На правах рукописи

Иванова Марина Александровна

ПЕРВОЕ ТВЕРДОЕ ВЕЩЕСТВО, ОБРАЗОВАННОЕ В СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЕ

25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук

Москва - 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва.

Научный консультант: Ульянов Александр Анатольевич, доктор геологоминералогических наук, профессор кафедры минералогии Геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Официальные оппоненты:

Литасов Константин Дмитриевич, доктор геологоминералогических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник Лаборатории перспективных материалов и технологий и заместитель директора по науке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН.

Бритвин Сергей Николаевич, доктор геологоминералогических наук, профессор кафедры кристаллографии Санкт-Петербургского государственного университета.

Осадчий Евгений Григорьевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатория электрохимии, термодинамики и физики минералов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института экспериментальной геологии РАН.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Астрономии Российской академии наук (ИНАСАН), г. Москва.

Защита состоится « » 2022 г. в часов на заседании Диссертационного совета Д.002.109.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина 19. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН и на сайте Института: http://www.geokhi.ru/Thesis/2022/Докторские/Диссертация.

Текст автореферата размещен на сайте ВАК России <u>https://vak.minobrnauki.gov.ru/</u>

Автореферат разослан « » 2022 г. Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу с обязательной электронной версией в формате pdf на адрес nat-mig@yandex.ru на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь диссертационного совета,

к.г. -м. н.

Наталья Александровна Мигдисова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Несмотря на интенсивное развитие космических исследований и современные полеты к астероидам разных типов, метеориты 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.

Согласно современным представлениям, основанным в значительной степени на результатах исследования околозвездных протопланетных дисков, Солнечная система начала формироваться из фрагмента облака межзвездного газа и пыли. В результате гравитационного сжатия, возможно вызванного взрывом сверхновой, в центре сформировалось прото-Солнце, а вокруг него газопылевой диск, дальнейший рост которых происходил за счет выпадения на них вещества из окружающей их аккреционной оболочки. Большая часть вещества диска выпала на Солнце, а оставшаяся часть послужила строительным материалом для планет, астероидов и других тел 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 < 3-3.5 a.e.), 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 конденсировался, образуя твердые частицы, но часть досолнечного вещества оставалась в виде твердых микрозерен на периферии диска. В дальнейшем частицы слипались в более крупные образования и затем в результате аккреции (аккумуляции) формировали планетезимали.

Согласно термодинамическим расчетам, первыми минералами, конденсирующимися из газа солнечного состава, должны были быть минералы Al, Са и Ті, а затем уже минералы Si, Mg, Fe и другие. 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 ним относятся 1) так называемые «белые» тугоплавкие Ca, Alвключения, или сокращенно CAIs (Ca, Al-inclusions), состоящие как раз из минералов Al, Ca и Ti; 2) амебовидные оливиновые агрегаты AOAs (amoeboid olivine aggregates), состоящие из оливина, Аl-диопсида, анортита и шпинели; 3) хондры железо-магнезиальных округлые образования, состоящие ИЗ силикатов, погруженные в тонкозернистую матрицу. Эти компоненты сохранили до наших дней химического и изотопного фракционирования, происходившего следы В остывающем газопылевом диске на самой ранней стадии эволюции Солнечной системы. Досолнечные зерна, сформировавшиеся до появления Солнечной системы и льды, которые не являются каменным веществом, не рассматриваются в данной работе.

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 Механизмы этого радиального транспорта повторялись. мало изучены: предлагаемые модели включают потоки ионизированного газа вдоль магнитных линий, турбулентную диффузию (Ciesla, 2009), Х-ветер (Shu et al., 1996; 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.

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. Чтобы провести изучение CAIs на современном уровне, требовались также новые методы и подходы.

Достаточно точно не было определено время начала образования Солнечной системы на основании возрастов CAIs разных типов и хондр. Отдельные единичные измерения, дающие самый древний ²⁰⁷Pb-²⁰⁶Pb возраст тугоплавких включений (Amelin et al., 2002), были сделаны на основе общего валового отношения U^{238}/U^{235} CI хондритов, за исключением работы (Amelin et al., 2010), но не в каждом конкретном анализируемом включении. Эти отношения следовало определить, так как небольшие сдвиги в отношении U^{238}/U^{235} приводили к разнице в возрасте в миллионы лет. Предстояло отобрать и изучить крупные (~ 1 см) включения разного типа и хондры из неизмененных вторичными процессами хондритов, измерить в них U^{238}/U^{235} и ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb.

Поскольку временной интервал формирования тугоплавких включений определяется еще и по ${}^{26}\text{Al}{-}{}^{26}\text{Mg}$ системе, применение этого метода зависит от однородного распределения ${}^{26}\text{Al}$ (MacPherson et al., 2012; Larsen et al., 2011, 2020) в протопланетном диске. Поэтому, чтобы убедиться в однородности распределения ${}^{26}\text{Al}$, было необходимо проанализировать разнообразное первичное вещество CAIs разных типов и определить их первичные ${}^{26}\text{Al}{/}{}^{27}\text{Al}$ отношения.

После аккреции астероидов минеральные фазы в аккреционных каймах CAIs подвергались преобразованиям под действием водных или газовых флюидов. Время образования вторичных минеральных фаз в аккреционных каймах тугоплавких включений на родительских астероидах до сих пор не было известно (MacPherson, 2015).

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. Например, до настоящего времени были известны только единичные исследования изотопного состава кислорода отдельных ультратугоплавких включений (Simon et al., 1996; El Goresy et al., 2002). Природа распределения РЗЭ в минералах ультратугоплавких CAIs (UR CAIs) также была недостаточно изучена.

По совершенствования термодинамического мере моделирования И исследований, объединить экспериментальных стало возможным ланные минералого-петрографических, геохимических и изотопных исследований с модельными расчетами и экспериментальными результатами. Это позволило многосторонне охарактеризовать процессы, участвовавшие в образовании первого твердого вещества Солнечной системы.

Неясно было также происхождение CAIs из разных типов хондритового вещества (CV3 и CH-CB хондриты), сформированных в разных геохимических и изотопных резервуарах. Закономерно возникают вопросы: есть ли генетические связи между включениями разных типов, каково было перемещение CAIs в протопланетном диске, почему популяции включений CH-CB хондритов так отличаются от включений CV3 хондритов, являются ли они более молодыми относительно CV3 CAIs объектами Солнечной системы, образованными при соударении планетезималей или же, являются результатом транспортировки наиболее ранних объектов, но на большее гелиоцентрическое расстояние (Larsen et al., 2020)? 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.

Цель работы

Основная цель настоящей работы – построение хронологии процессов преобразования вещества протопланетного диска в CAIs и хондры и их последующих изменений на родительских астероидах, выявление механизмов, ответственных за химическое и изотопное фракционирование малоизученных типов вещества на самых ранних стадиях образования и обнаружение генетических связей между типами первичного вещества.

Задачи исследования

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- Собрать и изучить новую коллекцию CAIs углистых хондритов CV3 и CH-CB типов.
- Определить среднее значение возраста Солнечной системы на основании возрастов CAIs CV3 хондритов, временной интервал формирования тугоплавких включений и хондр и время их преобразований на астероидах.
- Исследовать малоизученные структурно-минералогические типы CAIs (составные и ультратугоплавкие включения), их морфологию, минеральный и валовый химический состав в углистых хондритах разных типов -CV3 и CH-CB, выделить, по возможности, включения с неизвестной природой изотопного фракционирования (FUN CAIs).

- Изучить характер распределения редкоземельных элементов в ультратугоплавких CAIs.
- Определить изотопный состав кислорода минералов малоизученных типов CAIs и установить, как он был образован.
- Провести теоретическое моделирование и экспериментальное изучение процесса испарения расплавов CAIs, как наиболее важного в формировании вещества тугоплавких включений и сравнить результаты с минералогогеохимическими характеристиками природных объектов. Найти возможные генетические связи между тугоплавкими включениями углистых хондритов разных типов.

Научная новизна работы

-Впервые рассчитан возраст образования Солнечной системы ²⁰⁷Pb-²⁰⁶Pb методом на основании надежно определенных значений ²³⁸U/²³⁵U отношений, полученных для каждого отдельного CAI CV хондритов, построена хронологическая последовательность образования тугоплавких включений и хондр, подтвержден временной интервал их образования и впервые оценено время преобразования минералов аккреционных кайм вокруг тугоплавких включений под действием водных флюидов или метасоматоза на родительских астероидах.

-Детально изучены новые типы CAIs – составные и ультратугоплавкие включения.

-Обнаружены CAIs в форме простого и вогнутого диска.

-Идентифицированы новые минеральные фазы, в том числе:

природный кальциевый алюминат, $CaAl_2O_4$, названный дмитривановитом, продукт возможной небулярной конденсации и испарения, очень редко встречающийся среди CAIs и свидетельствующий либо об экстремальных условиях некоторых областей протопланетного диска (давлении >10⁻³ бар или газа несолнечного состава), либо об испарении ранее существовавших включений с несолнечным отношением CaO/Al₂O₃ (~0.3), которыми могли являться тонкозернистые шпинелевые включения;

первый гранат, рубинит, Ca₃Ti₂Si₃O₁₂, имеющий конденсационное происхождение.

-Изучены и описаны составные включения, содержащие разнообразные типы CAIs, а также уникальные ультратугоплавкие включения, состоящие из минералов Y-тажеранит, Y-перовскит, Zr,Sc-пироксены, девисит, гроссманит, свидетельствующие о еще более высокотемпературном химическом и изотопном фракционировании по сравнению с Ca,Al-включениями. Предложены механизмы образования составных и ультратугоплавких включений.

-В ультратугоплавких CAIs обнаружено теоретически предсказанное распределение РЗЭ, полученное в результате фракционной конденсации ультратугопавких включений по сравнению с обычными CAIs.

-Впервые изучен изотопный состав кислорода минералов и ультратугоплавких включений, который подтвердил их образование из газа, обогащенного изотопом ¹⁶О с последующим смешением изотопного состава в системе газ-расплав и расплав-твердое во время формирования минеральных фаз включений.

-Проведено теоретическое моделирование и экспериментальное изучение процесса испарения разнообразных расплавов CAIs, что впервые способствовало установлению генетических связей между CAIs углистых хондритов CV3 и CH-CB типов.

