеть, что в обозначенном нами интервале содержаний SiO₂ данное отношение упало почти в 2.5 раза. Результат расчета подтвердил предсказанную теорией тенденцию о более сильном влиянии кислотного фактора на K_2O по сравнению с Na_2O . Интересно отметить, что резкое падение отношения коэффициентов активности происходит в интервале составов, содержащих 42.5–52.5 мас. % SiO₂, то есть как раз в том интервале, в котором варьируют содержания SiO₂ в хондрах.

Влияниетемпературынарассмотренныезакономерности представляется не таким значительным. С ростом температуры на 300°С (с 1100 до 1400°С) значения коэффициентов активностей K₂O и Na₂O возросли приблизительно на порядок (рис. 4). Интересно, что рост величины коэффициента активности K₂O опережал таковой для Na₂O (рис. 5).

Подводя итог расчетов коэффициентов активности щелочей в расплавах с переменной кислотностью, можно констатировать, что все качественные предсказания теории кислотно-основно-

го взаимодействия Коржинского, выраженные в зависимостях (1) и (2), полностью подтвердились.

ВЗАИМОСВЯЗЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТЕЙ И СКОРОСТЕЙ ИСПАРЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ОКСИДОВ ИЗ РАСПЛАВА

Рассмотрим вопрос, как зависимости коэффициентов активности щелочей влияют на процесс их испарения из расплава. Детальный анализ взаимосвязи активности компонента и скорости его испарения, был представлен в работах (Яковлев и др., 1973; Яковлев, Шорников, 2019). В кратком изложении эта взаимосвязь заключается в следующем. Скорость испарения вещества в вакууме описывается уравнением Герца–Кнудсена:

$$\mathbf{J} = \mathbf{\phi} p / \sqrt{2\pi R T m},\tag{3}$$

где J – скорость испарения или поток вещества при испарении с поверхности расплава: 0 – коэффициент испарения вещества; р – давление насыщенного пара вещества; *т* – молекулярный вес вещества; *R* – газовая постоянная; *T* – абсолютная температура. При равновесии многокомпонентного раствора-расплава со своим паром парциальное давление *i*-того компонента (*p*) определяется активностью (а) этого компонента в расплаве. Связь парциального давления компонента с активностью выражена в обобщенном законе Рауля–Генри: $p = p^{\circ}a$, где p° – равновесное давление пара *i*-того вещества, взятого в чистом виде, при данной температуре. В свою очередь активность компонента по определению выражается произведением концентрации компонента (x)на его коэффициент активности (γ), то есть *a* = γx . Как следует из закона Рауля–Генри, парциальное давление компонента тем больше, чем больше концентрация этого компонента в расплаве (x)и чем больше значение коэффициента активности (γ). По физическому смыслу коэффициент активности является интегральным показателем межмолекулярного взаимодействия компонента в расплаве. Если значение коэффициента активности компонента низкое, то это означает, что переход данного компонента в газовую фазу затруднителен, и это выражается также в низких значениях парциального давления над расплавом. С учетом активности и коэффициента активности зависимость скорости испарения компонента из расплава будет иметь вид:

$$\mathbf{J} = \boldsymbol{\varphi}(\gamma x p^{\circ}) / \sqrt{2\pi R T m}. \tag{4}$$

Соотношение (4), несмотря на внешнее сходство с классической формой уравнения Герца– Кнудсена (3), отражает принципиально новую зависимость скорости испарения. Оно показывает, что скорость испарения компонента из многокомпонентного расплава определяется не только



Рис. 4. Зависимость коэффициентов активностей $K_2O(1, 2)$ и $Na_2O(3, 4)$ в расплавах системы $K_2O-Na_2O-SiO_2$ с массовым отношением $K_2O/Na_2O \approx 3/4$ от содержания SiO_2 при температурах 1100 (1, 3) и 1400°C (2, 4).



Рис. 5. Отношение коэффициентов активностей K_2O и Na_2O в расплавах системы $K_2O-Na_2O-SiO_2$ с массовым отношением $K_2O/Na_2O \approx 3/4$ при температурах 1100 (1) и 1400°С (2) в зависимости от содержания SiO₂.

