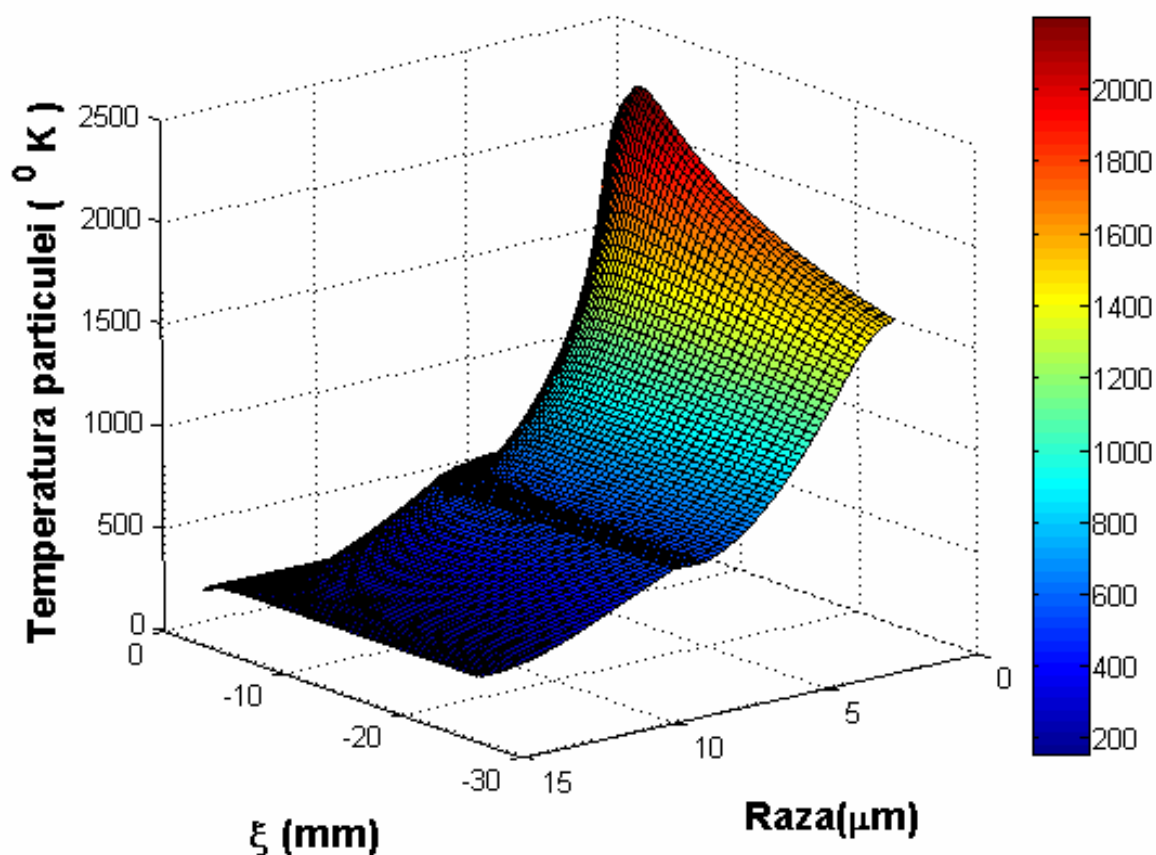


# STUDIUL INCLUZIUNILOR REFRACTARE DE Ca ȘI AI DIN CHONDRITELE CARBONACEE. IMPLICAȚII COSMOGONICE

drd. ing. Răzvan A Andrei

*Școala Doctorală de Geologie și Geofizică,  
Universitatea București*

*Coordonator științific : Profesor Doctor Marin Șeclăman*



## **CUPRINS**

<b>ABSTRACT</b> .....	4
<b>CAPITOLUL I. INTRODUCERE</b> .....	5
1.1 Bazele studiului .....	5
1.2. Obiective .....	6
1.3. Metodologie .....	7
1.4. Eșantioane .....	7
1.5. Date și tehnici analitice .....	7
<b>CAPITOLUL II. STUDIUL INCLUZIUNILOR REFRACTARE</b> .....	8
2.1. Descrierea CAI .....	9
2.1.1 Prezentare generală .....	9
Incluziunile de Tip A .....	10
Incluziunile de Tip B .....	13
Incluziunile de Tip C .....	15
Incluziunile Forsteritice .....	16
Alte tipuri de incluziuni refractare .....	16
2.1.2 Descriere petrografică .....	17
2.1.3 Descriere mineralogică .....	18
Spineli .....	18
Silicați mafici - piroxeni / olivină .....	18
Felspatoizii .....	18
Hibonitul .....	18
Perovskitul .....	18
Melilitul .....	18
2.2. Compoziția elementală a chondritei CI .....	19
2.3. Compoziția chimică a CAI și concluzii .....	20
2.4. Fraționarea izotopică .....	22
2.4.1. Definiții .....	22
2.4.2. Procese fizice și chimice la fracționarea izotopică .....	23
2.4.3. Fraționarea izotopică cinetică .....	23
2.4.4. Procese Rayleigh ideale .....	25
a. Distilarea .....	25
b. Condensarea .....	26
c. Efecte corelate pentru mai multe elemente .....	26
2.4.5. Procese Rayleigh nonideale .....	26
a. Procese multisevențiale .....	27
b. Efecte neliniare rezultate din fracționare .....	27
2.4.6. Legi de fracționare izotopică .....	27
2.4.7. Rezultatele modelărilor asupra formării CAI. Concluzii .....	28
<b>CAPITOLUL III. MODELAREA PROCESELOR DE FORMARE A CAI</b> .....	32
3.1. Considerații asupra genezei CAI .....	32
3.2. Determinarea modelelor de formare a CAI .....	35
3.2.1 Vaporizarea. Considerații teoretice .....	36
Calculul entalpiei de vaporizare .....	36
Stratul Knudsen .....	37
Temperatura de vaporizare pentru soluțiile electrolitice .....	37
Vaporizarea parțială a lichidelor multicomponente din picături .....	38
3.2.2. Definirea modelelor de calcul. Considerații generale .....	39
Modelul cinetic .....	39
Modelul componentilor puri .....	40
Modelul echilibrelor de fază .....	41

3.3. Experimente de vaporizare a silicaților .....	42
3.3.1. Descrierea experimentelor .....	43
3.3.2. Punctul triplu al topiturilor silicatiche .....	43
3.3.3. Rezultatele experimentelor de vaporizare a mineralelor .....	44
a. Forsteritul .....	44
b. Enstatitul .....	45
c. Diopsidul .....	45
3.4. Modelarea proceselor de vaporizare .....	46
3.4.1. Modelarea transferului de masă .....	46
a. Transferul de masă într-un strat static de topitură.....	48
b. Transferul de masă în faza gazoasă - Coeficientul de transfer de masă.....	49
c. Transferul de masă și căldură de la o sferă la viteze atmosferice mici.....	50
d. Transportul de masă în topitură - Convecția forțată.....	51
e. Curenți Marangoni - Convecția liberă .....	51
3.4.2. Modelarea proprietăților termodinamice ale topiturilor silicatiche .....	52
a. Modelul Speciilor Asociate Termochimic (ASM) .....	52
b. Predicția temperaturilor caracteristice.....	53
3.4.3. Rezultatele modelărilor termodinamice ASM .....	54
Modelarea sistemului MgO - SiO <sub>2</sub> .....	55
Modelarea sistemului CaO - SiO <sub>2</sub> .....	56
Modelarea sistemului Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> .....	58
Modelarea sistemului MgO - TiO <sub>2</sub> .....	59
3.4.4. Proprietățile speciilor volatile .....	60
a. Coeficienții de difuzie în faza gazoasă.....	60
b. Constantele de echilibru .....	60
c. Coeficienții de difuzie în faza lichidă .....	61
d. Alte proprietăți .....	61
3.4.5. Concluzii asupra capitolului 3 .....	62
<b>CAPITOLUL IV. CONCLUZII</b> .....	63
4.1. Ratele de evaporare ale elementelor studiate .....	64
4.2. Implicațiile cosmogonice ale proceselor de evaporare .....	69
<b>Bibliografie</b> .....	70
<b>Anexe</b> .....	<b>Eroare! Marcaj în document nedefinit.</b>
Anexa 1 - Soluția problemei de margine a ecuației (3.4.30) ...	<b>Eroare! Marcaj în document nedefinit.</b>
Anexa 2 - Ecuațiile de mișcare în dinamica fluidelor .....	<b>Eroare! Marcaj în document nedefinit.</b>
Anexa 3 - Modelarea activităților chimice în ASM..	<b>Eroare! Marcaj în document nedefinit.</b>
Procedura de minimizare.....	<b>Eroare! Marcaj în document nedefinit.</b>
Algoritmul de calcul .....	<b>Eroare! Marcaj în document nedefinit.</b>
Rezolvarea sistemului de ecuații liniare cu necunoscutele $\lambda_i$ și $n_i$	<b>Eroare! Marcaj în document nedefinit.</b>

## ABSTRACT

# STUDIUL INCLUZIUNILOR REFRACTARE DE Ca ȘI Al DIN CHONDRITELE CARBONACEE. IMPLICAȚII COSMOGONICE ANDREI, RĂZVAN A.<sup>1</sup>

Coordonator științific : **Prof. Dr. Marin Șeclăman**

<sup>1</sup> Universitatea București, Școala Doctorală de Geologie și Geofizică,

CAI pot fi asimilate cu un reziduu al evaporării extreme a unei topituri la temperaturi înalte. Aceste reziduri ar fi lipsite de Fe, ar avea deficit de Si și Mg și ar fi puternic îmbogățite în Ca, Al și Ti. Un astfel de reziduu refractar poate fi generat de evaporarea unei lave komatiitice generată de încălzirea intensă, repetată și prelungită a unui planetoid, asimilat în acest caz cu corpul părinte al CAI.

Dovezile chimice, izotopice și petrografice izvorâte în particular din studiul chondritelor carbonacee arată că formarea mineralelor din componența rocilor de acest tip a avut loc prin procese repetate care includ evaporarea și condensarea unui lichid și a cristalelor din faza de vapori (Grossman, 1980; Wood, 1984; Grossman și Larimer, 1974; MacPherson și Grossman, 1979; Lattimer și Grossman, 1978; Cameron și Fegley, 1982; Onuma et al., 1979; Nagahara, 1984).

Modelele matematice de fracționare izotopică aplicate asupra compozițiilor izotopice măsurate pentru incluziunile refractare au dus la estimarea caracteristicilor protolitolului acestora. Modelele matematice de fracționare chimică dezvoltate prin tema de cercetare au determinat procesele care au dus la formarea unor astfel de incluziuni, inclusiv condițiile fizice în care aceste procese au avut loc.

Rezultatele acestor modelări împreună cu studii subsecvente pot defini un nou model al compoziției nebuloasei, diferit față de modelul CI care deja și-a arătat limitele, și care să explice compoziția globală a planetelor și planetoizilor observați astăzi.

Concluzia este că incluziunile refractare de Ca și Al s-au format într-o regiune apropiată de steaua în acreție, la circa 0,06 UA de stea conform modelului lui Shu, unde temperaturile necesare erau suficient de ridicate pentru a topi și vaporiza materialul acreționat compus din praful interstelar ce avea o densitate de 10 până la 50 de ori mai mare decât restul gazului nebular. Discul de praf avea o compoziție omogenă și o semnătură specifică a izotopilor de oxigen, conform datelor experimentale și rapoartele Mg/Si și Al/Si în acord cu modelul CI însă heterogenitatea chimică și izotopică indică faptul că acest proces nu a fost unul cu echilibru între rezervor și faza de vapori și probabil că nu a fost unic și prin urmare sunt necesare studii subsecvente pentru a determina cu certitudine un protolit precursor al CAI.

Pentru determinarea parametrilor proceselor de formare a CAI a fost dezvoltat un model termodinamic general aplicabil pentru simularea evaporării speciilor volatile din topituri silicice multicomponente, bazat pe relațiile de transfer de masă în combinație cu simularea proprietăților termodinamice ale topiturilor silicice multicomponente. Modelul poate fi folosit pentru predicția ratelor de evaporare a speciilor volatile din diferite tipuri de topituri expuse diverselor tipuri de atmosfere prin analiza cineticii evaporării componentelor topiturilor în contact direct fazele gazoase în mișcare. În topiturile statice, transportul speciilor volatile este descris de legea a doua a difuziei a lui Fick. Curgerile convective din topitură pot avea un impact semnificativ asupra transportului elementelor volatile în topitură și asupra compoziției locale a suprafeței topituri care trebuie să fie în echilibru cu atmosfera din imediata sa apropiere. Aceste curgeri convective se pot datora convecției libere rezultată din diferențele locale densitate datorate diferențelor de temperatură sau de compoziție sau curgerilor Marangoni care sunt rezultatul diferențelor locale de tensiune superficială ce se pot datora diferențelor de compoziție a suprafeței.

Pentru calculul transferului de masă de la suprafața topituri în atmosferă s-a dezvoltat un model de transfer prin stratul de legătură Nernst ce necesită calculul grosimii acestui strat sau a numărului Sherwood, presiunile de vapori de echilibru și activitățile chimice ale speciilor volatile din stratul de suprafață al topituri.

Pentru calculul activităților chimice ale componentelor topituri a fost dezvoltat un model termodinamic al speciilor asociate ce calculează activitățile chimice în funcție de compoziția topituri și temperatură. Calculul proprietăților termodinamice ale topiturilor ce prezintă zone de imiscibilitate sau segregare a fazelor necesită modificări ulterioare în modelul ASM dezvoltat în această lucrare, modificări ce trebuie validate experimental. În cadrul acestui model, topitura este asimilată cu un amestec ideal de oxizi simpli și specii asociate (compuși stoichiometrici cu date termodinamice cunoscute). Activitățile chimice relative la substanțele pure ale acestor compuși sunt egale cu concentrațiile lor molare din topitură. Compoziția amestecului tuturor acestor specii este calculată prin minimizarea energiei libere Gibbs a întregului sistem sub constrângerea conservării masei fiecărui element chimic. Acuratețea și încrederea în acest model depind de validitatea ipotezelor asumate și de acuratețea datelor termodinamice (energia liberă Gibbs). Pentru sistemele de topituri cu lacune de miscibilitate, modelul ASM nu este aplicabil fără corecții ce pot fi determinate numai experimental.

## **CAPITOLUL I. INTRODUCERE**

Meteorii și în special meteorii chondritici s-au dovedit importanți deoarece păstrează înregistrări ale unor procese și evenimente fizico-chimice ce au avut loc devreme în istoria evoluției sistemului solar, dovezi ce au fost distruse în corpurile planetare de procese ca topirea, diferențierea chimică, pierderea elementelor volatile.

Meteorii chondritici sunt compuși din trei constituenți majori, respectiv incluziuni refractare bogate în calciu și aluminiu (CAI), incluziuni sferice sau subsferice de silicați de fier și magneziu denumite chondrule și o matrice fin granulară mai bogată în elemente volatile.

Incluziunile refractare bogate în calciu și aluminiu (CAI), comune în majoritatea chondritelor carbonacee, arată în general un exces de  $^{26}\text{Mg}$ , indicator al izotopului extinct  $^{26}\text{Al}$  a cărui dezintegrare radioactivă e considerată sursa de căldură internă în corpurile asteroidale, ce a dus la topirea și respectiv diferențierea acestora (Urey, 1955; Srinivasan *et al.*, 1999; Huss *et al.*, 2001; Zinner și Göpel, 2002).

Pe de altă parte, această ipoteză a dat naștere la controverse deoarece raportul canonic  $^{26}\text{Al} / ^{27}\text{Al}$  de  $\sim 5 \times 10^{-5}$  asociat cu CAI corespunde unei concentrații de  $^{26}\text{Al}$  suficientă pentru a încălzi un planetesimal până la temperatura de  $\sim 4000$  K cu condiția ca respectivul corp să fie suficient de mare ca să nu se răcească în timp comparabil cu perioada de înjumătățire a  $^{26}\text{Al}$ , respectiv cu un diametru minim de circa 10 Km (Woolim D. S. și Cassen P., 1999), dar raportul  $^{26}\text{Al} / ^{27}\text{Al}$  din chondrule,  $< 10^{-5}$  presupune concentrații ale  $^{26}\text{Al}$  insuficiente pentru a declanșa diferențierea ceea ce duce la concluzia că formarea planetoizilor a fost declanșată imediat după formarea CAI și precede formarea chondrulelor.

Așadar, acreția planetoizilor din nebuloasa primară fie precedă formarea CAI, fie este contemporană cu aceasta, precedând formarea chondrulelor.

### **1.1 Bazele studiului**

Cea mai mare abundență a CAI se găsește în meteorii de tip chondrite carbonacee, respectiv CV (Vigarano) și CO (Ornans). Aceste grupe sunt aparent îmbogățite în elemente litofile refractare, relativ la CI (Larimer and Wasson, 1988). Mai mult, Cassen (1996) a sugerat că abundențele elementelor volatile și înalt volatile din chondritele carbonacee de tip CM pot fi derivate din amestecul materialelor CV sau CO cu material CI mult mai bogat în volatile. Un astfel de model de formare implică o nebuloasă protosolară cu temperaturi peste temperatura de vaporizare a silicaților, la distanțe de 1-3 UA, iar aceste teorii au fost dominante pentru multă vreme.

Un model de formare a paragenezelor refractare de tipul CAI, ce presupune o regiune fierbinte a nebuloasei, poate fi construit prin ipoteza că această regiune fierbinte a discului de acreție s-a format mult mai aproape de protostea, iar produsele au fost redistribuite la distanțe mai mari printr-un fenomen de vânt solar sau prin ejectare de masă din protostea, astfel de procese putând duce la formarea CAI și a chondrulelor.

Modelul presupune că fracționarea chimică a avut loc prin topirea și evaporarea parțială a unor solide acreționate într-o regiune a discului nebular aflată la distanțe de aproximativ 0,06 UA de obiectul stelar tânăr conform observațiilor astronomice. Producerea CAI și a chondrulelor a avut loc într-o singură perioadă prelungită, în timpul evoluției obiectului stelar de la faza obscură la cea relevantă, odată cu scăderea

ratei de acreție. Solidele formate au fost apoi sortate și îndepărtate de fenomene de vânt solar, cele mai mici fiind aruncate la distanțe mai mari, iar cele cu masa mai mare întorcându-se gravitațional în apropierea YSO (Young Stellar Object). Diferențele chimice între grupurile de meteoriti chondritici provin din amestecul diferitelor proporții de CAI cu materialul nebular nefracționat al discului de acreție rece. Solidele ce s-au înapoiat în apropierea YSO au suferit ciclic același tip de proces de topire și evaporare fracționată.

Compoziția chimică și mineralogică a CAI sunt similare celor calculate termodinamic în cazul răcirii și condensării unui gaz de compoziție solară (Lord, 1965; Grossman, 1972), ceea ce sugerează că aceste CAI reprezintă materiale condensate timpuriu din nebuloasă (Boynnton, 1975). Studii izotopice și petrografice ulterioare indică faptul că deși aceste incluziuni sunt întradevăr primitive, nu sunt simple condensări nebulare directe ci par a fi suferit procese multiple ce includ topirea, fracționarea și alterarea chimică (Clayton *et al.*, 1977, Meeker *et al.*, 1983). Așa cum a fost arătat și în paragraful anterior, CAI prezintă cel mai primitiv raport  $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$  măsurat vreodată. Caracterul primitiv al lor e evidențiat mai departe de anomalii izotopice de oxigen ca și al anomaliilor izotopice ale altor elemente precum Ca, Ti, Cr.

CAI pot fi asimilate de asemenea cu un reziduu al evaporării extreme a unei topituri la temperaturi înalte. Aceste reziduri ar fi lipsite de Fe, ar avea deficit de Si și Mg și ar fi puternic îmbogățite în Ca, Al și Ti. Un astfel de reziduu refractar poate fi generat de evaporarea unei lave komatiitice generată de încălzirea intensă, repetată și prelungită a unui planetoid, asimilat în acest caz cu corpul părinte al CAI.

## **1.2. Obiective**

Obiectivul principal al acestei teze este dezvoltarea unui model de evaporare a topiturilor silicatică, model bazat pe relațiile de transfer de masă validate și pe simularea proprietăților termodinamice ale topiturilor multicomponente. Prin intermediul acestui model vor fi prezise ratele de evaporare ale speciilor volatile și moderat volatile componente ale topituri și va fi investigat cantitativ impactul diferiților parametri de proces asupra ratelor de evaporare cu scopul de a determina proprietățile și compoziția rezidului rămas în urma procesului.

Obiectivele secundare ale lucrării sunt :

- identificarea proceselor de geneză a CAI
- identificarea și modelarea proceselor fizice de vaporizare
- influența rezultatelor obținute asupra genezei planetare.

Această lucrare se dorește a fi un pas înainte în definirea unui model de fracționare chimică a elementelor pentru a permite descifrarea unor procese nebulare care să răspundă câtorva probleme :

- 1) Condițiile fizice din nebuloasa protosolară care au condus la formarea CAI
- 2) Modul în care aceste condiții au afectat nebuloasa protosolară în sensul producerii unei diferențieri nebulare.
- 3) Modul în care diferențierea nebulară a afectat acreția planetară.

Studiul CAI va duce la tragerea unor concluzii privind procesele ce au dus la formarea acestor corpuri, modul în care aceste procese au influențat nebuloasa protoplanetară și implicit la modele de diferențiere nebulară care să poată prezice compozițiile globale planetare în acord cu datele observate.

### **1.3. Metodologie**

Pentru dezvoltarea și validarea unui model termodinamic compatibil de vaporizare, această lucrare parcurge următorii pași :

1. studiul mineralogic al incluziunilor refractare de Ca și Al din meteoriți.
2. studiul chimic și izotopic al incluziunilor refractare de Ca și Al din meteoriți.
3. modelarea fracționării izotopice a CAI pentru determinarea proceselor de formare și a protolitolui inițial.
4. modelarea termodinamică a fracționării chimice a protolitolui care la rândul ei comportă următorii pași :
  - a. identificarea speciilor volatile și moderat volatile din compoziție precum și a reacțiilor dominante în condițiile fizice ale formării CAI
  - b. modelarea transportului masei elementelor volatile în topitură cu ajutorul Legii a II-a a difuziei lui Fick combinată cu coeficienți de interdifuzie preluați din literatură. Totodată s-a aplicat și modelul CFD (Computational Fluid Dynamics) pentru analiza transportului convectiv și prin difuziune a speciilor volatile din masa topiturii către suprafața acesteia.
  - c. modelarea transportului de masă a volatilelor de la suprafața topiturii în faza gazoasă în condițiile în care topitura se află sub influența directă a unui vânt stelar.
  - d. modelul termodinamic pentru calcularea activității chimice a volatilelor în topitură și la suprafața topiturii.
  - e. calculul vitezelor de vaporizare a speciilor individuale din relațiile de transfer de masă sau din grosimea stratului Nernst în faza gazoasă

Lucrarea prezintă date obținute din petrografia și compoziția chimică rezultate în urma experimentelor de vaporizare a mineralelor în atmosferă controlată și încearcă să genereze un model de calcul pentru evaluarea fracționării chimice a elementelor. Experimentele includ măsurarea in situ a compozițiilor fazelor inițiale și a celor rezultate și corelarea lor într-un model de calcul termodinamic.

Experimentele de vaporizare au fost efectuate cu un aparat laser SYNRAD Firestar 400, proprietatea firmei S.C. ADECCO S.R.L. utilizat la tăierea profilelor în diverse materiale printre care sticlă și oțel.

### **1.4. Eșantioane**

Eșantioanele de incluziuni refractare de Ca și Al avute la dispoziție fac parte din colecția proprie fiind recoltate din meteoriți de tipul CV3 cum ar fi Acfer 328, NWA 723 (Tinaf), NWA 989, NWA 1934, Allende, NWA 2086, NWA 3118, NWA xxxx. Proveniența majorității acestor meteoriți este din deșertul nord african și au fost obținuți prin schimburi, cumpărare sau găsiți personal în cursul expedițiilor în zonă.

### **1.5. Date și tehnici analitice**

Datele au fost obținute prin :

- studiul optic
- analize chimice

Analizele și măsurătorile au fost efectuate prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv și ablație laser (Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer respectiv LA-ICP-MS) în diverse instituții ce au permis accesul la aparatură cu costuri reduse.

## CAPITOLUL II. STUDIUL INCLUZIUNILOR REFRACTARE

Incluziunile refractare de calciu și aluminiu, denumite generic CAI (Calcium Aluminium Inclusions) sunt comune în meteoriții chondritici, fiind însă mai abundenți în clasa chondritelor carbonacee. Această clasă este compusă din 6 grupuri de chondrite, denumite după meteoriții *tip* studiați, respectiv CI - de tip Ivuna, CM - de tip Mighei, CO - de tip Ornans, CV - de tip Vigarano, CK - de tip Karoonda și CR - de tip Renazzo. În urma afluxului de meteoriți noi din ultimii ani, proveniți din deșerturile calde, a mai apărut un al 7-lea grup, CH - de tip High Fe - cu abundențe mari în Fe.

Această clasă de chondrite împart anumite caracteristici mineralogice și ale abundențelor elementale între care cele mai importante sunt conținutul mare de carbon (de la 3,2 % în CI la 0,1% în CK, carbonul găsindu-se sub forma unor compuși organici de tipul hidrocarburilor aromatice sau aminoacizilor) și conținutul mare de apă (de la 18 % în CI la 0,1 % în CH) care e deseori un indicator de clasificare. Pe lângă un mic procent de apă liberă (prezent doar în grupurile CI și CM), majoritatea apei din compoziția chondritelor carbonacee este prezentă în filosilicați care sunt constituenți majoritari ai acestor chondrite.

CAI sunt denumite "refractare" în urma clasificării chimice convenționale a elementelor în funcție de stabilitatea lor într-un gaz de compoziție solară. Distribuția unui element între un solid și un gaz e controlată numai de temperatura și presiunea gazului, iar temperaturile la care diferitele elemente condensează pot fi calculate pe baza principiilor termodinamice în condiții de echilibru, în ipotezele în care nu există bariere pentru condensare. Un element începe să condenseze când presiunea parțială a vaporilor sai din gaz atinge presiunea de vapori saturați a elementului respectiv. Pentru scopuri practice, temperatura de care se ține cont în clasificarea elementelor este temperatura la care 50 % din numărul total de atomi ai unui element a vaporizat sau a condensat, la o presiune convențională de  $10^{-4}$  bari. Pe baza comportamentului acestor elemente în condițiile de gaz nebular, ele au fost clasificate în trei grupe :

1. *elemente refractare* : sunt acele elemente care condensează la temperaturi mai înalte sau egale cu temperaturile de condensare ale elementelor comune Mg, Fe și Si. Ca definiție, elementele a căror temperatură de condensare de 50 % este cuprinsă în intervalul 1819 K (Re) și 1227 K (Cr) sunt denumite elemente refractare. Printre ele sunt incluse Al, Ti, Ca, U, Th și majoritatea REE, plus unele metale nobile și Ni.

2. *elemente moderat volatile* : au temperaturile de condensare de 50 % sub cea a Cr dar superioară temperaturii de formare a sulfurilor care este de 670 K. Exemple din aceste elemente sunt Au, Mn și metalele alcaline. Aceste elemente rar formează minerale în chondrite, cu excepția Na și P. Ele apar de obicei ca substituții ale elementelor majore în minerale, așa cum este cazul Mn care substituie Fe în olivină.

3. *elemente înalt volatile* : sunt acele elemente care condensează la temperaturi sub cea de formare a sulfurilor. Câteva exemple sunt Pb, Tl, Bi, Cd, In, Hg.

Pe lângă aceste elemente condensabile, în chondrite sunt prezente și gaze nobile și azot sub formă de incluziuni gazoase în minerale sau carbon și hidrogen sub formă de compuși volatili ca hidrocarburi sau apă.



## 2.1. Descrierea CAI

### 2.1.1 Prezentare generală

Incluziunile refractare de Ca și Al din chondrite sunt corpuri de o formă în general neregulată, cu o margine de obicei stratificată. Structura lor internă sugerează că sunt aglomerări de particule topite sau parțial topite, compuse predominant din oxizi bogați în Ca, Al și Ti și săraci în Fe, precum și din faze silicatiche stabile la temperaturi foarte mari. Aceste incluziuni prezintă o serie de anomalii izotopice care pot ajuta la tragerea unor concluzii despre procesele care au avut loc înainte și în timpul formării sistemului solar. Spre exemplu, incluziunile refractare, comune în majoritatea chondritelor carbonacee, arată în general un exces de  $^{26}\text{Mg}$ , indicator al izotopului extinct  $^{26}\text{Al}$  a cărui dezintegrare radioactivă e considerată sursa de căldură internă în corpurile asteroidale, ce a dus la topirea și respectiv diferențierea acestora (Urey, 1955; Srinivasan *et al.*, 1999; Huss *et al.*, 2001; Zinner și Göpel, 2002). Un alt exemplu este o aparentă îmbogățire în  $^{16}\text{O}$  (sau o sărăcire în izotopii  $^{17}\text{O}$  și  $^{18}\text{O}$ ) a mineralelor din aceste incluziuni, relativ la compoziția izotopică a oxigenului terestru. Acest fenomen poate fi explicat fie prin amestecul de oxigen din două rezervoare dintre care unul îmbogățit în  $^{16}\text{O}$  prin procese nucleare (Clayton *et al.* 1988) sau o fracționare izotopică independentă de masă (Thiemens, 1996).