Положения, выносимые на защиту:

- Определено среднее значение возраста Солнечной системы и построена более точная временная последовательность процессов формирования CAIs CV3 хондритов и хондр. Возраст образования CAIs CV3 хондритов и, следовательно, Солнечной системы, определенный ²⁰⁷Pb-²⁰⁶Pb методом, составляет 4567.30 ± 0.16 млн. лет. Процесс образования CAIs CV3 хондритов длился менее 200 000 лет, что подтверждается данными ²⁶Al-²⁶Mg системы. Хондры начали образовываться одновременно с CAIs CV3 хондритов, и этот процесс длился ~3 млн. лет. Показано, что вторичные преобразования CAIs проходили после аккреции родительских астероидов углистых хондритов под воздействием водного или газового метасоматоза, 3.37±0.7 млн. лет после образования CAIs CV3 хондритов по данным ⁵³Cr-⁵³Mn системы.
- 2. Определены валовые составы CAIs, образующих составное включение. Составы внедренных включений соответствуют тренду равновесной конденсации, так как будучи захваченными, CAIs избежали испарения в отличие от индивидуальных CAIs. Составные CAIs, возникшие как совокупность множества более мелких частично расплавленных CAIs, фиксировали наиболее раннюю аккрецию тел сантиметрового размера и свидетельствовали об очень высокой плотности тугоплавких объектов. Впервые было показано, что CAIs в виде простого и вогнутого диска испытали пластическую деформацию при аэродинамическом торможении во время движения в протопланетном диске.
- 3. Установлено, что уникальные ультратугоплавкие включения, в отличие от обычных CAIs, являются результатом конденсации и наиболее высокотемпературного (>1800 К) фракционирования и аномально обогащены Zr, Y, Hf, Sc и Ti. Они сформировались до конденсации менее труднолетучих РЗЭ и обогащены труднолетучими РЗЭ. Данные, полученные по изотопному составу кислорода ультратугоплавких CAIs и вмещающих их CAIs, подтверждают существование двух изотопных резервуаров кислорода ранней Солнечной системы – бедного и богатого изотопом ¹⁶О.
- 4. Доказано на основании теоретического моделирования процесса испарения, что валовые составы наиболее тугоплавких CAIs CH-CB хондритов (гросситовых и гибонитовых) образуются в результате испарения расплавов предшественников CAIs, имеющих валовые составы, характеризующиеся низким по сравнению с солнечным отношением CaO/Al₂O₃ < 0.3. К такому веществу относятся богатые шпинелью тонкозернистые включения CV3 хондритов, что свидетельствует о генетической связи между включениями разных типов.

Практическая значимость

Полученные автором данные могут быть использованы при дальнейшем изучении изотопных характеристик первого твердого вещества, сформированном 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.

Точно определенный возраст тугоплавких включений позволил оценить возраст образования Солнечной системы и является точкой отсчета времени формирования всех остальных объектов Солнечной системы.

В работе подробно описана методика определения валового состава сложных объектов с помощью сканирующего электронного микроскопа с применением энерго-дисперсионного анализатора и построения элементных карт высокого разрешения и выделения спектров валовых составов.

<u>Личный вклад автора</u>

Личный вклад автора состоит в обосновании идеи работы, постановке цели и задач исследования, выбора методов решения научных проблем, анализе и обработке результатов исследований, расчетов и экспериментов, в их интерпретации, обобщении и оформлении полученных данных.

Часть результатов, касающихся определения кристаллической структуры новых минералов с помощью дифракции обратно-рассеянных электронов, изотопии кислорода и определения других изотопных характеристик, используемых в датировании процессов образования и определение РЗЭ неразрушающим методом SRXRF, были получены в сотрудничестве с зарубежными лабораториями при участии автора в постановке задач, подборе и подробном предварительном изучении объектов исследования, обработке данных и интерпретации результатов.

Получение изображений высокого разрешения объектов исследования в обратно-рассеянных электронах, построение многочисленных элементных карт в рентгеновских лучах с помощью EDS анализатора на сканирующем электронном микроскопе FEI Nova NanoSEM 600 (SEM) (Смитсонианский институт, Музей естественной истории, Вашингтон, США), определение на их основании валового химического состава объектов исследования, а также основная часть количественных анализов химического состава минералов с помощью электроннозондового микроанализа на приборе JEOL JXA-8530+ Hyperprobe (Смитсонианский институт), а также и на других приборах Музея естественной истории, Вашингтон, (США) была выполнена автором самостоятельно.

Публикации результатов исследования

По теме диссертации опубликовано 25 печатных работ, большинство - в журналах первого и второго квартиля – Science, Geochimica et Cosmochimica Acta, Astrophysical Journal, American Mineralogist, Meteoritics and Planetary Science, а также в журналах Chemie der Erde (Geochemistry), Геохимия и Петрология. Результаты исследований были представлены на Российской конференции молодых ученых в Екатеринбурге (2016), на научных семинарах в ИКИ, МГУ и ГЕОХИ, на международных конференциях: Лунно-планетной конференции (Хьюстон, начиная

с 2000 и до 2019, ежегодно) и на Международных конференциях собрания Метеоритного общества (1993 г. и, начиная с 2000 до 2019 г, ежегодно).

Работа была выполнена в лаборатории метеоритики и космохимии Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского, Московском Государственном Университете им. М. В. Ломоносова, в Университете Теннесси (г. Ноксвил, США), в музее естественной истории г. Вены и Венском Университете 2004-2005 гг (Австрия), музее естественной истории Смитсонианского института с 2009 г. (г. Вашингтон, США), изотопные исследования были проведены в сотрудничестве с Гавайским университетом и Университетом штата Висконсин (США), а также в Центре исследования звезд и планет Копенгагенского Университета (г. Копенгаген, Дания), определение РЗЭ было выполнено в Университете Гете (г. Франкфурте, Германия) неразрушающим вещество методом, а определение кристаллической структуры минералов в Университете Токио (Япония) и Калифорнийском технологическом Университете (США).

С глубокой благодарностью автор вспоминает своих учителей А. В. Иванова и М. А. Назарова. Автор выражает признательность научному консультанту – А. А. Ульянову, а также А. Т. Базилевскому, В. А. Дорофеевой и Ю. А. Костицыну за конструктивную критику и плодотворные обсуждения. Моя искренняя благодарность коллегам –К. А. Лоренцу, Д. Д. Бадюкову, О. И. Яковлеву, К. П. Рязанцеву, С. И. Шорникову, С. И. Демидовой, А. В. Корочанцеву, Е. В. Корочанцевой, А. И. Буйкину, Н. С. Безаевой, А. Я. Скрипник, Н. Н. Кононковой, Д. А. Садиленко, Н. Р. Хисиной, О.Л. Кускову - за плотодворное сотрудничество, дискуссии, поддержку и дружеское участие. Автор также благодарит зарубежных коллег: Л. Тейлора, Г. Курата, Ф. Брандштеттера, Т. Нтафлоса, М. Золенского, Г. МакФерсона, Т. МакКоя, Т. Микоучи, А. Крота, М. Петаева, Р. Мендыбаева, Чи Ма, М. Биззарро и Дж. Коннели за конструктивное сотрудничество.

Работа была поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований, в которых автор был исполнителем (19-05-00801) и руководителем (12-05-01161, 20-05-00117) и рядом зарубежных фондов, в которых автор был участником научных исследований.

Структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, 6 глав, включая литературный обзор, заключения, списка цитируемой литературы и двух приложений. Общий объем диссертации составляет 310 страниц, включая 28 таблиц, 85 рисунков и 333 наименования использованной литературы.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы. Определены цели, поставлены задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, дан анализ научного и практического значения работы, показан личный вклад автора работы.

В Главе 1 приводится литературный обзор, названный «Тугоплавкие объекты ранней Солнечной системы», в котором обсуждаются основные результаты и достижения в области изучения тугоплавких включений за предыдущее время. В главе рассмотрены основные механизмы образования первого твердого вещества Солнечной системы и проблемы, которые предстоит еще решить исследователям.

Важной вехой в продвижении исследований первого твердого вещества являлось развитие новых аналитических методов, обеспечивающих высокую точность и надежность получаемых результатов при минимальном использовании такого дефицитного вещества, которым являются компоненты хондритов.

Глава 2. Методы исследования

В этой главе подробно описываются методы исследования и пробоподготовки вещества к изучению. В работе использовались: оптическая микроскопия, компьютерная микротомография, сканирующая электронная микроскопия (SEM), электронно-зондовой микроанализ (EPMA), дифракция обратно-расеянных электронов (EBSD), рентгено-флуоресцентная спектроскопия с применением синхротронного излучения (SRXRF), термо-ионизационная масс-спектрометрия (с использованием прибора ThermoFisher Triton), ионно-зондовый микроанализ (SIMS).

Глава 3. Возраст образования твердого вещества ранней Солнечной системы

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 твердые объекты - CAIs, хондры и затем родительские астероиды метеоритов. Многочисленные данные по изотопному составу тяжелых элементов обнаруживают аномальное обогащение белых включений некоторыми дочерними изотопами короткоживущих радиоактивных изотопов. Поскольку Солнце не синтезирует тяжелые элементы, и все элементы тяжелее гелия являются остатками звезд предшествующего поколения, то наличие таких изотопных аномалий свидетельствует о том, что протосолнечное облако было обогащено продуктами звездного нуклеосинтеза, выброшенными при взрыве, по крайней мере, двух сверхновых звезд незадолго до сжатия центральной части протосолнечного газопылевого облака в протозвезду, и Ca,Al-включения являются свидетелями этого времени (McKeegan et al., 2000).

В отличие от тугоплавких Ca,Al-включений хондры представляют собой продукт плавления коагулированных агрегатов пыли и последующего быстрого охлаждения расплава при более низкой температуре, (<1000 K) и при более высоком давлении газа ($\geq 10^{-3}$ бар), что в результате приводило к формированию их магматической порфировой структуры. Существует также гипотеза образования хондр из облака ударного пара при столкновении планетезималей (Krot et al., 2005). Несмотря на формирование тугоплавких включений и хондр в результате различных процессов (конденсации и аккреции пыли), которые могли проходить в другой физико-химической обстановке, они имеют общую последующую историю, в

которой они подвергались высоко-энергетичным событиям при высокой температуре.

²⁰⁷Pb-²⁰⁶Pb возраст тугоплавких включений и хондр

²⁰⁷Ph-²⁰⁶Ph предыдущих метолов датирования, отличие от геохронологический метод (Pb-Pb), основывающийся на знаниях о современной распространенности долгоживущих материнских и дочерних изотопов в образце, свободен от предположений об однородности распределения материнских нуклидов. Из различных систем долгоживущих радиоизотопных изотопов, метод датирования по Pb-Pb является самым мощным инструментом высокого разрешения в хронологии первых 10 млн лет от начала образования Солнечной системы. Однако попытки датировать CAIs и хондры с помощью этого подхода были неудачными изза трудностей датирования по небольшим количествам свинца в отдельных CAIs и хондрах. Кроме того, соотношение ²³⁸U/²³⁵U, которое традиционно принималось равным 137.88 для вещества солнечной системы, изменяется в CAIs на 35-единиц (отклонения разных CAIs составляют до 104) и соответствует смещениям в расчетных Pb-Pb возрастах до 5 млн лет (Brennecka et al., 2010). Выявленная изотопная гетерогенность урана, объяснявшаяся распадом вымершего нуклида ²⁴⁷Ст (²⁴⁷Ст распадается до ²³⁵U 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 ²³⁸U/²³⁵U, что вызвало необходимость провести измерения изотопного состава урана каждого отдельного объекта, датируемого Pb-Pb методом. Возраст 4567.18 ± 0.50 млн. лет, полученный для одного крупнозернистого CAI SJ101 типа В из Allende, был единственным определением возраста CAIs, в котором измерялось ²³⁸U/²³⁵U отношение (Amelin et al., 2010).