давлением данного компонента, взятого в чистом виде, но также его концентрацией в расплаве и коэффициентом активности. Применительно к скоростям испарения K_2O и Na_2O соотношение (4) можно записать:

$$J_{K_{2}O} = \varphi_{K_{2}O} p_{K_{2}O}^{\circ} x_{K_{2}O} \gamma_{K_{2}O} / \sqrt{2\pi RTm_{K_{2}O}} ,$$

$$J_{Na_{2}O} = \varphi_{Na_{2}O} p_{Na_{2}O}^{\circ} x_{Na_{2}O} \gamma_{Na_{2}O} / \sqrt{2\pi RTm_{Na_{2}O}} .$$

Отсюда легко получить выражение для соотношения скоростей испарения щелочных оксидов при некоторой температуре:

$$\frac{\mathbf{J}_{K_{2}O}}{\mathbf{J}_{Na_{2}O}} = \frac{\varphi_{K_{2}O} p_{K_{2}O}^{\circ} x_{K_{2}O} \gamma_{K_{2}O}}{\varphi_{Na_{2}O} p_{Na_{2}O}^{\circ} x_{Na_{2}O} \gamma_{Na_{2}O}} \sqrt{\frac{m_{Na_{2}O}}{m_{K_{2}O}}},$$
(5)

которое, пренебрегая константами (*m*) и переменными, зависящими исключительно от температуры ($\varphi u p^{\circ}$), можно значительно упростить:

$$\frac{J_{K_2O}}{J_{Na,O}} \sim \frac{x_{K_2O}\gamma_{K_2O}}{x_{Na,O}\gamma_{Na,O}}.$$
 (6)

Соотношение (6) наглядно показывает, что коэффициенты активности K_2O и Na_2O является важнейшими параметрами, определяющими характер фракционирования при испарении. Если значения концентраций щелочей в расплаве равны или близки, то при равной длительности изотермического испарения конечная концентрация компонентов и их отношение в расплаве зависит главным образом от величин коэффициентов активности.

Как было показано выше (см. соотношения (1) и (2)) коэффициенты активности K_2O и Na_2O определяются кислотно-основными свойствами расплава. Тогда в соответствии с выражением (6) отношения $\gamma_{K_2O}/\gamma_{Na_2O}$ неизбежно будет отражаться на отношениях K_2O/Na_2O в остаточных продуктах испарения, что в действительности и наблюдается в результатах экспериментов, представленных на рис. 1 и 2. Тем самым мы также подтверждаем правильность предположения зарубежных авторов, что коэффициенты активности K_2O и Na_2O , связанные с содержанием кремнезема в расплаве, являются важными факторами, управляющими процессом испарения.

Анализ поведения щелочей при испарении показывает, что кислотность-основность расплава определяет летучесть щелочей, что выражается в значениях их парциальных давлений. В более кислых расплавах натрий будет более летучим, чем калий, а в более основных и ультраосновных, наоборот, - калий будет более летучим, чем натрий. Результаты расчетов, характеризующих сравнительные скорости испарения щелочей и, соответственно, парциальные давления калия и натрия с учетом их активностей в расплавах системы K₂O-Na₂O-SiO₂ в зависимости от состава и температуры, приведены на рис. 6 и 7. Здесь следует сделать замечание, что испарение К₂О и Na₂O из расплава происходит в атомарной форме (см., например, Яковлев и др., 1987). Сравнивая соотношения парциальных давлений атомарного калия и натрия при температуре 1400°С над составами, имитирующими ультраосновные и средние по кислотности расплавы (содержащие 35 и 55 мас. % SiO₂), можно видеть преобладание $p_{\rm K}$ над $p_{\rm Na}$ при испарении ультраосновного расплава (отношение $p_{\rm K}/p_{\rm Na} > 1$), а в случае испарения среднего по кислотности расплава при относительно малых содержаниях $K_2O p_{Na}$ превышает p_K (отношение $p_{\rm K}/p_{\rm Na} < 1$) (рис. 6). Таким образом, можно видеть, что соотношение $p_{\rm K}/p_{\rm Na}$ над рас-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 5 2022



Рис. 6. Отношение парциальных давлений калия и натрия над расплавами системы $K_2O-Na_2O-SiO_2$ при температуре 1200 °C в зависимости от состава расплава. Обозначения: расчет для составов, содержащих 35 (1) и 55 (2) мас. % SiO₂; данные для хондр хондрита Саратов (3) взяты из работы (Яковлев и др., 1987).