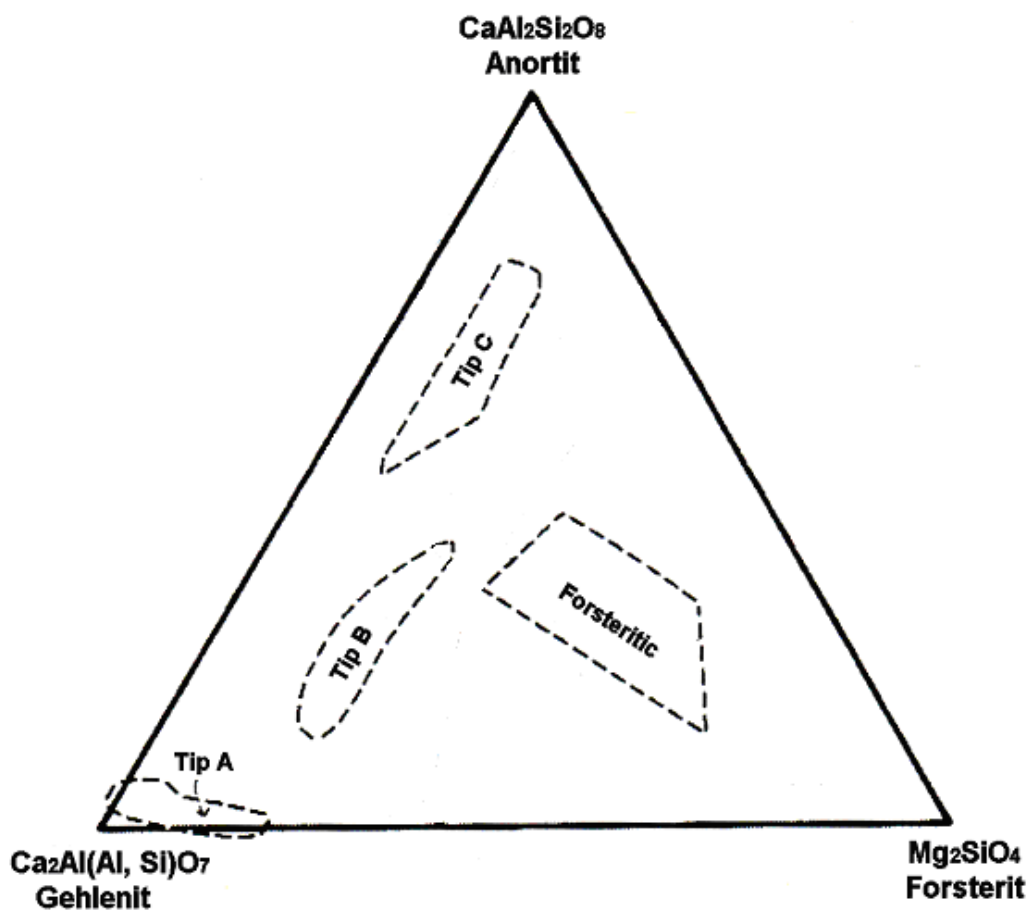


Figura II.1. Clasificarea mineralogică a incluziunilor refractare tip CAI (după Robert Hutchinson, Cambridge Planetary Science, 2004, cu modificări)

Clasificarea incluziunilor refractare poate fi făcută pe mai multe criterii, respectiv criterii mineralogice și structurale sau criterii bazate pe abundențele elementelor, mai ales REE. Incluziunile pot fi macrogranulare, dacă granulele depășesc ~ 10 μm și sunt observabile optic sau microgranulare dacă este necesar un microscop electronic.

Baza clasificării mineralogice este parageneza mineralelor primare spineli ± melilit ± anortit ± forsterit, în timp ce alte faze primare sau fazele secundare, de temperaturi joase, cum ar fi sodalitul sau grosularul, deși uneori abundente, sunt ignorate. Această clasificare este explicată în Figura II.1 unde CAI sunt clasificate în funcție de abundența mineralelor primare. Diagrama este o proiecție dinspre apexul de spinel aflat pe axa Z.

### **Incluziunile de Tip A**

Aceste incluziuni au tendința să fie microgranulare și sunt abundente în melilit bogat în Al. Acest mineral pare a fi unul reactiv ceea ce duce la concluzia că aceste incluziuni au suferit o anumită alterare. Mineralele accesorii din tipul A sunt spinelii, hibonitul  $(Ca,Ce)(Al,Ti,Mg)_{12}O_{19}$ , perovskitul  $(CaTiO_3)$  și diopsidul titanifer - respectiv fassaitul  $(Ca,Na)(Mg,Fe,Ti,Al)(Si,Al)_2O_6$ . Din punct de vedere textural, incluziunile de tip A sunt dendritice, rămuroase, cunoscute ca "fluffy" în literatura de specialitate. În Vigarano, incluziunile de tip A sunt nealterate, compacte și "macrogranulare poligonale, sugerând recristalizarea în stare solidă" (MacPherson *et al.* 1988).

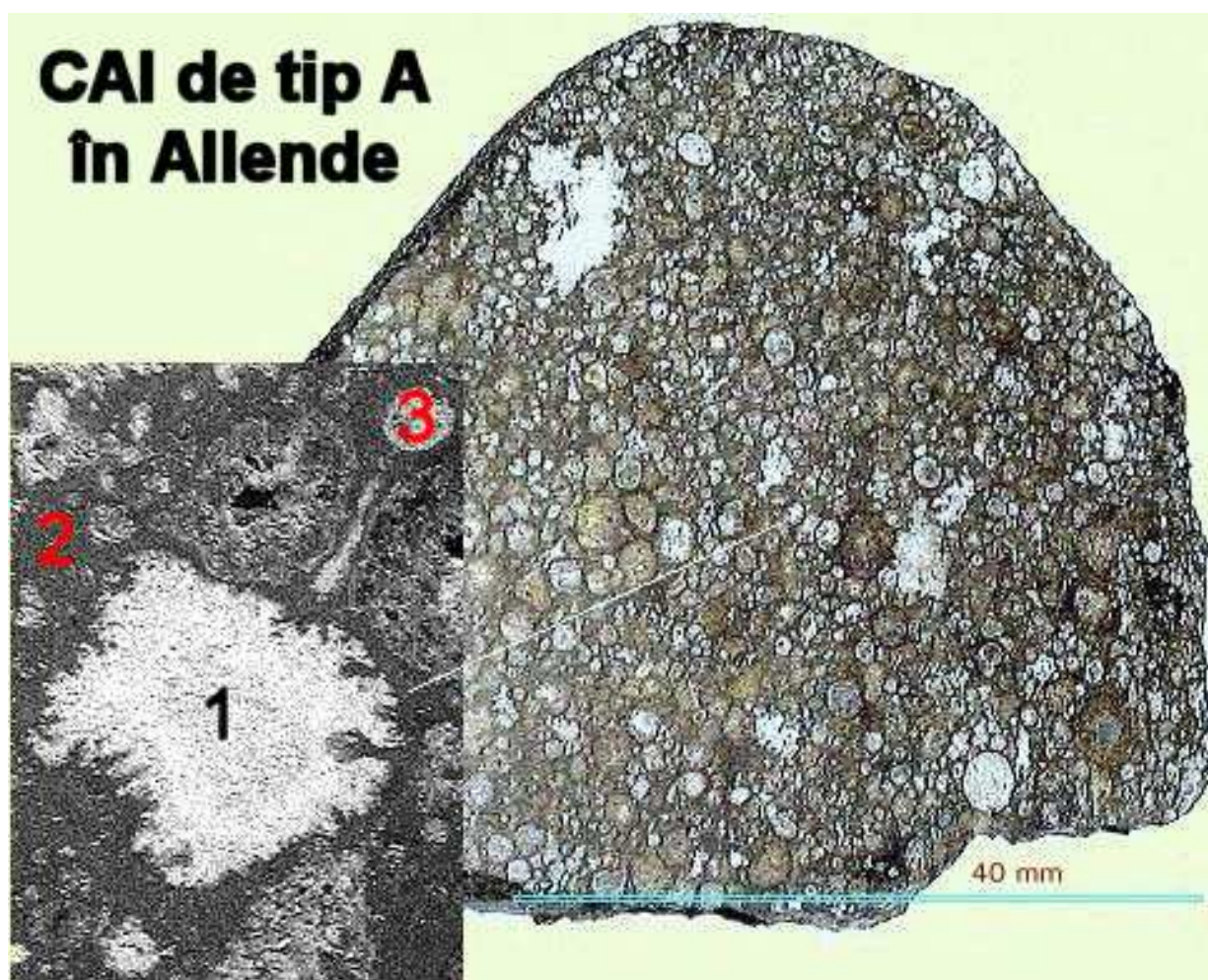
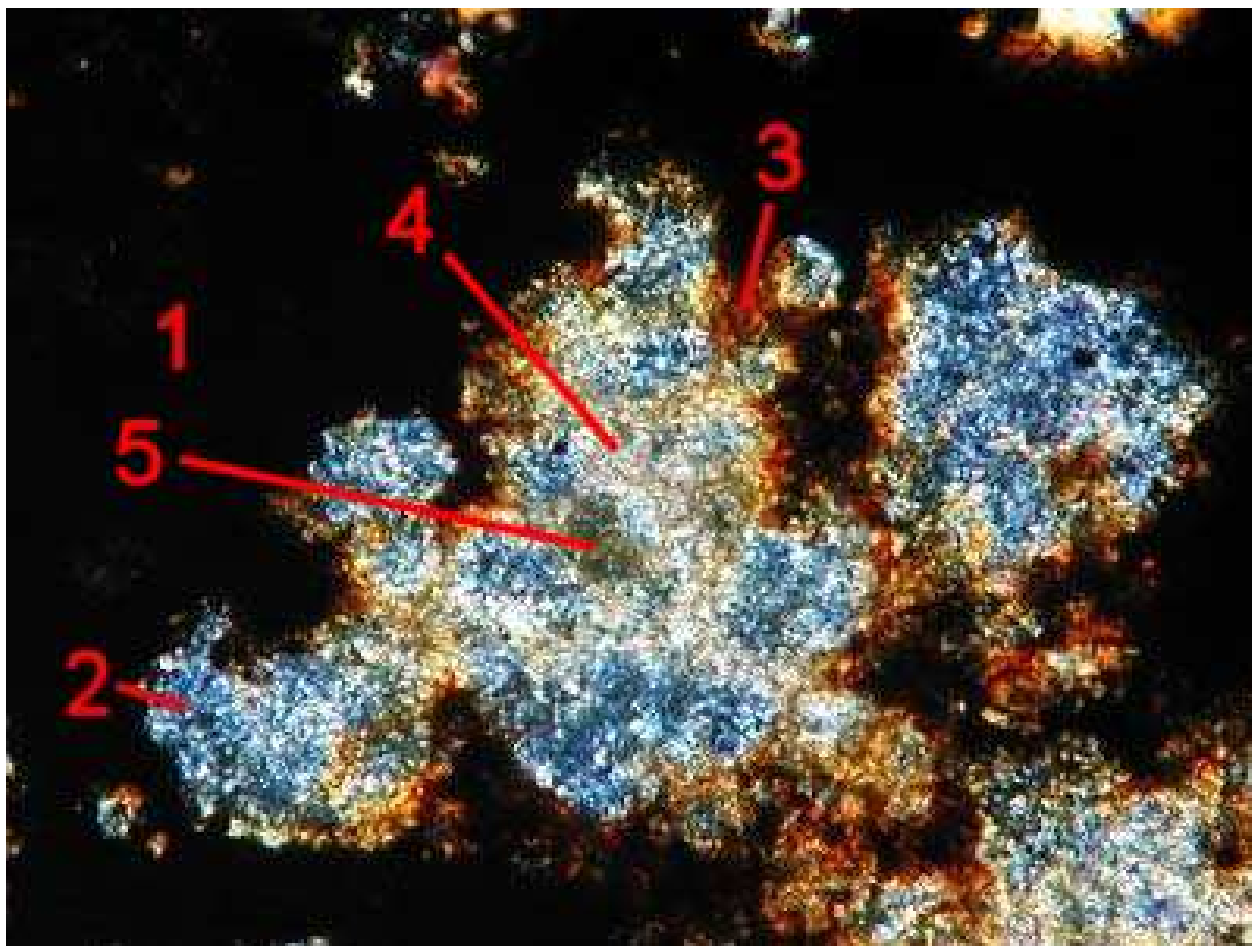


Figura II.2. Incluziune refractară CAI tip A în meteoritul Allende (CV3). Fotografia obținută de la NEMS cu permisiune.

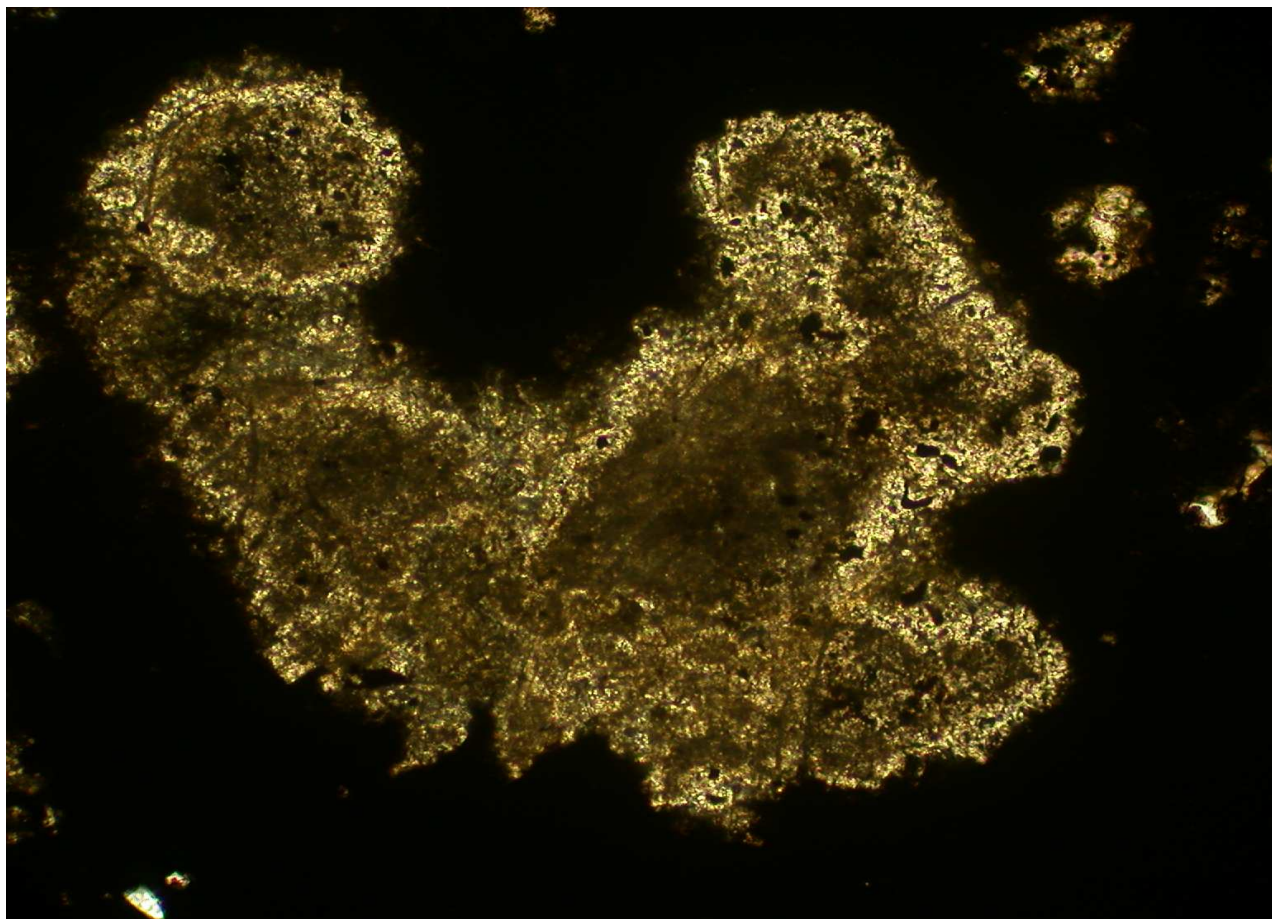
În Figura II.2 este arătată în detaliu o incluziune CAI de tip A cu aspect dendritic inclusă în mesostaza meteoritului Allende. CAI de tip A (1) este înconjurat de o mesostază (2) criptocristalină de forsterit aproape pur ( $Fa_{0,5}$ ) care la microscopul optic apare izometrică în lumină dublu polarizată. Meteoritul Allende este de tip petrografic 3 și face parte din grupul chondritelor carbonacee de tip Vigarano (CV). Se observă că incluziunile de tip chondrule sunt mai abundente decât mesostaza, lucru comun la tipul petrografic 3. Chondrulele sunt în majoritate de tip BO (barred olivine). Detaliul are dimensiunea orizontală de 1 mm.



*Figura II.3. Secțiune subțire prin CAI tip A văzută în lumină dublu polarizată în meteoritul Allende (CV3).  
Foto NEMS cu permisiune*

În Figura II.3 este arătată în detaliu o secțiune subțire printr-o incluziune CAI de tip A cu aspect dendritic inclusă în mesostaza meteoritului Allende, văzută în lumină dublu polarizată. CAI este înconjurat de o mesostază (1) criptocristalină de forsterit aproape pur ( $Fa_{0,5}$ ) care la microscopul optic apare izometrică în lumină dublu polarizată. Zonele de culoare albastră sunt hibonit (2), înconjurat de o margine de fassaite (3). Interiorul CAI este compus în principal din gehlenit / melilit. (4). Incluziunile opace subsferice sunt spineli, iar (5) este o concreștere între melilit și forsterit. În Figura II.4 este arătată o altă secțiune subțire prin CAI văzută în lumină dublu polarizată. De data aceasta se remarcă caracterul oarecum concentric al incluziunii. Mineralul dominant este melilitul, iar ca minerale accesorii se pot observa spineli.





*Figura II.4. Secțiune subțire prin CAI tip A văzută în lumină dublu polarizată în meteoritul Allende (CV3). Foto NEMS cu permisiune*

### **Incluziunile de Tip B**

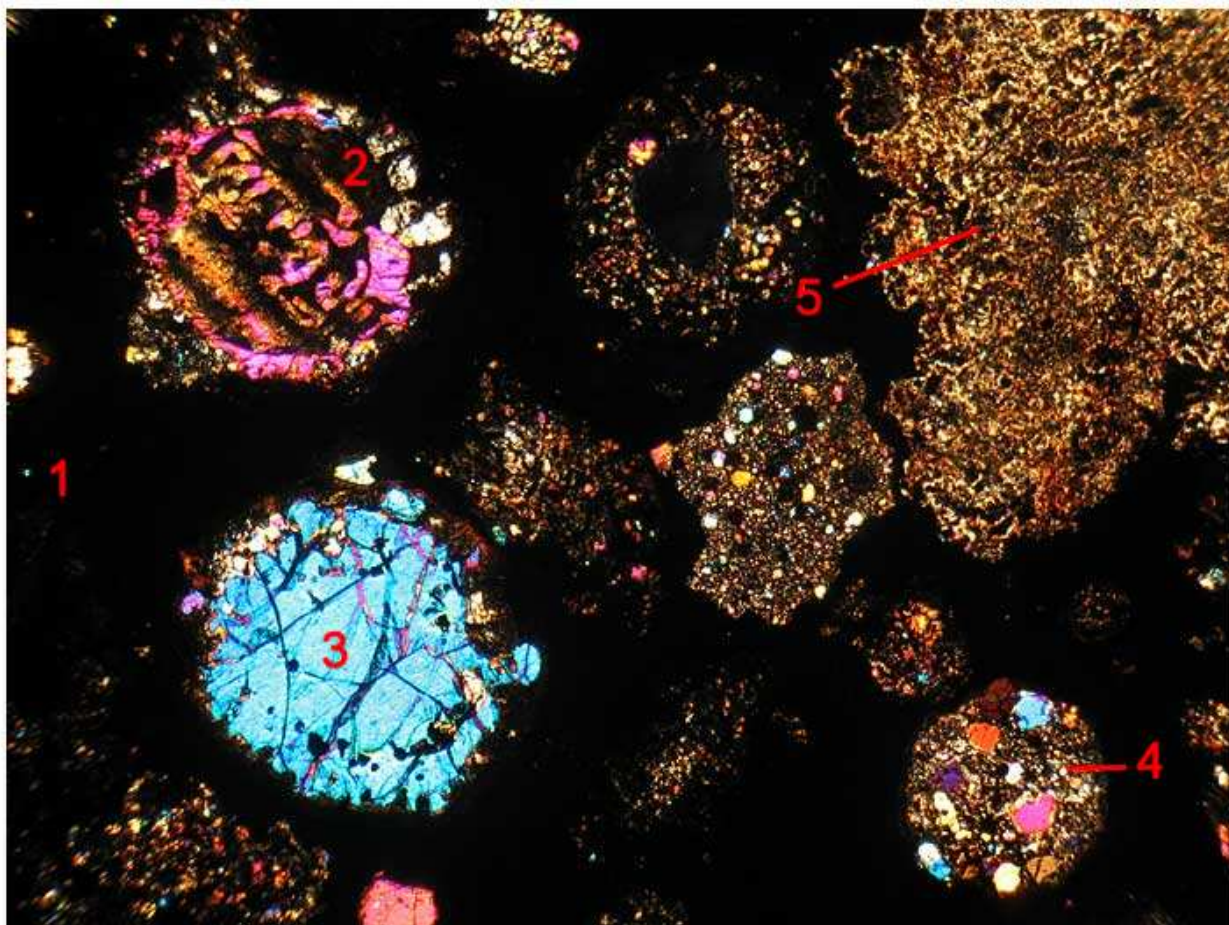
Aceste incluziuni sunt cele mai abundente, pot depăși 2 cm în dimensiune și sunt compuse din melilit  $(Ca,Na)_2(Al,Mg,Fe^{2+})(Si,Al)_2O_7$ , fassait, anortit și spineli. De obicei aceste incluziuni înconjoară obiecte sferoidale, cu diametrul mai mic de 1 mm, numite *fremdlingen* deoarece se crede despre ele că sunt distincte și fără legătură cu CAI gazdă. Incluziunile de tip B au texturi ce indică solidificarea din particule complet sau parțial topite ce au capturat aceste *fremdlingen*. Incluziunile refractare de tip B cu margini bogate în melilit sunt denumite ca tip B1, cele cu mineralele uniform distribuite ca tip B2, iar cele ce conțin forsterit mai abundent, ca B3. *Fremdlingen* sunt compuse atât din faze de temperatură înaltă, cât și din faze de temperatură joasă, inclusiv incluziuni metalice bogate în metale nobile ca Ir și Pt, aliate uneori cu Fe-Ni. Mineralele de temperatură joasă sunt formate din sulfuri, magnetit și fosfați.



Figura II.5. Incluziune refractară CAI tip B în meteoritul NWA 2086 (CV3). Foto Kashuba cu permisiune.

În Figura II.5 este arătată o secțiune prin meteoritul NWA (Northwest Africa) 2086 care surprinde un CAI de tip B. Deoarece secțiunea este excentrică, nu sunt puse în evidență acele *fremdlingen*. Ca la toți meteorii de tipul CV3, se poate observa abundența chondrelor de tip BO față de mesostază.



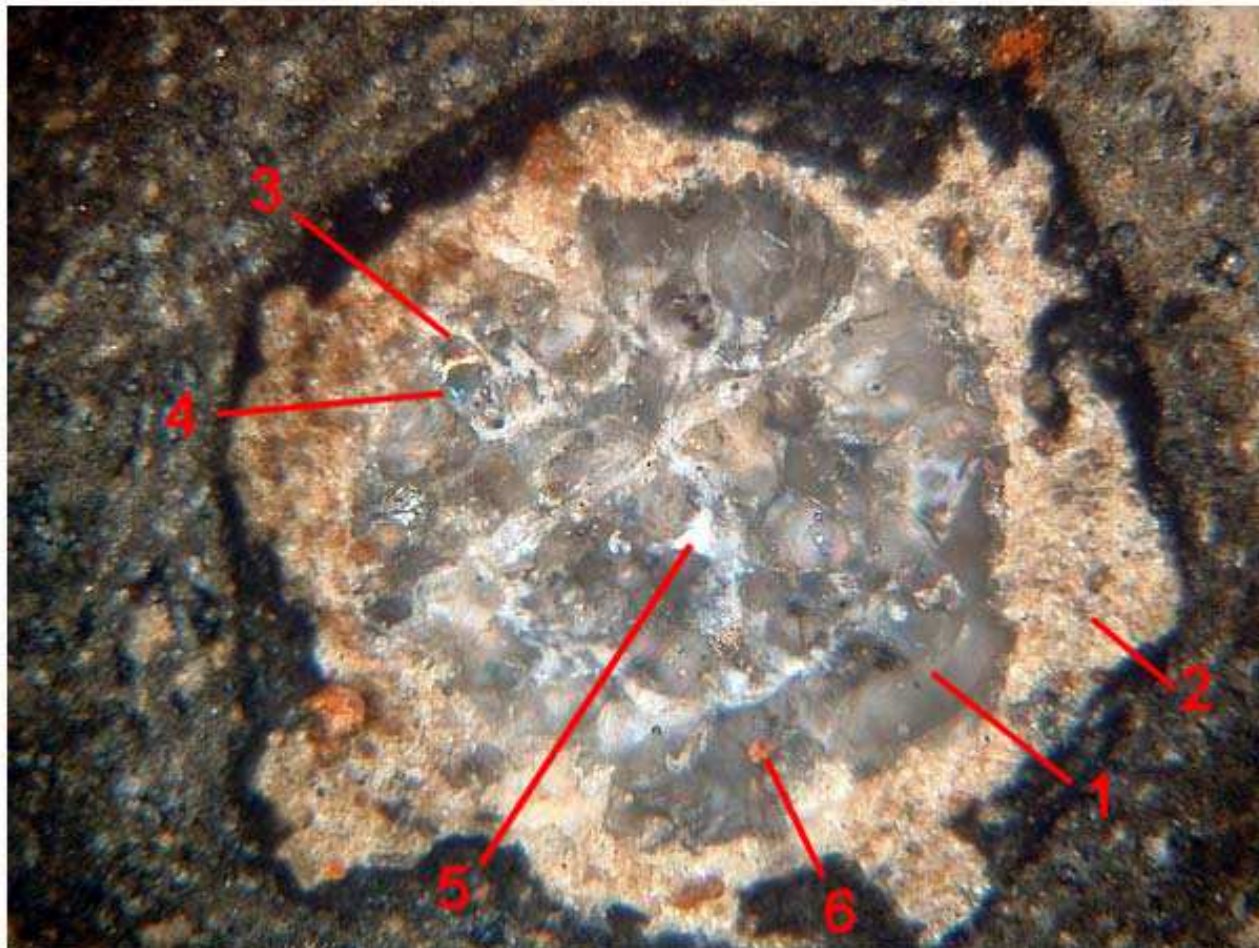


*Figura II.6. Secțiune subțire prin CAI tip B în meteoritul NWA 2086 (CV3) văzută în lumină dublu polarizată. Foto Kashuba cu permisiune.*

În Figura II.6 este arătată în detaliu o secțiune subțire printr-o incluziune CAI de tip B inclusă în mesostaza meteoritului NWA 2086, văzută în lumină dublu polarizată. CAI (5) este înconjurat de o mesostază (1) criptocristalină de forsterit aproape pur ( $Fa_{0,8}$ ) care la microscopul optic apare izometrică în lumină dublu polarizată. Alături de CAI se poate observa o chondrulă (2) de tip BO (barred olivine), o incluziune forsteritică, notată cu (3) și o chondrulă de tip POP (porphyric olivine - pyroxene), notată cu (4). Mineralul dominant în CAI (5) este melilitul / gehlenitul iar ca minerale accesorii se pot observa spineli în cantitate semnificativă.

### **Incluziunile de Tip C**

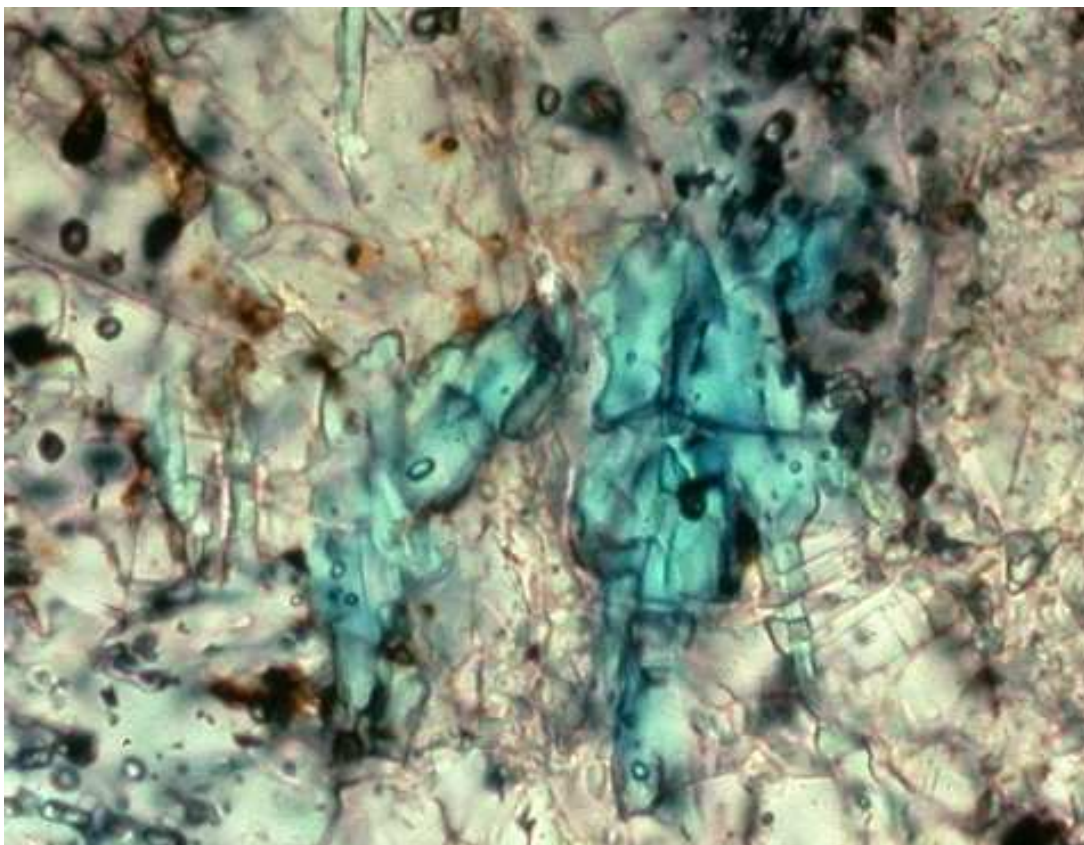
Aceste incluziuni sunt mai bogate în anortit ce apare fie ca incluziuni poikilitice în piroxeni, fie ca o mezostază foarte fin granulară. Aceste CAI sunt sărace în melilit, deci mai puțin alterate. Textura lor indică formarea prin solidificarea unor particule topite.



*Figura II 7. Secțiune subțire prin CAI tip C în meteoritul NWA 2086 (CV3) (345x) în lumină dublu polarizată și lumină incidentă. Foto Phillips cu permisiune. 1-fassait, 2-anortit microgranular, 3-forsterit, 4-hibonit, 5-gehlenit, 6-spinel*

În Figura II.7 este arătată în detaliu o secțiune subțire printr-o incluziune CAI de tip C inclusă în mesostaza meteoritului NWA 2086, văzută în lumină dublu polarizată și lumină incidentă. CAI este înconjurat de o mesostază criptocristalină de forsterit aproape pur ( $Fa_{0,8}$ ) cu incluziuni de chondrule relicte. Se observă că acest CAI are o structură concentrică, formată din concreșteri multiple de fassait (1) cu gehlenit (5) într-o mesostază anortitică. Se pot observa concreșteri între fassait și hibonit cu incluziuni forsteritice și spineli. În Figura II.8 este arătat în detaliu hibonitul.