Чтобы установить точную хронологию образования CAIs и хондр, были разработаны более совершенные методы точного анализа небольших количеств свинца и урана с помощью термоионизационной масс-спектрометрии и массспектрометрии индуктивно-связанной плазмы высокого разрешения (Connelly et al., 2012). С помощью этого метода датирования, основанного на распаде ²³⁸U и ²³⁵U с образованием изотопов свинца (²⁰⁶Pb и ²⁰⁷Pb), был наиболее точно определен возраст нескольких Ca,Al-включений разных типов и хондр из CV3 хондритов, включая хондрит Ефремовка (Connelly et al., 2012). Были проанализированы компактные расплавленные включения А и В типа (E31 и E32), а также богатое шпинелью тонкозернистое конденсационное САІ (Е22), не подвергшиеся вторичным процессам. Время формирования Ca, Al-включений независимо от типа CAIs - 4567.30 ± 0.16 млн лет, причем сам интервал образования между самым древним и молодым CAIS с учетом аналитической неопределенности оказался чрезвычайно кратким, всего 160 тысяч лет, в то время, как возраст хондр показал более широкий интервал – от 4567.31 ± 0.40 до 4564.70 ± 0.27 млн лет (рис. 1). Хондры начали образовываться примерно в то же время, что и Ca,Al-включения, но продолжался этот процесс в отличие от формирования Ca,Al-включений в течение ~ 3 млн лет, что не согласуются с ранними представлениями о том, что хондры формировались через 1-2 млн лет после образования Ca, Al-включений.



Рисунок 1. Время формирования CAIs и хондр и эволюция диска (Connelly et al., 2012). Время образования тугоплавких включений 4567.30 ± 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, субмиллиметровый диапазон излучения; класс I – основная фаза аккреции, дальний инфракрасный диапазон излучения; класс III – классическая T Таури звезда, около-инфракрасный диапазон излучения; класс III – «слабая линия» T Таури звезды, видимый диапазон излучения. C30, C1, C29, C3, C2 – номера хондр; 32E, 31E, 22E, SJ101 – номера CAIs.

Благодаря полученным данным изменилось представление о хронологии процессов формирования первичного вещества Солнечной системы. Полученные возраста совпадают с длительностью этапов эволюции протопланетного диска (рис. 1). Эти данные позволяют полагать, что состав и строение Ca,Al-включений и хондр отражают условия процессов, происходивших при эволюции околосолнечного газопылевого облака и протопланетного диска. Например, краткий интервал образования Ca,Al-включений (конденсация и плавление) совпадает со средним сроком жизни протозвезды класса 0, ~ 0.1-0.2 млн лет (Evans et al., 2009). Следовательно, условия необходимые для конденсации Ca,Al-включений, могли иметь место только на самой ранней стадии эволюции диска, и конденсация протекала быстро. Это же подтвердили данные датирования по Al-Mg систематике.

В отличие от Ca,Al-включений, процессы образования хондр происходили в течение 3 млн лет, до стадии обломочного диска у звезд солнечного типа. Если хондры формировались в результате плавления пыли под действием ударных волн то, согласно полученным хронологическим данным, требовались постоянные источники ударных волн на протяжении 3-х миллионов лет.

²⁶Al-²⁶Mg-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. Основой метода является распад короткоживущего 26 Al с превращением его в 26 Mg (период полураспада ~ 0.72 млн лет). Разница в возрастах связана с различиями в первичном отношении 26 Al/ 27 Al, который определяется по наклону изохрон разных включений.

Алюминий является труднолетучим элементом, а магний – умеренно летучим элементом в минералах CAIs, что позволяет при конденсации получать фазы с высоким соотношением Al/Mg и использовать их для датирования. Al-Mg изотопная систематика четко фиксирует высоко-температурные события в протопланетном диске, а не низкотемпературные астероидальные процессы.

 26 Al- 26 Mg метод хронологии подвергался существенной критике из-за неясности в распределении радиогенного 26 Al в пространстве и времени в протопланетном диске (Larsen et al., 2011), и в настоящее время вопрос об однородном распределении 26 Al остается дискуссионным, хотя последние исследования больше подтверждают однородное распределение 26 Al в области формирования CAIs CV3 хондритов. Однако, такие объекты, как FUN (Fractionated and Unidentified Nuclear effect)-включения, содержащие изотопные аномалии Ti, Si и других элементов, CAIs CH-CB хондритов характеризуются почти неразличимым избытком 26 Mg и, следовательно, отсутствием 26 Al во время их формирования.

МасPherson et al. (1995) проанализировали все имеющиеся данные по первичному ²⁶Al/²⁷Al, обозначаемому как (²⁶Al/²⁷Al)₀ в CAIs CV3 хондритов и показали бимодальность его распределения. Большинство данных соответствуют моде распределения (²⁶Al/²⁷Al)₀ ~ 4.5 x 10⁻⁵, а оставшиеся CAIs, определяют моду значений (²⁶Al/²⁷Al)₀ ~ 0.7 x 10⁻⁵. Одно из важных изменений, произошедших в изучении CAIs с 1995, заключается в установлении того, что включения, которые никогда не были расплавленными, имеют отношение (²⁶Al/²⁷Al)₀ = (5.2±0.1) x 10⁻⁵ (в FTA и шпинелевых тонкозернистых CAIs), которое принято за каноническое отношение изотопов ²⁶Al/²⁷Al в Солнечной системе (MacPherson et al., 2012). Те CAIs, которые были расплавлены, характеризуются разбросом значений (²⁶Al/²⁷Al)₀ = (4.2 - 5.2) x 10⁻⁵, а включения, которые были переработаны (неоднократно переплавлялись), имеют значения (²⁶Al/²⁷Al)₀ существенно ниже канонического. Это означает, что процесс преобразования вещества CAIs в протопланетном диске длился <200 000 лет, и каноническое отношение (²⁶Al/²⁷Al)₀ = (5.2±0.1) x 10⁻⁵ конденсации. Это фракционирование происходило в течение очень краткого периода.

Существует и другая точка зрения (Larsen et al., 2020) о том, 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 типа FUN) содержали пыль возрастом более 10 млн лет до формирования Солнца. В представлении авторов этой работы, богатые 26 Al включения популяции, которые представляют собой тугоплавкие включения основной CV Al-Mg изохроны, 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. Ранние образования тугоплавких включений с низким содержанием 26 Al переносятся на большие гелиоцентрические расстояния для аккреции в родительские тела углистых хондритов.



Рисунок 2. Изохрона, построенная по минералам (пироксен, оливин, шпинель) форстеритового включения 4N типа B из CV3 хондрита NWA 3118, соответствующая $({}^{26}\text{Al}/{}^{27}\text{Al})_0 = (4.9\pm0.3) \times 10^{-5}$ (MacPherson et al., 2017).

В настоящем исследовании были проанализированы форстеритовые включения типа В (ALVIN, SJ101, TS35-F1, E60, E64, 3137-2, 4N) CV3 хондритов и определен их Al-Mg возраст по минералам CAIs (Bullock et al., 2012; Ivanova et al., 2014). Этот тип включений был практически не изучен, так как его представители довольно редки. По минералам включений (как, например, для CAI 4N) были построены изохроны, и по углу их наклона определялось ($^{26}Al/^{27}Al$)₀ отношение, для включения 4N, например, оно почти соответствовало каноническому значению ($^{26}Al/^{27}Al$)₀ = (4.9±0.3) x 10⁻⁵ (рис. 2). Возраста исследованных включений попадают

в интервал образования всех известных тугоплавких включений углистых хондритов, хотя, как показали полученные данные, они имеют сложную мультистадийную историю формирования. Полученные результаты подтвердили интервал формирования CAIs CV3 хондритов около 200 000 лет (рис. 3).



Рисунок 3. Al-Mg возраст формирования форстерит-содержащих включений типа В (SJ101, E60, E64, #4N, 3137, TS35-F1, ALVIN) и ранее проанализированных тугоплавких включений разного типа (MacPherson et al., 2017). Bulk - валовые значения CAIs; (my) – млн лет.

⁵³Mn - ⁵³Cr систематика Са,Аl-включений

Интересны полученные в работе последние результаты изучения ⁵³Mn - ⁵³Cr систематики некоторых вторичных минералов аккреционных кайм (MacPherson et al., 2015), окружающих оболочки Варк-Ловеринга тугоплавких включений. Как показали более ранние исследования (Hutcheon et al., 1998; Doyle et al., 2016), ⁵³Mn - ⁵³Cr система (период полураспада ⁵³Mn ~ 3.7 млн лет) может быть использована для датирования процессов флюидного преобразования на родительских хондритовых астероидах.

Были проанализированы с помощью ⁵³Mn - ⁵³Cr системы минералы вторичных изменений, геденбергит и кирштейнит, вокруг компактного включения типа А 48E из CV3 хондрита Ефремовка наряду с другими включениями, где были обнаружены вторичные минералы. Результаты показали, что для всех проанализированных вторичных минералов включения 48E возраст их преобразования получился равным 3.37±0.7 млн. лет после образования тугоплавких включений CV3 хондритов. Следовательно, процесс образования вторичных минералов аккреционных кайм проходил уже после аккреции родительских астероидов углистых хондритов, под воздействием флюидов.

Таким образом, в результате изучения хронологии процессов определено время образования CAIs (4567.30 \pm 0.16), совпадающее с хронологией формирования Солнечной системы от стадии протозвезды класса 0 до выхода Солнца на главную последовательность. Процесс преобразования CAIs продолжался примерно 200 000 лет, а интервал образования хондр длился 3 млн лет, хотя их Pb-Pb возраста указывают на единовременное начало образования.

Процесс образования вторичных минералов аккреционных кайм CAIs проходил после аккреции родительских астероидов углистых хондритов под воздействием водных флюидов, 3.37±0.7 млн. лет после образования тугоплавких включений CV3 хондритов (рис. 4).



Рисунок 4. Хронология процессов образования CAIs, хондр CV3 хондритов и водных преобразований аккреционных оболочек CAIs CV3 хондритов. Возраст хондр CB хондритов (Krot et al., 2005) и возраст дифференцированных каменных метеоритов показан для сравнения (Schiller et al., 2010; Dunlap et al., 2018).

К сожалению, определить абсолютный возраст CAIs из CH-CB хондритов пока не удалось из-за небольших размеров CAIs и низкой концентрации урана в этом типе вещества. Однако возраст образования хондр CH-CB хондритов (4562.70 \pm 0.50) оказался значительно более молодым по сравнению с возрастом хондр CV3 хондритов (Krot et al., 2005), что согласуется с их образованием в облаке ударного пара в отличие от хондр CV3 хондритов.

Глава 4. Морфология, минералогия, валовый химический и изотопный состав кислорода тугоплавких включений CV3 хондритов

Морфология CAIs

Благодаря компьютерной микротомографии и визуальному наблюдению выделяются округлые шаровидные включения, амебовидные и каплевидные.

Компактные и округлые – в основном расплавленные включения, а амебовидные – конденсационные (пушистые, рыхлые, тонкозернистые). Помимо уже известных форм, нами были впервые обнаружены и изучены включения в виде дисков, плоских и вогнутых, как тарелки или чаши, напоминающие по аэродинамической форме тектиты (Ivanova et al., 2014, Lorenz et al. 2019) (рис. 5).

Эти включения имеют характерный срез, и мы наблюдаем округлые включения с отверстием – типичным для чашеобразных включений в плоскости параллельной основанию вогнутого диска, а в плоскости перпендикулярной – форму месяца (рис. 5). Результаты исследований позволили судить о различии в протекании процесса испарения внутренней и внешней поверхности включения. Например, разброс содержания акерманитовой составляющей мелилита в выпуклой части меньше, чем в вогнутой. При этом кайма более тугоплавкая, чем само включение, что указывает на процесс испарения (кайма состоит из гибонита и шпинели, а включения мелилитовые).