плавами с разной кислотностью может испытывать инверсию относительной летучести, которая к тому же зависит и от содержания щелочей в расплаве. На наш взгляд, именно в этом и кроется причина различного представления исследователей о сравнительной летучести калия и натрия при испарении хондр, и именно этим объясняется ограниченность утверждений о том, что калий и натрий либо "одинаковы в своем поведении при испарении", либо "натрий испаряется быстрее калия" (Yu et al., 2003; Fedkin, Grossman, 2013).

Результаты расчетов показали также, что и температурная зависимость отношения парциальных давлений калия и натрия может определяться кислотностью-основностью расплава (рис. 7). Здесь надо отметить уменьшение отношения $p_{\rm K}/p_{\rm Na}$ с ростом температуры в ультраосновном расплаве и отсутствие такового в расплаве средней кислотности.

ИСПАРЕНИЕ ЩЕЛОЧЕЙ ИЗ РАСПЛАВОВ ХОНДР ХОНДРИТА САРАТОВ

Проведенный нами анализ испарения калия и натрия из расплавов различной кислотности позволяет по-новому взглянуть на результаты забытого, но единственного в своем роде эксперимента по испарению хондр хондрита Саратов (L4) (Яковлев и др., 1987). Согласно принятой в метеоритике классификации хондры Саратов следует отнести к типу IIB, для которого характерны порфировые выделения пироксена и повышенное содержание FeO (>6–8 мас. %). Богатые закисным железом хондры данного типа имеют относительно низкую температуру плавления, и естественно предположить, что они были в меньшей степени затронуты испарительным фракциони-



Рис. 7. Отношение парциальных давлений калия и натрия над расплавами системы $K_2O-Na_2O-SiO_2$ в зависимости от температуры. Обозначения: расчет для составов, содержащих 35 (1) и 55 (2) мас. % SiO₂ с массовым соотношением $K_2O/Na_2O \approx 3/4$; данные для хондр хондрита Саратов (3) взяты из работы (Яковлев и др., 1987).



Рис. 8. Температурные зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы над расплавом хондр хондрита Саратов в процессе испарения по данным работы (Яковлев и др., 1987). Символами обозначены компоненты газовой фазы над расплавом: Na (1); K (2); Fe (3); SiO (4); Mg (5).

рованием (Sears, 2004). Состав хондр хондрита Саратов представлен в таблице 1. Здесь следует обратить внимание на более чем трехкратное преобладание Na₂O над K₂O.

Эксперимент по испарению хондр был выполнен масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена с использованием ячеек, изготовленных из вольфрама. Детали эксперимента описаны в работе (Яковлев и др., 1984). Исследование испарения хондр (по Кнудсену) позволило получить количественную информацию о парциальных давлениях паров над расплавом хондр в зависимости от температуры и времени испарения, что в свою очередь позволило рассчитать на любой момент времени процесса испарения состав остаточного расплава, а также общий состав пара, покинувшего ячейку (Яковлев и др., 1987). Расчеты составов пара и расплава дали возможность проследить квазиравновесную эволюцию состава хондр на всех этапах испарения. Последнее необходимо подчеркнуть, так как эксперимент проведен при достаточно длительных условиях испарения в атмосфере насыщения собственным паром, что, скорее всего, мало соответствовало реальной динамике нагревания хондр, а также давлению и составу окружающего газа. Однако данные опыта позволяют в общих чертах представить параметры температур испарения и парциальных давлений щелочных компонентов расплава в зависимости от его состава.

Результаты опыта представлены на рис. 8. При испарении хондр шелочи наблюдались в газовой фазе в диапазоне температур 1050-1300°С. Парциальное давление калия удалось измерить лишь при температурах 1175 и 1225°С. Оно находилось в пределах $10^{-8.5}$ – 10^{-7} бар. Полученные данные испарения хондр говорят о правоте зарубежных авторов, считающих, что натрий испаряется несколько быстрее калия (Yu et al., 2003). Это подтверждается двумя измерениями отношений $p_{\rm K}/p_{\rm Na}$, равными в одном случае 0.3, а в другом 0.6. Оценка среднего отношения $p_{\rm K}/p_{\rm Na}$ в интервале температур 1190-1245°С составила 0.57 ± 0.15. Это значение было нанесено на рис. 6 и 7. Положение экспериментальной точки на рис. 6 соответствует исходному отношению К₂O/(К₂O + + Na₂O) = 0.22 и находится вблизи линии, отвечающей содержанию SiO₂ = 55 мас. %. Так как содержание SiO₂ в хондрах примерно равно 54 мас. %, то можно видеть, что данные эксперимента хорошо соответствуют модельным расчетам. Положение экспериментальной точки на рис. 7 также не противоречит модельным расчетам. Модельные расчеты позволяют таким образом интерпретировать экспериментальные данные, используя понятие активности К₂О и Na₂O при их испарении из расплава. Активность и, соответственно, летучесть щелочей определяется концентрацией компонентов в расплаве. Например, парциальное давление калия, несмотря на его высокую индивидуальную летучесть, но из-за низкой концентрации в расплаве хондр, оказывается ниже, чем у натрия. Кроме того, активность калия и, соответственно, его летучесть определяется также коэффициентом активности К₂О в расплаве, который зависит от кислотно-основного фактора. В пироксеновых хондрах хондрита Саратов кислотность расплава оказалась достаточно высокой, и в этой среде калий не смог проявить при испарении свои индивидуальные свойства, то есть высокую летучесть.