*Figura II 8. Secțiune subțire prin CAI tip C în meteoritul NWA 2086 (CV3) (345x) în lumină dublu polarizată și lumină incidentă. Foto Phillips cu permisiune. Detaliu pentru hibonit. Câmpul are dimensiunea de 0,01 mm*

### **Incluziunile Forsteritice**

Incluziunile forsteritice sunt formate din forsterit pur ( $FO_{99,5}$  -  $FO_{99,8}$ ), uneori cu incluziuni poikilitice de fassait și spineli. O astfel de incluziune poate fi observată în Figura II.6. Aceste incluziuni au o compoziție refractară mai săracă decât tipurile A, B sau C. Structura lor este una poikilitică, cu olivina cu compoziție bogată în CaO și spinelii apărând ca incluziuni în fassait. De asemenea, în unele incluziuni este prezent un melilit bogat în Mg, distinct de cel ce se găsește în Tipul B. Modul de formare al acestor incluziuni este la fel cu cel pentru tipul C.

### **Alte tipuri de incluziuni refractare**

Printre acestea se numără incluziunile bogate în spineli care au fost interpretate ca agregate formate din granule independente micronice de spinel ce uneori este însoțit de hibonit și perovskit și foarte rar de melilit. Fiecare granulă de spinel este inclusă în straturi concentrice de felspatoizi ce pot fi urmați de anortit și piroxeni calcici.

Alte incluziuni refractare importante sunt Agregatele Olivinice Amoeboidale (AOA) care sunt compuse predominant din olivină cu  $Fa_{11}$  -  $Fa_{26}$ , felspatoizi și piroxeni care conțin noduli subsferici de spineli cu un diametru în general mai mic de 100  $\mu m$ , uneori împreună cu perovskit și melilit, toate acestea având o margine din felspatoizi și diopsid rezultați din alterare.

Agregatele Hibonitice Poroase sunt extrem de rare și sunt în general monominerale.

Incluziunile de tip FUN sunt obiecte bogate în hibonit care prezintă anomalii izotopice nucleare neidentificate (FUN - Fractionation and Unidentified Nuclear isotopic anomalies), respectiv o abundență anormală de izotopi grei precum  $^{48}Ca$  și  $^{50}Ti$ . Aproape toate FUN nu conțin în aparență  $^{26}Al$  radioactiv.



### **2.1.2 Descriere petrografică**

Primul studiu detaliat al CAI (Grossman, 1972) a fost făcut pe un agregat de tip A caracterizat de o structură holocristalină poroasă compusă din cristale de grosular  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ , melilit  $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe}^{2+})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7$  și felspatoizi. S-a presupus că această textură a fost formată direct din condensarea din faza de vapori, fără o topire subsecventă sau ulterioară. Studiile ulterioare pe alte incluziuni au avut în comun această ipoteză de condensare direct din faza gazoasă și de încorporare ulterioară în agregate ce au suferit diverse grade de metamorfism termic odată cu acreția în corpuri planetare de diverse dimensiuni.

Caracteristicile ce par comune incluziunilor microgranulare au fost determinate de Kornacki și Wood (1994) și sunt : un interior poros al cristalelor de olivină, nefelin, sodalit și piroxeni; concreșteri de grosular cu hedenbergit, andradit, piroxeni titaniferi, anortit și felspatoizi și regiuni frecvente cu spinel și perovskit cu o textură holocristalină, plutonică. Ei au argumentat formarea ca un condens din nebuloasa protosolară urmat de o topire parțială și cristalizare fracționată.

Atât incluziunile microgranulare cât și cele macrogranulare sunt îmbogățite substanțial în elemente refractare precum Ca , Al , Ti relativ la valorile chondritice. În ceea ce privește abundența elementelor, incluziunile microgranulare au o compoziție puternic fracționată și o sărăcire în elemente siderofile precum Co și Au, în timp ce CAI macrogranulare par a fi îmbogățite uniform în elemente refractare și cu o abundență mai mare a siderofilelor.

Abundențele REE (Rare Earth Elements) sunt distincte pentru cele două tipuri de incluziuni refractare după cum au fost descrise în schema de clasificare Mason-Martin.

Incluziunile microgranulare sunt bogate în felspatoizi și elemente volatile precum Na, Mn, Cl și Fe. Grossman a sugerat că fazele bogate în volatile au fost create prin includerea acestora din mesostaza meteoritului gazdă, ipoteză neconfirmată de fapt din cauza lipsei corelării Na și Fe din CAI. Prin urmare tot Grossman a propus ipoteza că elementele volatile au fost adăugate în timpul metamorfismului planetar sau că incluziunile microgranulare au fost îmbogățite în volatile în timpul condensării în afara echilibrului a volatilelor împreună cu refractarele rămase după condensarea CAI macrogranulare.

Incluziunile examinate personal au o culoare roz deschis până la alb, au o formă neregulată, sunt microgranulare și de obicei au o margine albă. Fazele majore microgranulare sunt cristale micronice de spineli, fassait  $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Ti},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$  și anortit  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  cuplate cu faze cu cristale mai mari, de până la 50 de micrometri de hedenbergit  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ , nefelin  $(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$  și sodalit  $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$ . Incluziunile conțin regiuni mari în care mineralele prezintă concreșteri. În unele CAI fassaitul e complet absent, iar hibonitul  $(\text{Ca},\text{Ce})(\text{Al},\text{Ti},\text{Mg})_{12}\text{O}_{19}$  are o abundență mare.

### **2.1.3 Descriere mineralogică**

#### **Spineli**

Spineli sunt unele dintre cele mai frecvente minerale prezente și sunt în mod frecvent găsite în concreșteri cu felspatoizii, hibonitul, hedenbergitul și fassaitul. Spineli din CAI au un conținut ridicat de fier, FeO având o abundență între 5 și 30 % procente de masă. Acest conținut de fier de regula nu variază cu mai mult de câteva procente în spineli dintr-o incluziune de tip CAI. Conținutul de crom e în general de 1% și nu are o corelare cu conținutul de fier. Ti e prezent de obicei în proporții mici de până la 0,3%. S-au mai detectat conținuturi urmă de Na și Si de până la 1,5% dar pe care le interpretăm ca fiind mai degrabă rezultate din concreșteri cu felspatoizi. Conținuturile de Fe și Cr din spineli din incluziunile microgranulare sunt de regulă mai mari decât conținuturile din incluziunile macrogranulare.

#### **Silicați mafici - piroxeni / olivină**

Fassaitul  $(Ca,Na)(Mg,Fe,Ti,Al)(Si,Al)_2O_6$  e de obicei comun în cele mai multe CAI și prezintă frecvente concreșteri cu hedenbergitul  $CaFeSi_2O_6$  sau spineli, în general având aceste minerale ca incluziuni. Fassaitul din CAI microgranulare conține până la 2,6%  $TiO_2$  și între 1,6 și 9,1% FeO în timp ce din CAI macrogranulare prezintă abundențe mult mai mari de  $TiO_2$ , între 5 și 17%, în timp ce FeO e mai puțin de 0,3%. Hedenbergitul ce e deseori în concreșteri cu fassaitul sau grosularul, e de obicei pur dar uneori prezintă urme de  $MgO$  și  $Al_2O_3$ .

Olivina e prezentă doar ca urme în unele CAI dar e constituent major în alte incluziuni refractare, de tipul AOA. Conținutul de FeO din olivină poate ajunge până la 26%.

#### **Felspatoizii**

Singurii felspatoizi observați în incluziunile de tip CAI sunt sodalitul  $Na_8(Al_6Si_6O_{24})Cl_2$  și nefelinul  $(Na,K)AlSi_3O_8$  și sunt constituenți majori pentru multe din CAI. Nefelinul conține între 1,8 și 3,3% CaO și până la 0,7% FeO în incluziunile microgranulare. În sodalit de asemenea s-au detectat urme de FeO cu abundențe între 0,3 și 2% și CaO între 0,1 și 0,4%.

#### **Hibonitul**

Hibonitul  $(Ca,Ce)(Al,Ti,Mg)_{12}O_{19}$  este uneori prezent în cantități foarte mici în timp ce în unele cazuri e un constituent major al incluziunilor refractare și apare de obicei în insule alungite înconjurată de felspatoizi sau spineli. Deseori conținuturile de  $TiO_2$  și  $MgO$  sunt foarte mici, de până la 0,7%. Prezența  $Na_2O$  și  $SiO_2$  raportată uneori, o atribuim contribuției felspatoizilor ce înconjoară hibonitul.

CAI bogate în hibonit prezintă de obicei miezuri de hibonit - perovskit - spineli, înconjurate de o manta de hibonit.

#### **Perovskitul**

Perovskitul  $CaTiO_3$  este un mineral accesoriu comun în CAI. Apare de obicei împreună cu spineli, de cele mai multe ori prezentând incluziuni de spineli.

#### **Melilitul**

Melilitul  $(Ca,Na)_2(Al,Mg,Fe^{2+})(Si,Al)_2O_7$  apare în CAI de obicei împreună cu felspatoizii. Agregatele refractare bogate în melilit pot fi divizate în două grupe : cele de formă neregulată, poroase ce constau din miezuri de spinel și perovskit înconjurate de melilit și CAI de tip A, compacte și pufoase ce conțin cristale de spineli și melilit înconjurate de piroxeni.

## 2.2. Compoziția elementală a chondritei CI

Toți meteoriții chondritici sunt considerați primitivi deoarece structura lor indică faptul că nu s-au constituit într-un corp planetar suficient de masiv ca să sufere un proces de diferențiere și pentru faptul că raporturile elementelor nevolatice sunt aproximativ egale cu cele observate în soare.

Dintre toți meteoriții găsiți până la această dată, chondritele de tip CI posedă cea mai mare similitudine cu distribuția elementală a nebuloasei protosolare inițiale. Cu excepția elementelor foarte volatile precum carbonul, hidrogenul oxigenul și azotul ca și a gazelor nobile care prezintă un deficit în chondritele de tip CI, raporturile elementelor sunt aproape identice cu cele observate în fotosfera solară. Desigur că există și alte excepții cum ar fi litiul care în soare e implicat în nucleosinteză și ca atare prezintă o concentrație mai mică decât în chondrita CI.

Datorită acestor similarități, a devenit obișnuit în petrologie ca mostrele de rocă să fie normalizate la chondrita CI pentru un element specific, respectiv raportul rocă / chondrită e folosit pentru a compara abundența unui element față de nebuloasa protosolară inițială. Raporturi  $> 1$  indică o îmbogățire în acel element în timp ce raporturi  $< 1$  indică o sărăcire a rocii în elementul respectiv.

Chondritele CI sunt foarte bogate în substanțe volatile, în special în apă ceea ce indică faptul că s-au format în centura exterioară de asteroizi, la o distanță mai mare de 4 UA de stea. Această distanță mai este denumită linia zăpezii și reprezintă linia la care temperatura ajunge la  $160^{\circ}$  K. În aceste condiții apa prezintă condensează în gheață fiind astfel păstrată în sistem.

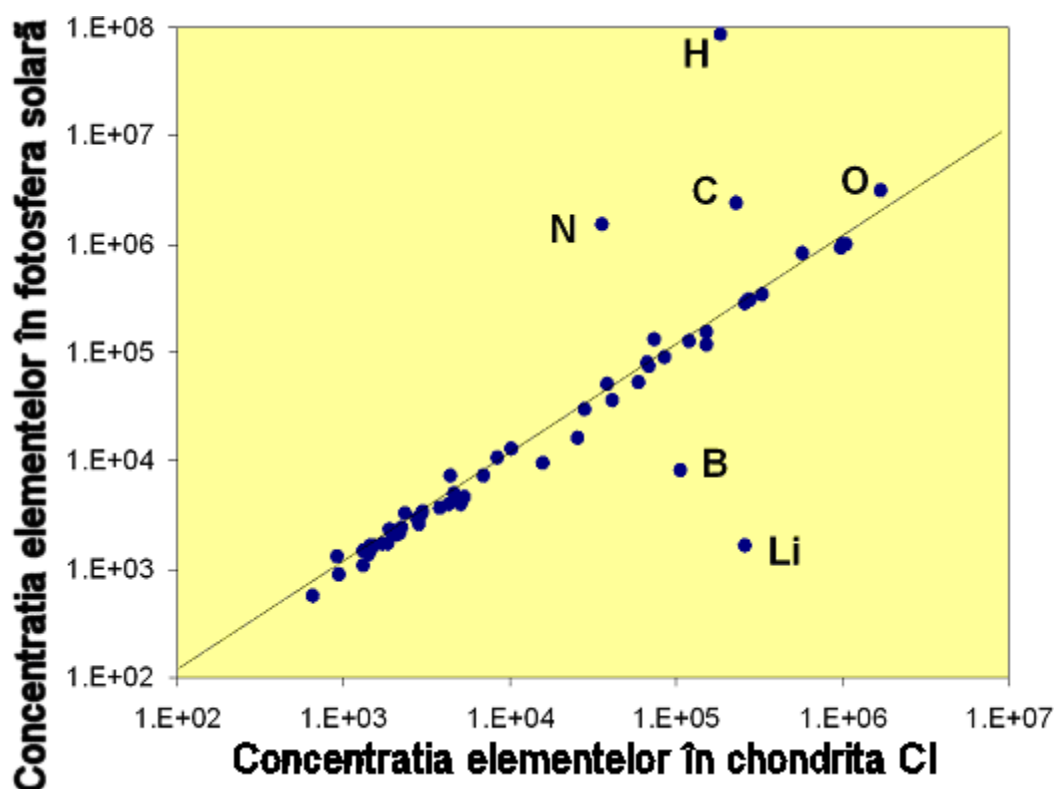


Figura II.9 - Abundența elementelor în fotosfera solară comparativ cu chondrita CI (după Robert Hutchinson, Cambridge Planetary Science, 2004, cu modificări)

### 2.3. Compoziția chimică a CAI și concluzii

Analizele chimice ale tipurilor de CAI descrise anterior sunt prezentate în Tabelul II 2. Se remarcă conținuturile scăzute de SiO<sub>2</sub> și FeO și absența oxidului moderat volatil MnO în contrast cu conținutul înalt de elemente refractare ca TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și CaO.

Tabel II.2. Compoziția CAI  
după Robert Hutchinson, Cambridge Planetary Science, 2004

CAI Tip	B1	B2	A	Sp
SiO <sub>2</sub>	29.10	32.90	25.10	33.70
TiO <sub>2</sub>	1.30	1.50	1.00	1.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.60	26.70	37.60	26.60
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.05	0.02	0.10
FeO	0.60	0.90	1.70	2.30
MnO	-	-	0.01	-
MgO	10.20	11.50	4.30	13.10
CaO	28.80	25.90	29.40	21.60
Na <sub>2</sub> O	0.18	0.50	0.80	1.10
K <sub>2</sub> O	0.01	0.02	-	0.05
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0.09	-
NiO	0.06	0.04	0.03	0.08
Total	99.89	100.01	100.05	99.93

Pentru demonstrarea caracterului refractar al CAI este interesantă comparația conținutului în procente de masă și elemental cu concentrația elementelor în nebuloasa protosolară, respectiv chondrita CI. Pentru aceasta, în Tabelul II.3 sunt calculate concentrațiile elementelor în procente de masă și molare și care vor fi raportate la chondrita CI, pentru fiecare tip de CAI în parte.

Tabel II.3. Comparare între compozițiile elementale ale CAI și chondrita CI

Element	Masa elem.	Tip CAI				CI	CAI/CI			
		B1 % masa	B2 % masa	A % masa	Sp % masa		B1	B2	A	Sp
1	2	3	5	7	9	11	12	13	14	15
Si	28	13.580	15.353	11.713	15.727	<b>10.680</b>	1.3	1.4	1.1	1.5
Ti	48	0.780	0.900	0.600	0.780	<b>0.046</b>	17.0	19.7	13.1	17.0
Al	54	15.671	14.135	19.906	14.082	<b>0.849</b>	18.5	16.6	23.4	16.6
Cr	104	0.027	0.034	0.014	0.068	<b>0.265</b>	0.1	0.1	0.1	0.3
Fe	56	0.467	0.700	1.322	1.789	<b>18.430</b>	0.0	0.0	0.1	0.1
Mn	55	0.000	0.000	0.008	0.000	<b>0.193</b>	0.0	0.0	0.0	0.0
Mg	24	6.120	6.900	2.580	7.860	<b>9.610</b>	0.6	0.7	0.3	0.8
Ca	40	20.571	18.500	21.000	15.429	<b>0.932</b>	22.1	19.8	22.5	16.6
Na	46	0.134	0.371	0.594	0.816	<b>0.498</b>	0.3	0.7	1.2	1.6
K	78	0.008	0.017	0.000	0.041	<b>0.054</b>	0.2	0.3	0.0	0.8
V	102	0.000	0.000	0.061	0.000	<b>0.005</b>	0.0	0.0	11.3	0.0
Ni	59	0.047	0.031	0.024	0.063	<b>0.108</b>	0.4	0.3	0.2	0.6
O	16	42.485	43.068	42.229	43.275	46.500	0.9	0.9	0.9	0.9
Total		99.89	100.01	100.05	99.93					
Ca/Al		0.89	0.88	0.71	0.74	0.74				

Se observă că incluziunile de tip CAI prezintă o îmbogățire în elemente refractare de 13-23 x CI. De asemenea, alte studii arată că există o coerență între elementele refractare litofile și siderofile precum Ir și între elementele refractare litofile compatibile și incompatibile. Aceasta sugerează că nu topirea și cristalizarea fracționată sunt procesele care au dus la apariția CAI deoarece aceste elemente ar fi fost separate ca lichide imiscibile. Este mult mai probabil ca îmbogățirea în elemente refractare să fi fost cauzată de condensare sau evaporare.

Până acum am arătat că incluziunile de tip CAI din chondrite au un caracter refractar, cu o îmbogățire a elementelor refractare de 13-23 ori față de chondrita CI și că abundențele elementale ale CI sunt identice cu abundențele elementale ale nebuloasei protosolare.

Concluzia imediată care se poate trage este că aceste incluziuni provin din acreția materialului nebular care a suferit o fracționare chimică prin procese de vaporizare, iar CAI reprezintă tocmai reziduul rămas în urma vaporizării elementelor moderat volatile și volatile.

De asemenea putem trage și concluzia că aceste incluziuni sunt rezultatul unui proces de condensare incipient, în care elementele refractare au condensat primele din materialul nebular în răcire și apoi au fost ulterior cumva izolate.

Studiile asupra izotopilor stabili ai elementelor componente ale CAI făcute de mai mulți autori printre care Brigham (1984, 1985), Knight (2007) sau Richter (2002) arată largi variații izotopice cu factori de fracționare pozitivi. Prin urmare, determinarea proceselor de formare a CAI poate fi realizată prin studiul izotopic, aplicând unul din modelele de fracționare izotopică care să indice formarea CAI prin condensarea unui gaz sau ca un rest de evaporare extremă.

## 2.4. Fraționarea izotopică.

Cauzele variațiilor izotopice din CAI pot fi grupate în următoarele categorii :

1. efecte de fracționare chimică,
2. anomalii radiogenice date de dezintegrarea radioactivă a nucleelor instabile,
3. anomalii nucleare date de excesul sau deficitul de izotopi individuali.

Ceea ce este de interes în studiul proceselor de formare a CAI este fracționarea izotopică dependentă de masă. Fraționarea izotopică apare atunci când un element este partiționat între diverse rezervoare în urma unor reacții chimice de schimb sau prin procese fizice precum distilarea, condensarea sau difuzia. Procesul poate avea loc în condiții de echilibru termodinamic sau în condiții cinetice. Deși în mod normal toate procesele de fracționare izotopică sunt dependente de masă, au fost observate și procese de fracționare independente de masă în cazul reacțiilor chimice ce implică oxigenul.

Pentru interpretarea fracționării izotopice a fost luat în considerare un model Rayleigh ce descrie acest fenomen în cazul proceselor de fracționare prin distilare sau condensare și care este potrivit pentru a modela procesele fizice implicate în formarea și evoluția CAI. Acest model poate estima gradul de evaporare sau condensare necesar pentru producerea fracționării izotopice observate în CAI.

### 2.4.1. Definiții

Factorul de fracționare  $\alpha_{AB}$  este definit ca raportul diviziunii dintre raportul numărului de izotopi  $i, j$  din faza A ( $R_{A}^{ij} = N_{A}^j / N_{A}^i$ ) și raportul numărului de izotopi  $i, j$  din faza B ( $R_{B}^{ij} = N_{B}^j / N_{B}^i$ ) :

$$\alpha_{AB} = R_{A}^{ij} / R_{B}^{ij} = (N_{A}^j / N_{A}^i) / (N_{B}^j / N_{B}^i)$$

Compozițiile izotopice sunt raportate relativ la o compoziție izotopică standard și se notează cu delta (în părți pe mie sau permil) :

$$\delta_{A}^{ij} = [(R_{A}^{ij} / R_{st}^{ij}) - 1] \times 10^3$$

unde  $R_{st}^{ij}$  este raportul izotopic standard.

Pentru valori mici, între valorile  $\delta$  și factorul de fracționare  $\alpha$  există relația aproximativă :

$$\delta_{A}^{ij} - \delta_{B}^{ij} = \Delta_{AB}^{ij} \approx 10^3 \ln \alpha_{AB}$$

Fracționarea izotopică este definită ca deviația raporturilor izotopice măsurate pe unitatea de masă :

$$F^{ij} = \Delta^{ij} / (m_j - m_i)$$

unde  $m_i$  și  $m_j$  sunt masele izotopilor  $i$  și  $j$ .

Anomaliile nucleare care mai sunt denumite și efecte neliniare sunt definite ca excese sau deficite în izotopi individuali și care se suprapun peste tendința generală de fracționare dependentă de masă. Pentru determinarea acestor anomalii, un element trebuie să aibă cel puțin trei izotopi stabili.

Fracționarea pozitivă e definită ca o îmbogățire în izotopi grei, iar fracționarea izotopică negativă e definită ca o îmbogățire în izotopi ușori.

## **2.4.2. Procese fizice și chimice la fracționarea izotopică**

Fracționarea izotopică apare atunci când un element e partiționat între diverse rezervoare de obicei printr-un proces dependent de masă, din care rezultă rezervoare ce conțin proporții diferite din izotopii aceluși element. Semnătura caracteristică a fracționării izotopice dependente de masă e o dependență a efectelor izotopice de masa izotopilor respectivi, astfel încât mărimea fracționării dintre speciile izotopice de mase  $M$  și  $M+2$  e de aproximativ 2 ori mai mare decât fracționarea între izotopii de masele  $M$  și  $M+1$ . Deviațiile mari de la această tendință liniară nu pot fi cauzate de mici variații ale masei fracționate ci sunt atribuite în general anomaliilor nucleare, ca în Figura II.10. Procesele fizice și chimice în care se produce fracționarea izotopică includ:

- a. Reacțiile de schimb izotopic în care izotopii unui element sunt redistribuiți între diversele substanțe chimice.
- b. Reacții cinetice sau unidireționale ce sunt dependente de diferențele dintre vitezele de reacție ale moleculelor ce conțin diferiți izotopi.
- c. Procese fizice ce includ condensarea, vaporizarea, topirea, cristalizarea sau difuzia.

Fracționarea izotopică dependentă de masă apare deoarece proprietățile fizice și chimice ale moleculelor depind direct de masele atomilor constituenți. Această dependență e atribuită efectelor mecanicii cuantice ce implică energia vibrațională, respectiv calculele cuantice atribuie energii diferite moleculelor ce sunt identice chimic dar conțin atomi cu greutate izotopice diferite. Moleculele ce conțin izotopi mai grei au o energie potențială mai mică, astfel încât e necesară o energie mai mare livrată sistemului pentru disocierea lor și ele reacționează mai lent decât cele cu izotopi mai ușori. Fracționarea izotopică independentă de masă cum e cea produsă la sinteza ozonului prin descărcări electrice a fost atribuită efectului de substituție izotopică, simetrică sau asimetrică, peste numărul de stări rotaționale disponibile.

Fracționarea izotopică apare între faze în echilibru termodinamic dacă energiile libere ale acelor faze depind de compoziția izotopică. În teorie, factorii de fracționare izotopică pot fi calculați pentru schimbul izotopic la echilibru prin metode de mecanică statistică cu ajutorul energiilor vibraționale obținute experimental.

Interpretarea efectelor izotopice ca efecte la echilibru are avantajul că rezultatele sunt independente de căile de reacție sau de procesele care au loc până la atingerea echilibrului. Oricum, efectele la echilibru sunt foarte mici la temperaturile care se iau în considerare la formarea CAI.

## **2.4.3. Fracționarea izotopică cinetică**

Cum s-a arătat mai sus, fracționarea izotopică la temperaturi înalte e neglijabilă în cazul proceselor la echilibru. O descriere mai bună a fracționării ce apare la temperaturi înalte e dată de procesele cinetice de tranziție lichid (solid) – vapori precum vaporizarea sau condensarea. Efectele cinetice rezultă din procesele fizice sau reacțiile chimice în care rata depinde de masa atomică a speciilor de atomi implicați. În continuare se va face o descriere a mecanismelor de reacție implicate, insistându-se asupra efectelor de fracționare dependentă de masă ce implică vitezele diferiților izotopi.

Dacă presupunem că energia unui rezervor la o temperatură dată este echipartiționată între moleculele ce compun rezervorul respectiv, înseamnă ca aceste molecule vor avea energii cinetice egale și prin urmare moleculele mai ușoare vor avea o viteză mai mare decât cele grele. Ca urmare, fluxul de molecule mai ușoare va

fi mai mare ceea ce va avea un efect de fracționare în cazul îndepărtării lor din sistem. Așadar efectele cinetice înseamnă o vaporizare preferențială a moleculelor ce conțin izotopi mai ușori din rezervorul respectiv.

Există doi factori de fracționare importanți asupra cărora trebuie făcută o distincție :

1. factorul de fracționare izotopică a procesului ( $\alpha$ ) care descrie diferența relativă în fracționare între două faze ca rezultat al îndepărtării unei cantități infinitesimale de material.
2. factorul final de fracționare (F) al întregii cantități a fazelor rezultate, relativ la un material de compoziție izotopică normală.

Dacă se consideră un proces de distilare, factorul de fracționare al procesului este presupus a fi constant pe perioada distilării în timp ce factorul final de fracționare se schimbă odată cu avansul procesului de distilare. Elementele caracteristice importante pentru descrierea unui efect de fracționare izotopică sunt mărimea și semnul factorului de fracționare al procesului. Prin convenție, un factor de fracționare pozitiv înseamnă o creștere a izotopilor grei, în timp ce un factor de fracționare negativ reflectă o îmbogățire în izotopi ușori, după cum este schematizat și în Figura II.10.

Conform modelului descris, un factor de fracționare negativ caracterizează vaporii unui lichid sau solid în care echipartiția energiei interne e valabilă, deoarece izotopii mai ușori se volatilizează preferențial.

Factorii de fracționare cinetică pot fi calculați conform formulei :

$$\alpha = [1 - (m_i / m_j)^{-1/2}] \times 10^3$$

unde  $m_i$  și  $m_j$  sunt masele izotopice. În Tabelul II.3 sunt date mărimile calculate ale factorilor fracționării izotopice cinetice pentru speciile în fază gazoasă pe care le-am considerat cele mai relevante în cazul proceselor ce implică formarea CAI.

Tabel II.4 - Factorii de fracționare cinetică (Brigham, 1984)

<b>Specia</b>	<b>Valoare</b>	<b>U.M.</b>
Mg	20,6 ‰	amu <sup>-1</sup>
SiO	11,3 ‰	amu <sup>-1</sup>
SiO <sub>2</sub>	9,0 ‰	amu <sup>-1</sup>
Ca	12,2 ‰	amu <sup>-1</sup>
Cr	9,6 ‰	amu <sup>-1</sup>
Fe	9,0 ‰	amu <sup>-1</sup>

Pentru ilustrarea aplicării factorilor de fracționare se consideră vaporizarea Mg dintr-un rezervor izotopic normal în fază lichidă, după un model cinetic. Conform factorilor de fracționare izotopică dați mai sus, cei mai timpurii vapori vor fi îmbogății în izotopul ușor al Mg cu -20,6 ‰ amu<sup>-1</sup> relativ la compoziția inițială. Factorul de fracționare al procesului, care descrie diferența în fracționare dintre rezervor și vapori rămâne constant, astfel încât vaporii ulteriori nu vor mai fi atât de ușori deoarece rezervorul devine progresiv mai greu odată ce izotopii ușori sunt pierduți.

Factorul de fracționare de proces reprezintă limita superioară a factorului final de fracționare (F) a cantității de vapori. Valori mai mari nu pot fi produse decât prin implicarea mai multor procese dar rezervorul de lichid poate căpăta valori ale factorului de fracționare global (F) de orice mărime în direcția opusă factorului de fracționare de proces. În acest sens rezervorul capătă valori mai mari ale factorului de fracționare odată ce vaporizarea progresaază.



### 2.4.4. Procese Rayleigh ideale

Procesele de vaporizare și condensare au fost modelate de un calcul Rayleigh care descrie fracționarea izotopică rezultată de vaporizarea sau condensarea fracționată. Pentru un proces unic, cum ar fi distilarea, modelul dă o estimare a compoziției izotopice ca o funcție a extinderii procesului. Modelul Rayleigh are ca ipoteză simplificatoare faptul că materialul este eliminat instantaneu și continuu dintr-un rezervor fără un schimb ulterior al acestuia cu rezervorul.

Să admitem că rezervorul conține un număr de  $N^i$  și  $N^j$  atomi din speciile izotopice  $i$  și  $j$  și că un număr mic de atomi  $n^i$  și  $n^j$  sunt îndepărtați prin distilare.

$$N^j / N^j_0 = (N^i / N^i_0)^{1+\alpha}$$

unde  $N^i_0$  și  $N^j_0$  reprezintă numărul inițial de specii de izotopi din rezervor.

Se poate defini numărul  $f$  ca fiind fracția de izotopi dintr-o anumită specie rămasă în rezervor, respectiv :

$$f = N^i / N^i_0$$

Ca atare, forma integrată a ecuației Rayleigh descrisă anterior poate fi scrisă ca :

$$N^j / N^j_0 = (N^i / N^i_0)^{1+\alpha} = f^{(1+\alpha)}$$

#### a. Distilarea

Aplicarea modelului Rayleigh poate fi ilustrată în cazul procesului de distilare izotopică fracționată. Utilizând modelul cinetic prezentat anterior, distilarea unui rezervor ce conține material normal izotopic va produce un reziduu îmbogățit în izotopi grei. Modelul Rayleigh dă o estimare a mărimii fracționării reziduului ca funcție de cantitatea unui izotop particular ce rămâne în reziduu.