Толщины каймы выпуклой части меньше, чем вогнутой, что может быть связано с разным градиентом температур и давления при абляции во время аэродинамического торможения. Были использованы расчеты Лиффмана (Liffman et al., 2016) движения частиц, учитывая все параметры (ускорение частиц, торможение, скорости движения частиц, расстояния, на которые они перемещаются в разных областях протопланетного диска при разных температурах и давлениях, их вязкость), которые показали, что расплавленные CAIs деформировались, если их скорости относительно газа находились в диапазоне значений, при которых сила аэродинамического сопротивления преобладала над силой поверхностного натяжения капли расплава диаметром 1 см.

Благодаря изучению CAIs в виде обычного и вогнутого диска впервые было установлено, что они испытали: (1) почти полное плавление и ускорялись, двигаясь от Солнца со скоростью <30 км/с в протопланетном диске; (2) аэродинамическую пластическую деформацию, абляцию, торможение, затвердевание со скоростью охлаждения ~30-40 К/мин, (3) радиальный дрейф деформированных CAIs по направлению к Солнцу; (4) Нагрев и частичное плавление деформированных CAIs; (5) охлаждение и кристаллизацию со скоростью ~2 К/ч при радиальном перемещении к внешнему диску и формирование внешнего слоя каймы Варк-Ловеринга.

Структурно-минералогические типы CAIs CV3 хондритов и их валовый

состав

Включения подразделяются по структуре на конденсационные (например, тонкозернистые) и расплавленные (например, компактные). рыхлые, По минеральному составу среди тонкозернистых CAIs выделяются рыхлые типа А включения FTA, (здесь и далее - от английского Fluffy Type A) и шпинелевые включения (Grossman, 1972). Среди грубозернистых CAIs по минеральному составу выделяются компактные включения типа A, CTA (Compact Type A), тип B и C, а также недавно изученные нами форстеритовые включения типа B, FoB (Fo-rich Type В) (Bullock et al., 2012). Среди выделенных 55 включений из CV3 хондритов Ефремовка, NWA 3118 крупных размеров (до 2 см) присутствовали все известные ранее типы, основными минералами которых являются мелилит, шпинель, богатый Al- и Ті-пироксен, анортит и форстерит. Остальные минералы, такие как гибонит, перовскит и другие – являются, как правило, акцессорными в этих типах CAIs.



Рисунок 5. Разрез САІ 1N из CV3 хондрита NWA 3118 в виде вогнутого диска в двух перпендикулярных направлениях, a1-a2 и b1-b2 (Lorenz et al., 2019). (A) Изображение вогнутой части включения в обратно-рассеянных электронах (BSE), в сечении по оси вращения, a1-a2. (B) Комбинированная элементная карта в Mg (красный), Ca (зеленый) и Al (синий) Кα рентгеновских лучах, в сечении вдоль b1-b2, перпендикулярно оси вращения. Масштаб на рис. А и В одинаковый. (C) 3D-реконструкция CAI в виде вогнутого диска. (D) Химические профили (от центра включения до края) мелилитового слоя оболочки Варка-Ловеринга (WL) на выпуклой и вогнутой сторонах. Уменьшение содержания акерманита в мелилите, вероятно, связано с испарением Mg и Si. CAIS - Ca-Al-включение; AR - мелкозернистая аккреционная кайма; CV - вмещающий хондрит; Cx - выпуклая сторона; Cc - вогнутая сторона; WL – оболочка Wark-Lovering.

Кроме перечисленных выше известных типов были обнаружены составные включения (3N, 33E, 40E) (Ivanova et al., 2012, 2015), вещество которых представляет собой агломерат нескольких CAIs, включая уникальные ультратугоплавкие включения (3N-24, 33E-1, 40E-1), которые практически не были исследованы детально и изучению их геохимических и изотопных характеристик посвящена значительная часть диссертационной работы.

Ca,Al-включения по химическому составу выделяются в группы на диаграмме Ca₂SiO₄-Al₂O₃-Mg₂SiO₄ (MacPherson and Huss 2005) (рис. 6). Эта диаграмма -

спроектированный от шпинели (MgAl₂O₄) на плоскость диаграммы Al₂O₃-Mg₂SiO₄-Ca₂SiO₄, в которой шпинель - вершина тетраэдра. Выделяются поля составов типичных включений A, B, C типов и богатых форстеритом включений B типа, (для сравнения показано поле богатых Al₂O₃ хондр и амебовидных оливиновых агрегатов (AOA)). Предполагается, что богатые Al₂O₃ хондры могли образоваться в результате смешения вещества CAIs с оливин-пироксеновыми хондрами. Тонкозернистые шпинелевые CAIs образуют свое поле составов на диаграмме между составами включений типа C и форстерит-содержащими включениями типа B (FoB) (рис. 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+шпинель. 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 более магнезиальный (больше Ak72), что находится по одну сторону от минимума бинарной системы акерманит-геленит, а мелилит внешней оболочки 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 полученные результаты (Bullock et al. 2012), форстеритовые включения типа В подверглись испарению после плавления в небулярных условиях, что и отразилось на составе их мелилита.

Химический состав многих CAIs является промежуточным между разными типами, например, А и В (Lin et al., 2006, Ivanova et al., 2015) и часто перекрывается (рис. 6). Это предполагает непрерывный ряд между этими типами, что может указывать либо на последовательное изменение химического состава исходного первичного вещества CAIs, либо на разную степень испарения (Ivanova et al., 2021) или реконденсации во время их плавления (Krot et al., 2007). Например, переход состава от включений типа А, не содержащих анортит, к богатым анортитом включениям типа В требует дополнительной компоненты, обогащенной кремнеземом. Это возможно при замещении мелилита вторичным анортитом в результате взаимодействия с газом, которое могло произойти до процесса плавления включения. После плавления такого измененного вещества образуется состав в переходной области между включениями типа А и В. Другим возможным объяснением является взаимодействие газа с расплавом, приводящее к конденсации SiO₂ в расплав CAI. Этот процесс был предложен для объяснения трансформации CAIs типа В в CAIs типа С (Krot et al., 2007).

Интересно отметить, что в большинстве случаев составы основных CAIs за исключением CAIs типа A не соответствуют тренду равновесной конденсации рассчитанному в работе (Grossman et al., 1972), а формируют поля составов на диаграмме Ca₂SiO₄-Al₂O₃-Mg₂SiO₄, которые находятся выше этого тренда. Однако полученные нами данные (Ivanova et al., 2015), показали, что многие включения, которые были внедрены во вмещающее включение-хозяин (ставшее впоследствии составным включением), по-видимому, не успели испытать интенсивного процесса испарения в своей истории и могли сохранить свой первозданный химический состав. Этим составным включениям посвящен следующий раздел главы.



Рисунок 6. Валовый состав тугоплавких включений. Цветными символами показаны составы CAIs CV3 хондритов, а черными треугольниками валовые составы CAIs CH-CB хондритов (Ivanova et al., 2021). Черными стрелками показан тренд равновесной конденсации (Yoneda, Grossman, 1995). Диаграмма является проекцией шпинели от вершины тетраэдра на плоскость Ca₂SiO₄-Al₂O₃-Mg₂SiO₄ (MacPherson, Huss, 2005), и цветом обозначены поля составов типичных CAIs – тип A (розовым), тип B (зеленым) тип C (малиновым) и тип FoB (бежевым).

Составные включения CV3 хондритов.

Среди изученной коллекции CAIs были выделены редкие составные включения. Вмещающее CAI 3N представляет собой крупнозернистое форстеритсодержащее включение типа В (FoB) (рис. 7). Двадцать шесть текстурно- и минералогически различных «субвключений» всех известных типов (A, B, C, FoB) были идентифицированы в пределах одного шлифа. В трех измерениях их число, несомненно, больше. Составное включение САІ ЗN минералогически не сильно отличается от большинства крупных крупнозернистых расплавленных CAIs CVхондритов: оно состоит в основном из обычного зонального мелилита и Al, Tiдиопсида, анортита и шпинели. Форстерит находится только во вмещающей литологией. Однако составная структура включения уникальна и указывает либо на то, что 3N возник как однородная капля расплава FoB, которая столкнулась и захватила множество более мелких (≥26) твердых CAIs, либо возникла как совокупность многих более мелких (в основном типов А, В, С, и форстеритсодержащего типа В) CAIs, которые были заключены в аккреционную оболочку богатую форстеритом, и испытали частичное плавление целиком. В этом случае вещество могло быть аналогичным амебовидным агрегатам оливина (AOA), которые часто захватывают небольшие CAIs (Krot et al., 2004), разница в этом случае состоит в том, что CAI 3N испытало частичное плавление после агрегации. Выбор между двумя моделями затруднителен, но в любом случае требуется высокая концентрация твердых частиц и небольшие относительные скорости движения в области, где происходила аккреция 3N. В частности, если включение 3N возникло как расплавленное CAI типа FoB, которое затем захватило многочисленные твердые CAIs, то эти столкновения происходили в течение очень небольшого временного интервала (1-2 дня), соответствующего затвердеванию при 300–400° C и скорости охлаждения ~ 10° C / час. Интересно отметить, что даже если плотность частиц была необычно высокой, fO₂ оставалась достаточно низкой, чтобы пироксен в литологии включения-хозяина кристаллизовался со значительным содержанием Ti³⁺.

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 просто вырастали из очень больших «пылевых скоплений», и, наверняка есть в природе большие CAIs CV3 хондритов (1-2 см), которые никогда не плавились.

Наиболее удивительным аспектом 3N в контексте валового химического состава (рис. 8) является то, что большая часть захваченных CAIs типа В располагаются ниже на диаграмме (ближе к богатой форстеритом области), вдали от поля составов, определяемого «автономными» CAIs типа B, и фактически составы сдвигаются намного ближе к тренду равновесной конденсации (Yoneda, Grossman, 1995), чем область составов нормальных CAIs B типа. Следует признать, что состав любого отдельного захваченного CAIs, может выходить за пределы определенного поля составов на диаграмме химического состава, но наблюдаемую тенденцию сдвига валовых составов включенных CAIS нельзя не заметить.

CAIs, захваченные в составное включение 3N, были в значительной степени защищены от испарения расплава и, следовательно, более надежно и точно сохраняли свой валовый состав, полученный в результате конденсации, чем отдельные включения.

Это не означает, что все объекты в пределах 3N избежали каких-либо изменений. Действительно, геленитовый мелилит вдоль внешних границ одного из захваченных CAI (3N-12) и вмещающего 3N показывает, что некоторое испарение расплава, действительно, имело место, поэтому валовый состав CAI 3N-12 ближе расположен к нормальному полю составов CAIs типа В на диаграмме валовых составов (рис. 8), чем другие захваченные CAIs, но, в целом, захваченные CAIs в пределах вещества 3N должны были испытывать значительно меньшую степень испарения расплава, чем отдельные индивидуальные CAIs. В этом смысле крупный объект до того, как высокотемпературная обработка изменила их валовый состав. Захваченные CAIs в пределах 3N представляют собой более раннее поколение расплавленных CAIs, сохраненных благодаря тому, что они были захвачены в ранеее образованный объект.



Рисунок 7. А) Составное включение 3N, состоящее из 26 отдельных включений в форстерит-содержащем включении-хозяине В типа (Ivanova et al. 2012) из CV3 хондрита NWA 3118. Картирование в рентгеновских лучах К□ Мg-красный, Al-голубой, Ca- зеленый цвет. В) Элементная карта ультратугопавкого включения 3N-24, входящего в составное включение 3N. С) Изображение в обратно-рассеянных электронах ультратугоплавкого включения 3N-24 (host CAI – включение-хозяин, relic CAI – захваченное ультратугоплавкое включение).