Помимо зависимостей испарения от кислотно-основного фактора, опыт с хондрами показал, что при температурах расплава 1400°С и выше испарение калия и натрия уже не наблюдалось. В связи с этим вызывают сомнения высказывание, сделанные в статье (Alexander et al., 2008а), "что Na присутствует в хондрах в заметных концентрациях даже при температурах вблизи ликвидуса (~1600°С)". По данным нашего эксперимента при температуре ~1600°С щелочи практически полностью испарились из расплава, и их основная масса находилась в газовой фазе. Согласно выполненных расчетов содержание щелочей в паро-газовой фазе в температурном интервале1580-1620°С было довольно высоким и составляло для K₂O – 1.5–1.0 мас. % и для Na₂O – 5.0– 3.5 мас. % (Яковлев и др., 1987). Таким образом, можно уверенно утверждать, что если бы испарение хондр происходило в условиях медленного испарения в вакууме, то щелочи в расплавах хондр исчезли бы полностью. И только в условиях быстрого плавления в достаточно плотной газовой среде щелочи могли сохраниться в расплаве. Здесь мы согласны с Эбелем и др. (Ebel et al., 2018), которые также считают, что при температурах ликвидуса расплава хондр весь натрий и калий должны находиться в газовой фазе. При этом парциальные давления щелочей в окружающей среде будут настолько низкими, что вряд ли достигнут значения общего, так называемого канонического, давления ~10⁻³ бар, – условие, при котором возможна, по мнению некоторых авторов, конденсация шелочей. Действительно, опыт испарения хондр хондрита Саратов показывает, что парциальные давления калия и натрия на порядки меньше (не выше 10^{-7} бар при температуре 1200°С) по сравнению с предполагаемым общим небулярным давлением окружающего газа. При этом обратная конденсация щелочей возможна. Она может произойти при понижении температуры в закрытой (Alexander et al., 2008, 2008а) или частично закрытой (Richter et al., 2011) системе "газ-хондры", когда парциальные давления калия и натрия в газовой среде будут больше их равновесного давления при данной температуре и при данном составе хондр.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работах зарубежных авторов (Yu et al., 2003; Fedkin, Grossman, 2013) отмечается, что при испарении расплавов хондр, относящихся к расплавам основного и ультраосновного ряда, Na₂O однозначно является более летучим компонентом, чем K_2O , хотя последний по своим индивидуальным свойствам является более летучим оксидом. Наши экспериментальные данные показывают, что испарение Na₂O и K_2O определяется кислотностью-основностью расплава: испарение основного расплава (базальта) приводит к бо́льшему уменьшению концентрации K_2O по сравнению с Na₂O и, наоборот, испарение кисло-

ГЕОХИМИЯ том 67 № 5 2022

го расплава (гранита) приводит к бо́льшему уменьшению концентрации Na_2O по сравнению с K_2O . Противоречивые суждения о сравнительной летучести калия и натрия легко устраняются в рамках теории кислотно-основного взаимодействия Коржинского, согласно которой поведение щелочных компонентов расплава контролируется их термодинамическими активностями, а точнее, коэффициентами активности, которые, в свою очередь, управляют процессом испарения щелочей.