Ecuația Rayleigh pentru reziduu ( $r$ ) al unui sistem izotopic specific ( $Mg$ ) poate fi scrisă ca :

$$(^{25}Mg/^{24}Mg)_r = (^{25}Mg/^{24}Mg)_{r0} f^{\alpha}_{25/24}$$

sau

$$R_r = R_{r0} f^{\alpha}_{25/24} \quad \text{unde}$$

$R_r$  și  $R_{r0}$  sunt valorile instantanee și inițiale ale compoziției izotopice a reziduului.

Ecuația Rayleigh pentru vapori dă conținutul izotopic al vaporilor ce părăsesc sistemul. Pentru cantități infinit mici, compoziția e :

$$R_v / R_{v0} = (\alpha_{25/24}) f^{1-\alpha}_{25/24}$$

Vaporii rezultați din distilare sunt îmbogății în izotopi mai ușori. Primii vapori degajați prezintă o fracționare a Mg de -20,6 ‰ amu<sup>-1</sup>. Odată cu desfășurarea în continuare a procesului, rezervorul devine mai greu, respectiv sărăcit în izotopi ușori și prin urmare și vaporii instantaneu degajați devin mai grei și prezintă o compoziție izotopică aparent normală după pierderea a 63 % a Mg din rezervor. După acest punct, valorile instantanee ale vaporilor degajați prezintă o fracționare pozitivă.

Din Figura II.11 se mai observă că valoarea finală a fracționării pentru totalul masei de vapori, ce rezultă din acumularea vaporilor de la începutul distilării, arată

fracționarea Mg care e întotdeauna negativă până la ajungerea la compoziția normală după distilarea a 100 % din rezervor.

Ecuția Rayleigh pentru compoziția izotopică globală a vaporilor acumulați poate fi scrisă ca :

$$R_{v, av} / R_{r0} = (1 - f^{\alpha}_{25/24}) / (1 - f)$$

### **b. Condensarea**

Aplicarea modelului Rayleigh în cazul condensării e mai complicată deoarece eliminarea instantanee a produselor condensate ca ipoteză necesară simplificării modelului nu e în acord cu necesitatea creșterii sau acumulării produselor de condensare într-un rezervor de condens.

Modelul cinetic adoptat e în acord cu un factor de fracționare negativ pentru condensare deoarece presupunem că procesul de condensare se face în afara ariei de vaporizare, unde temperaturile sunt mai mici și unde ajung primii izotopii cu viteza mai mare, respectiv izotopii mai ușori. În cadrul modelului, mărimea factorului de fracționare de proces, de 20,6 ‰ amu<sup>-1</sup> este considerată constantă pe parcursul condensării. Ecuțiile Rayleigh sunt similare cu cele prezentate în cazul distilării, respectiv :

$$(^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_v = (^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{v0} f^{\alpha}_{25/24} \quad \text{sau}$$

$$R_v = R_{v0} f^{\alpha}_{25/24} \quad \text{unde}$$

$R_v$  și  $R_{v0}$  sunt valorile instantanee și inițiale ale compoziției izotopice a vaporilor.

$$R_{c, av} = R_{v0} (1 - f^{\alpha}_{25/24}) / (1 - f)$$

Luând în considerare un factor de fracționare negativ pentru vapori, primul condens rezultat din vaporii de concentrație izotopică normală va fi îmbogățit în izotopi ușori ai magneziului cu -20,6 ‰ amu<sup>-1</sup>

Desfășurarea în continuare a procesului se va face la factori de fracționare pozitivi atât pentru vapori cât și pentru condens. Prin urmare, cea mai mică valoare negativă a factorului de fracționare pentru condens pe parcursul unui proces unic este de -20,6 ‰ amu<sup>-1</sup> în timp ce valorile factorului de fracționare pozitiv poate lua orice valoare.

### **c. Efecte corelate pentru mai multe elemente**

Un model Rayleigh presupune un proces continuu și unidirecțional care ar fi de așteptat să producă efecte de fracționare izotopică corelate pentru elemente cu o volatilitate similară. Clayton *et al.* (1985) a descris o astfel de corelare între fracționarea izotopică a Mg și Si care au o volatilitate similară, în cazul analizei unei incluziuni de tip FUN.

## **2.4.5. Procese Rayleigh nonideale**

Modelele Rayleigh pot fi aplicate proceselor continui și unidirecționale aplicate asupra unui rezervor izotopic. Trebuie făcută o distincție între procesele cu mai multe faze, de exemplu un proces de vaporizare în mai multe secvențe și procesele multiple cum ar fi procese de vaporizare urmate de condensare și revaporizare. Modelul Rayleigh poate descrie un proces în mai multe faze, de exemplu evaporarea în mai multe perioade atunci când vaporii sunt scoși instantaneu din sistem. După cum se va arăta, observațiile asupra corelațiilor liniare pentru elemente cu volatilitate similară din CAI indică o evoluție unidirecțională a CAI prin distilare conform unui model Rayleigh.

**a. Procese multisevențiale**

Validitatea evoluției unidirecționale a CAI, deși indicată de elementele cu volatilitate similară, e pusă sub semnul întrebării de datele obținute în cazul elementelor cu volatilități diferite. Nieder și Papanastassiou (1984) au descris lipsa de corelare privind distilarea izotopică din incluziunile refractare pentru elemente de volatilitate diferită, precum Ca și Mg. Calciul e în mod semnificativ mai refractar decât magneziul dar factorii de fracționare pentru cele două elemente ar trebui să aibă același semn pentru același proces.

Dacă luăm de exemplu în considerare condensarea celor două elemente dintr-un rezervor normal izotopic, cu un factor de fracționare negativ, atunci cel mai timpuriu condens ar trebui să fie îmbogățit în izotopii ușori ai celor două elemente, factorii de fracționare globali  $F_{Ca}$  și  $F_{Mg}$  fiind negativi. Datorită naturii mai refractare a Ca, condensul ulterior poate arăta un factor global de fracționare  $F_{Ca}$  pozitiv în timp ce  $F_{Mg}$  rămâne negativ, ca ulterior ambii factori să devină pozitivi.

Un model consistent de fracționare nu poate avea ca rezultat orice combinație de fracționări ale celor două elemente. De exemplu, condensarea cu un factor de fracționare negativ nu poate produce zone cu  $F_{Ca}$  negativ și  $F_{Mg}$  pozitiv. Nieder și Papanastassiou prezintă date pentru CAI cu toate combinațiile de Mg și Ca, inclusiv cazuri de izotopi ușori de Ca și izotopi grei de Mg ceea ce e inconsistent cu un proces Rayleigh unidirecțional și continuu. Interpretăm prezența izotopilor grei de Mg ca reprezentând un reziduu ce a pierdut izotopii ușori prin evaporare, iar prezența izotopilor ușori de Ca ca urmare a unui eveniment timpuriu de condensare. Prin urmare CAI par a fi suferit procese multiple ce includ condensarea, evaporarea și recondensarea.

**b. Efecte neliniare rezultate din fracționare**

Datorită neliniarității fracționării izotopice există posibilitatea ca diferite amestecuri de componente fracționate extrem prin procese Rayleigh să producă ceea ce se numesc anomalii neliniare. Fracționarea e liniară pentru diferențe mici de masă. Pe domenii mai mari, neliniaritatea e descrisă de o lege exponențială, de forma arătată în Figura II.14. În această figură este descrisă diagrama de fracționare izotopică pentru un element cu 3 izotopi stabili, respectiv 1, 2 și 3. Raportul  $N_2 / N_1$  este pe ordonată, iar raportul  $N_3 / N_1$  este pe abscisă. Amestecul unui rezervor cu material izotopic normal  $B$  cu unul puternic fracționat  $A$  va avea ca rezultat o compoziție izotopică  $M$  așezată pe linia de amestec  $AB$  în afara curbei de fracționare, ceea ce produce un astfel de efect neliniar denumit și efect nuclear.

Esat *et al.* (1986) au efectuat experimente pentru a determina dacă efectele neliniare sunt produse în timpul fracționării extreme a maselor produsă de distilare. Experimentele au fost efectuate pe minerale terestre și au arătat atât fracționare izotopică cât și efecte neliniare ce s-au manifestat ca o sărăcire în  $^{26}Mg$  a reziduurilor și o îmbogățire în  $^{26}Mg$  a condensatului în pofida tuturor corecțiilor aplicate, în timp ce experimentele de distilare izotopică a Si efectuate de Molini-Velsko *et al.* folosind un cuptor solar au produs efecte de fracționare dar nu au arătat anomalii neliniare. Excesul de  $^{26}Mg$  din vaporii rezultați în urma distilării poate fi explicat prin neliniaritatea fracționării, dar excesul puternic de  $^{26}Mg$  din CAI e datorat unui alt tip de proces și anume dezintegrarea radioactivă a  $^{26}Al$ .

**2.4.6. Legi de fracționare izotopică**

În cazul fracționării pe domenii mici, legea liniară descrie cu destulă acuratețe observațiile :

$$R_{ij}^m = R_{ij}^t (1 + \alpha_{ij}) \quad \text{unde}$$

$R_m^{ij}$  și  $R_t^{ij}$  sunt rapoartele izotopice reale, măsurate, iar  $\alpha$  este factorul de fracționare, respectiv  $R_m^{ij} / R_t^{ij}$ . Această liniaritate a fracționării izotopice este întradevăr aproximativă. Russell et al. (1978) a descris matematic funcțiile de fracționare și a determinat că legea exponențială are o precizie mai mare, respectiv :

$$R_m^{ij} = R_t^{ij} (1+\alpha)^{m_{ij}} \quad \text{unde}$$

$m_{ij}$  este diferența de masă dintre izotopii  $i$  și  $j$ .

### 2.4.7. Rezultatele modelărilor asupra formării CAI. Concluzii

Modelarea Rayleigh urmărește concluzionarea certă asupra modului de formare al CAI, fie ca un reziduu de evaporare, fie ca un condens. De asemenea se urmărește și o corelare a rapoartelor de masă dintre elementele implicate în proces, corelare ce va fi utilă în modelarea termodinamică ulterioară a proceselor ce au dus la formarea CAI.

După cum s-a arătat anterior, fracționarea izotopică dependentă de masă nu e precis liniară ci urmează o funcție exponențială. Pentru fracționarea cantităților mici, legea liniară e o aproximare suficientă.

Mostra	F <sup>a</sup>				Mineralogie <sup>b</sup>	Tip CAI	Autor
	Mg	Si	Cr	Fe			
1	31.1				Sp50, Fs36, Me6, Fp4, An3, Ol	B	Brigham, 1984
2	31.2					B	Brigham, 1984
3	25.6					B	Brigham, 1984
4	27.9					B	Brigham, 1984
5	30.6				Sp44, Fs49, Fp5, Hd, Ol	B	Brigham, 1984
6	15.4				Sp, Me, Hb, Gr, Fd. Ol	Ac	Brigham, 1984
7	4.7					Ac	Brigham, 1984
8	20.0					B	Brigham, 1984
9	22.8				Sp	Af	Brigham, 1984
10	21.3		9.1	-0.7	Sp	Af	Brigham, 1984
11	25.4	20.0			Sp	Af	Brigham, 1984
12		10.7			Me	Af	Knight et. Al 2007
13				-2.1	Sp	Af	Knight et. Al 2007
14	25.5				Hb	Af	Knight et. Al 2007
15	15.9	1.8			Gr	Af	Richter, 2002
16	38.8	15.9	18.0		Fs	Af	Richter, 2002
17	30.1	12.4	14.2		Sp	Af	Richter, 2002
18	31.2	15.5			Fs	Af	Richter, 2002

<sup>a</sup> Factorul de fracționare izotopică dependentă de masă a fost determinat astfel :

- pentru magneziu din raporturile măsurate  $^{25}\text{Mg} / ^{24}\text{Mg}$  relativ la raportul  $^{25}\text{Mg} / ^{24}\text{Mg}$  măsurat pe minerale standard;  $F_{\text{Mg}} = \Delta^{25}\text{Mg} - \Delta^{25}\text{Mg}_{\text{standard}}$

- pentru siliciu din raporturile măsurate  $^{29}\text{Si} / ^{28}\text{Si}$  relativ la raportul  $^{29}\text{Si} / ^{28}\text{Si}$  măsurat pe minerale standard;  $F_{\text{Si}} = \Delta^{29}\text{Si} - \Delta^{29}\text{Si}_{\text{standard}}$

- pentru crom din raporturile măsurate  $^{53}\text{Cr} / ^{52}\text{Cr}$  relativ la raportul  $^{53}\text{Cr} / ^{52}\text{Cr}$  măsurat pe minerale standard;  $F_{\text{Cr}} = \Delta^{53}\text{Cr} - \Delta^{53}\text{Cr}_{\text{standard}}$

- pentru fier din raporturile măsurate  $^{54}\text{Fe} / ^{56}\text{Fe}$  relativ la raportul  $^{54}\text{Fe} / ^{56}\text{Fe}$  măsurat pe minerale standard;  $F_{\text{Fe}} = \Delta^{54}\text{Fe} - \Delta^{54}\text{Fe}_{\text{standard}}$

<sup>b</sup> Abundențe modale estimate din imagini. Mineralele listate sunt : Sp=spinel, Fs=fassait, Me=melilit, An=anortit, Hb=hibonit, Ol=olivină, Fp=felspatoizi, Pv=perovskit, Hd=hedenbergit, Gr=grosular, Il=ilmenit

Din Tabelul II.5 se observă că fracționarea izotopică e variabilă între fazele primare din interiorul aceleiași incluziuni. De asemenea se mai observă că nu există o corelare între magneziu și fier în ceea ce privește fracționarea.

Mărirea fracționării izotopice pentru unele probe precum proba 16 este mult mai mare decât cea prezisă de Clayton *et. al* (1978) prin calculele ce țin cont de frecvența vibrațională. În cazul majorității probelor, valoarea fracționării e comparabilă sau mai mare decât cea așteptată pentru fracționarea izotopică cinetică asociată cu schimbul izotopic solid - gaz prin evaporare sau condensare, care sunt presupuse a urma o dependență de masă de  $m^{-1/2}$ , unde  $m$  e masa speciilor relevante. Factorul de fracționare cinetică calculat pentru o astfel de dependență de masă este de 20,6‰  $\text{amu}^{-1}$  pentru Mg, 11,3‰  $\text{amu}^{-1}$  pentru SiO și 9,6‰  $\text{amu}^{-1}$  pentru Cr, cu gazul îmbogățit în izotopi ușori.

Hashimoto *et al.* (1979) și Hashimoto (1983) au efectuat experimete de distilare a mesostazei meteoritului Murchison (CM2) al căror rezultat a fost un reziduu cu compoziția chimică similară cu aceea a CAI. Se poate construi o secvență a evaporării elementelor din matricea meteoritului, conform acestor experimente și care este descrisă în Figura II.15 :

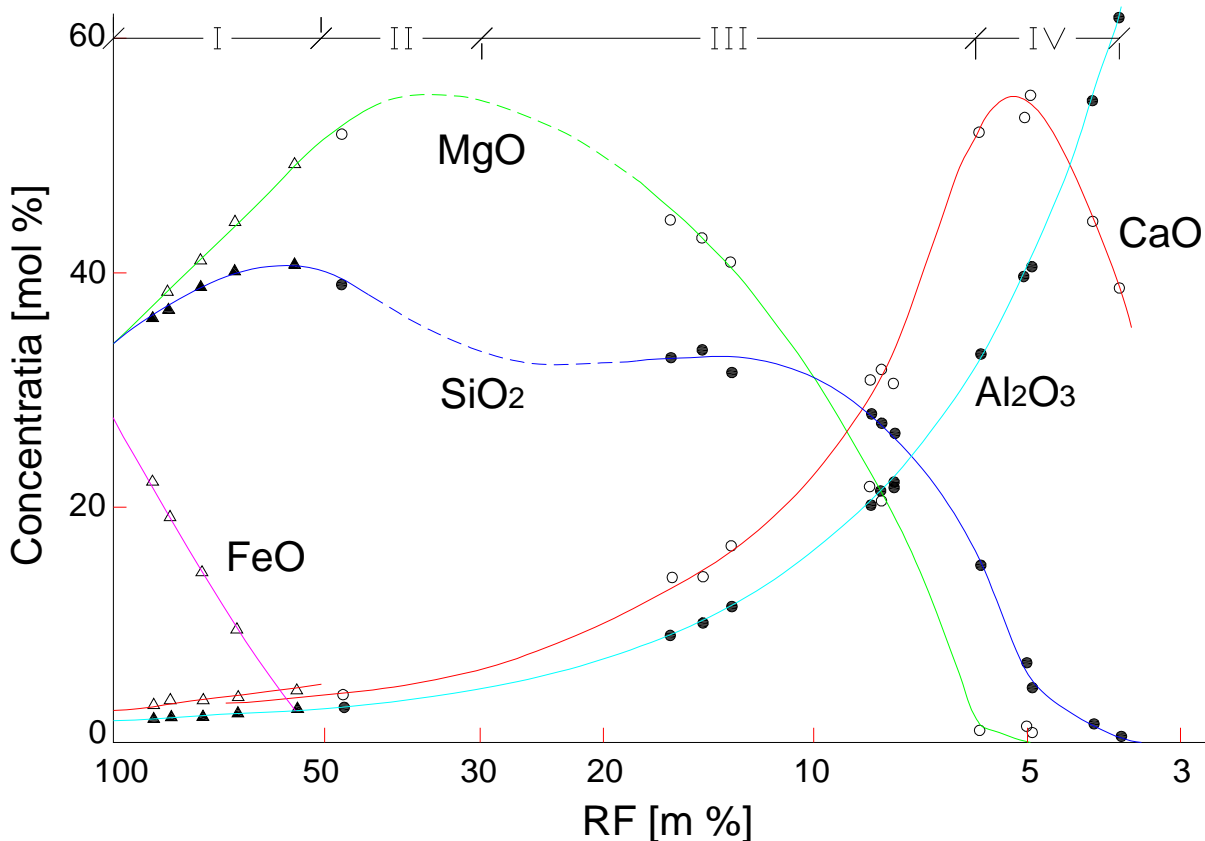


Figura II.15 – Secvența schimbărilor chimice pentru un reziduu de evaporare în funcție de fracția RF a reziduuului rămas. Punctele reprezintă datele experimentale pentru evaporarea în vid a unei topituri multicomponente FeO - MgO - SiO<sub>2</sub> - CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, după Hashimoto (1983)

Secvența de evaporare arată că inițial toate elementele volatile cum ar fi Na și Fe sunt pierdute complet și sunt urmate de pierderea parțială a elementelor moderat volatile precum Mg, Si, Cr. În acest fel reziduu va apărea îmbogățit în elemente refractare precum Al și Ca și sărăcit în Mg și Si. Din Figura II.15 putem trage concluzia că în cazul în care CAI sunt un reziduu de evaporare, fierul a fost pierdut complet inițial, iar fierul prezent reprezintă o adădire ulterioară fie prin recondensare, fie prin reacții de schimb Fe-Mg în condiții de metamorfism.

Vaporizarea unui rezervor izotopic normal va produce un reziduu îmbogățit în izotopi grei din cauza efectului cinetic care face ca izotopii ușori care au și o densitate mai mare să se evapore preferențial. Prin urmare, reziduu e de așteptat să prezinte un factor de fracționare pozitiv pentru elementele moderat volatile care nu sunt pierdute complet. Mărimea fracționării ar trebui să fie corelată cu volatilitatea elementului și cu cantitatea de material pierdut. De asemenea e de așteptat o corelare între compoziția chimică globală și compoziția izotopică de vreme ce fracționarea izotopică crește odată cu sărăcirea reziduuului în elementul respectiv.

Procesul de fracționare izotopică poate fi modelat Rayleigh dacă presupunem că rezervorul izotopic solid e în echilibru cu vaporii care sunt îndepărtați continuu din sistem în așa fel încât să nu existe un schimb izotopic ulterior între cele două faze. Rezultatul modelului Rayleigh este mărimea fracționării izotopice ca o funcție de fracționarea fiecărui element rămas în reziduu.

Pentru a evalua posibilitatea ca incluziunile refractare de tip CAI să se fi format prin distilare izotopică să considerăm două cazuri extreme ale factorului de fracționare pentru Mg, respectiv probele 6 și 16 cu  $F_{Mg}$  15 ‰ amu<sup>-1</sup> și 39 ‰ amu<sup>-1</sup>.

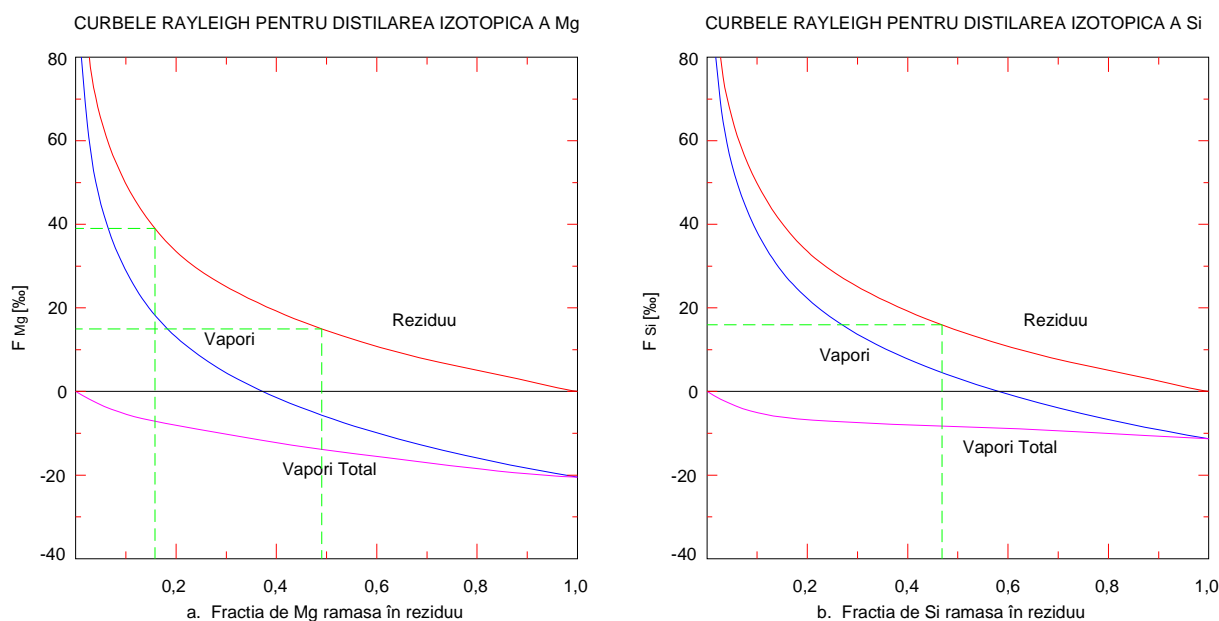


Figura II.16 – Diagrama modelului Rayleigh pentru distilarea Mg (a) și a Si (b)

Luând în considerare factorul de fracționare izotopică proporțional cu  $m^{-1/2}$  pentru un proces de vaporizare, se observă că pentru a produce factorii de fracționare observați, este necesară evaporarea a 49 % din magneziul probei 6, respectiv 86 % din magneziul din proba 16. În ceea ce privește siliciul, e necesară evaporarea a 44 % (ca SiO) din cantitatea probei 16.

Dacă ținem cont că această probă e fassait  $(Ca,Na)(Mg,Fe,Ti,Al)(Si,Al)_2O_6$  și excludem fierul din compoziție conform argumentelor prezentate anterior, și dacă presupunem că Mg și Si sunt singurele specii majore pierdute în timpul distilării, se poate estima compoziția globală a protolitolui folosind procentele de masă ale Mg și SiO pierdute conform modelului Rayleigh pentru a produce fracționarea izotopică observată. Această compoziție globală se poate obține adăugând la loc elementele pierdute, iar protolitul va avea o compoziție globală cu aproximativ 31 % MgO, 51 % SiO<sub>2</sub>, 11% CaO și 9% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, compoziție ce cade în domeniul compozițiilor chondrulelor feromagneziene din chondritele carbonacee.

Există multe cazuri în care CAI nu prezintă valori mari ale factorului de fracționare. Pentru fracționarea cinetică este nevoie de un proces continuu și de eliminarea din sistem a vaporilor rezultați. Pentru atingerea echilibrului este nevoie ca procesul să fie lent. Procesele în afara condițiilor de echilibru, respectiv procesele dinamice ar putea să nu producă efecte mari de fracționare izotopică.

Totodată apare problema compoziției chimice globale. Ar fi fost de așteptat ca incluziunile ce prezintă o fracționare extremă pentru Mg și Si să fie puternic sărăcite în aceste elemente dacă ele reprezintă un reziduu simplu al distilării unui rezervor normal izotopic. Lipsa unei corelări între compoziția chimică globală și fracționarea izotopică duce la concluzia ca acestea nu sunt simple reziduri de fracționare ale unui rezervor singular și ca atare nu se poate defini cu siguranță un protolit unic. Prin urmare, este mult mai probabil că rezultatul distilării a suferit procese ulterioare de amestec cu material normal și eventuale fracționări chimice fără fracționare izotopică.

Heterogenitatea izotopică observată în cazul CAI poate avea mai multe explicații printre care se enumeră : a) posibilitatea ca rezervorul inițial să nu fi fost omogen; b) fracționarea izotopică a avut loc pe un rezervor topit doar parțial ceea ce a dus la un reziduu neomogen chimic și izotopic; c) unele cristale apărute inițial în urma vaporizării au fost cumva izolate, împiedicându-se un schimb izotopic ulterior; d) posibilitatea ca rezervorul să nu fi fost izolat ci să fi avut loc un schimb chimic cu gazul nebular; e) CAI să se fi format ca un reziduu de evaporare dar unele să fi suferit procese ulterioare de condensare și revaporizare.

**Concluzia 1 :** Prin urmare, se poate trage concluzia că incluziunile refractare de tip CAI se pot obține prin distilarea unui protolit de tipul chondrulelor feromagneziene sau a mesostazei unui corp de tip chondrită carbonacee de tip CM2 (care are o compoziție aproximativ identică cu compoziția globală a chondritei CI) însă heterogenitatea chimică și izotopică indică faptul că acest proces nu a fost unul cu echilibru între rezervor și faza de vapori și probabil că nu a fost unic și prin urmare nu se poate determina cu certitudine un protolit precursor al CAI.

## CAPITOLUL III. MODELAREA PROCESELOR DE FORMARE A CAI

Compoziția globală a granulelor și aglomeratelor formate prin acreție depind intrinsec de procesele timpurii din nebuloasa primară guvernate de echilibrele vapori - cristale sau vapori - lichid - cristale. Pentru o compoziție globală dată, există o presiune minimă peste care o fază cristalină nu mai poate condensa direct din faza gazoasă sau să sublimeze fără o fază intermediară lichidă. Aceste faze sunt în echilibru în condiții bine determinate și care pot fi stabilite. Natura materialului precursor are o influență profundă asupra proceselor de diferențiere și tocmai de aceea este frustrant faptul că pentru cei mai mulți asteroizi diferențiați nu se poate realiza o legătură solidă cu un protolit. Actualmente se presupune că cei mai mulți planetoizi și-au început existența ca material chondritic, presupunere acceptată atât din lipsa materialului primitiv cât și din identificarea unor urme chondritice în achondrite cum ar fi prezența chondrulelor relictate în unele acapulcoite (McCoy *et al.*, 1996), winonaite (Benedix *et al.*, 2003) și în incluziunile silicatică din sideritele II E (Bild și Wasson, 1977), din similaritățile în compoziția izotopilor de oxigen și compoziție mineralogică dintre incluziunile silicatică din siderite și chondritele ordinare tip H (Bogard *et al.*, 2000) sau a chondritelor enstatitice și aubrite (Keil, 1989).

Meibom și Clark (1999) au determinat că materialul de tip chondrită carbonacee pare a fi precursorul dominant pentru formarea atât a planetoizilor chondritici cât și a celor achondritici, cu anumite limitări în privința anumitor tipuri. Concluzia lor este izvorâtă din cercetarea abundențelor elementelor în spectrul solar și în meteoriții de diferite tipuri.

### 3.1. Considerații asupra genezei CAI

Compoziția globală a silicaților ce compun un corp planetar poate fi aproximată cunoscând concentrația a numai 5 elemente, respectiv Al, Ca, Mg, Fe și Si. Pentru corpurile planetare suficient de largi ca să se fi diferențiat, conținutul de Fe nu poate fi estimat deoarece o parte din el a migrat în nucleu, ceea ce lasă doar 4 elemente determinante. În Figura III.1.1 se explicitează raporturile Mg / Si și Al / Si pentru câteva roci printre care nodulii ultramafici din manta (xenoliți păstrați în bazalte), câteva varietăți de chondrite și diverse estimări ale compoziției globale a silicaților tereștri.

Graficul arată clar că nebuloasa protosolară trebuie să fi avut o anumită tendință de diferențiere care să producă raporturile explicitate în figură conform unei tendințe bine definite. De asemenea chondritele observate și a căror compoziție urmează tendința de diferențiere nebulară nu sunt probabil singurii protoliți ce au participat la formarea corpurilor planetare ci se pot extrapola compoziții cu rapoarte diferite ce se aliniază la tendința de diferențiere nebulară.

Ceea ce este extrem de interesant e faptul că linia de fracționare a CAI trece prin punctul în care rapoartele Mg/Si și Al/Si sunt identice cu cele ale chondritei CI de unde se poate trage concluzia că aceste CAI sunt produse de fracționare chimică a unui protolit de tip CI.