Таким образом, составные CAIs возникли либо как совокупность множества более мелких CAIs, которые подвергались частичному плавлению, либо как капля расплава, которая захватила много мелких CAIs, предотвратив их испарение. В первом случае составные включения фиксировали самую раннюю аккрецию тел сантиметрового размера. Во втором случае наличие большого количества индивидуальных тугоплавких включений в окружении CAI-хозяина предполагает очень высокую локальную плотность тугоплавких объектов вблизи от CAI- хозяина за короткий промежуток времени до того, как оно было расплавлено. Столкновения происходили за часы, и температурный интервал затвердевания расплава CAI был 300–400° С при скорости охлаждения ~ 10° С/ч.

Ультратугоплавкие включения CV3 хондритов

Обычно составные включения содержат исключительно редкие ультратугоплавкие включения, UR CAIs, (Ultra-Refractory Ca,Al-rich Inclusions) (Ivanova et al. 2012, Ivanova et al. 2013) детально изученные впервые. Были исследованы CAI 3N, типа FoB из метеорита NWA 3118 (CV3), CAI 33E (FTA) и 40E (CTA) из метеорита Ефремовка (CV3), содержащих ультратугоплавкие включения (UR CAIs): 3N-24 (рис. 7), 33E-1 и 40E-1. Полученные результаты показали, что UR

CAIs состоят из Zr,Sc,Y-оксидов (один из которых Zr,Sc,Y-тажеранит, другой, предположительно, Y-кальциртит), Y-перовскита, Zr,Sc,Y-пироксенов (девисита), чистого геленита (во включении с номером 33E-1) и шпинели.



Рисунок 8. Валовый состав составного включения 3N и находящихся в нем захваченных включений из метеорита NWA 3118 (Ivanova et al. 2015) (а). Увеличенный фрагмент диаграммы (в). Линия равновесной конденсации показана зеленым (Yoneda, Grossman, 1995). Диаграмма является проекцией шпинели от вершины тетраэдра на плоскость Ca₂SiO₄-Al₂O₃-Mg₂SiO₄, и A, B, C, и FoB – поля составов для этих групп типичных CAIs (MacPherson, Huss, 2005)

Предшественники UR CAIs, состоящие из очень тугоплавких минералов (Zr, Sc, Y - оксидов, Y - перовскита, Zr, Sc, Y - пироксена, PGE металлов) и демонстрирующие высокую степень обогащения ультратугоплавкими элементами по сравнению с типичными крупнозернистыми CAIs, скорее всего, образуются в результате процессов испарения и/или конденсации при гораздо более высоких температурах, чем сосуществующие включения, захватившие UR CAIs. 50%-ные температуры конденсации оксидов Zr и Hf из охлаждающегося газа солнечного состава составляют 1741К и 1720К, соответственно (Wood et al., 2019), более высокие, чем температуры конденсации оксидов Al, Ti и Ca (1653K, 1565K и 1535K), соответственно, а температуры конденсации оксидов Y и Sc – 1551K и 1541К ниже, чем Al и Ti, но выше, чем Ca. 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 CI хондритах составляют 2.7 и 0.6, соответственно, что указывает на высокую степень фракционирования тугоплавких элементов при очень высоких температурах.

Недавно в одном из UR CAIs был обнаружен новый гранат – рубинит Ca₃Ti₂Si₃O₁₂ (Ma et al. 2017; Ivanova et al. 2017). Это первый гранат, который был образован в результате конденсации газа солнечного состава, что требует

подтверждения термодинамическими расчетами, так же как и появление оксидов Zr, Y, Sc и Ti. Однако посколько позднее рубинит был обнаружен в нескольких расплавленных включениях, то можно предположить его кристаллизацию из расплава CAIs.

Это также отражается на их валовом составе (рис. 9). По сравнению с типичными CAIs типа A и B UR CAIs заметно обогащены Zr, Hf, Sc, Y и Ti. Валовый химический состав некоторых ультратугоплавких CAIs может соответствовать типу вмещающих включений-хозяев на диаграмме: Ca₂SiO₄ - Al₂O₃ - Mg₂SiO₄. То есть, если вмещающее CAIS является форстерит содержащим включением типа B, то и ультратугоплавкое включение тоже попадает в это же поле. Однако есть ультратугоплавкие включения, валовый состав которых существенно отличается от их CAI-хозяина, например, состав UR CAI 33E-1 находится в области составов B типа, а вмещающее FTA включении имеет состав типа A. Валовый состав UR CAI 40E-1 находится в области неизвестных составов CAIs (рис. 6). Оно имеет аномальное отношение Ca/Ti, за счет высокого содержания перовскита по сравнению с вмещающим CAI 40E, которое по составу и структуре отвечает компактному включению A типа.

Следует отметить, что во всех ранее изученных UR CAIs, изотопный состав титана не обнаружил никаких доказательств обогащения тяжелыми изотопами (что ожидается в остаточных после испарения расплавах) (Davis, 1991; Simon et al., 1996). Эти наблюдения в большей степени подтверждают (но не доказывают) конденсационное происхождение предшественников UR CAIs.

Распределение редкоземельных элементов в минералах тугоплавких и ультратугоплавких CAIs CV3 хондритов

Важной особенностью химического состава CAIs является характер распределения РЗЭ. Выделяется несколько спектров распределения РЗЭ, которые в основном имеют плоский вид, с пиками, характеризующими обогащение или обеднение европием и иттербием относительно более летучих РЗЭ. И хотя CAIs обогащены РЗЭ относительно CI хондритов, отношения между ними в основном солнечные.

Однако большинство CAIs характеризуется распределением РЗЭ, которое называется группа II (Boynton, 1975; Mason, Martin, 1977; Simon et al., 1996; El Goresy et al., 2002). Это распределение отличается равномерным обогащением среднелетучих РЗЭ (Тт и от La до Sm) и обеднением наиболее летучих РЗЭ (Еи и Yb) и наиболее тяжелых P3Э (от Gd до Lu, кроме Tm) (рис. 10). Такое поведение P3Э связывали с фракционной конденсацией, при которой минеральная фаза, содержащая наиболее труднолетучие РЗЭ, была удалена из области реакции с газом, а из оставшегося газа конденсировались остальные РЗЭ (Davis and Grossman 1979). Этой фазой мог быть, как раньше полагали, перовскит или гибонит. Однако эти предположения не подтвердились и следовало продолжить поиск фаз-носителей труднолетучих РЗЭ. Группой II распределения РЗЭ в основном характеризуются нерасплавленные тонкозернистые шпинелевые включения CV3 хондритов и гибонитовые включения СМ хондритов. В таком случае должны существовать включения с комплементарной картиной распределения РЗЭ – обогащением труднолетучих РЗЭ и обеднением легколетучих РЗЭ.



Рисунок 9. Химический состав ультратугоплавких включений 3N-24, 33E-1 и 40E-1 по сравнению с обычными типами CAIs (А и В) и другими ультратугоплавкими включениями HIB-11, и OSCAR. Данные из работы (Ivanova et al., 2012).

Проведенные исследования показали, что противоположным группе II распределением РЗЭ характеризуются ультратугоплавкие включения (рис. 10) (Ivanova et al., 2012, Genzel 2020), когда наблюдается обогащение тяжелыми РЗЭ (за исключением Tm) по отношению к летучим и среднелетучим, что согласуется с предыдущими наблюдениями (Simon et al., 1996, El Goresy et al., 2002). Это распределение характерно для наиболее высокотемпературной фракции конденсатов, удаленных или изолированных из области конденсации (в результате выбросов вещества из высокотемпературной в низкотемпературную область) до конденсации вещества, характеризующего группу II. Были проанализированы РЗЭ в минералах (тажераните, Ү-перовските, Sc-пироксене и шпинели) нескольких ультратугоплавких включений (Al-2-1; 3N-24 и 33E-1) методом SIXRF, и результаты подтвердили характер распределения РЗЭ в UR CAIs – обогащение труднолетучими РЗЭ относительно легколетучих, за исключением Yb и Tm, но конкретную фазуноситель РЗЭ пока идентифицировать не удалось, все Zr-фазы имели одинаковую картину распределения РЗЭ.

Изотопный состав кислорода тугоплавких и ультратугоплавких включений CV3 хондритов

В основном все минералы CAIs из CV3 хондритов располагаются на трехизотопной диаграмме кислорода (Clayton et al. 1977) вдоль линии с наклоном ~0.95, называемой линией безводных минералов углистых хондритов (CCAM от английского Carbonaceous Chondrites Anhydrous Minerals). Эта линия является результатом смешения изотопных резервуаров с высоким содержанием ¹⁶O (CO) и с



высоким содержанием 17,18 O (H₂O), образующихся в результате самоэкранирования CO (Clayton et al., 2002).

Рисунок 10. Распределение РЗЭ в минералах ультратугоплавких включений 3N-24 из CV3 хондрита NWA 3118 (Genzel et al., 2020). Точки анализа: 40 и 46 – Zr, Yтажеранит, 42 и 43 – Zr,Sc-пироксен, 45 – шпинель. Красным показано распределение группы II для сравнения (Mason, Martin, 1977). РЗЭ показаны в порядке увеличения радиуса атомов. Цифры над элементами - температура 50%конденсации оксидов элементов в градусах Цельсия (Lodders, 2003, 2010).

Последние данные (МсКееgan et al., 2011) миссии НАСА Genesis подтвердили, что изотопный состав кислорода Солнца обогащен ¹⁶O (δ^{18} O ~ - 50 ‰). Существование обогащенного и обедненного ¹⁶O резервуаров на данный момент вызывает споры, хотя и подтверждается многими современными исследованиями САІs. В работе (Krot et al., 2010) было предложено, что наиболее простой способ объяснить существование двух резервуаров изотопного состава кислорода Солнечной системы, это предположить, что межзвездный газ был обогащен изотопом ¹⁶O, а межзвездная пыль была обеднена ¹⁶O и преобладала в межзвездном пространстве. Последний выброс сверхновой был существенно обогащен изотопами ¹⁷O и ¹⁸O относительно газа межзвездного пространства, и галактическая химическая эволюция должна была привести к обедненному ¹⁶O твердому веществу и к обогащенному ¹⁶O газовому резервуару (Krot et al., 2010).

В обычных CAIs минералы, такие как шпинель, гибонит и форстерит, обогащены ¹⁶O (δ^{18} O = - 40‰), пироксен и мелилит могут иметь широкий диапазон составов вдоль тренда, что может быть связано с процессами смешения изотопного

состава кислорода. Вторичные минералы включений, такие как нефелин, содалит, геденбергит и андрадит, в основном, бедны ¹⁶О и располагаются в правой верхней части графика, вдоль линии ССАМ, ниже линии земного масс-фракционирования с наклоном 0.5. Эти изотопные составы образовались в результате воздействия низкотемпературного флюидного метасоматоза или водного преобразования на родительском теле (Cosarinsky et al., 2005; Krot et al., 2021).

Результаты исследований показали, что все минералы ультратугоплавких CAIs (Zr,Y,Sc-оксиды, Y-перовскит, Zr,Sc-пироксен) имеют обедненный ¹⁶O изотопный состав кислорода (за исключением шпинели) по сравнению с минералами включений-хозяев (шпинель, пироксен), которые, как и все обычные минералы CAIs, обогащены ¹⁶O (Ivanova et al., 2012, 2017) (например, в UR CAI 3N-24, рис. 11). Это позволяет полагать, что вещество ультратугоплавких CAIs изначально формировалось в резервуаре, обогащенном ¹⁶O, но впоследствии, во время плавления в районе протопланетного диска, обедненном ¹⁶O, его состав существенно изменился за счет смешения изотопов кислорода в сторону обеднения ¹⁶O (Ivanova et al., 2012). Однако более поздние данные свидетельствуют, что это могло произойти в результате минералогически контролируемого смешения изотопов кислорода минералов и водной жидкости на родительских астероидах CV3 хондритов (Krot et al., 2019).