2. Модельные расчеты коэффициентов активностей К₂О и Na₂O в расплавах системы К₂O-Na₂O-SiO₂ в зависимости от содержания кислотного компонента SiO2 показали, что коэффициенты активностей оксидов калия и натрия монотонно уменьшаются с ростом содержания кремнезема в расплаве, что полностью соответствует положениям теории кислотно-основного взаимодействия. Расчеты подтвердили предсказанное теорией уменьшение летучести К₂О по сравнению с Na₂O при росте содержания кремнезема в расплаве. Отмечено резкое падение отношения коэффициентов активности $\gamma_{K,0}/\gamma_{Na,0}$ в интервале содержаний 42-52 мас. % SiO₂, то есть как раз в том интервале, в котором варьируют содержания SiO₂ в хондрах. Анализ поведения щелочей при испарении показывает также, что в отношениях их парциальных давлений ($p_{\rm K}/p_{\rm Na}$) над расплавами с разной кислотностью может произойти инверсия относительной летучести.

3. Эксперимент по испарению расплава хондр хондрита Саратов был проведен в эффузионной ячейке Кнудсена, что позволило получить количественные параметры парциальных давлений и температур испарения щелочных компонентов. При испарении хондр щелочи наблюдались в газовой фазе в диапазоне температур 1050-1300°С. При температурах расплава 1400°С и выше испарение калия и натрия не наблюдалось. На основании этих данных можно уверенно утверждать, что если бы испарение хондр происходило в условиях медленного испарения в вакууме, то щелочи в расплавах хондр исчезли бы полностью. Парциальные давления калия и натрия при температурах 1175 и 1225°С находилось в пределах 10⁻⁸-10⁻⁷ бар. Оценка среднего отношения $p_{\rm K}/p_{\rm Na}$ в данном интерва-ле температур составила ~0.57, что подтверждает правоту зарубежных авторов о бо́льшей летучести натрия по сравнению с калием при испарении расплавов хондр (Yu et al., 2003).

Авторы выражают благодарность ст. н. сотр. Лаборатории метеоритики ГЕОХИ РАН А.Я. Скрипник за отобранные и предоставленные для эксперимента образцы хондр хондрита Саратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Коржинский Д.С. (1956) Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательность реакций при постмагматических процессах. *Геохимия* (7), 3-10.

Коржинский Д.С. (1959) Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. *ДАН СССР* **128**(2), 383-386.

Коржинский Д.С. (1963) Соотношение между активностью кислорода, кислотностью и восстановительным потенциалом при эндогенным минералообразовании. Известия АН СССР, серия геологическая (3), 54-63.

Шорников С. И. (2015) Коэффициенты испарения оксидов, содержащихся в расплавах Ca–Al–включений в хондритах. *Геохимия* (12), 1110-1119.

Shornikov S.I. (2015) Vaporization coefficients of oxides contained in the melts of Ca–Al–inclusions. *Geochem. Int.* **53**(12), 1080-1089.

Шорников С.И. (2019) Термодинамическое моделирование процессов испарения лунного и метеоритного вещества. *Геохимия* **64** (8), 794–802.

Shornikov S.I. (2019) Thermodynamic modelling of evaporation processes of lunar and meteoritic substance. *Geochem. Int.* **57** (8), 865–872.

Шорников С.И., Яковлев О.И. (2020) Термодинамика расплавов в системе Na₂O-K₂O-SiO₂. XXI междунар. конф. Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле, М.: ИГЕМ РАН, 293-296.

Яковлев О.И., Косолапов А.И., Кузнецов А.В., Нусинов М.Д. (1972) Результаты исследования фракционного испарения базальтового расплава в вакууме. ДАН СССР **206**(4), 970-973.

Яковлев О.И., Косолапов А.И., Кузнецов А.В., Нусинов М.Д. (1973) Особенности испарения К и Na из расплавов в вакууме. *Вестник МГУ* (5), 85-88.

Яковлев О.И., Маркова О.М., Семенов Г.А., Белов А.Н. (1984) Результаты эксперимента по испарению хондрита Крымка. *Метеоритика* (43), 126-132.

Яковлев О.И., Маркова О.М., Белов А.Н., Семенов Г.А. (1987) Об образовании металлической формы железа при нагревании хондритов. *Метеоритика* (46), 104-118.

Яковлев О.И., 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.

Alexander C.M. O'D., Grossman J.N., Ebel D.S., Ciesla F.J. (2008) The formation conditions of chondrules and chondrites. *Science* **320**(5883), 1617-1619.