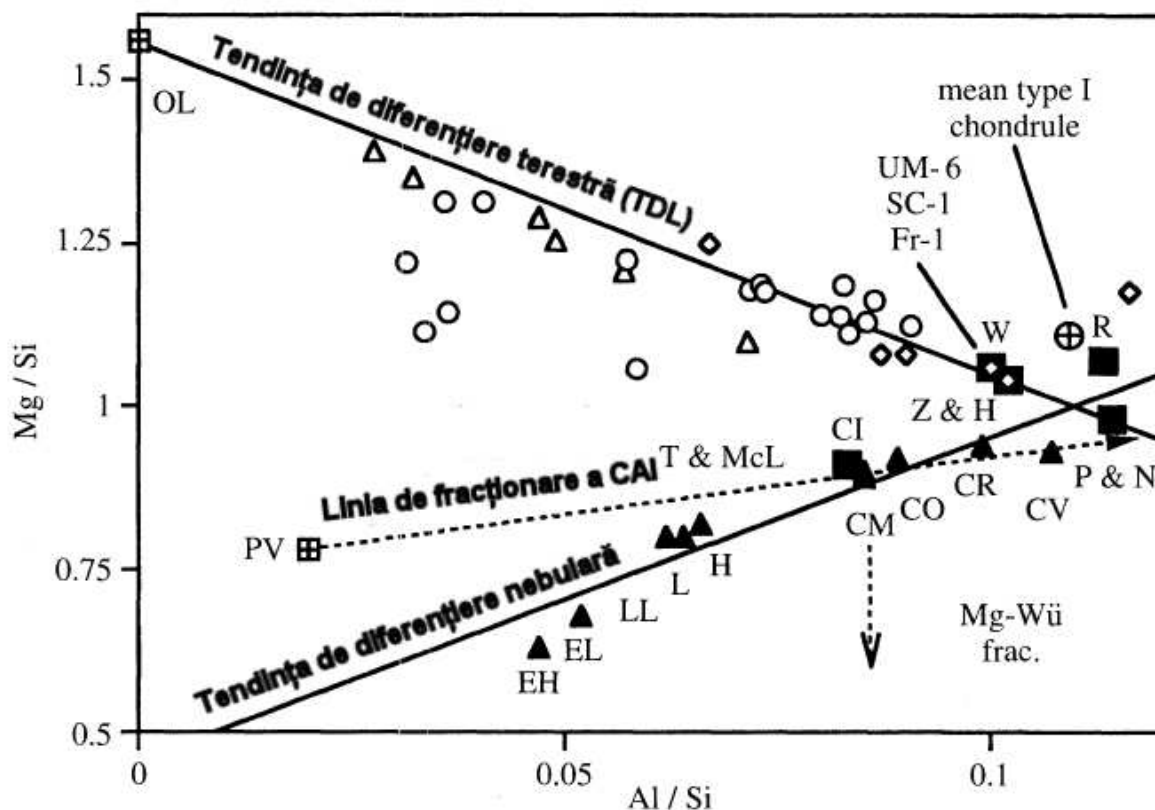


Figura III.1.1 – Tendințe de diferențiere chimică, conform Jagoutz et. al, 1979. Intersecția tendințelor de diferențiere terestră și nebulară reprezintă compoziția mantalei terestre primitive.

Fragmentele de rocă provenind din același corp părinte prezintă o semnătură identică a izotopilor de oxigen. Această ipoteză se bazează pe următoarele afirmații :

- a. raportul izotopilor de oxigen este înregistrat la geneza corpului planetar, respectiv :
- b. același raport  $\delta^{17}\text{O}$  versus  $\delta^{18}\text{O}$  semnifică apartenența la același corp planetar.

Explicațiile acestor rapoarte sunt simple. Rocile terestre spre exemplu nu au proporții identice pentru izotopii  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  și  $^{18}\text{O}$  dar rapoartele dintre acești izotopi urmează o regulă simplă, în relație directă cu masa lor. Rocile cu același raport  $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$  vor avea cu siguranță același raport  $^{17}\text{O} / ^{16}\text{O}$ . Pe de altă parte dacă între două roci diferite raportul  $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$  diferă cu 1 % de exemplu, atunci rapoartele  $^{17}\text{O} / ^{16}\text{O}$  vor diferi cu jumătate din această proporție, respectiv 0,5 %.

Această compoziție a izotopilor de oxigen se măsoară astfel :

$$\delta^{18}\text{O} = 1000 \times [({}^{18}\text{O} / {}^{16}\text{O})_{\text{probă}} - ({}^{18}\text{O} / {}^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}] / ({}^{18}\text{O} / {}^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}$$

unde SMOW = Standard Mean Oceanic Water, luată ca raport standard.

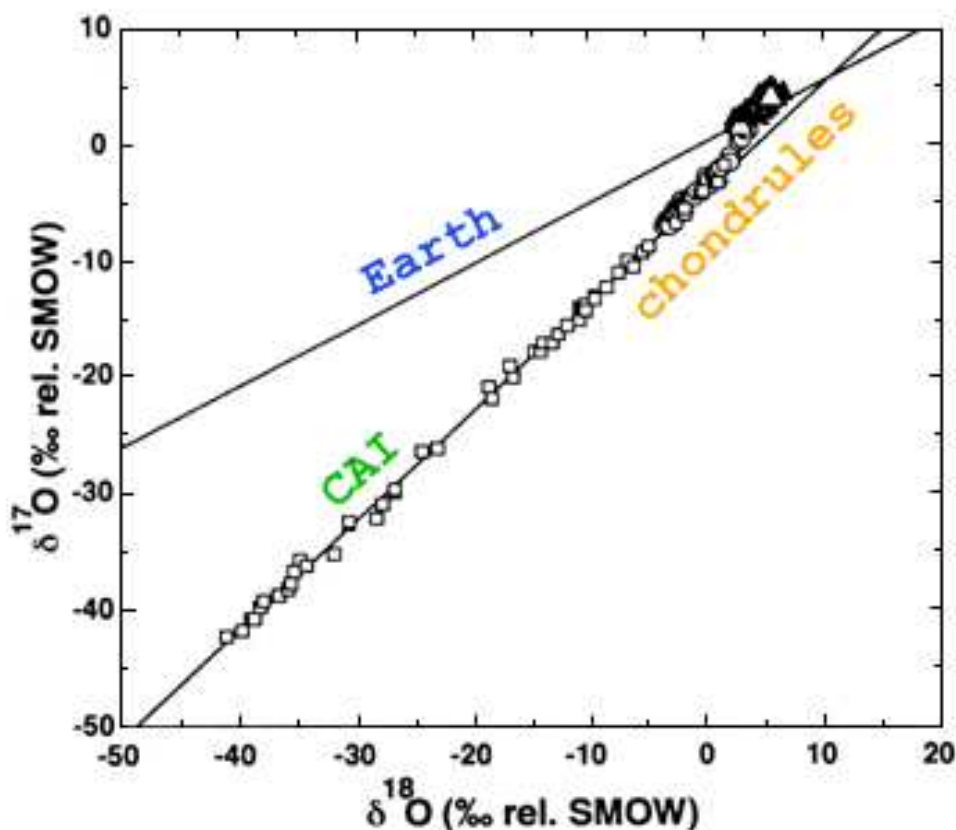


Figura III.1.2 – Compoziția izotopilor de oxigen pentru Terra, CAI și chondrulele, după Clayton (1993)

Compozițiile izotopice ale CAI și chondrulelor diferă de cele ale Terrei în două direcții importante, după cum se observă și din diagrama din Figura III.1.2 :

1. Dacă 2 CAI au rapoarte  $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$  ce diferă cu 1 %, atunci rapoartele  $^{17}\text{O} / ^{16}\text{O}$  vor diferi tot cu 1%, spre deosebire de cazul Terrei unde rapoartele diferă cu jumătate din această proporție, respectiv 0,5 %, deci variațiile oxigenului din aceste parageneze pot fi înțelese simplu ca adăugarea sau pierderea unor atomi de  $^{16}\text{O}$ .
2. CAI au în mod constant raporturi scăzute  $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$  și  $^{17}\text{O} / ^{16}\text{O}$  în timp ce chondrulele au raporturi variate ce sunt mult mai apropiate de cele ale Terrei.

O clasă de teorii atribuie variațiile izotopice ale oxigenului observate în CAI și chondrule diferențelor de compoziție izotopică a oxigenului din particulele ce au compus nebuloasa inițială, înainte de începerea formării sistemului solar. Acest oxigen a fost produs de o generație de stele cu mult înainte de apariția Soarelui. Primele stele ale galaxiei au fost suficient de masive ca să producă  $^{16}\text{O}$  aproape pur, în timp ce generațiile ulterioare de stele au produs progresiv cantități de  $^{17}\text{O}$  și  $^{18}\text{O}$  din oxigenul produs de prima generație, lucru argumentat de Clayton (1993) care a arătat că oxigenul din oxizii interstelari cum ar fi Si, Mg sau Fe e mai vechi și bogat în  $^{16}\text{O}$  decât oxigenul din gheața interstelară. Dacă acest lucru este adevărat, înseamnă că formarea sistemului solar a avut la dispoziție două rezervoare de oxigen diferite izotopic din care s-au format restul corpurilor. Clayton a sugerat că incluziunile refractare de tip CAI s-au format din praful presolar bogat în  $^{16}\text{O}$  derivat din particulele interstelare și apoi a schimbat atomi cu un gaz mai sărac în  $^{16}\text{O}$  derivat din gheața interstelară. Punctul forte al acestui model este faptul că explică de ce oxigenul este singurul element ce arată largi variații izotopice independente de masă.

O altă clasă de teorii sugerează că variațiile  $^{16}\text{O}$  în CAI și chondrule nu au de-a face cu geneza stelară a oxigenului ci au fost generate în nebuloasa protosolară fierbinte de procese chimice capabile să producă molecule de gaz cu variații izotopice independente de masă. Deși astfel de procese nu au fost puse în evidență în

nebulosa protosolară, Thiemens a arătat că de vreme ce astfel de procese se produc în atmosfera terestră în cazul producerii ozonului prin descărcări electrice de exemplu, ele ar fi putut avea loc și în gazul nebular. Prin urmare, Thiemens a atribuit variațiile  $^{16}\text{O}$  din CAI și chondrule în urma genezei acestora prin condensarea unor solide dintr-un gaz din nebuloasa solară ce a fost îmbogățit în  $^{16}\text{O}$  prin procese chimice.

Analiza REE din unele CAI sugerează că acestea s-au format dintr-un gaz nebular, contrar modelului lui Clayton ce exclude orice implicare a condensatelor nebulare. Pe de altă parte, unele CAI ce prezintă anomalii nucleare par a se fi format ca simple reziduuri de evaporare a unor solide presolare, contrar modelului lui Thiemens. Prin urmare, în geneza CAI ambele ipoteze sunt atât confirmate cât și infirmate ceea ce sugerează nu că sunt inexacte ci că ambele tipuri de procese au fost implicate în formarea CAI și a chondrulelor.

Conform lui Krot și Scott, singurul motiv plauzibil al faptului că reziduurile de evaporare și condensatele din nebuloasa protosolară sunt îmbogățite similar în  $^{16}\text{O}$  este faptul că procesul de condensare trebuie să fi avut loc într-o regiune în care gazul era dominat de  $^{16}\text{O}$  degajat de evaporarea prafului presolar descris de Clayton. Acest fenomen se putea petrece numai dacă praful interstelar era relativ concentrat în comparație cu restul nebuloasei protosolare înainte de începerea vaporizării. În fapt teoria prafului concentrat este larg folosită pentru explicarea anumitor caracteristici chimice ale meteoriților primitivi dar nu a fost utilizat la explicarea caracteristicilor izotopice.

Shu *et. al.*, (1996) au dezvoltat un model ce înceacă să explice formarea jeturilor bipolare în jurul stelelor în acreție, iar în cadrul acestui model ei au postulat ipoteza îmbogățirii a prafului interstelar în apropierea YSO de 10 până la 50 de ori densitatea gazului nebular normal, ceea ce face ca teoria lui Krot și Scott să devină viabilă.

Din Figura III.1.2 se observă că existența unei linii de fracționare a CAI poate duce la concluzia apartenenței acestora la un corp părinte comun, iar CAI să fi fost generate ca reziduuri de vaporizare al unor zone de pe suprafața acestuia incomplet topite sau neomogene, ceea ce ar explica și heteorgenitatea compoziției chimice a lor.

Pe de altă parte, CAI nu sunt niciodată mai mari de 3-4 centimetri, iar un corp părinte chiar pulverizat de un impact major ar fi generat totuși și fragmente mai mari dar care n-au putut fi puse în evidență până acum. Heterogenitatea lor poate fi explicată în mai multe moduri, așa cum am arătat în capitolul 2.4.7.

**Concluzia 2 :** *Din cele expuse mai sus, se poate trage concluzia că incluziunile refractare de Ca și Al s-au format într-o regiune apropiată de steaua în acreție, la circa 0,06 UA de stea conform modelului lui Shu, unde temperaturile necesare erau suficient de ridicate pentru a topi și vaporiza materialul acreționat compus din praful interstelar ce avea o densitate de 10 până la 50 de ori mai mare decât restul gazului nebular. Discul de praf avea o compoziție omogenă și o semnătură specifică a izotopilor de oxigen, conform datelor experimentale și rapoartele Mg/Si și Al/Si în acord cu modelul Cl.*

### **3.2. Determinarea modelelor de formare a CAI**

Concluzia asupra formării CAI este că acestea sunt rezultatul evaporării extreme unui material cu precursor de tip Cl. Pentru determinarea proceselor ce au dus la formarea CAI este necesară în primul rând modelarea evaporării unui protolit cu compoziție Cl, în condiții de presiune determinate, respectiv la presiune nebulară.

De asemenea modelele vor lua în considerare vaporizarea unor mase de mici dimensiuni, acreționate din praful nebular și topite la o formă sferică sau subsferică.

Sursa termică pentru evaporarea acestui tip de precursor nu este importantă deși poate fi discutată pe larg.

Shu *et. al*/ presupun că sursa termică de formare a CAI este obiectul stelar tânăr și că acestea s-au format în apropierea sa, într-o regiune în care densitatea prafului nebular era de zeci de ori mai mare decât densitatea nebulară normală, ipoteză ce este parțial confirmată de datele experimentale rezultate în urma analizelor chimice și izotopice ale CAI.

### **3.2.1 Vaporizarea. Considerații teoretice.**

#### **Calculul entalpiei de vaporizare**

Entalpia de vaporizare  $\Delta_v H$  este definită termodinamic ca energia livrată unui sistem pentru transformarea de fază lichid-vapori. Această energie e absorbită la presiune și temperatură constantă și e necesară atât pentru creșterea energiei interne a sistemului cât și pentru efectuarea unui lucru mecanic de expansiune. Conform principiului I al termodinamicii :

$$\Delta_v H = \Delta_v U + \Delta_v W$$

Lucrul mecanic de expansiune în cazul vaporizării are expresia :

$$\Delta_v W = P(V_v - V_L) \quad \text{unde}$$

$P$  este presiunea,  $V_v$  este volumul de vapori, iar  $V_L$  este volumul de lichid.

Teoria Laplace sugerează că energia de suprafață molară și căldura latentă molară sunt constante cu temperatura. Suprafața totală a unui strat limită poate fi determinată conform modelului Weisskopf prin însumarea suprafețelor moleculelor ce formează respectivul strat limită. În acest mod, entalpia de vaporizare a putut fi calculată pe înmulțirea aceste suprafețe totale cu tensiunea superficială.

$$d = 6 \gamma_{LV} / \epsilon_B \quad \text{unde}$$

Prin urmare, energia internă necesară pentru îndepărtarea tuturor straturilor de molecule este :

$$\Delta U_v = \gamma_{LV} A = \gamma_{LV} / d \rho_L$$

Entalpia de vaporizare se poate calcula astfel prin însumarea energiei interne cu lucrul mecanic de expansiune la temperatura de fierbere :

$$\Delta_v H = \gamma_{LV} / d \rho_L + P(V_v - V_L)$$

Entalpia de vaporizare este suma energiei interne descrisă de ecuația anterioară și lucrul mecanic de expansiune.

Pentru vaporii rarefiați ai unei substanțe ce se evaporă în nediul nebular este valabilă legea gazelor ideale. Volumul de lichid este considerat neglijabil. Prin urmare, lucrul mecanic de expansiune poate fi exprimat ca :

$$\Delta_v W = P V_v = n R T_f \quad \text{unde}$$

$R$  este constanta universală a gazelor, iar  $T_f$  este temperatura de fierbere. Prin urmare, entalpia de vaporizare este :

$$\Delta_V H = n(8\pi r^2 \gamma_{LV} N_A + RT_f)$$

Acest model de calcul al entalpiei de vaporizare este valabil pentru fluidele monoatomice, iar rezultatele calculului au erori mai mici de 10% față de valorile experimentale. Aceste erori fie vin din aproximarea tensiunii superficiale la fierbere, fie, pentru unele elemente, din cauză că stratul limită nu este monoatomic (pentru Si, Ge, Sn), iar aria suprafeței maxime trebuie calculată în mod diferit.

### **Stratul Knudsen**

La nivel molecular, nu există o graniță strictă între faza lichidă și faza de vapori ci apare o zonă unde faza este nedeterminată și care se numește stratul Knudsen dar deoarece acest strat este doar de câteva molecule grosime, la nivel macroscopic se poate observa totuși o graniță clară între faze.

Grosimea stratului Knudsen se poate aproxima din expresia drumului liber și este :

$$l_c = \frac{kT_s}{d^2 p_s} \quad \text{unde}$$

$k$  este constanta lui Boltzmann,  $T_s$  este temperatura,  $d$  este diametrul moleculei, iar  $p_s$  este presiunea.

### **Temperatura de vaporizare pentru soluțiile electrolitice**

Estimarea entalpiei de vaporizare pentru soluțiile electrolitice cu care pot fi asimilate topiturile se poate face folosind ecuațiile unui model termodinamic chimic precum modelul Pitzer sau modelul TCPC.

Punctul de fierbere al unei soluții este mai mare decât punctul de fierbere al solventului pur. Acest fenomen este unul coligativ, ceea ce înseamnă că depinde de numărul de particule dizolvate și nu de natura lor. Creșterea temperaturii punctului de fierbere în cazul soluțiilor se poate calcula aplicând legile Clausius-Clapeyron și Raoult cu amendamentul că dizolvatul nu este volatil, respectiv :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \quad \text{unde}$$

$L$  este căldura latentă,  $T$  este temperatura, iar  $\Delta V$  este variația volumului la schimbarea de fază și

$$p = \sum_i^n p_i^* x_i \quad \text{unde}$$

$p^*$  este presiunea componentelor puri, iar  $x$  este concentrația molară a componentului  $i$  în soluție. În acest mod temperatura de fierbere pentru soluții este :

$$\Delta T_f = k_f \times m_B \quad \text{unde}$$

$\Delta T_f$  este creșterea temperaturii de fierbere, definită ca  $\Delta T_f = T_{f \text{ soluție}} - T_{f \text{ solvent pur}}$ ,  $k_f$  este constanta ebullioscopică care e dependentă de natura solventului și are expresia :

$$k_f = RT_f^2 M \Delta H_v \quad \text{unde}$$

$R$  este constanta gazelor,  $T_f$  este temperatura de fierbere a solventului pur,  $M$  este masa molară a solventului, iar  $\Delta H_v$  este căldura molară de vaporizare a solventului.

Factorul  $m_B$  reprezintă molalitatea soluției și ține cont de proprietățile de disociere ale moleculelor dizolvatului deoarece creșterea temperaturii de fierbere e o proprietate coligativă.

Pentru concentrații mari, formula de mai sus nu mai are acuratețe din cauză că soluțiile nu se mai comportă ideal. Ge și Wang (2010) au propus o nouă ecuație pentru calculul temperaturii de fierbere a soluțiilor și anume :

$$\Delta T_f = \left\{ -\Delta H_{Tf}^{\text{vap}} - 2RT_f \cdot \ln a_{\text{liq}} + [(\Delta H_{Tf}^{\text{vap}})^2 - 2\Delta C_p^{\text{vap}} T_f^2 R \cdot \ln a_{\text{liq}}]^{0.5} \right\} / [2(\Delta H_{Tf}^{\text{vap}} / T_f + 0.5\Delta C_p^{\text{vap}} - R \ln a_{\text{liq}})]$$

În relația de mai sus  $T_f$  este temperatura de fierbere a solventului pur,  $a_{\text{liq}}$  este coeficientul de activitate al soluției,  $\Delta H_{Tf}^{\text{vap}}$  este entalpia de schimbare de fază a solventului pur la  $T_f$ , iar  $\Delta C_p^{\text{vap}}$  este diferența de capacitate calorică între fazele lichidă și de vapori a solventului pur la  $T_f$ .

### **Vaporizarea parțială a lichidelor multicomponente din picături**

Lichidele multicomponente presupun amestecul mai multor componente (J), fiecare reprezentată de o funcție proprie de distribuție a fazei de vapori  $f_j(l)$  cu parametrii  $\theta_j$  medie și deviația  $\sigma_j^2$  și ai fazei lichide  $f_{Lj}(l)$  cu parametrii  $\theta_{Lj}$  medie și deviația  $\sigma_{Lj}^2$ . Variația de distribuție  $l$  poate fi orice proprietate aleasă convenabil, ca de exemplu greutatea moleculară a speciilor.

Fracțiile molare din faza de lichid și din faza de vapori ale unei specii particulare  $j$  sunt date de relațiile :

$$x_j = x_{Fj} f_{Lj}(l) dl \quad \text{și} \quad y_j = y_{Fj} f_j(l) dl \quad \text{unde}$$

$x_{Fj}$  și  $y_{Fj}$  sunt fracțiile molare totale ale distribuției speciei  $j$  în fazele de lichid și vapori.

Presupunând faza de vapori ca fiind cvasistatică, atunci ecuațiile de transport pot fi scrise ca :

$$r^2 c_v \frac{\partial y_{Fj}}{\partial r} = c \bar{D}_j \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial y_{Fj}}{\partial r} \right)$$

$$r^2 c_v \frac{\partial \phi_j}{\partial r} = c \bar{D}_j \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \phi_j}{\partial r} \right) \quad \text{unde}$$

$\bar{D}_j$  este difuzivitatea medie, iar  $\phi_j$  reprezintă fie  $(y_{Fj}, \theta_j)$ , fie  $(y_{Fj}, \psi_j)$ , unde  $\psi = \theta^2 + \sigma^2$  este momentul central secund.

### 3.2.2. Definirea modelelor de calcul. Considerații generale

#### Modelul cinetic

Definirea modelului de calcul se poate face în mai multe variante, respectiv modelarea unei evaporări secvențiale bazate pe proprietățile de volatilitate ale elementelor, modelarea unei evaporări fracționate, cu vaporii în echilibru chimic cu materialul precursor, cu sau fără deviații cinetice de la echilibru. Vaporizarea începe de la temperaturi de ordinul 1500 - 2500 K (Ceplecha *et al.* 1998). Pentru determinarea modelului procesului de vaporizare am desfășurat experimente de vaporizare pe cristale monominerale prin ablație laser, urmate de o analiză termodinamică în desfășurare a acestui proces, analiză ale cărei rezultate vor defini modelul de calcul al proceselor de vaporizare. Pentru modelarea primară am propus un model atomic al vaporizării cu simplificarea ca suprafața corpului ce se vaporizează este fluidă și că energia internă a căldurii latente de vaporizare este complet utilizată pentru ca atomii să evadeze din lichid.

Modelarea propusă încearcă să caracterizeze evoluția unor granule acreționate la încălzirea la temperaturi înalte în cadrul unui model de vaporizare termodinamic compatibil. Modelul are câteva simplificări necesare și anume că granulele sunt de formă sferică și va determina evoluția tuturor variabilelor termodinamice, viteze și temperaturi ale elementelor degajate.

Ecuatiile modelului sunt similare cu ecuațiile de conservare pentru un fluid ideal și în forma Euleriană generalizată sunt :

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial f(w)}{\partial x} = g(w) \quad (3.1)$$

unde :  $w$  - vectorul variabilei conservative  
 $f(w)$  - vectorul fluxului  
 $g(w)$  - vectorul sursei

Efectele cinetice ar trebui să ducă la o fracționare izotopică și la o îmbogățire în izotopi grei a reziduurilor de vaporizare. Prezența sau absența fracționărilor izotopice în CAI ar trebui să reflecte condițiile formării acestora.

Din teoria cinetico-moleculară, rata cu care atomii sau moleculele unui gaz ideal lovesc o suprafață este dată de :

$$F = \frac{P}{\sqrt{2\pi RTM}} \quad (3.5)$$

unde :  $F$  - fluxul pe unitatea de suprafață al particulelor [moli/m<sup>2</sup>/s]  
 $P$  - presiunea parțială [N/m<sup>2</sup>]  
 $M$  - masa atomică sau moleculară a gazului [kg]  
 $R$  - constanta gazului ideal [J/(mol\*K)]  
 $T$  - temperatura în grade Kelvin

Pentru un sistem simplu, rata cu care elementul se evaporă la echilibru este egală cu rata cu care acesta recondensează și care e proporțională cu presiunea parțială de vapori. Pentru un gaz ideal, această presiune e dată de :

$$P = 10^5 e^{(-\Delta G_v^0 / RT)} \quad (3.6)$$

unde :  $\Delta G_v^0$  - energia liberă Gibbs de evaporare  
 $10^5$  - factor de conversie de la bari la N/m<sup>2</sup>

Această metodă de estimare a ratei de evaporare reprezintă un maxim posibil deoarece se presupune ca fiecare atom sau moleculă ce interacționează cu o suprafață rămâne atașat de aceasta și nu se ține cont de impedimentele și barierele fizice din calea procesului de evaporare. Procesele fizice din materialele reale duc la rate de evaporare sensibil diferite față de cele prezise de ecuațiile precedente, iar aceste diferențe sunt luate în calcul prin introducerea coeficienților de evaporare  $\alpha^{evap}$ . Acești coeficienți sunt întotdeauna mai mici sau egali cu 1 și sunt dați de mai multe tipuri de procese din lichid, cum ar fi diferența dintre gradele de libertate ale unei molecule din lichid și din faza de vapori și o barieră asociată cu ruperea legăturilor dintr-o moleculă în timpul disocierii la evaporare (Dreger *et al.*, 1962) sau spre exemplu ruperea structurii unei topituri polimerizate. Dacă mecanismele de evaporare și condensare sunt diferite, atunci și barierele asociate acestora sunt diferite, iar în acest caz coeficienții de evaporare și condensare sunt diferiți.

Ecuațiile 3.5 și 3.6 sunt aplicabile numai componentelor puri. Deoarece evaporarea este destul de puțin înțeleasă, am realizat mai multe modele de vaporizare dintre care unul are ca referință componentii puri. În esență acest model calculează ratele de evaporare maxime pentru oxizii puri care apoi sunt ponderate cu coeficienții de activitate ale componentelor respectivi și cu densitatea suprafeței topiturilor. Un alt model în dezvoltare este cel bazat pe echilibrul fazelor și calculează presiunile parțiale dintr-un sistem închis pentru toate gazele care pot fi în echilibru termodinamic cu faza lichidă. Acest model se bazează pe faptul că ratele maxime de evaporare ale oxizilor sunt date de ratele cu care moleculele sau atomii relevanți la echilibru bombardează suprafața topitunii.

### **Modelul componentelor puri**

O abordare similară cu cea pentru un gaz monocomponent poate fi aplicată și pentru compuși simpli, cum ar fi FeO. Din punct de vedere energetic, cel mai favorabil mecanism de evaporare pentru topitura de FeO este dat de reacția :



În cazul reacțiilor discociative precum cea de mai sus, rata de vaporizare e de obicei controlată de presiunea parțială a celui mai masiv produs, în acest caz Fe. La evaporarea și condensarea stoichiometrică într-un sistem închis, bilanțul de masă impune ca  $P_{\text{O}_2} = 0,5P_{\text{Fe}}$ . Din formula 3.6 se obține :

$$-\frac{G_{R1}^0}{RT} = \ln P_{\text{Fe}} + 0.5 \ln P_{\text{O}_2} = \ln P_{\text{Fe}} + 0.5 \ln 0.5 P_{\text{Fe}} = \ln P_{\text{Fe}} + 0.5 \ln P_{\text{Fe}} + 0.5 \ln 0.5 = 1.5 \ln P_{\text{Fe}} + 0.5 \ln 0.5$$

$$\ln P_{\text{Fe}} = -\frac{G_{R1}^0}{1.5RT} - 0.5 \ln 0.5 \Rightarrow P_{\text{Fe}} = e^{(-\Delta G_{R1}^0 / 1.5RT)} 0.5^{\frac{1}{3}}$$

Pentru obținerea fluxului de evaporare se utilizează ecuația 3.5, respectiv :

$$F_{\text{FeO}}^{evap} = 10^5 \frac{P_{\text{Fe}}}{\sqrt{2\pi RT M_{\text{Fe}}}} = 10^5 \frac{e^{(-\Delta G_{R1}^0 / 1.5RT)} 0.5^{\frac{1}{3}}}{\sqrt{2\pi RT M_{\text{Fe}}}} \quad (\text{3.7})$$



Pentru sistemele multicomponente, evaporarea componentelor puri trebuie ponderată cu coeficienți ce țin seama de activitățile acestor componente și de concentrația acestora la suprafața topiturii, respectiv pentru un sistem multicomponent ce conține și FeO, ecuația 3.7 va fi afectată cu un factor  $\alpha_{FeO}$ .

Pentru sistemele multicomponent miscibile, concentrația la suprafața topiturii a unui component este proporțională cu concentrația volumică. Așadar, rata de evaporare a unui component trebuie normalizată la densitatea volumică molară a acestui component. Prin urmare :

$$v_{FeO} [m/s] = \frac{F_{FeO}^{evap}}{C_{FeO} [moli/m^3]} \quad (3.8)$$

Rata de evaporare a unui component dintr-o topitură silicatică poate fi estimată din ecuația 3.8 prin multiplicarea acesteia cu densitatea topiturii. Prin urmare :

$$F_{FeO}^{evap} = v_{FeO} \rho X_{FeO} \gamma_{FeO} \alpha_{FeO}^{evap} = 10^5 \frac{\rho X_{FeO} \gamma_{FeO} \alpha_{FeO}^{evap} e^{(-\Delta G_{R1}^0 / 1.5RT)} 0.5^{\frac{1}{3}}}{C_{FeO} \sqrt{2\pi RT M_{Fe}}} \quad (3.9)$$

unde  $X_{FeO}$  este fracția molară a acestuia, iar  $\gamma_{FeO}$  este coeficientul de activitate al componentului.

Funcție de temperatură la care este vaporizată topitura, reacția de disociere moleculară poate produce O în loc de O<sub>2</sub>, iar acest fapt face ca egalitatea presiunilor parțiale să nu mai fie corectă. Pentru corectarea acestei situații se poate introduce un nou coeficient care e calculat astfel încât ratele de evaporare / condensare ale unui component pur să egaleze cea mai joasă frecvență de ciocnire cu o suprafață.

### **Modelul echilibrilor de fază**

Acest model calculează presiunile parțiale ale tuturor gazelor ce sunt în echilibru cu topitura și diferă de modelul anterior prin aceea că ratele de evaporare nu mai sunt simple funcții ale activității componentelor în cazul reacțiilor disociative. De exemplu, presiunea parțială de echilibru pentru Fe<sup>(9)</sup> nu depinde doar de activitatea FeO în topitură ci și de presiunile parțiale de echilibru ale O<sub>2</sub> și O pentru întreg sistemul. Acest model trebuie de asemenea adaptat cinetic la condițiile nebulare, în sensul în care trebuie ținut de asemenea seama de activitatea gazelor nebulare exterioare sistemului.

Wang (1995) a constatat în urma unor experimente de vaporizare ca nu există o zonare radială în reziduul de vaporizare și a concluzionat că difuzia nu a jucat un rol în aceste experimente. Ca urmare, ratele de modificare a numărului de moli pentru diferiți componente  $i$  ai sistemului, într-o sferă de rază  $R$ , pot fi descrise de un set de ecuații diferențiale simple de forma:

$$\frac{dN_i}{dt} = -4\pi R^2 \sum_j F_{ij}^{evap} \quad (3.10)$$

Majoritatea componentelor au mai mult de o cale de evaporare și de aceea e necesară introducerea sumei în ecuația 3.10. Spre exemplu, Al se poate evapora în cel puțin 3 căi de reacție prin disociere de oxigen :



În mod similar fluxului unui component, se poate defini și fluxul evaporării unui izotop al elementului respectiv.