Рисунок 11. Изотопный состав кислорода Zr,Y,Sc-оксидов, Y-перовскита, и Zr,Sc-пироксена ультратугоплавкого включения 3N-24, а также шпинели ультратугоплавкого включения 3N-24 и вмещающего CAI 3N и Al,Ti-пироксена вмещающего CAI 3N (Ivanova et al., 2012). TF – линия земного массфракционирования. CCAM – линия изотопного состава кислорода безводных минералов углистых хондритов.

Ультратугоплавкое включение 40Е-1, входящее в состав составного компактного включения типа А также показывает разброс изотопного состава кислорода, шпинель, рубинит (гранат $Ca_3Ti^{3+}2Si_3O_{12}$) обогащены ¹⁶О, перовскит имеет изменчивый состав, а пироксен-гроссманит и мелилит обеднены ¹⁶О, как в ультратугоплавком, так и во включении-хозяине (рис. 12) (Ivanova et al., 2017). В кайме Варк-Ловеринга клинопироксен и мелилит демонстрируют разброс составов, а кислород шпинели обогащен ¹⁶О (рис. 12), что еще раз подтверждает их формирование в области богатой ¹⁶О с последующим смешением изотопного состава при реакции расплав - твердое во время кристаллизации (Ivanova et al., 2017). Не исключено также воздействие термального флюидного метасоматоза, которое могло привести к смешению изотопного состава кислорода минералов САIs и водного флюида, действующего на родительском теле CV3 хондритов (Krot et al., 2017).



Рисунок 12. Изотопный состав кислорода минералов UR CAI 40E-1, вмещающего CTA CAI 40E и оболочки Варк-Ловеринга (WR). $\Delta^{17}O = \delta^{17}O - 0.52\delta^{18}O - 3то отклонение от линии земного масс-фракционирования.$

Наглядным примером смешения изотопного состава кислорода является состав Zr,Sc-пироксена в зависимости от расстояния от Zr,Y,Sc-оксидов в ультратугоплавком включении 3N-24 по направлению к периферии включения. Он продемонстрировал резкую (~ 5 мкм) ступенчатую границу между пироксенами, бедными ¹⁶O и богатыми ¹⁶O. Три анализа пироксена, имеющие промежуточный изотопный состав кислорода, вероятно, отражают перекрытие составов смеси этих пироксенов. Зерна шпинели, присутствующие в виде включений в обоих пироксенах, имеют одинаковый состав, обогащенный ¹⁶O ($\Delta^{17}O = -22,0 \pm 1,2 \%$, где $\Delta^{17}O$ – отклонение от линии земного масс-фракционирования и рассчитывается по уравнению: $\Delta^{17}O = \delta^{17}O$ -0.52 $\delta^{18}O$, а Zr,Y-оксиды – обедненный ¹⁶O состав (рис. 13).

Таким образом, детально изученные ультратугоплавкие включения в отличие от обычных Ca,Al-включений, аномально обогащены Zr, Y, Hf, Sc и Ti. Они, как правило, являются компонентами составных включений и сформировались в процессе конденсации, при температурах выше температур формирования обычных тугоплавких CAIs, в области с комплементарным группе II фракционированным распределением РЗЭ (с высокой распространенностью труднолетучих РЗЭ), и



Рисунок 13. (а) Изображение в обратно-рассеянных электронах профиля Zr-,Sc-Al,Ti-допсида в UR CAI 3N-24, вдоль которого анализировались изотопы кислорода. Трех-изотопная диаграмма кислорода (‰), b) для пироксена CAIs 3N-24, Δ^{17} O = δ^{17} O-0.52 δ^{18} O, (с) в зависимости от расстояния от оксидов, богатых Zr, Sc, Y, вдоль профиля, показанного на рис. (а) (Ivanova et al., 2012). Желтые символы соответствуют изотопному составу кислорода Zr-,Sc-Al,Ti-пироксена, зеленый символы соответствуют Al,Ti-диопсиду включения 3N; розовые символы соответствуют смешанному составу кислорода этих пироксенов. TF – линия земного масс-фракционирования.

обогащенной ¹⁶О с последующим обеднением ¹⁶О в результате смешения изотопного состава кислорода при реакциях расплав-твердое, газ-расплав и газ-твердое.

На основании изучения изотопного состава кислорода ультратугоплавких включений подтвердилось ранее выдвинутое предположение о существование двух изотопных резервуаров кислорода – бедного и богатого изотопом ¹⁶О.

Глава 5. Характеристика и происхождение CAIs углистых хондритов CH-CB типа

СН-СВ хондриты являются одним из представителей примитивного вещества Солнечной системы и, следовательно, особенно важными для понимания процессов её формирования и эволюции (Иванова, Петаев, 2015). СН-СВ хондриты принадлежат к группе углистых хондритов СR-CH-CB ряда (Weisberg et al., 1995), отличающимся от всех других типов высоким содержанием металла. Согласно исследованиям Bischoff et al. (1993a,b) и Weisberg et al. (1995) СН хондриты связаны с CR и CB хондритами по валовому химическому составу и валовому изотопному составу кислорода. Изученным представителем CH и CB хондритов в коллекции метеоритов РАН явля.тся метеорить NWA 470 (CH) (Иванова, Петаев, 2015) и Ишеево (CH/CBb) (Ivanova et al., 2008).

СВ хондриты имеют похожие характеристики, они подразделяются на СВb и СВа подтипы, которые также обогащены металлом (до 70 об.%), например, метеорит Ишеево (СН/СВb), но отличаются друг от друга размерами слагающих их компонентом, присутствием CAIs и зональных зерен металла. В коллекции РАН этот тип метеоритов представлен CH-CBb хондритом Ишеево (Ivanova et al. 2008). В этой главе мы обсуждаем CAIs CH-CB хондритов, так как они резко отличаются от хорошо изученных CAIs CV3 хондритов, но, возможно, генетически связаны, что подробно будет обсуждаться в главе 6.

Большая популяция тугоплавких CAIs CH-CB хондритов (70 CAIs) представлена разными структурно - минералогическими типами. Многие включения имеют сферическую форму, но встречаются также амебовидные и бесформенные включения. Размер включений очень мал, 20-150 мкм, с преобладанием более мелких разновидностей в отличие от CAIs CV3 хондритов, имеющие крупные размеры (до 2 см). Структура включений в основном компактная с концентрически-зональным распределением минералов или с неравномерным распределением ксеноморфных зерен.

Минералогически CAIs подразделяются на гросситовые, 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. Некоторые включения окружены каймой Варка-Ловеринга, состоящей из нескольких минеральных слоёв. Последовательность слоев от центра к периферии наблюдалась следующая: мелилит-шпинель-пироксен, мелилит-пироксен или шпинель-мелилит-пироксен.

По сравнению с включениями CV3 хондритов, популяция CAIs в CH и CB хондритах отличается заметным преобладанием наиболее тугоплавких включений – гросситовых и гибонитовых сферул относительно менее тугоплавких CV3 CAIs. Компактные гросситовые включения обычно не содержат кайму Варк-Ловеринга. Гроссит практически не содержит Mg и Ti и его состав близок к формуле CaAl4O7. Мелилит в основном имеет геленитовый состав и не содержит Na.

шпинель-гибонитовых Валовые химические составы гросситовых и включений из метеоритов CH-CB (Ivanova et al. 2008, Иванова, Петаев, 2015, Ivanova et al. 2021) находятся далеко за пределами известных типов CAIs на тройной диаграмме в поле составов гроссита и гибонита (рис. 6). Они отличаются несолнечным, низким CaO/Al₂O₃ отношением от типичной выборки CAIs CV3 хондритов, имеющих солнечное CaO/Al₂O₃ отношение. Расплавленные CAIs CH-CB хондритов, систематически обеднены 16 O (Krot et al., 2017). Это относится к типам включений, обогащенных пироксеном и мелилитом, в то время, как наиболее тугоплавкие CAIs (гибонитовые, гросситовые и шпинеливые) обогащены ¹⁶О, причем бедные ¹⁶О CAIs не имеют признаков водного преобразования или метасоматоза, как это наблюдалось для CAIs из CV3 хондритов. Обеднение ¹⁶О САІѕ из СН-СВ хондритов вероятно явилось результатом ИЗОТОПОМ переплавления ранее существовавших CAIs, обогащенных ¹⁶O, что произошло на стадии формирования хондр, в области протопланетного диска, обедненной ¹⁶О, либо в результате переплавления ранее существовавших CAIs, с последующим смешением изотопного сотава кислорода в системе газ-расплав в облаке ударного пара, возникшего в результате столкновения планетезималей (Krot et al., 2012).

Следует отметить, что из-за очень небольших размеров включений, пока не удавалось исследователям получить возрастные характеристики CAIs CH-CB хондритов. Исследованные хондры CB хондритов имеют молодой возраст (Krot et al. 2005), подтверждающий гипотезу более позднего формирования CAIs CH-CB хондритов в результате столкновения планетезималей.

CAI CH хондрита NWA 470, содержащее кальциевый алюминат CaAl₂O_{4,} дмитривановит, и его формирование

В одном гросситовом включении E1-005, наблюдались мелкие зерна кальциевого алюмината – дмитривановита, CaAl₂O₄, (Ivanova et al., 2002) (рис. 14). Гроссит и особенно дмитривановит относительно редок по сравнению с гибонитом, и причина этого была не вполне ясна.

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 для расчетов (Yoneda, Grossman, 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).

Фаза CaAl₂O₄ хорошо была известна в экспериментальных системах, но в природе она не встречалась. Минерал «дмитривановит» был утвержден международным номенклатурным комитетом по названию новых минералов (IMA No. 2006-035). Он представляет высокобарную модификацию, соответствующую ударной стадии S1 (давление < 4 ГП) родительского тела метеорита, в котором он был найден. Позднее была обнаружена его низкобарная модификация, кротит.

На рис. 15 (a, b) показан валовый состав E1-005 на простых трехкомпонентных диаграммах CaO-Al₂O₃-SiO₂ и CaO-Al₂O₃-MgO вместе с валовыми составами гроссит-содержащих CAIs и CAIs типа A и 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 отношению. Распределение данных на рисунке 15 указывает на то, что низкое содержание SiO₂ (рис. 15а) и MgO (рис. 15b) являются важными условиями для стабильности обоих редких алюминатов кальция. Доказательства того, что MgO и SiO₂ уменьшают стабильность гроссита и CaAl₂O₄, исходят из экспериментально определенных фазовых равновесий кристалл-расплав.



Рисунок 14. Изображение в обратно-рассеянных электронах гросситового включения E-005 из CH хондрита NWA 470, содержащего новый кальциевый алюминат – дмитривановит CaAl₂O₄ (Ivanova et al., 2002). Включение имеет зональное строение, в центре – сростки дмитривановита и мелилита, затем расположена кайма гроссита, и окружено все включение мелилитовой каймой. Зерна перовскита присутствуют во всех зонах включения. Рv-перовскит, Mel – мелилит, Grs – гроссит.