Alexander C.M. O'D., Ebel D.S., Ciesla F.J., Grossman J.N. (2008a) Reassessing the condition of chondrule formation. *39th Lunar & Planet. Sci. Conf.* Abs. #2440.

Cohen B.A., Hewins R.H., Alexander C.M. O'D. (2004) The formation of chondrules by open-system melting of nebular condensates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**(7), 1661-1675.

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.

Connelly J., Bizzarro M. (2018) The absolute Pb–Pb isotope ages of chondrules: insights into the dynamics of the Solar protoplanetary disk. In *Chondrules. Records of proto*- *planetary disk processes* (Eds. Russell S.S., Connolly H.C., Krot A.N.). Cambridge: University Printing House, 300-323. Desch S.J., Connolly H.C. (2002) A model of the thermal processing of particles in solar nebula shocks: application to the cooling rates of chondrules. *Met. Planet. Sci.* **37**(2), 183-207.

Ebel D., Alexander C.M. O'D., Libourel G. (2018) Vapormelt exchange: constraints on chondrite formation conditions and processes. In *Chondrules. Records of protoplanetary disk processes* (Eds. Russell S.S., Connolly H.C., Krot A.N.). Cambridge: University Printing House, 151-174.

Fedkin A.V., Grossman L. (2013) Vapor saturation of sodium: key to unlocking the origin of chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **112**, 226-250.

Gibson E.K., Hubbard N.J. (1972) Thermal volatilization studies on lunar samples. *Proc. 3rd Lunar Sci. Conf.*, 2003-2014.

Jones R.H., Villeneuve J., Libourel G. (2018) Thermal histories of chondrules: petrologic observations and experimental constraints. In *Chondrules. Records of protoplanetary disk processes* (Eds. Russell S.S., Connolly H.C., Krot A.N.). Cambridge: University Printing House, 57-90.

Kracek F.C. (1931) The ternary system, K₂SiO₃-Na₂SiO₃-SiO₂. J. Phys. Chem. **31**(10), 2529-2542.

Kreutzberger M.E., Drake M.J., Jones J.H. (1986) Origin of the earth's Moon: constraints from alkali volatile trace elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**(1), 91-98.

Nagashima K., Kita N.T., Luu T.-H. (2018) ²⁶Al–²⁶Mg systematics of chondrules. In *Chondrules. Records of protoplanetary disk processes* (Eds. Russell S.S., Connolly H.C., Krot A.N.). Cambridge: University Printing House, 247-275.

Richter F.M., Mendybaev R.A., Christtensen J.N., Ebel D., Gaffney A. (2011) Laboratory experiments bearing on the origin and evolution of olivine-rich chondrules. *Met. Planet. Sci.* **46**(8), 1152-1178.

Rudnyi E.B., Korobov M.V., Vovk O.M., Kaibicheva E.A., Sidorov L.N. (1990) A new technique for measurement of low O_2 and alkali partial pressures. *Materials chemistry at high temperatures*. N. Y.: Springer, **1**, 165-174.

Samoilova O.V., Makrovets L.A., Trofimova E.A. (2018) Thermodynamic simulation of the phase diagram of the $Cu_2O-Na_2O-K_2O$ system. *Moscow Univ. Chem. Bull.* **73**(3), 105-110.

Sears D.W.G. (2004) *The origin of chondrules and chondrites.* Cambridge: Cambridge University Press, 209 p.

Shornikov S.I. (2013) Thermodynamic properties of the K_2O-SiO_2 melts. *Experiment in Geosciences* **19**(1), 108-111. Shornikov S.I. (2014) Thermodynamic properties of sodium-silicate melts. *Experiment in Geosciences* **20** (1), 48–51. Tsuchiyama A., Nagahara H., Kushiro I. (1981) Volatilization of sodium from silicate melt spheres and its application to the formation of chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**(8), 1357-1367.

Ustunisik G., Ebel D.S., Nekvasil H. (2014) Vapor evolution during degassing of alkalis in Cl-free and Cl-bearing melts: experimental insights into chondrule formation *45th Lunar & Planet. Sci. Conf.* Abs. #2171.

Yazhenskikh E., Hack K., Muller M. (2008) Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags, part 4: sodium oxide–potassium oxide–silica. *CALPHAD* **32** (3), 506-513.

Yu Y., Hewins R.H., Alexander C.M. O'D., Wang J. (2003) Experimental study of evaporation and isotopic mass fractionation of potassium in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**(4), 773-786.