Fluxul  $J_{ij}$  al unei specii  $i$  între faza condensată și faza gazoasă poate fi definită ca :

$$J_{ij} = \alpha \frac{X_i^c P_j^{sat} - X_i^g P_j}{\sqrt{2\pi m_i RT}} \quad (3.11)$$

unde :  $J_{ij}$  - fluxul pe unitatea de suprafață a izotopului  $i$  al elementului  $j$

$\alpha$  - coeficient de implantare

$P_j$  - presiunea gazului ce conține elementul  $j$

$P_j^{sat}$  - presiunea de saturație a vaporilor gazului conținând  $j$

$m_i$  - masa moleculară a speciei dominante de gaz ce conține  $i$

$X_i^c$  - fracția atomilor izotopului  $i$  al elementului  $j$  la suprafața fazei condensate

$X_i^g$  - fracția atomilor izotopului  $i$  al elementului  $j$  în gaz

R - constanta gazului ideal

T - temperatura în grade Kelvin

Semnul pozitiv pentru  $J_{ij}$  corespunde unei vaporizări nete, semnul negativ unei condensări, iar valoarea 0 definește echilibrul între condensare și vaporizare.

### 3.3. Experimente de vaporizare a silicaților

Înțelegerea proceselor fizice și chimice ce au avut loc în nebuloasa de acreție solară timpurie, între care vaporizarea și condensarea trebuie să fi avut un rol major în formarea primelor corpuri solide, se poate face numai prin studiul echilibrelor de fază solid - lichid - gaz ce pot clarifica relațiile între faze și efectele cinetice ce au dus la formarea mineralelor constituente ale corpurilor chondritice.

Vaporizarea congruentă sau incongruentă a mineralelor este factorul determinant în fracționarea chimică din timpul proceselor de vaporizare. Un astfel de comportament al procesului de vaporizare poate fi observat prin studiul condensului și al rezidului rămas, iar din acest punct de vedere trebuie făcute precizări relativ la faza de referință aleasă :

1. În sistemul rezidului, dacă un mineral rezidual rămâne identic cu mineralul inițial, fără formarea altor faze solide, mineralul este considerat că se evaporă congruent. Dacă în timpul vaporizării se formează alte minerale ca faze reziduale, atunci mineralul inițial este considerat că se evaporă incongruent.

2. În sistemul condensului este dificil de aplicat o asemenea convenție deoarece fracționarea chimică din timpul vaporizării face ca mineralele condensate să difere în general de mineralul inițial în așa fel încât nu este relevantă o congruență între condens și reziduu. Cu toate acestea, comparația între reziduu și condens este factorul determinant în clarificarea mecanismelor de vaporizare.

În cazul genezei CAI ca reziduu, vaporizarea incongruentă trebuie să fi fost procesul dominant, altfel nu am fi avut de-a face cu o paragenază atât de refractară. Pe de altă parte, o vaporizare incongruentă presupune un proces în care faza lichidă s-a aflat la un moment dat în echilibru termodinamic cu vaporii, presiunile parțiale și presiunile de saturație fiind mărimile ce definesc acest echilibru la o temperatură dată.

Scopul experimentelor de vaporizare este identificarea speciilor volatile și moderat volatile dintr-o compoziție dată precum și a reacțiilor dominante în condițiile fizice ale formării CAI.

Nu s-a urmărit validarea modelelor matematice ale vaporizării prin compararea predicțiilor acestora cu rezultatele experimentelor deoarece în cazul vaporizării, toate variabilele joacă un rol important, respectiv forma fizică în care este acumulată topitura, atmosfera în care se desfășoară vaporizarea, viteza și turbulența curentului atmosferic, fracționarea fizică, gravitațională a topiturii, temperatura, etc. Simularea acestor condiții s-a dovedit a fi mult prea dificilă și costisitoare ca să poată fi realizată la o scară personală ce nu implică instituții cu bugete semnificative. Deși s-a încercat înlocuirea atmosferei de argon cu una de hidrogen, mai apropiată realității nebulare, experimentele s-au dovedit a fi prea dificil de realizat din cauza pericolului permanent de explozie, dar rezultatele au fost semnificativ diferite față de atmosfera inertă.

### **3.3.1. Descrierea experimentelor**

Experimentele de vaporizare au fost efectuate cu un aparat laser SYNRAD Firestar 400, proprietatea firmei S.C. ADECCO S.R.L. utilizat la tăierea profilor în diverse materiale printre care sticlă și oțel.

Experimentele de vaporizare au constat în iradierea mineralului inițial cu fasciculul laser pe perioade variabile de timp. Mineralul a fost așezat pe un creuzet profilat din tablă de tungsten într-o atmosferă controlată formată din argon cu puritatea industrială standard de 99,998 % ce spăla proba pentru îndepărtarea vaporilor care au fost condensați pe lamele de sticlă răcită cu pile Peltier. Temperatura estimată rezultată din iradierea laser a fost funcție de numărul de pulsuri laser trase și s-a înscris în domeniul 1000°K - 4000°K.

Mineralele supuse experimentelor au fost alese dintre constituenții majori ai chondritelor, respectiv forsteritul ( $Mg_2SiO_4$ ) și enstatitul ( $MgSiO_3$ ). De asemenea, pentru identificarea speciilor volatile și compararea volatilității elementelor, s-au realizat experimente de vaporizare și pe minerale precum diopsidul ( $CaMgSi_2O_6$ ) și feldspați plagioglași  $(Na,Ca)(Al,Si)_4O_8$ .

Presiunile atmosferei la care s-au desfășurat experimentele de vaporizare au fost în două trepte, respectiv presiunea atmosferică pentru atmosfera de argon și hidrogen și presiuni foarte mici, apropiate de vid pentru atmosfera de hidrogen.

### **3.3.2. Punctul triplu al topiturilor silicatică**

Punctul triplu, la care fazele solid, lichid și vapori coexistă în echilibru, definește limita de presiune pentru stabilitatea fazei lichide.

În nebuloasa solară timpurie, în care hidrogenul și heliul aveau o concentrație cu  $10^4$  și  $10^3$  mai mare decât elementele constituente ale silicaților, punctul triplu apare la presiuni mai înalte decât în condiții de vid. În toate situațiile, lichidul nu este stabil la presiuni mai mici de  $2 \times 10^{-2}$  bari, iar în cazul în care hidrogenul se combină cu ionii metalici sau cu oxizii pentru a forma specii gazoase, presiunea punctului triplu se ridică la valori și mai mari.

În cazul unor procese dinamice, lichidul se poate apărea în formă metastabilă și la presiuni mai mici în prezența hidrogenului, prin încălzirea foarte rapidă a prafului, și se evaporă rapid.

Aceste lichide pot fi relevante pentru formarea CAI dar nu sunt relevante însă pentru formarea chondrulelor care trebuiau să rămână în formă lichidă o perioadă destul de lungă de timp și deci aveau nevoie de condiții stabile de formare. Prin extensie, considerăm și formarea majorității CAI tot în condiții nebulare stabile.

### **3.3.3. Rezultatele experimentelor de vaporizare a mineralelor**

#### **a. Forsteritul**

Probele de forsterit au fost extrase din olivina meteoritului Fukang, de compoziție Fo<sub>86,4</sub> cu raporturile molare Fe / Mg = 0,1367, Fe / Mn = 40,37, iar Ni = 0,03 % procente de masă pentru margini și Fo<sub>98</sub> pentru miez.

Experimentul de vaporizare a avut durate variabile de la un minut la 10 minute din cauza limitărilor pe care instalația laser le-a pus asupra duratei. În poziția de montaj pentru experimentele de vaporizare răcirea nu se realiza în parametri normali așa încât timpii de funcționare au trebuit scurtați.

Experimentele s-au desfășurat în atmosferă de argon cu excepția a două cazuri în care atmosfera a fost de hidrogen la presiune joasă.

În cazul vaporizării în atmosferă de argon la temperaturi mai mari de 2500° K, analiza materialului condensat a arătat o îmbogățire în siliciu, respectiv o sărăcire în Mg și Fe deși analiza reziduului rămas a arătat o evaporare congruentă. În toate aceste experimente s-a constatat un raport (Mg+Fe) / Si de 1 - 1,1 ceea ce arată că materialul condensat avea compoziția normativă a unui piroxen.

Interpretarea rezultatului este relativ ambiguă având în vedere faptul că acest condens a fost depus pe un suport de sticlă. Este posibil ca analiza LA-ICP-MS să fi determinat o evaporare locală a suportului. Pe de altă parte este la fel de probabil ca unii din ionii de Mg și Fe să fi devenit extrem de mobili fiind pierduți din sistem.

Faptul că forsteritul pare a avea o vaporizare congruentă ne duce la concluzia că evaporarea la temperaturi mai mari de 2500° K se face în clusteri moleculari, iar redistribuirea elementelor între faze are loc în norul de vapori. La aceste temperaturi, la durata pulsurilor nu putem vorbi de un echilibru între faza lichidă și cea de vapori.

În cazul temperaturilor mai joase date de obturarea parțială a fascicolului laser pe un mediu mai puțin transparent am constatat o vaporizare congruentă a forsteritului din miez dar o vaporizare incongruentă a olivinei de pe marginea cristalelor, respectiv cea mai bogată în fayalit. Reziduul de vaporizare a constatat dintr-un film subțire de olivină mai magneziană decât protolitul, iar condensul a avut aceeași compoziție normativă de piroxen.

În cadrul celor două experimente în atmosferă de hidrogen, rezultatele au fost complet diferite. Analiza filmului condensat a arătat o îmbogățire în Mg care a fost interpretată ca fiind rezultatul unei reacții chimice la suprafața topiturii, reacție care ar fi putut decurge astfel :



Desigur că sunt posibile și ale căi de reacție la temperaturi mai mari, la care tetraedrii de siliciu sunt disociați în SiO<sub>2</sub> sau SiO și oxigen. În experimentele de topire și vaporizare a silicei, realizare de Mysen și Kushiro (1988) s-a constatat că acesta are un punct triplu la aproximativ 1600° C și presiunea de 2 x 10<sup>-6</sup> și 5 x 10<sup>-5</sup> bari pentru o fugacitate a oxigenului de 10<sup>-7</sup> și respectiv 10<sup>-11</sup> bari. Vaporizarea este congruentă la presiuni sub acest punct triplu. Deoarece ei au constatat că silicea are

un interval de topire de circa 100°C au concluzionat că lichidul nu este SiO<sub>2</sub> pur ci că sistemul nu e unar în apropierea punctului triplu. Cel mai probabil lichidul era compus din două faze, respectiv SiO<sub>2</sub> și SiO.

Așadar forsteritul pur prezintă o vaporizare congruentă, iar soluția solidă de olivină una incongruentă, rezultând un reziduu mai forsteritic decât protolitul. Căldurile latente de vaporizare pot fi calculate din presiunile parțiale de vapori. Rezultatele calculelor termodinamice extrase din literatură dau 640 kJ / mol pentru forsterit, 875 kJ / mol pentru diopsid și 480 kJ / mol pentru silice.

Din experimentele de vaporizare a olivinei descrise mai sus se trage concluzia imediată că Mg și Si au o volatilitate asemănătoare pe când fierul este mai volatil. În cazul în care apar reacții chimice, Mg devine mai volatil decât Si.

### **b. Enstatitul**

Probele de enstatit au fost extrase din mesostaza meteoritului Zaklodzie, cu o compoziție variind între Fs<sub>0,1</sub>Wo<sub>0,7</sub> și Fs<sub>1,6</sub>Wo<sub>0,7</sub>. Ortoenstatitul compune 60% din volumul meteoritului și apare ca particule cu dimensiunea de 1-2 mm, restul meteoritului fiind compus din ~ 20 % metal Fe-Ni, ~ 10 % troilit, iar restul de ~ 10 % feldspați cu o compoziție bimodală.

Experimentele s-au desfășurat numai în atmosferă de argon la presiunea de un bar.

În cazul vaporizării în atmosferă de argon la temperaturi mai mari de 2500°K, analiza reziduuului rămas a arătat o evaporare congruentă.

În cazul temperaturilor mai joase date de obturarea parțială a fascicolului laser pe un mediu mai puțin transparent am constatat o vaporizare incongruentă a enstatitului, reziduuul rămas într-un film subțire având o componentă normativă de forsterit.

Evaporarea incongruentă a enstatitului produce un reziduu cu compoziție forsteritică și un gaz îmbogățit în SiO<sub>2</sub> care probabil că reacționează cu Mg pentru a produce iarăși enstatit. Experimentul este în acord cu experimentele lui Mysen și Kushiro.

Din experimentele de vaporizare a enstatitului descrise mai sus se trage concluzia imediată că Mg și Si au o volatilitate asemănătoare la temperaturi înalte pe când la temperaturi mai joase se produce un reziduu mai refractar cum e forsteritul, siliciul manifestând un caracter mai volatil decât magneziul. Prin urmare în acest caz se poate vorbi de un fenomen de fracționare al mineralelor înaintea fracționării elementelor.

### **c. Diopsidul**

Probele de diopsid au fost extrase din incluziunile silicaticice ale meteoritului Patagonia care sunt compuse din diopsid cromifer și care apar ca cristale subhedrale cu dimensiunea între 5 mm și 1 cm de compoziție Fs<sub>3</sub>Wo<sub>43</sub>.

Experimentele s-au desfășurat numai în atmosferă de argon la presiunea de un bar.

Vaporizarea diopsidului e una complexă, incongruentă, cele 4 experimente desfășurate nedând rezultate asemănătoare. În primul experiment reziduuul a avut o compoziție normativă tot de diopsid dar mai bogat în calciu, respectiv Wo<sub>48</sub> care se poate datora variațiilor locale, vaporizarea putând fi considerată congruentă.

Cel de-al doilea experiment s-a desfășurat tot la temperatură înaltă dar la un număr mai mare de pulsuri laser care au dus la formarea unui mic crater plin cu lichid pe cristalul de diopsid. Analiza a fost realizată prin dizolvare și a rezultat o compoziție normativă apropiată de monticellit.

Cel de-al treilea experiment s-a desfășurat la o temperatură mai joasă dar filmul de reziduu creat a fost extrem de subțire, iar analiza nu s-a putut desfășura. Ca atare s-a trecut la cel de-al patrulea experiment tot la temperatură înaltă. Deși identic ca timp cu primul experiment și desfășurat pe același cristal, rezultatul analizei a indicat un diopsid rezidual mai calcic dar diferit de primul, respectiv  $WO_{56}$ .

Din experimentele de vaporizare a diopsidului descrise mai sus se trage concluzia imediată că Mg și Si au o volatilitate mai mare decât Ca. Rezultatele nu sunt concludente în ceea ce privește modul în care se evaporă Mg și Si din diopsid.

În ceea ce privește experimentul de vaporizare al plagioclazului, analiza reziduuului a arătat un feldspat nestoichiometric, sărăcit puternic în  $Na_2O$  pe suprafață.

### **3.4. Modelarea proceselor de vaporizare**

Din studiul proceselor de evaporare, se poate trage concluzia că majoritatea speciilor volatile, componente ale unei topituri, se evaporă progresiv la temperaturi înalte de la suprafața topitunii.

Pentru a fi în acord cu modelul Rayleigh și modelul Shu prezentate anterior, considerăm că evaporarea nu se face în vid ci într-un mediu ce favorizează îndepărtarea rapidă a vaporilor din vecinătatea topitunii. Modelul Shu explică jeturile bipolare ce afectează discul nebular din jurul unei stele în acreție și ca atare se va ține cont de existența unei atmosfere rarefiate în jurul topitunii.

Ratele de evaporare ale speciilor volatile, respectiv schimbarea compoziției suprafeței topitunii depind direct de condițiile procesului de vaporizare cum ar fi :

- compoziția topitunii în masă și la suprafață,
- temperatura suprafeței topitunii,
- compoziția atmosferei,
- timpul de expunere al stratului topit la condițiile exterioare,
- viteza și turbulența atmosferei deasupra suprafeței topite,
- curenții de convecție și amestecul în topitură. Dacă avem de-a face cu un curent de convecție, este de așteptat o sărăcire mai redusă în volatile a suprafeței topitunii față de cazul unei topituri statice.

#### **3.4.1. Modelarea transferului de masă**

Acest model calculează cinetica vaporizării speciilor volatile dintr-o topitură statică ce se află în contact direct cu un jet de gaz. Modelul se bazează pe legea difuziei a lui Fick pentru topitură și relațiile de transfer de masă în faza gazoasă care este considerat a fi un proces cvasistatic. Modelul ține seama de modificarea concentrațiilor la limita lichid-gaz atât pentru faza lichidă cât și pentru faza gazoasă.

Procesul de evaporare poate fi descris ca un proces de difuzie a unui component volatil într-un strat superficial aproximativ static al lichidului, strat ce este expus pentru o perioadă finită de timp unui curent de gaz atmosferic exterior. În zonele ce prezintă bucle de convecție (de exemplu în cazul fierberii) presupunerea unui strat superficial static nu mai este valabilă și atunci trebuie luat în calcul transferul convectiv de masă în interiorul lichidului.

Lungimea  $L_g$  a stratului expus curgerii atmosferice este lungimea cercului mare al sferei de lichid. Aici am luat în considerare că atmosfera în care se află topitura curge unidirecțional pe toată suprafața sferei. La suprafața lichidului, componentul  $j$  se evaporă formând componentul  $i$  gazos. Acest component  $i$  difuzează printr-un strat Nernst în faza gazoasă a atmosferei de deasupra lichidului. Grosimea acestui strat Nernst este dată de relația :

$$\delta_N = \frac{\Delta C_i}{\left(\frac{\partial C_i}{\partial y}\right)_{y=0}} \quad (3.4.1)$$

unde  $\Delta C_i$  este diferența dintre concentrația molară a speciei  $i$  în faza gazoasă din imediata apropiere a suprafeței lichidului, considerată de saturație ( $C_i^*$ ) și concentrația molară a aceleiași specii  $i$  în curentul de gaz atmosferic, chiar la limita exterioară a stratului Nernst ( $C_i^b$ ).

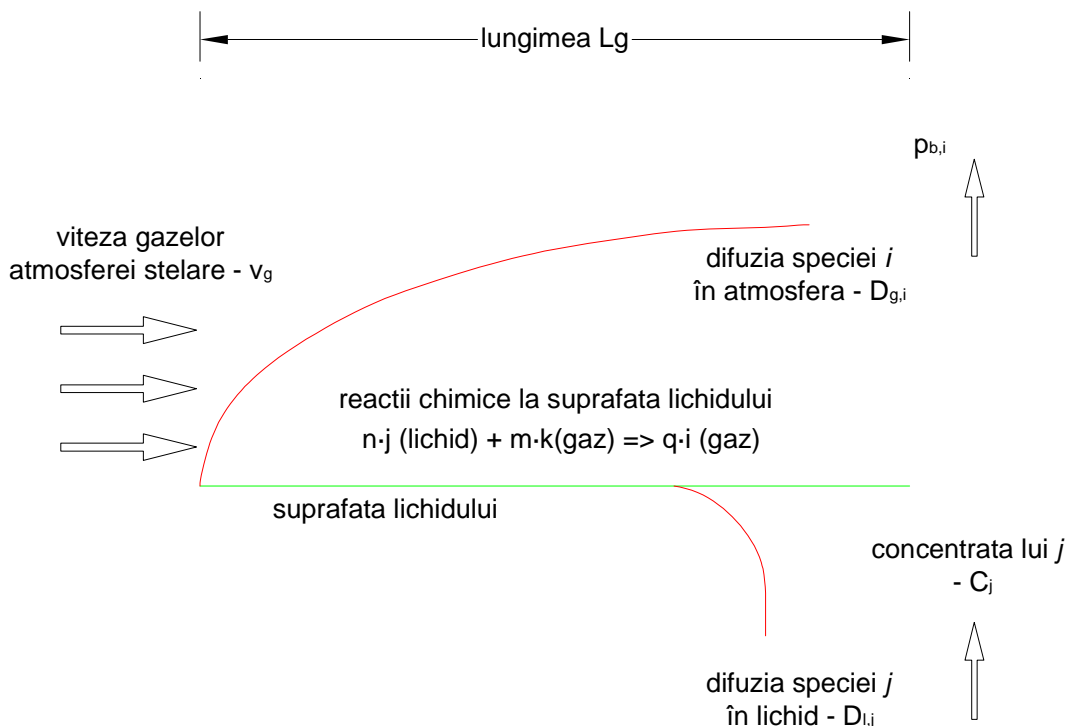
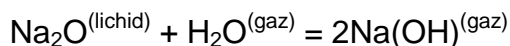


Figura III.4.1 - Schema procesului de evaporare a unui component  $j$  ce reacționează la suprafața topiturii cu specia gazoasă  $k$  pentru a forma specia gazoasă  $i$

Pentru modelarea cu cât mai mare acuratețe a proceselor fizice ce au loc în cazul evaporării, am ținut cont și de eventualele reacții chimice ce pot avea loc la suprafața topiturii, între componentele acesteia și gazele atmosferei stelare. Un exemplu de astfel de reacție poate fi :

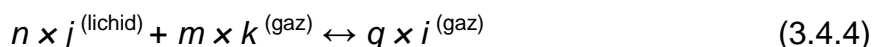


Concentrația vaporilor de apă sau presiunea parțială a vaporilor de apă din atmosfera stelară poate crește rata de evaporare a unor elemente care la temperaturi joase ale topiturii, în condiții uscate, s-ar evapora cu rate neglijabile. De asemenea și prezența altor oxizi are aceeași influență asupra vaporizării, respectiv creșterea ratelor de vaporizare a speciilor volatile.

$$K_{\text{NaOH}} = \frac{(p_{\text{NaOH}}^*)^2}{a_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.4.2a)$$

La suprafața topiturii, Na<sub>2</sub>O poate de asemenea fi redus de către gazele reducătoare din atmosferă, cum ar fi CO.

Ecuția generală a evaporării unui component  $j$  din topitura lichidă, ce reacționează cu o specie gazoasă  $k$  pentru a forma specia gazoasă  $i$  este :



Rezultatul evaporării duce la pierderea componentului  $j$  de la suprafața topiturii. Presiunea parțială locală de vapori a speciei noi  $i$ , chiar deasupra suprafeței topiturii, se presupune a fi în echilibru cu  $k$  și  $j$ . Presiunea de saturație a speciei  $i$  ( $p_i^*$ ) depinde de activitatea chimică a speciei  $j$  din lichid la suprafața acestuia și de presiunea parțială a speciei gazoase  $k$  ce participă la reacție :

$$p_i^{*q} = K(T) \cdot a_j^n \cdot p_k^m \quad (3.4.5)$$

unde  $m$ ,  $n$  și  $q$  sunt coeficienții stoichiometrici ai reacției. Un exemplu al unui astfel de proces de evaporare este reacția dintre oxidul de sodiu și vaporii de apă din atmosfera gazoasă.

Pierderea speciei  $j$  din topitură duce la scăderea concentrației acesteia la suprafața topiturii. Prin urmare este necesar studiul difuziei acestei specii în topitură, iar pentru început se consideră topitura ca fiind statică.

#### **a. Transferul de masă într-un strat static de topitură**

Difuzia unei specii volatile  $j$  în stratul de la suprafața unei topituri poate fi descrisă de Legea a II-a a difuziei a lui Fick care dă profilul concentrației  $C_j$  a speciei respective în topitură :

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_{l,j} \cdot \frac{\partial^2 C_j}{\partial y^2} \quad (3.4.6)$$

Ecuția (3.4.6) este valabilă doar în cazul în care nu are loc nicio reacție chimică în interiorul topiturii. Coeficientul de interdifuzie  $D_{l,j}$  este dependent de temperatură și compoziție și prin urmare trebuie să fie dependent și de poziție. În cele mai multe cazuri, diferențele de compoziție dintre stratul superficial al topiturii și masa topiturii sunt relativ mici, astfel încât coeficientul de interdifuzie  $D_{l,j}$  este considerat constant pe parcursul procesului de evaporare în limitele distanței de difuzie. Această presupunere poate da însă erori la derivarea ratelor de difuzie ce depind de curba concentrației.

La suprafața topiturii, la  $y = 0$ , pierderea prin evaporare a speciei  $j$  este dată de legea a II-a a lui Fick :

$$Q_{l,j} = -D_{l,j} \cdot \left( \frac{\partial C_j}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (3.4.8)$$

Curba concentrației și panta  $(\partial C_j / \partial y)_{y=0}$  pot fi determinate prin rezolvarea ecuației (3.4.6) în condițiile la limită (3.4.7). Printre alții, Beerkens (2001) a prezentat o ecuație pentru calculul concentrației speciilor volatile la interfața gaz - lichid care a fost derivată din Crank (1975) dar această ecuație poate fi aplicată numai în cazul în care se presupune un strat de topitură infinit și un raport constant între concentrația la suprafața a speciei  $j$  și presiunea sa de saturație în faza de vapori. În cele mai multe cazuri prezentate în literatură, coeficienții de difuzie în topitură sunt considerați constanți în timpul transferului de masă în condiții izoterme.



**b. Transferul de masă în faza gazoasă - Coeficientul de transfer de masă**

În mod similar cazului fazei lichide, fluxul molar al unei specii volatile  $i$  poate fi determinat din Legea a II-a a difuziei a lui Fick pentru faza gazoasă care dă profilul concentrației  $C_i$  a speciei respective în atmosferă :

$$Q_{g,i} = -D_{g,i} \cdot \left( \frac{\partial C_i}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (3.4.9)$$

Lewis și Whitman au descris teoria modelării transferului de masă în fluide printr-un strat limită fictiv  $\delta_N$  (stratul Nernst) cu următoarele presupuneri :

- Transferul de masă în faza gazoasă are loc prin acest strat limită ;
- Transferul unidimensional prin acest strat are loc numai prin difuzie ;
- Curba concentrației e staționară adică independentă de timp.

Pe baza acestor presupuneri, ecuația de continuitate în stratul limită este :

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} = 0 \quad (3.4.10)$$

Condițiile la limită pentru stratul Nernst sunt :

$$\text{pentru } y = 0 \text{ (la suprafață)} \quad C_i = C_i^* \quad (3.4.11a)$$

$$\text{pentru } y = \delta \quad C_i = C_i^{\text{global}} \quad (3.4.11b)$$

unde  $C_i$  este concentrația molară a componentului  $i$  în faza gazoasă (în moli / m<sup>3</sup>).

Prin aplicarea legii gazelor ideale în condiții izoterme în stratul Nernst, combinată cu ecuațiile (3.4.12) și (3.4.13) se obține :

$$Q_{g,i} = \frac{h_{g,i}}{R \cdot T} \cdot (p_i^*(t) - p_i) \quad (3.4.14)$$

Problema importantă care apare în ecuația (3.4.14) este determinarea coeficientului de transfer de masă  $h_{g,i}$ . Experimentele de evaporare desfășurate în medii cu diverse forme geometrice au dat rezultate diferite în privința ratelor de evaporare. Ca atare, și în procesele de evaporare intervin relații criteriale analoage relațiilor din dinamica fluidelor sau transferului de căldură.

Conform ecuației Froessling numărul Sherwood poate fi exprimat ca o funcție a numerelor Reynolds și Schmidt. De exemplu, pentru o sferă numărul Sherwood are expresia :

$$Sh = 2 + 0,6 \text{ Re}^{1/2} \text{ Sc}^{1/3} \quad (3.4.16)$$

Numărul Reynolds este un număr specific dinamicii fluidelor și este definit ca raportul dintre forțele inerțiale și forțele de frecare vâscoasă. Expresia numărului Reynolds depinde de tipul de interacțiune dintre fluide relativ la o suprafață, iar pentru o sferă așezată într-un fluid are expresia generală :

Prin urmare, pentru o sferă, la numere Reynolds mari :

$$Sh = \frac{hd}{D} = 2 + \text{Re}^{1/2} \text{ Sc}^{1/3} \Rightarrow h = \frac{D \cdot (2 + \text{Re}^{1/2} \text{ Sc}^{1/3})}{d} \quad (3.4.18)$$

**c. Transferul de masă și căldură de la o sferă la viteze atmosferice mici**

Problema principală care se pune în cazul vaporizării este faptul că sfera de topitură pierde atât masă cât și căldură.

Pentru definirea problemei se consideră o sferă de rază  $R$  așezată într-un curent de fluid compus din două specii  $A$  și  $B$  inerte chimic una față de cealaltă. În centrul sferei se consideră un sistem de axe rectangulare  $Ox$ ,  $Oy$  și  $Oz$ . La distanță mare față de sferă, discul de acreție se mișcă cu viteza  $w$  în direcția pozitivă a axei  $Ox$ . Discul de acreție este considerat a avea densitatea constantă dar, desigur, va avea compoziție variabilă.

Dacă asimilăm discul de acreție cu un gaz ideal, presupunere ce nu este foarte deplasată din moment ce temperaturile erau suficient de mari pentru ca majoritatea componentelor să fie în stare de vapori, iar densitatea era mică, fie  $p_A$  și  $p_B$  presiunile parțiale ale componentelor  $A$  și  $B$ . Pentru simplificarea modelului vom presupune de asemenea că variația presiunii nebulare  $P$  este foarte mică în comparație cu variația presiunilor parțiale și că deoarece viteza relativă e foarte mică, predominante sunt forțele de inerție și eventual de frecare comparativ cu forțele de presiune. Ca atare se va considera  $P$  ca fiind constantă. De asemenea, date fiind temperaturile foarte mari ale discului de acreție, se vor considera variațiile de temperatură foarte mici comparativ cu temperatura însăși. Cu aceste presupuneri și luând în considerare difuzia termică, fluxul molar  $F_i$  ( $i = A, B$ ) al speciilor implicate are forma :

$$F_A = -\frac{1}{RT_\infty} D \left( \nabla p_A + \frac{k_T P}{T_\infty} \nabla T \right) + \frac{p_A}{RT_\infty} \bar{v} \quad (3.4.19)$$

unde  $M_A$  și  $M_B$  sunt masele moleculare ale speciilor  $A$  și  $B$ , iar  $D$  este coeficientul de difuzie redus, definit astfel :

$$D = \frac{D_{AB}}{1 + \frac{(M_A - M_B)p_{A\infty}}{M_B P}} \quad (3.4.21)$$

unde  $p_{A\infty}$  este presiunea parțială a speciei  $A$  la mare distanță față de sferă,  $D_{AB}$  este coeficientul de difuzie binar al lui  $A$  și  $B$  și este constant,  $k_T$  este raportul de difuzie termică definit ca atunci când este negativ, specia  $A$  se mișcă către regiunea fierbinte, iar când este pozitiv se mișcă spre regiunea rece, iar  $\bar{v}$  este viteza medie a curentului de gaz nebular.