Рисунок 16 иллюстрирует положения ликвидуса в бедной кремнеземом части диаграммы CaO-Al₂O₃-SiO₂, которая была немного изменена по сравнению с исходной диаграммой, чтобы отразить инконгруэнтное поведение плавления CaAl₂O₄ (Jerebtsov, Mikhailov, 2001).

Главный вопрос, который возникает при изучении CaAl₂O₄-содержащих (E1-005) и гроссит-содержащих CAIs, почему эти включения такие редкие. Основная проблема связана с валовыми составами этих включений, с высокими содержанием CaO и Al₂O₃ по сравнению с гибонитом и с очень низкими содержаниями MgO и SiO₂. Исключается возможность того, что такие валовые составы были получены путем простой фракционной кристаллизации расплавленных пород (например, из промежуточных расплавов частично расплавленных хондр или CAIs, поскольку составы фракционной кристаллизации не пересекают ни одно поле, которое существует в части системы CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂, показанной на рисунке 16. Исходный расплав должен быть сильно обогащен CaO-Al₂O₃ и обеднен MgO-SiO₂. протопланетной туманности (повышением отношения пыль/газ, увеличением содержания Са), либо испарением, либо комбинацией разных условий.

Несмотря на различия в термодинамических расчетах, при сравнении результатов для гроссита и CaAl₂O₄ выявляются некоторые общие тенденции. Например, исследования Вуда и Хашимото (Wood, Hashimoto, 1993), Эбеля и Гроссмана (Ebel, Grossman, 2000) демонстрируют, что повышенное соотношение пыль/газ в протопланетной туманности, увеличивает стабильность гроссита там, где он нестабилен при обычных условиях. Расчеты Эбеля и Гроссмана также предсказывают стабильный жидкий конденсат, который по химическому составу очень близок к химическому составу CAI E1-005, а в работе (Yoneda, Grossman 1995) было показано, что более высокое давление небулярного газа (10^{-2} атм) стабилизирует гроссит и CaAl₂O₄.

Для расчета конденсации был использован код CWPI (Petaev, Wood, 1998) фракционной конденсации (при неполной обратной реакции конденсирующихся фаз с газом). Было обнаружено, что фракционная конденсация в отсутствие какого-либо обогащения пылью не приводит к конденсации гроссита или CaAl₂O₄. Однако повышенное отношение пыль/газ стабилизирует гроссит и CaAl₂O₄ во время фракционной конденсации так же, как и в случае равновесной конденсации. Например, при отношении пыль/газ = 100 и «степени изоляции» (коэффициент фракционирования; см. Petaev, Wood, (1998)) 1%, ассоциация CaAl₂O₄, гроссита, перовскита и незначительного количества Ca₂SiO₄ стабильна в температурном интервале 1873 К – 1867 К. Интересно, что расчетная траектория конденсации (аналогичная траектории, полученной Ebel and Grossman, 2000) также проходит через валовый состав CAI E1-005.

Были также исследованы более радикальные отклонения от канонических условий в солнечной, и результаты показали, что обогащение газа Са значительно увеличивает стабильность гроссита и CaAl₂O₄. При отношении пыль/газ = 1 CaAl₂O₄ может конденсироваться из небулярного газа, обогащенного Са в 5 или более раз по сравнению с солнечным составом, и даже тогда только редкие зерна CaAl₂O₄ сосуществуют 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 CaAl₂O₄ при 1626 К. При 1610 К стабильной минеральной ассоциацией является CaAl₂O₄ (48 мас.%), гроссит (46 мас.%) и перовскит (6 мас.%). Однако даже при таком повышенном содержании Са, как только геленитовый мелилит появляется при 1600 К, он становится доминирующим конденсатом (с перовскитом) ниже 1596 К.

Если же предположить, что основным процессом образования CaAl₂O₄- и гибонит-гроссит-содержащих CAIs была конденсация, то не удается объяснить, почему же тогда эти включения такие редкие? Возможно, что такие объекты могли бы быть чувствительными индикаторами локального и, по-видимому, повышенного отношения пыль/газ в солнечной туманности (при турбулентности, например), поскольку все термодинамические расчеты показывают, что повышенное содержание пыль/газ стабилизирует гроссит и дмитривановит/кротит.

Экспериментально хорошо известно, что испарение базальтов и анортита может приводить к образованию тугоплавких расплавов по составу подобных CAIs (Ульянов и др., 1990; Ryazantsev, 2014). Они были получены путем испарения ~ 86-95 мас.% базальтового расплава в вакууме, и некоторые остаточные расплавы имели

валовый состав, аналогичный составу E1-005. Полученные позднее данные по испарению расплавов CAIs (Ivanova et al., 2021) подтвердили возможность образования гроссит- гибонит и дмитривановит/кротит-содержащих CAIs в результате испарения расплавов CAIs-предшественников, что будет обсуждаться в главе 6.



Рисунок 15. Валовый химический состав (мас.%) включения E1-005 (квадрат), богатых гросситом CAIs и CAIs типов A и B, построенные в системах SiO₂-Al₂O₃-CaO (a) и MgO-Al₂O₃-CaO (б) (Ivanova et al., 2002). Пунктирная линия – солнечное отношение CaO/Al₂O₃.

Глава 6. Роль процесса испарения в формировании CAIs разных типов

Отклонение от линии равновесной конденсации CV3 хондритов, а также редкость гроссит-, гибонит- кротит/дмитривановит содержащих CAIs среди известных включений (незначительное изменение содержания MgO или SiO₂ сразу дестабилизирует эти алюминаты), отражает тот факт, что большинство CAIs имеют валовые составы, несоответствующие расчетной линии конденсации. Возникает вопрос, почему? Либо их предшественники сами по себе были необычными и образовались в результате конденсации из газа несолнечного состава (особенно обедненного магнием и/или кремнием) или в исключительных физических

условиях, либо предшественники могли иметь «нормальные» составы CAIs, которые позже изменились в результате испарения.



Рисунок 16. Валовый химический состав E1-005 (мас.%, крестик в рамке), нанесенный на график относительно экспериментально определенных соотношений фазовых равновесий в системе SiO₂-Al₂O₃-CaO. Составы гибонита (Hib), гроссита (Gro) и CaAl₂O₄ (моноалюминат кальция, CA) находятся за пределами полей их кристаллизации (+жидкость; lq) и, таким образом, эти минералы плавятся инконгруэнтно. Фазовые соотношения взяты из работ (Osborn, Muan 1960) и (Gentile, Foster 1963) и изменены (пунктирная кривая), чтобы учесть инконгруэнтное плавление CaAl₂O₄, как показано в работе (Jerebtsov, Mikhailov 2001).

Чтобы решить этот вопрос, были изучены химические составы CAIs CV3 и CH-CB типов, проведено теоретическое моделирование процесса испарения расплавов CAIs, и результаты расчетов далее были проверены с помощью эксперимента по испарению тех же расплавов CAIs (Ivanova et al. 2021).

Для теоретического моделирования были выбраны включения CV3 хондритов с разным отношением CaO/Al₃O₃, солнечным и субсолнечным, разного типа и структур. Расчеты для полностью расплавленных включений известного состава, полученных при температурах 2173 К (1900 °C) и 2300 К (2027 °C) были выполнены с помощью полуэмпирической модели, разработанной С. И. Шорниковым (Шорников, 2019). Модель базировалась на теории ассоциированных растворов (Пригожин, Дефей, 1954) и термодинамических данных о расплавах соединений в системе CaO–MgO–FeO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂, полученных экспериментально, преимущественно масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

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

$$\Delta q = \alpha p \sqrt{M/2\pi RT}$$

(1)

которое позволяет рассчитать количество испарившегося компонента расплава (Δq) с молекулярной массой M при температуре T, если известно ее равновесное парциальное давление (p). Коэффициент испарения (α), характеризующий изменение структуры компонента расплава при его переходе в газовую фазу, в случае расплавов системы оксидов CaO–MgO–FeO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ равен единице (Шорников, 2015).

Значения р можно определить по активности (а) оксидов в расплаве в соответствии с уравнением Льюиса (Lewis and Randall, 1923):

 $p = ap^{\circ}$, (2) где *p* и *p*^o- давления пара над расплавом и над отдельным оксидом (чистым компонентом), соответственно. Поскольку значения давления пара над чистыми оксидами хорошо известны (Chase, 1998), то активность может быть определена экспериментально или рассчитана теоретически с достаточной точностью.

В качестве параметров модели используются стандартные энергии Гиббса образования (ΔG_i°) конденсированных фаз, входящих в рассматриваемую многокомпонентную систему, состоящую из произвольного числа компонентов. В случае достижения равновесия энергия смешения (ΔG^{m}) принимает минимальное значение, что эквивалентно решению системы уравнений массового баланса компонентов для всех реакций, протекающих в системе при заданном составе. В соответствии с этим подходом условия равновесия рассчитываются на основе уравнения (Eriksson, 1971; Hastie et al., 1982):

$$\Delta G^{m} = \sum \left(\Delta G_{i}^{\circ} + RT \ln a_{i} \right). \tag{3}$$

В случае расчетов величин a_i в расплаве системы CaO–MgO–FeO–Al₂O₃– TiO₂–SiO₂ требуется надежная термодинамическая база данных значений ΔG_i° для конденсированных фаз наиболее важных двойных и тройных подсистем расплава (Bale et al., 2016). Используемая в настоящей работе термодинамическая база данных основана, главным образом, на экспериментальных результатах, полученных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в интервале температур 1600–2500 К (Шорников, 2019).

Результаты показали, что тренды испарений расплавов включений с солнечным отношением CaO/Al₂O₃ направляются в сторону включений известных типов включений CV3 хондритов за исключением составов двух включений с низким субсолнечным отношение CaO/Al₂O₃ < 0.3. Тренды этих двух включений (5aN и 54E) эволюционируют в область составов богатых гибонитом, гросситом и шпинелью составов включений CH-CB хондритов (рис. 17).

Чтобы проверить результаты теоретического моделирования, было проведено экспериментальное изучение испарения расплава, имеющего состав включения 5aN. Эксперимент проводился в вакууме при той же температуры и разной длительности испарения. По мере увеличения времени испарения химический состав исходного включения изменялся от магнезиально-кремнистого, к кальций-алюминиевому в результате испарения MgO и SiO₂. Структуры экспериментальных включений после испарения также напоминали структуру природных гроссит-гибонитовых включений.

Сравнение результатов эксперимента по испарению расплава включения 5aN, а также включений CAI4 и CAIB, экспериментально полученных в работе (Mendybaev et al., 2006), с результатами для этих же включений, полученных в результате теоретического моделирования при тех же условиях показало, что тренды идентичны. Эксперимент подтвердил правильность теоретических расчетов.

Чтобы убедиться во влиянии первичного CaO/Al₂O₃ отношения при испарении, были проведены модельные расчеты испарения гипотетических составов с постоянным cy6coлнечным CaO/Al₂O₃ отношением (0.3) и разными отношениями

MgO/SiO₂. Результаты показали, что независимо от MgO/SiO₂ отношения тренды испарения эволюционируют в область формирования гроссит-гибонитовых CAIs CH-CB хондритов. Объясняться это может разной скоростью испарения магния и кремния из расплавов с несолнечным (низким) и солнечным первичным отношением CaO/Al₂O₃. Возможно, это связано с разной основностью-кислотностью расплава, как было предложено в работе (Яковлев, 2019).