Din ecuațiile fluxurilor termic și molar ale speciei  $A$  se pot defini numerele Nusselt și Sherwood care sunt :

$$Nu_{total} = \frac{\dot{Q}_T / (4\pi a^2)}{KT_\infty / a} = \beta \frac{Pr}{Sc} C_0 + \left( \beta k_T \frac{Pr}{Sc} + 1 + \frac{1}{2} Re Pr \right) V_0 \quad (3.4.35)$$

și

$$Sh_{total} = \frac{\dot{Q}_P / (4\pi a^2)}{(P / RT_\infty)(D / a)} = \left( 1 + \frac{1}{2} Re Sc \right) C_0 + k_T V_0 \quad (3.4.36)$$

**d. Transportul de masă în topitură - Convecția forțată**

Curenții ce pot apărea într-o topitură, datorati fie fierberii fie degazării conduc la convecție forțată. Convecția liberă este cauzată de diferențele de densitate prezente în interiorul topiturii ce pot fi cauzate fie de eventuale diferențe de temperatură sau gradientilor de concentrație fie de gradientii de tensiune superficială prezenți la suprafața topiturii. Curgerile convective pot avea un impact semnificativ asupra transportului speciilor volatile în topitură și mai ales la suprafața acesteia, reîmprospătând cu specii volatile stratul de suprafață sărăcit din cauza evaporării, strat care este presupus a fi în echilibru cu atmosfera locală de deasupra topiturii.

Curgerile tridimensionale din topitură pot fi derivate din ecuațiile de moment sau din ecuațiile Navier - Stokes și ecuația de conservare a masei.

Pentru caracterizarea transportului de masă în topitură se va folosi numărul Péclet pentru difuzia de masă, respectiv :

$$Pe_j = \frac{vL}{D_j} = Re_j \cdot Sc \quad (3.4.37)$$

În mod grosier, pentru  $Pe > 1$ , transportul speciei  $j$  în interiorul topiturii de în principal rezultatul convecției. În ecuația (3.4.37),  $L$  reprezintă o lungime caracteristică ce trebuie definită, de exemplu diametrul sferei topite sau lungimea circumferinței cercului mare al sferei. Pentru simularea transportului de masă în topitură au fost folosite metode CFD (Computational Fluid Dynamics) care discretizează ecuațiile de schimb descrise în Anexa 2 pentru diferite volume de interes și care rezolvă ecuațiile cu condițiile de margine următoare pentru un volum unitar rectangular :

- în pe fețele laterale și inferioară :  $v_x = v_y = v_z = 0$
- la suprafața topiturii :  $v_y = 0$
- $\partial v_x / \partial y = \partial v_z / \partial y = 0$  (fără forfecare)
- $Q_j = Q_j(x, z, t)$

Pentru simularea numerică a proceselor de difuzie și de convecție din topitura silicatică a fost utilizat mediul MATLAB. Detaliile metodelor numerice sunt tratate pe larg în manualele MATLAB și nu vor fi expuse aici dar este de reținut că aceste calcule se bazează pe metoda diferențelor finite. Mediul MATLAB a fost folosit pentru simularea convecției în topitură ca rezultat al evaporării neuniforme de pe suprafața sa.

**e. Curenți Marangoni - Convecția liberă**

Curgerile convective locale din stratul de suprafață al unei topituri pot fi cauzate de efectul Marangoni. Acest efect este fenomenul prin care un lichid curge de-a lungul unei interfețe gaz - lichid sau lichid - lichid din zonele cu tensiune superficială mică spre zonele cu tensiune superficială mai mare. Pentru o topitură statică, compoziția stratului de suprafață poate fi diferită de compoziția globală datorită sărăcirii în speciile volatile. Tensiunea superficială depinde intrinsec de compoziția lichidului, iar pentru topiturile minerale, diverșii componenți pot mări sau micșora tensiunea superficială. De asemenea această tensiune depinde de temperatura topiturii, iar posibili gradienti de temperatură pe suprafață o pot influența puternic.

### 3.4.2. Modelarea proprietăților termodinamice ale topiturilor silicaticice

Derivarea proprietăților termodinamice ale unei topituri silicaticice multicomponente este o sarcină extrem de complexă din cauza interacțiunilor puternice dintre constituenții săi. Unitățile structurale (tetraedrii de  $\text{SiO}_4$ ) din rețeaua topituri au un efect semnificativ asupra interacțiunilor sau legăturilor dintre ionii sau atomii liberi constituenți ai acestei topituri și activitățile chimice ale oxizilor simpli ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) din topitură. Coeficienții de activitate pot fi cu câteva magnitudini mai mici decât unitatea.

#### a. Modelul Speciilor Asociate Termochimic (ASM)

Activitatea chimică  $a_j$  a unui component  $j$  al topituri, relativă la starea lichidă pură a aceluși component, la aceeași temperatură e egală cu produsul dintre coeficientul de activitate  $\gamma_j$  al respectivei specii și fracția sa molară  $X_j$  din faza respectivă :

$$a_j = \gamma_j \cdot X_j \quad (3.4.38)$$

Pentru caracterizarea termodinamică a unei faze topite singulare e necesară descrierea coeficienților de activitate ai tuturor speciilor  $i$  ce compun faza topită respectivă, ca funcții de compoziția topituri și temperatură :

$$\gamma_i = f(X_1, \dots, X_i, \dots, X_n, T)$$

Acest tip de relații este unul foarte complex și dificil de determinat pentru topiturile cu compoziții complexe. Prin urmare e necesară dezvoltarea unui model matematic care să descrie comportamentul termodinamic al topiturilor silicaticice și care să permită calculul activităților chimice ale componentelor (oxizii simpli și speciile asociate) pentru o cât mai mare varietate de compoziții, ca o funcție de temperatură.

În cadrul acestui model, topitura este considerată ca un amestec ideal de oxizi simpli și specii asociate (compuși stoichiometrici cu proprietăți termodinamice cunoscute sau estimate). De exemplu, sistemul binar  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ , notat N-S e considerat ca un amestec de oxizi simpli și specii asociate astfel : N, S,  $\text{N}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_3\text{S}_2$ , NS,  $\text{NS}_2$  și  $\text{N}_3\text{S}_8$ , conform metodei dezvoltate de Conradt (1998).

Activitatea chimică (relativă la lichidele pure, neamestecate) a fiecăruia dintre aceste componente N ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), S ( $\text{SiO}_2$ ) și a speciilor asociate  $\text{N}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_3\text{S}_2$ , NS,  $\text{NS}_2$ ,  $\text{N}_3\text{S}_8$ , etc., este egală cu concentrația molară a acestor componente amestecate în topitură, considerând un amestec ideal între speciile asociate în stare lichidă și oxizii puri în stare lichidă. De asemenea, în același mod poate fi estimată activitatea oxizilor simpli ( $a_{\text{SiO}_2}$ ,  $a_{\text{CaO}}$ ,  $a_{\text{MgO}}$ , etc.) în amestec cu speciile asociate, incluzând compozițiile chimice stoichiometrice binare, ternare și cuaternare ale speciilor asociate, pentru sistemele multicomponente în care amestecul e considerat ideal.

Compoziția amestecului tuturor acestor specii asociate se calculează prin minimizarea energiei libere Gibbs a sistemului cu condiția conservării masei pentru fiecare element în parte. Procedura de minimizare este de fapt un algoritm numeric ce calculează concentrațiile molare de echilibru ale speciilor asociate în amestec, considerând acest amestec unul ideal.

Pentru calculul diagramelor echilibrelor de fază, s-au luat în considerare următorii oxizi simpli și speciile asociate :

Tabelul III.3.4.1 - Oxizii și speciile asociate utilizate în Modelul Termodinamic al Speciilor Asociate

Oxizi simpli	CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, SiO <sub>2</sub>
Specii binare	Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> , Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , CaSiO <sub>3</sub> , CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> MgO <sub>4</sub> , MgSiO <sub>3</sub> , Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> , Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> , Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , CaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
Specii ternare	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Al <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> , CaMgSiO <sub>4</sub> , CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Ca <sub>3</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , CaAl <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub>

Aplicabilitatea modelului dezvoltat are un singur mare neajuns și anume disponibilitatea și precizia datelor termodinamice necesare pentru toate speciile relevante sau cerute de calcule.

Cu ajutorul acestui model al speciilor asociate se poate determina temperatura liquidus sau vaporous sau tendința de cristalizare, respectiv curba solidus atât calitativ cât și cantitativ.

### b. Predicția temperaturilor caracteristice

Modelul ASM dezvoltat va fi utilizat pentru predicția temperaturilor solidus, liquidus și vaporous pentru topiturile silicatiche de compoziția precursorilor CAI estimați anterior. Pe curba liquidus, respectiv la temperatura liquidus, fazele lichidă și solidă se află în echilibru termodinamic. În mod analog, pe curba vaporous, fazele lichidă și gazoasă se află în echilibru termodinamic într-un sistem închis.

Dacă se adoptă ipoteza unei soluții ideale ai cărei componenți se comportă ideal în faza lichidă, și se presupune completa imiscibilitate a speciilor în faza solidă, conform manualului "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics" de Schmit, Van Ness și Abbott, ecuația de echilibru este :

$$\ln a_i^l = \frac{\Delta H_i^{sl}}{RT_{mi}} \left( \frac{T_{liq} - T_{mi}}{T_{liq}} \right) + \frac{\Delta C_{pi}^{sl}}{R} \left( \ln \frac{T_{liq}}{T_{mi}} - \frac{T_{liq} - T_{mi}}{T_{liq}} \right) + \int_{T_{mi}}^{T_{liq}} \frac{1}{RT^2} \int_{T_{mi}}^{T_{liq}} \int_{T_{mi}}^{T_{liq}} \left[ \frac{\partial (C_{pi}^l - C_{pi}^s)}{\partial T} \right]_P dT dT dT \quad (3.4.39)$$

unde :

$a_i^l$  - activitatea chimică a speciei  $i$  în stare lichidă în soluție. Starea de referință este activitatea speciei pure  $i$  în stare lichidă.

$\Delta H_i^{sl}$  - variația de entalpie la topire (căldura de topire) a speciei  $i$

$\Delta C_{pi}^{sl}$  - variația capacității calorice molare la topire a speciei  $i$ .

$T_{mi}$  - temperatura de topire a speciei  $i$ . Această temperatură se referă la punctul de topire, în timp ce  $T_{liq}$  este temperatura liquidus.

Echilibrele de fază lichid - vapori au o abordare mult mai complexă și prin urmare temperaturile vaporous sunt mult mai dificil de calculat deoarece depind intrinsec de presiunile vaporilor. Diagramele de fază pentru sisteme multicomponente sunt extrem de dificil de reprezentat.

Modelul termochimic descris în paragraful 3.4.2.a va fi aplicat pentru topiturile silicatiche binare de tip calciu-siliciu, magneziu-siliciu, aluminiu-siliciu, pentru topiturile silicatiche ternare și pentru compoziții multicomponente cu constituenți chondritici din care au fost ignorate elementele înalt volatile de tipul oxizilor nemetalici. Acuratețea modelului depinde foarte mult de ipotezele simplificatoare adoptate și de acuratețea datelor termodinamice avute la dispoziție (valoarea energiei libere Gibbs de formare a tuturor speciilor asociate și a oxizilor simpli folosită în procedura de minimizare).

### 3.4.3. Rezultatele modelărilor termodinamice ASM

Topiturile silicatiche investigate în studiul de față conțin în esență 10-15 % MgO, 25-35% SiO<sub>2</sub>, 25-30% CaO, 25-40% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pentru studiul și modelarea termodinamică a acestui tip de topituri sunt necesare date termodinamice cu o cât mai mare acuratețe pentru fiecare oxid și specie asociată. Folosind date termodinamice din diverse surse, am observat diferențe în rezultatul calculelor privind coeficienții de activitate de o magnitudine mai mare de 3. Totodată valoarea energiei libere Gibbs a substanțelor pure în stare topită, lichidă, obținută din diverse surse, deși prezenta diferențe de circa 2-3 % duce la rezultate ale calculului activităților chimice cu diferențe foarte mari, cu un factor de 5 ori.

Existența unor specii asociate cu date termodinamice necunoscute este menționată în diverse surse, iar prezența lor ar trebui luată în calcul în cadrul modelului, mai ales dacă au energii libere Gibbs standard de valoare mică, adică sunt stabili. Oricum, aceste specii asociate nu au disponibile datele termodinamice ceea ce duce la o acuratețe mai mică a modelelor de calcul.

Câteva surse au raportat activități chimice experimentale ale MgO în sistemul binar MgO - SiO<sub>2</sub>, iar valorile comparate prezintă diferențe semnificative ce pot apărea datorită evaporării MgO în forma Mg(OH)<sub>2</sub>, diferențele fiind în acord cu ecuația 3.4.14.

Prin urmare nu există date termodinamice suficiente pentru sistemul SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO relevant pentru compoziția CAI. După cum am mai amintit, Besmann și Spear și-au validat baza de date termodinamică pentru sistemul CaO-SiO<sub>2</sub>, bază de date pe care am folosit-o în dezvoltarea modelului ASM. Pentru speciile asociate celorlalți oxizi sunt necesare măsurători experimentale de precizie pentru determinarea activităților chimice, respectiv pentru determinarea tuturor speciilor asociate relevante, fictive sau existente fizic în fază condensată, necesare pentru optimizarea echilibrelor de fază modelate.

Modelul ASM dezvoltat în lucrarea de față a fost adus în acord cu date validate și au fost introduse și specii fictive a căror energie liberă Gibbs standard a fost estimată conform ecuației :



$$G_{\text{Mg}_n\text{Si}_q\text{O}_{(n+2q)}}^0 = nG_{\text{MgO}}^0 + qG_{\text{SiO}_2}^0 + \Delta G_{\text{reactie}}^0 + C \quad (3.4.42)$$

**Modelarea sistemului MgO - SiO<sub>2</sub>**

Modelul termodinamic al speciilor asociate a fost aplicat pentru sistemul binar MgO - SiO<sub>2</sub> pentru care exista un termen de comparatie cu rezultatele experimentale ale lui Mysen și Kushiro (1988) :

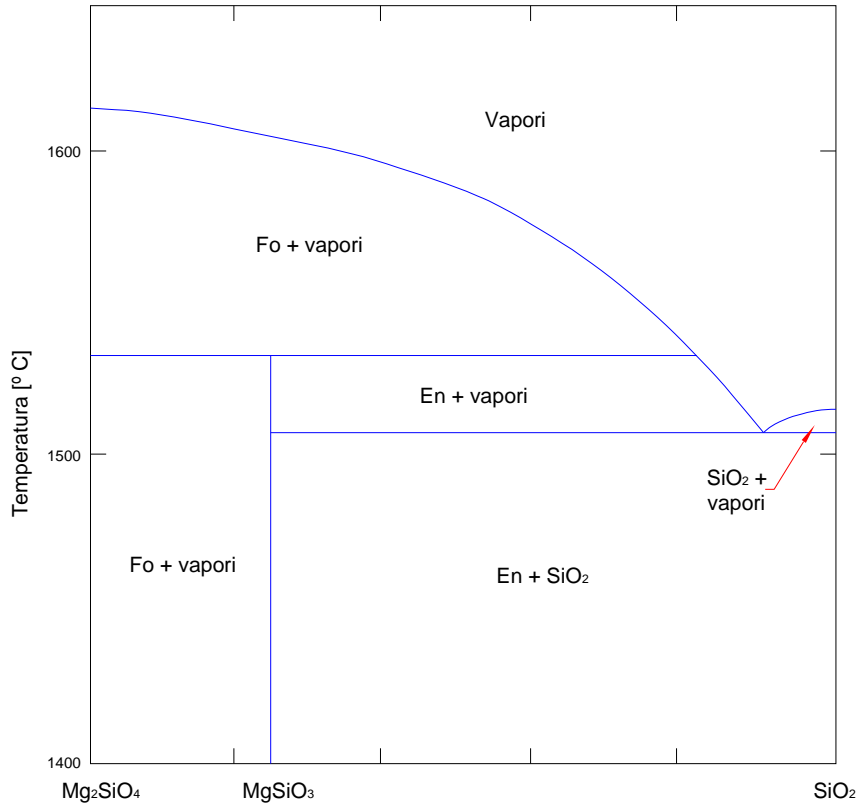


Figura III.4.3 – Diagrama T-X pentru sistemul Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> - SiO<sub>2</sub> la 10<sup>-6</sup> bari (Mysen și Kushiro, 1988).

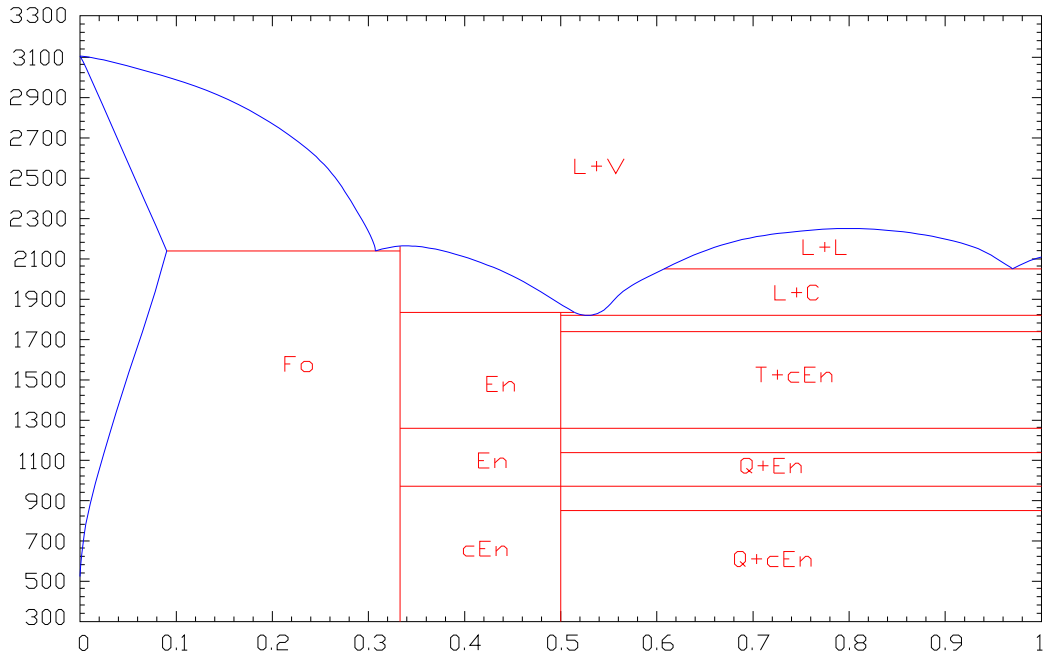
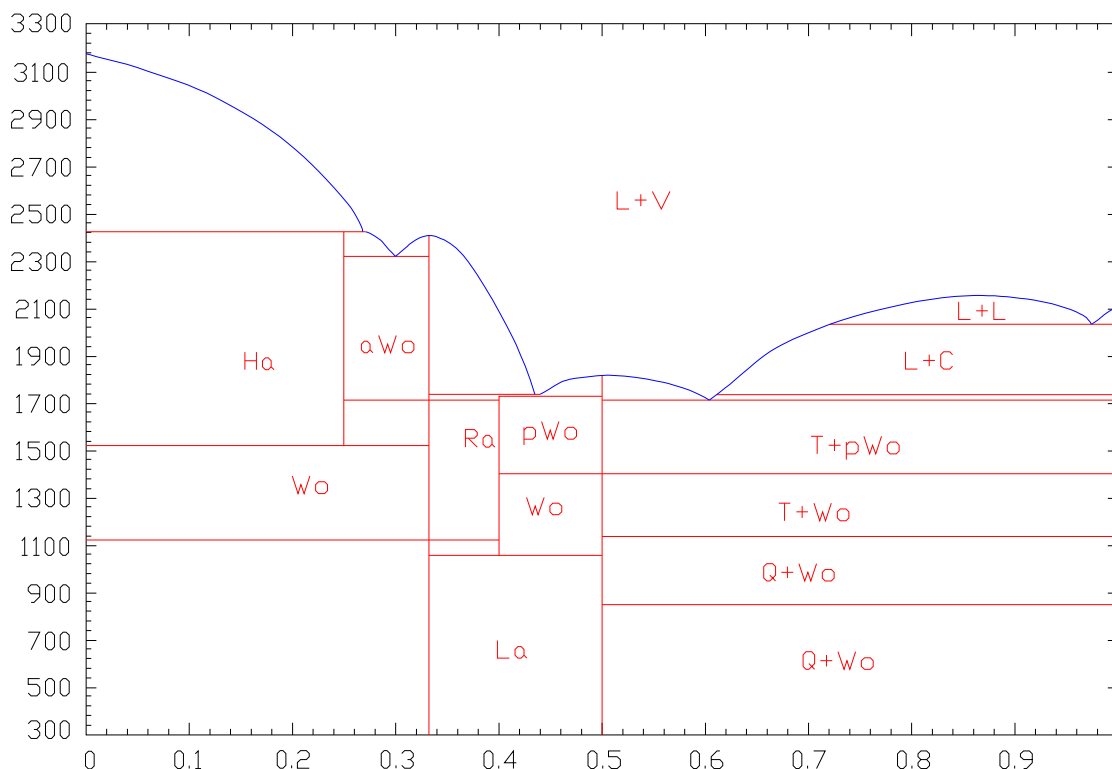


Figura III.4.4 – Diagrama T-X pentru sistemul MgO - SiO<sub>2</sub> conform ASM.

Modelarea sistemului CaO - SiO<sub>2</sub>Figura III.4.5 – Diagrama T-X pentru sistemul CaO - SiO<sub>2</sub> conform ASM.

În figura de mai sus, speciile asociate sistemului sunt :

Ha - Hatrurite - Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>

Ra - Rankinite - Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Wo - Wollastonite - CaSiO<sub>3</sub> (aWo - alfa wollastonite, pWo - parawollastonite)

La - Larnite - Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

Q, C, T - cuarț - SiO<sub>2</sub> (cuarț, cristobalit, tridymit)

Modelarea sistemului CaO - SiO<sub>2</sub> a fost abordată de Besmann și Spear (2002) care au modificat modelul speciilor asociate pentru a trata regiunea de imiscibilitate a lichidelor. Această zonă impune ca amestecul să fie unul nonideal, cu energii de interacțiune pozitive. Abordarea lor a fost prin menținerea a 2 atom-gram pe mol din fiecare specie asociată în afara de oxigen, pentru calculul activităților chimice. Această abordare a presupus includerea unor stoichiometrii neobișnuite ale compușilor. Lichidul pentru acest sistem conține speciile simple Ca<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub> plus speciile asociate Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:2/3 (respectiv Ca<sub>4/3</sub>Si<sub>2/3</sub>O<sub>8/3</sub>), Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:1/2 (respectiv Ca<sub>3/2</sub>Si<sub>1/2</sub>O<sub>5/2</sub>) și CaSiO<sub>3</sub>. Figura III.4.6. conține diagrama de fază calculată cu aceste modificări ale speciilor asociate. Regiunea de imiscibilitate a lichidelor necesită includerea unor termeni suplimentari între CaSiO<sub>3</sub> și Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pentru interacțiunile neideale determinați prin metoda trial and error, astfel încât energia liberă Gibbs în exces este :

$$G_{\text{exces}} = X(1-X)[(141000-65T)+(-10000-10T)(1-2X)] \quad (3.4.43)$$

unde  $X$  este fracția molară a Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, iar  $T$  este temperatura absolută în °K.



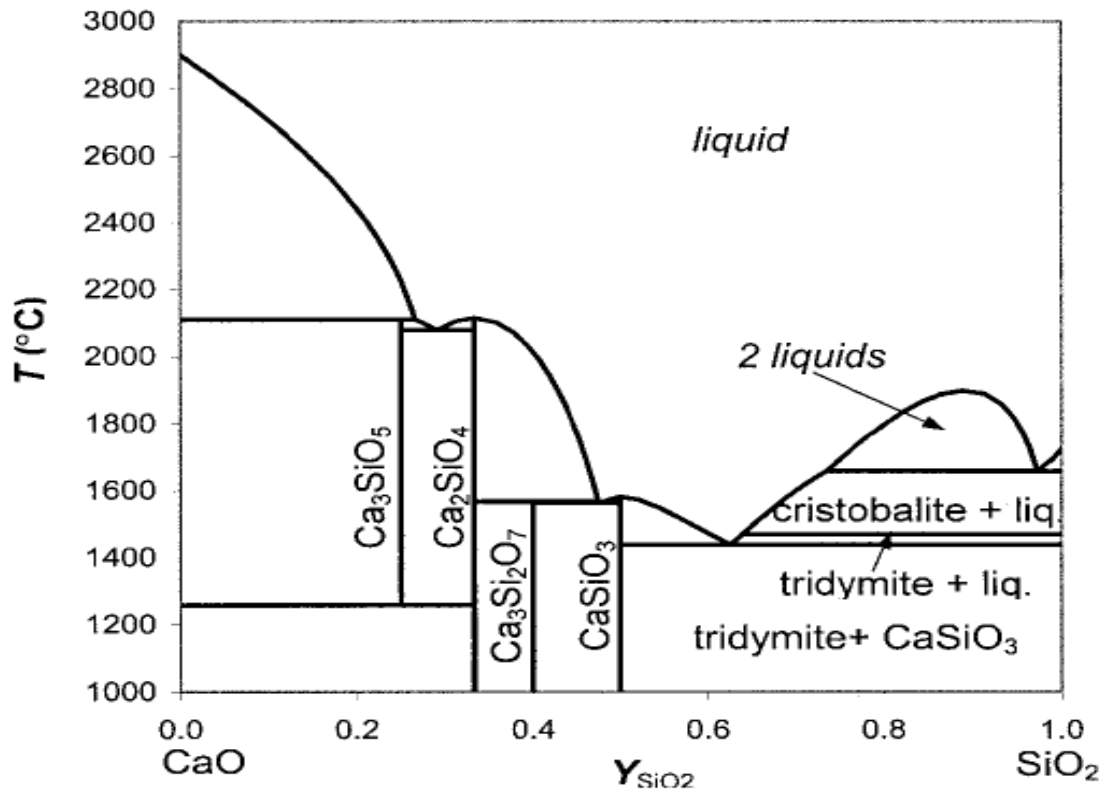


Figura III.4.6 – Diagrama T-X pentru sistemul CaO - SiO<sub>2</sub> conform Besmann și Spear (2002).

Se observă diferența dintre diagramele de fază ale modelului ASM dezvoltat în lucrarea de față și modelul Besmann - Spear.

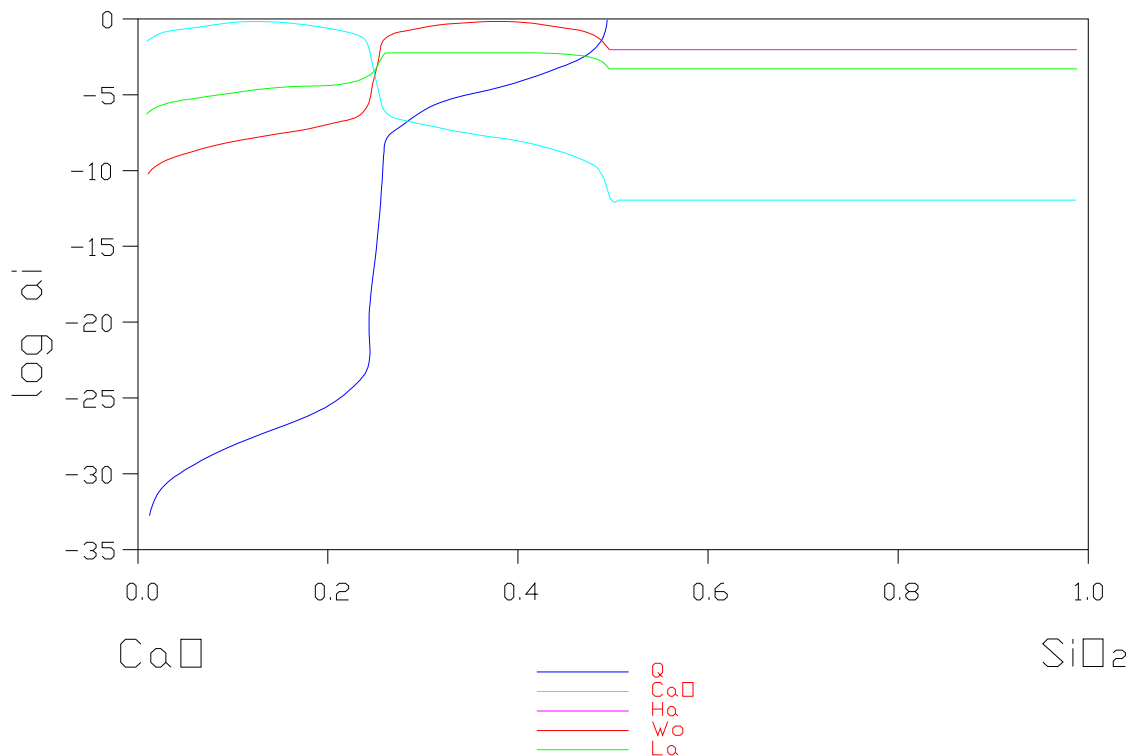


Figura III.4.7 – Diagrama activităților chimice pentru speciile în stare lichidă ale sistemului CaO - SiO<sub>2</sub>

În Figura III.4.7 este arătată diagrama activităților chimice ale oxizilor simpli și speciilor asociate. Se observă că pentru concentrații mari de CaO, speciile CaO și Ha sunt dominante. La concentrații mari de SiO<sub>2</sub>, sunt active speciile SiO<sub>2</sub> și Wo ale căror activități se apropie de unitate. Din cauza existenței a două lichide imiscibile, sunt prezente toate gradele de libertate ale sistemului, iar activitățile sunt constante în regiunea de imiscibilitate.