Таким образом, модель испарения, основанная на теории ассоциированных растворов (Шорников, 2019) и подтвержденная экспериментально (Ivanova et al., 2021), показала, что валовый состав наиболее тугоплавких CAIs из CH-CB хондритов, может быть получены путем испарения расплава только тех CAIs, валовый состав которых имеет субсолнечное, низкое отношение CaO/Al₂O₃ < 0.3, эти включения могут служить предшественниками гроссит-гибонитовых включений CH-CB хондритов.



Рисунок 17. Тренды расплавов CAIs с разным CaO/Al₂O₃ отношением после испарения при температуре 1900° С. Составы представлены в мас.% (Ivanova et al., 2021). Обозначения включений как на рисунке 6. Номера трендов испарения показаны цифрами на рисунке и соответствуют включениям, показанных в легенде. Диаграмма является проекцией шпинели (вершины тетраэдра четырехкомпонентной системы) на плоскость Ca₂SiO₄-Al₂O₃-Mg₂SiO₂ из работы (MacPherson, Huss, 2005).

К включениям с $CaO/Al_2O_3 < 0.3$ относятся богатые шпинелью тонкозернистые конденсационные включения (Krot et al., 2004). Интересно отметить, что мелкозернистые включения, богатые шпинелью, и многие CAIs CH-CB имеют картину распределения РЗЭ группы II, фракционированную по летучести (MacPherson, 2014). Это сходство также убедительно подтверждает генетическую

связь между шпинелевыми включениями CV3 хондритов и гроссит-гибонитовыми CAIs CH-CB хондритов.

Заключение

Ca,Al-включения - первое тугоплавкое твердое вещество, образованное в Солнечной системе, позволившее точно оценить возраст ее рождения. Благодаря надежному определению первичного отношения урана 238 и 235 в каждом исследуемом включении и хондрах удалось датировать время начала конденсации в протопланетном диске 4567.30 ± 0.16 млн лет. Комбинация изотопных методов датирования, Pb-Pb метода и Al-Mg систематики позволила определить длительность переработки вещества в протопланетном диске, состоящего из газа и пыли. Для вещества CAIs CV3 хондритов образование длилось менее 200000 лет, а для хондр – 3 млн лет. После аккреции, спустя 3.37±0.7 млн. лет после образования тугоплавких включений CV3 хондритов происходили вторичные преобразования минералов, окружающих CAIs и самих CAIs (Krot et al., 2021) под воздействием водных флюидов, действующих на родительских астероидах CV3 хондритов. Время образования хондр СН-СВ хондритов относительно хондр СV3 хондритов было более позднее (4562±0.50 млн. лет), что возможно связано с их образованием из облака ударного пара в результате столкновения планетезималей (Krot et al., 2005). Интересно отметить в общей последовательности формирования твердого вещества, по современным оценкам, что дифференцированные каменных метеориты начали образовываться еще до формирования хондр CH-CB хондритов, 4564.9±2.59 млн лет.

Первичное вещество Солнечной системы было сложным и разнообразным по типам и механизмам образования. Тугоплавкие включения CV3 хондритов образовались в протопланетном диске из газа, обогащенного изотопом кислорода ¹⁶О, солнечного химического состава, при температуре < 1600К и давлении $< 10^{-3}$ бар. Составные включения возникли либо как совокупность множества более мелких CAIs, которые подверглись частичному плавлению, либо как капля расплава, которая захватывала много мелких CAIs, предотвращая их испарение. В таком случае валовые составы включений соответствовали тренду равновесной конденсации в отличие от составов отдельных CAIs, состав которых заметно отклонялся от рассчитанного тренда. Составные включения, наряду с богатыми тонкозернистыми шпинелевыми CAIs и AOAs конденсационного происхождения, раннюю аккрецию тел сантиметрового размера фиксировали самую И свидетельствовали об очень высокой плотности тугоплавких объектов за короткий промежуток времени до того, как они были расплавлены. Включения в виде простого и вогнутого диска могли образовываться только из крупных сантиметровых расплавленных CAIs, которые испытали пластическую деформацию при аэроднамическом торможении во время их движении сквозь протопланетную туманность.

Уникальные ультратугоплавкие включения, в отличие от обычных CAIs, свидетельствуют о самом высокотемпературном фракционировании и аномальном обогащении Zr, Y, Hf, Sc и Ti. Они являются компонентами составных включений и сформировались вероятнее всего при конденсации, при температурах выше

температур формирования обычных CAIs (>1800К), в области распространения тяжелых РЗЭ. Впервые подробно изученный изотопный состав кислорода показал, что UR CAIs формировались в области, обогащенной ¹⁶O, с последующим смешением изотопного состава кислорода в системе газ-твердое и расплав-твердое и подтвердил существование двух резервуаров кислорода – бедного и богатого ¹⁶O. С другой стороны, не исключается изменение изотопного состава кислорода минералов UR CAIs в результате воздействия водного флюида на родительском астероиде CV3 хондритов на вещество UR CAIs, в результате которого произошло смешение изотопного состава кислорода флюида и минералов UR CAIs.

В процессе образования CAIs CH-CB хондритов испарение могло играть определяющую роль. Модель испарения, основанная на теории ассоциированных растворов и подтвержденная экспериментально, показала, что валовые составы наиболее тугоплавких CAIs из CH-CB хондритов (гросситовых и гибонитовых) могли быть получены путем испарения расплавов тех CAIs - предшественников, валовый состав которых имел низкое по сравнению с солнечным отношение CaO/Al₂O₃ <~ 0.3. Такими включениями, с низким CaO/Al₂O₃ отношением, являются богатые шпинелью тонкозернистые включения CV3 хондритов. Это может свидетельствовать о возможной генетической связи между разными типами тугоплавких включений.

Основные публикации автора по теме диссертации

- 1. **Ivanova M.A.**, Petaev M.I., MacPherson G.J., Nazarov M.A., Taylor L.A., and Wood J.A. (2002). The first known natural occurrence of calcium monoaluminate in a calcium-aluminum-rich inclusion from the CH chondrite Northwest Africa 470 // Meteorit. Planet. Sci. V. 37. P. 1337-1345.
- 2. Krot A.N., **Ivanova M.A.**, Ulyanov A.A. (2007). Chondrules in the CB/CH-like carbonaceous chondrite Isheyevo: Evidence for various chondrule-forming mechanisms and multiple chondrule generations. Chem. Er. V. 67. P. 283-300.
- Ivanova M.A., Kononkova N.N., Krot A.N., Greewood R.C., Franchi I.A., Verchovsky A.B., Trieloff M., Korochansteva E.V., Brandstaetter F. (2008). The Isheyevo meteorite: Mineralogy, petrology, bulk chemistry, oxygen, nitrogen, carbon isotopic compositions, and ⁴⁰Ar-³⁹Ar ages. Meteorit. Planet. Sci. V. 43. P. 915-940.
- 4. Krot A.N., Ulyanov A.A. and **Ivanova M.A.** (2008) Refractory inclusions in the CH/CB-like carbonaceous chondrite Isheyevo: 1. Mineralogy and petrography // Meteorit. Planet. Sci. V. 43. P. 1531-1550.
- Mikouchi T., Zolensky M., Ivanova M., Tachikawa O., Le L., Komatsu M, and Gounelle M. (2009). Dmitryivanovite: a high-pressure calcium aluminum oxide from the Northwest Africa 470 CH3 chondrite characterized using electron back-scatter diffraction analysis. Am. Mineralogist V. 94. P. 746-750.
- 6. **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. V. 45. P. 1108-1123.
- 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 Astroph. J. V. 735. P. L37.

- 8. 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 V. 338. P. 651-655.
- 9. **Ivanova M.A.**, Krot A.N., Nagashima K., MacPherson G.J. (2012). Compound ultrarefractory CAIs-bearing inclusions from CV3 carbonaceous chondrites. Meteorit. Planet. Sci. V. 47. P. 2107-2127.
- Ivanova M.A., Lorenz C.A., Franchi I. A., Bychkov A. Yu., Post J. (2013) Experimental simulation of oxygen isotopic exchange in olivine and implication for metamorphosed carbonaceous chondrites Meteorit. Planet. Sci. V. 48. P. 2059–2070.
- Wielandt D., Nagashima K., Krot A.N., Huss G.R., Ivanova M. A., and Bizzarro M. (2012) Evidence for multiple sources of ¹⁰Be in the early Solar system. The Astrophys. J. Lett. V. 748. P. L25.
- 12. **Иванова М.А.**, Петаев М.И. (2015). Характеристика и происхождение компонентов углистого CH-хондрита NWA 470. Петрология. Т. 23. С. 67-187.
- Ivanova M.A., Lorenz C.A., Krot A.N., and MacPherson G.J. (2015) A compound Ca-,Al-rich inclusion from CV3 chondrite North West Africa 3118: implication for understanding processes during CAIS formation. Meteorit. Planet. Sci. V. 50. P. 1512-1528.
- 14. **Иванова М. А.** (2016) Са, Аl-включения из углистых хондритов самые древние образования Солнечной системы. Геохимия. Т. 54. С. 387–402.
- 15. **Ivanova M. A.**, Krot A. N., Nagashima K., Ma C., and MacPherson G. J. (2017). Oxygen-isotope composition of ultrarefractory rubinite-bearing CAIS from CV# chondrite Efremovka. Meteorit. Planet. Sci. V. 52, P. 6037.
- 16. MacPherson G.J., Nagashima K., Krot A.N., Doyle P.M., and Ivanova M.A. (2017). ⁵³Mn-⁵³Cr chronology of Ca,Fe-silicates in CV3 chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta. V. 201. C. 260-274.
- 17. 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. V. 52. P. 869-883.
- MacPherson G. J., Bullock E. S., Tenner T. J., Nakashima D., Kita N. T., Ivanova M. A., Krot A. N., Petaev M. I., Jacobsen S. B. (2017) High Precision Al-Mg Systematics of forsterite-bearing Type B CAIs from CV3 chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta. V. 201. P. 65-82.
- 19. Ivanova M. A., Lorenz C. A., Borisovskiy S. E., Korochantsev A. V., Logunova M. N., and 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. V. 53. P. 2441-2442.
- 20. Иванов А. В., Ярошевский А. А., Иванова М. А. (2019) Минералы метеоритов новый каталог. Геохимия. Т. 64. С. 869-932.
- 21. Lorenz C., **Ivanova M.**, Krot A., Shuvalov V. (2019). Formation of disk- and bowlshaped igneous Ca,Al-rich inclusions:Constraints from their morphology, textures, mineralogy and modelling Chem. Er. V. 79. P. 125523.
- 22. 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.**, and Bischoff A. (2019)

Mineralogy, petrography and oxygen isotopic compositions of ultrarefractory inclusions from carbonaceous chondrites. Chem. Er. V. 79. P. 125519.

- 23. Ivanova M. A., Lorenz C. A., Humayun M., Corrigan C. M., Ludwig T., Trieloff 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. V. 55. P. 1764-1792.
- 24.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. Rare earth element analysis of UR CAIs from CV3 chondrites by SRXRF // 51st Lunar Planet. Sci. Conf. 2020. P. 2002.
- 25.Ivanova M. A., Mendybaev R. A., Shornikov S. I., Lorenz C. A., and MacPherson G. J. (2021). Modeling the evaporation of CAIs-like melts, and constraining the origin of CH-CB CAIs. Geochim. Cosmochim. Acta. V. 296. P. 97-116.