### **Modelarea sistemului Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>**

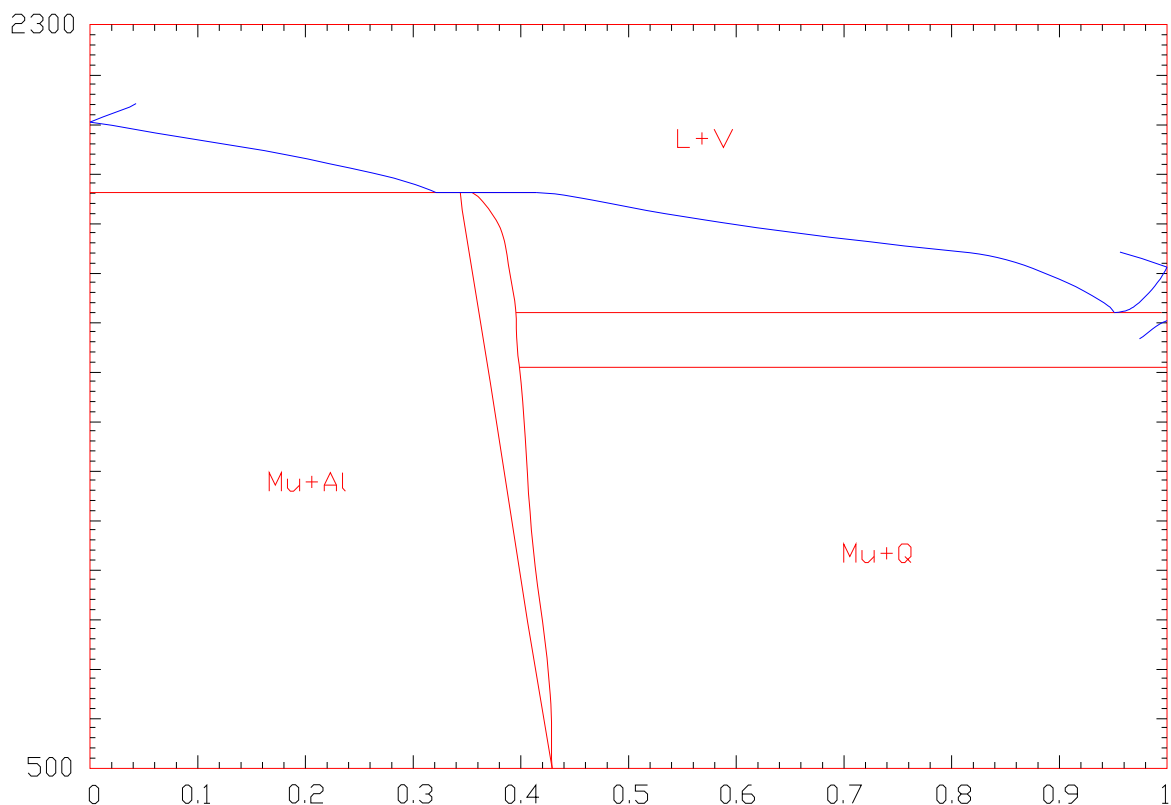
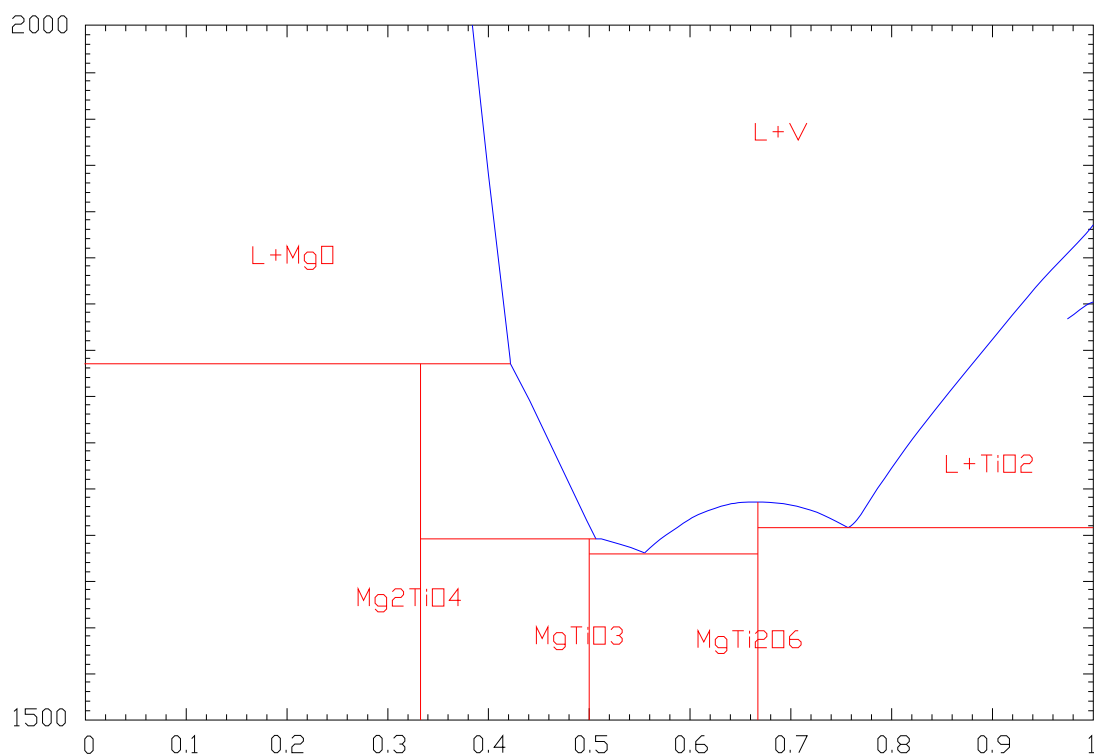


Figura III.4.8 – Diagrama T-X pentru sistemul Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> conform ASM.

În cazul aluminiului, speciile asociate sunt grupate generic sub denumirea de mullite, un mineral cu o formulă chimică variată.

Modelarea sistemului MgO - TiO<sub>2</sub>Figura III.4.9 – Diagrama T-X pentru sistemul MgO - TiO<sub>2</sub> conform ASM.

Sistemele ternare sunt dificil de reprezentat inteligibil așa încât ele nu au fost reprezentate în această lucrare. Desigur că se pot construi diagrame ternare care să arate concentrațiile fazelor pentru o temperatură dată dar acestea nu au relevanță pentru lucrarea de față.

Modelarea topiturilor silicatică este o problemă complicată din cauza interacțiunilor puternice dintre constituenți și care nu permit o soluție simplă de modelare. Modelul ASM este o alternativă la o analiză termochimică complexă, el folosindu-se de ipoteze simplificatoare precum amestecul ideal, soluții ideale, având de-a face doar cu excesul de energie liberă Gibbs în cazul tratării imiscibilității. Pentru a reproduce cu exactitate relațiile dintre faze observate experimental, este nevoie de date termodinamice exacte atât pentru oxizii simpli cât și pentru speciile asociate. Totodată este nevoie de includerea în modelul de calcul și a unor specii fictive a căror existență fizică în stare solidă nu a fost pusă în evidență dar care pot exista în faza lichidă și care influențează echilibrul fazelor.

Pentru o modelare cât mai precisă este de asemenea nevoie de cunoașterea parametrilor termodinamici pentru compuși ternari sau de rang mai mare pentru toate componentele unei parageneze ce suferă procese de schimbare de fază. Cu toate aceste neajunsuri, modelarea de tipul ASM începe să capete o amploare din ce în ce mai mare în practică la explicarea unor fenomene ce țin de cristalizare sau topire.

### 3.4.4. Proprietățile speciilor volatile

#### a. Coeficienții de difuzie în faza gazoasă

Modelul de evaporare necesită pe lângă coeficienții de activitate și alte proprietăți ale speciilor volatile, cum ar fi coeficienții de difuzie atât în faza lichidă cât și în cea gazoasă și constantele de echilibru ale reacțiilor de evaporare ce au loc la suprafața topiturii.

Valorile coeficienților de difuzie a speciilor volatile în faza gazoasă  $D_{g,i}$  pot fi estimate prin relațiile Chapman - Enskog date de Bird, Stewart și Lightfoot. Aceste relații au nevoie de parametrii intermoleculari Lennard - Jones, respectiv diametrul de ciocnire pentru moleculele gazoase, integrala ciocnirilor pentru vâscozitate, etc. Aceste date sunt întabulate pentru elementele ușoare, gaze nobile și substanțe poliatomice simple dar pentru substanțele compuse ce fac obiectul lucrării de față aceste date nu sunt disponibile.

Calcularea integralelor de coliziune pentru aceste molecule presupune cunoașterea valorii energiei de atracție maxime între două molecule. Hirschfelder *et al.* (1954) a determinat un procedeu de estimare a coeficienților de difuzie în amestecurile de gaze multicomponente similare gazului nebular. În cazul în care valorile parametrilor Lennard - Jones nu sunt cunoscute, ele pot fi estimate din proprietățile fluidelor la punctul critic, proprietățile lichidelor la punctul de fierbere și ale solidelor la punctul de topire.

Conradt și Scholze (1986) au descris de asemenea o relație empirică ce estimează valoarea coeficienților de difuzie al speciilor volatile în atmosfere gazoase.

#### b. Constantele de echilibru

După cum s-a discutat anterior, evaporarea simplă sau reactivă a unei specii dintr-o topitură într-o atmosferă în mișcare deasupra topiturii e guvernată de procesele de transfer de masă în topitură și de procesele de transfer de masă de la suprafața topiturii în atmosfera gazoasă. În cazul în care evaporarea e reactivă, viteza de reacție este mare comparativ cu viteza de transport ceea ce implică niște condiții de echilibru chimic local. Constanta de echilibru a reacției chimice, dependentă de temperatură e dată de ecuația :

$$K = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} \quad (3.4.44)$$

unde  $\Delta G^0$  este variația energiei libere Gibbs standard prin reacție,  $T$  este temperatura absolută, iar  $R$  este constanta universală a gazelor.

Variația energiei libere Gibbs dată de reacția chimică poate fi exprimată ca :

$$\Delta G^0 = \sum_{j=1}^{n_1} \varepsilon_j G_j^0 - \sum_{i=1}^{n_2} \varepsilon_i G_i^0 \quad (3.4.45)$$

în care  $n_1$  este numărul produselor de reacție  $j$ ,  $n_2$  este numărul reactanților  $i$ ,  $\varepsilon$  este coeficientul stoichiometric pentru o specie, iar  $G^0$  este energia liberă Gibbs standard.

Pentru reacția de evaporare (3.4.4), energia liberă Gibbs a reacției e dată de ecuația :

$$\Delta G^0 = qG_i^0 - mG_k^0 - nG_j^0 \quad (3.4.46)$$

și poate fi calculată din tabelele cu date termodinamice pentru substanțele pure.

### c. Coeficienții de difuzie în faza lichidă

Coeficienții de interdifuzie ai unei specii într-o topitură sau lichid, relativi la un sistem de referință sunt definiți de legea lui Fick ca fiind coeficienții de proporționalitate între fluxul molar net și gradientii de concentrație dintr-o poziție fixă din lichid (ecuația 3.4.8). În literatura de specialitate sunt dați coeficienții de difuzie ai oxizilor, sugerând că oxizii sunt particulele în mișcare dintr-o topitură, ceea ce nu este adevărat.

Într-o soluție electrolitică precum topiturile silicatică, ionii sunt principalele particule în mișcare și există doar câteva lucrări ce modelează difuzia la scară moleculară bazate pe mișcarea ionilor în topitură. Coeficientul de difuzie derivat din mișcarea browniană medie, în absența unui gradient de activitate chimică se numește coeficient de difuzie traser ( $D^T$ ). În cazul în care coeficientul de activitate chimică al unei specii  $j$  din topitură nu e liniar proporțional cu concentrația molară, trebuie luat în calcul coeficientul de difuzie intrinsec ( $D^I$ ) care este produsul lui  $D^T$  cu factorul termodinamic  $\theta$ .

Ecuația statistică ce descrie coeficienții de difuzie ai anionilor și cationilor în topitură este :

$$\log\left(\frac{D_{m,j}^T}{m^2 \cdot s}\right) = \alpha_1 + b \cdot \alpha_2 \cdot \log\left(\frac{\mu_{lichid}}{Pa \cdot s}\right) \quad (3.4.47)$$

Pentru cationi,  $\alpha_1 \sim -9,8$ ;  $\alpha_2 \sim -0,21$ , iar  $b$  este valența cationului. Coeficienții de interdifuzie aparent ( $D$ ), intrinsec ( $D^I$ ) și traser ( $D^T$ ) sunt aproximativ egali pentru toți cationii cu excepția  $Si^{4+}$ . Cationii  $Si^{4+}$  sunt principalii cationi dintr-o topitură care își asumă rolul de a forma rețele. Pentru acești cationi, coeficientul de interdifuzie aparent e de circa 5 ori mai mare decât coeficientul de interdifuzie traser.

### d. Alte proprietăți

Pentru calculele necesare modelului de vaporizare sunt necesare și alte proprietăți ale materialului precum :

- densitatea topiturii
- vâscozitatea topiturii
- densitatea și vâscozitatea atmosferei

Densitatea și vâscozitatea unei topituri silicatică ca o funcție de compoziție au fost obținute prin programe de calcul statistic ce calculează vâscozitatea din așa numita relație VFT (Voght, Fulcher, Tammann) dezvoltată în continuare de Fluegel (2007). Pentru calculul densității s-a folosit metoda Appen dezvoltată în continuare de Fluegel (2005).

Densitatea gazului nebular e funcție de distanța de protostea, literatura de specialitate dând valori între 10.000 și 100.000 de particule pe  $cm^3$ . Având în vedere modelul lui Shu, densitatea atmosferei nebulare a fost considerată ca fiind de 50 de ori valoarea maximă citată. deci în jurul valorii de  $5 \times 10^6$  particule pe  $cm^3$ , iar vâscozitatea nulă. Spre comparație, atmosfera terestră conține  $2,5 \times 10^{19}$  particule /  $cm^3$

### **3.4.5. Concluzii asupra capitolului 3**

În capitolul 3 a fost prezentat un model general aplicabil pentru simularea evaporării speciilor volatile din topituri silicatiche multicomponente, bazat pe relațiile de transfer de masă în combinație cu simularea proprietăților termodinamice ale topiturilor silicatiche multicomponente. Modelul poate fi folosit pentru predicția ratelor de evaporare a speciilor volatile din diferite tipuri de topituri expuse diverselor tipuri de atmosfere prin analiza cineticii evaporării componentelor topiturilor în contact direct fazele gazoase în mișcare. Au fost descrise și luate în considerare mai multe variante de evaporare, respectiv evaporări simple sau reactive, la numere Reynolds mari sau mici.

În topiturile statice, transportul speciilor volatile este descris de legea a doua a difuziei a lui Fick. Curgerile convective din topitură pot avea un impact semnificativ asupra transportului elementelor volatile în topitură și asupra compoziției locale a suprafeței topiturii care trebuie să fie în echilibru cu atmosfera din imediata sa apropiere. Aceste curgeri convective se pot datora convecției libere rezultată din diferențele locale densitate datorate diferențelor de temperatură sau de compoziție sau curgerilor Marangoni care sunt rezultatul diferențelor locale de tensiune superficială ce se pot datora diferențelor de compoziție a suprafeței.

Pentru calculul transferului de masă de la suprafața topiturii în atmosferă s-a dezvoltat un model de transfer prin stratul de legătură Nernst ce necesită calculul grosimii acestui strat sau a numărului Sherwood, presiunile de vapori de echilibru și activitățile chimice ale speciilor volatile din stratul de suprafață al topiturii.

Pentru calculul activităților chimice ale componentelor topiturii a fost dezvoltat un model termodinamic al speciilor asociate ce calculează activitățile chimice în funcție de compoziția topiturii și temperatură. Calculul proprietăților termodinamice ale topiturilor ce prezintă zone de imiscibilitate sau segregare a fazelor necesită modificări ulterioare în modelul ASM dezvoltat în această lucrare, modificări ce trebuie validate experimental. În cadrul acestui model, topitura este asimilată cu un amestec ideal de oxizi simpli și specii asociate (compuși stoichiometrici cu date termodinamice cunoscute) Activitățile chimice relative la substanțele pure ale acestor compuși sunt egale cu concentrațiile lor molare din topitură. Compoziția amestecului tuturor acestor specii este calculată prin minimizarea energiei libere Gibbs a întregului sistem sub constrângerea conservării masei fiecărui elemen chimic. Acuratețea și încrederea în acest model depind de validitatea ipotezelor asumate și de acuratețea datelor termodinamice (energia liberă Gibbs). Pentru sistemele de topituri cu lacune de miscibilitate, modelul ASM nu este aplicabil fără corecții ce pot fi determinate numai experimental.

## **CAPITOLUL IV. CONCLUZII**

Procesele naturale rareori sunt procese la echilibru. Echilibrul este o condiție statică în care nu există schimbări în proprietățile macroscopice ale unui sistem odată cu trecerea timpului ceea ce implică un bilanț nul al tuturor potențialelor ce pot cauza o schimbare. În știință, presupunerea echilibrului e justificată de obicei atunci când această ipoteză duce la rezultate cu o acuratețe satisfăcătoare în privința predicției sau estimării fenomenului modelat.

Un sistem izolat constituit dintr-o fază lichidă și una de vapori în contact intim poate ajunge într-un final la o stare în care tendința de schimbare dispăre, iar acea stare se numește starea de echilibru. La nivel microscopic însă, condițiile nu sunt statice. Moleculele ce ocupă la un moment dat o poziție nu sunt aceleași cu cele ce ocupă aceeași poziție la un moment ulterior, iar molecule din apropierea graniței ce separă cele două faze pot trece peste interfață în cealaltă fază dar numărul mediu de molecule este egal în ambele direcții, iar la echilibru nu există un transfer net de masă între cele două faze.

Volatilitatea elementelor caracterizează tendința acestora de a trece în starea de vapori și este în relație directă cu presiunea de vapori a substanței respective. La o anumită temperatură, un element sau substanță cu o presiune mai ridicată de vapori se evaporă mai repede decât una cu o presiune mai scăzută de vapori.

Procesele de vaporizare modelate în lucrarea de față nu sunt procese statice, starea de echilibru fiind una ipotetică în interiorul stratului Nernst dar modelul poate prezice satisfăcător ratele de vaporizare ale elementelor. Ceea ce este însă de interes nu sunt ratele de vaporizare absolute pentru că ele nu dau o indicație clară în privința procesului și de aceea s-a preferat o normalizare a rezultatelor modelării relativ la un element. Pentru normalizare s-a ales aluminiul care este cel mai puțin volatil dintre elementele studiate adică are cea mai mare presiune de vapori la temperaturile luate în calcul.

Prezentul studiu nu a luat în calcul elementele înalt volatile cum ar fi gazele sau oxizii nemetalici care se evaporă la temperaturi joase mai ales în condițiile unei presiuni nebulare de  $10^{-6} - 10^{-3}$  bari și temperaturi înalte.

Totodată au fost excluse din calcul și elementele volatile precum sodiul, potasiul și fierul care deși au o concentrație mare în materialul de tip CI, se evaporă foarte repede la temperaturi joase. Desigur că algoritmul de calcul permite modelarea comportamentului acestor elemente dar ele nu au fost considerate relevante pentru studiul de față.

Așa cum s-a arătat în paragraful 3.1, compoziția globală a silicaților ce compun un corp planetar poate fi aproximată cunoscând concentrația a numai 5 elemente, respectiv Al, Ca, Mg, Fe și Si. Pentru corpurile mici care au trecut prin procese de încălzire puternică, conținutul de Fe nu poate fi estimat deoarece majoritatea fierului s-a evaporat la temperaturi la care elementele moderat volatile sau refractare abia încep să se evapore.

#### 4.1. Ratele de evaporare ale elementelor studiate

Cu ajutorul modelului de calcul definit în capitolul precedent, s-a calculat rata de vaporizare a elementelor majoritare din compoziția CAI la diverse temperaturi în condiții de presiune nebulară :

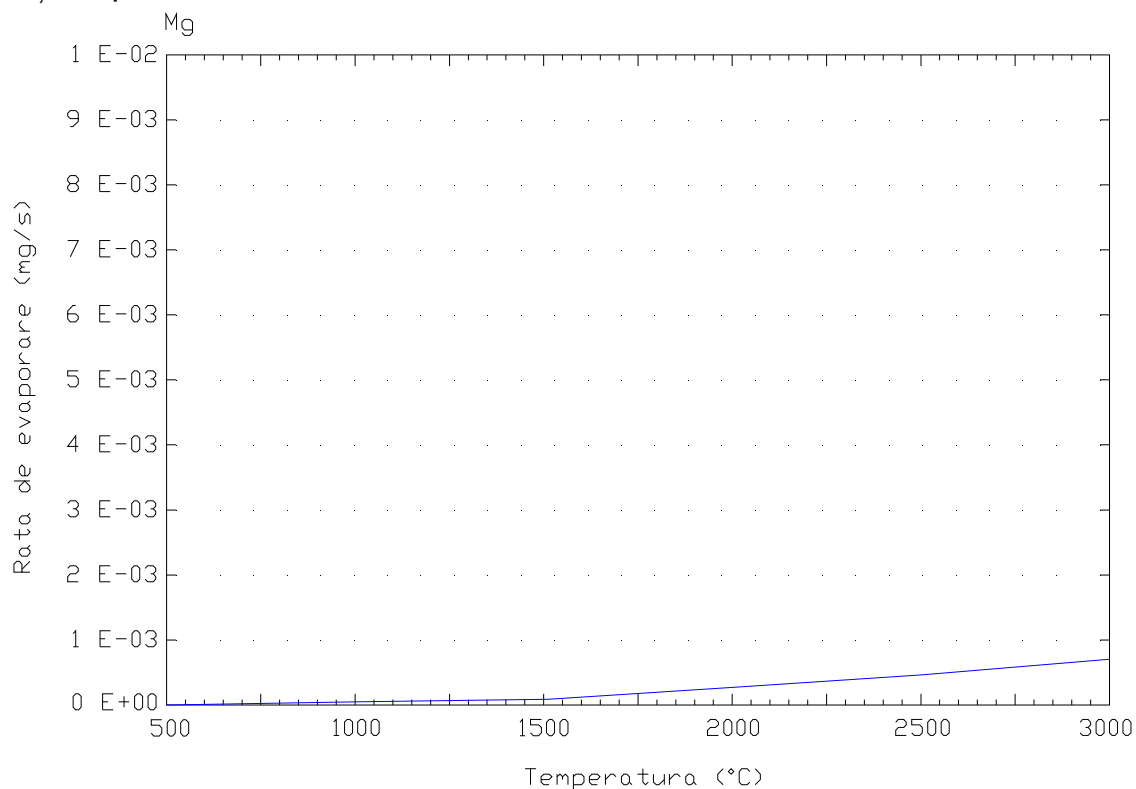


Figura IV.1 – Rata de evaporare a Mg la diferite temperaturi

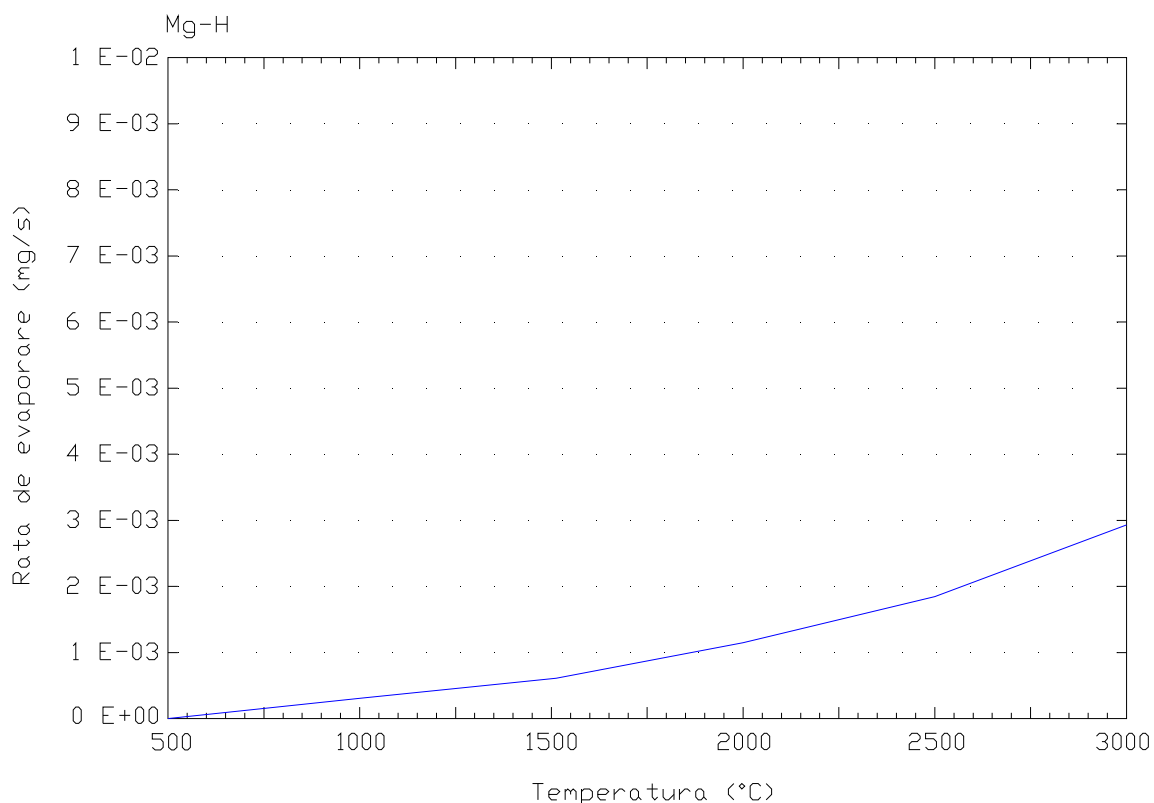


Figura IV.2 – Rata de evaporare a Mg la diferite temperaturi în atmosferă reactivă chimic



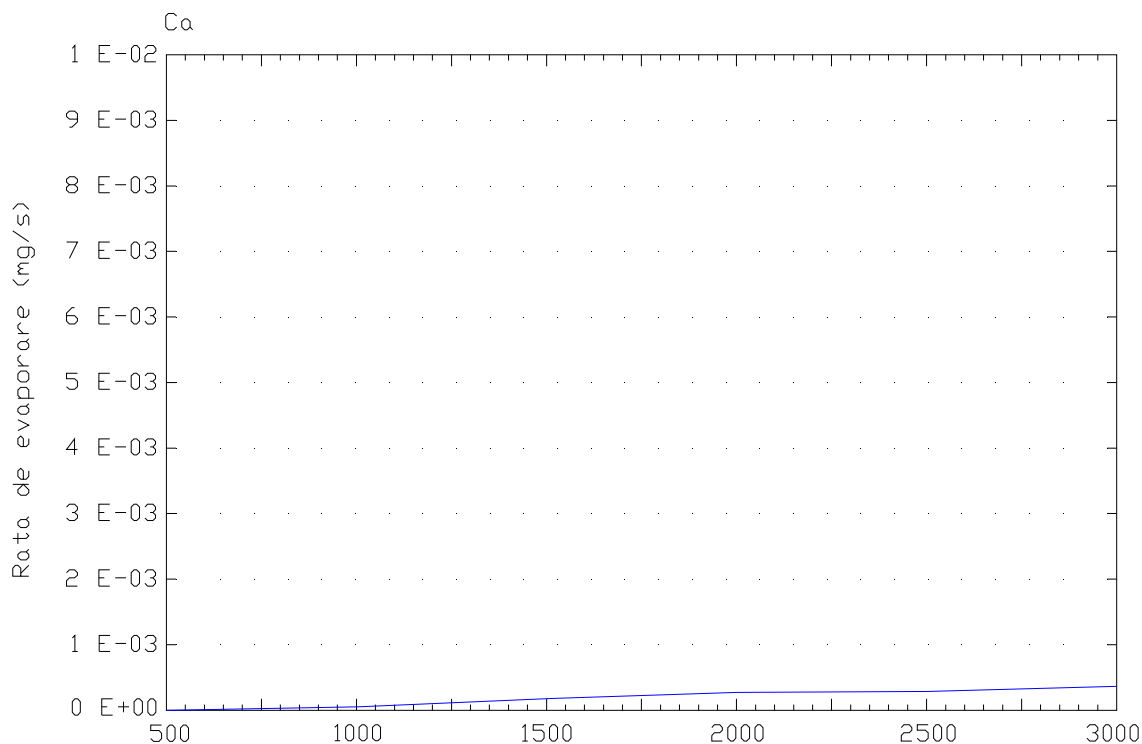


Figura IV.3 – Rata de evaporare a Ca la diferite temperaturi

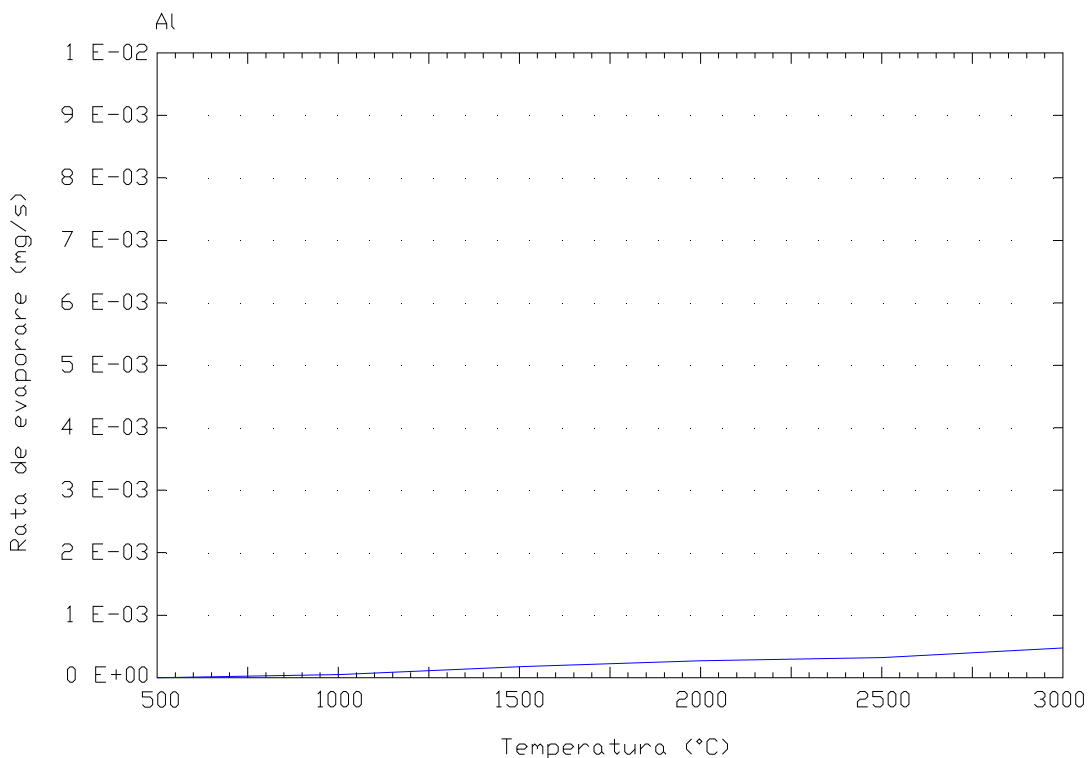


Figura IV.4 – Rata de evaporare a Al la diferite temperaturi

Se observă că ratele de vaporizare ale calciului și aluminiului sunt aproximativ egale pentru temperaturi mai mari. În Figura IV.5 sunt explicitate presiunile parțiale de vapori ale elementelor la diferite temperaturi.

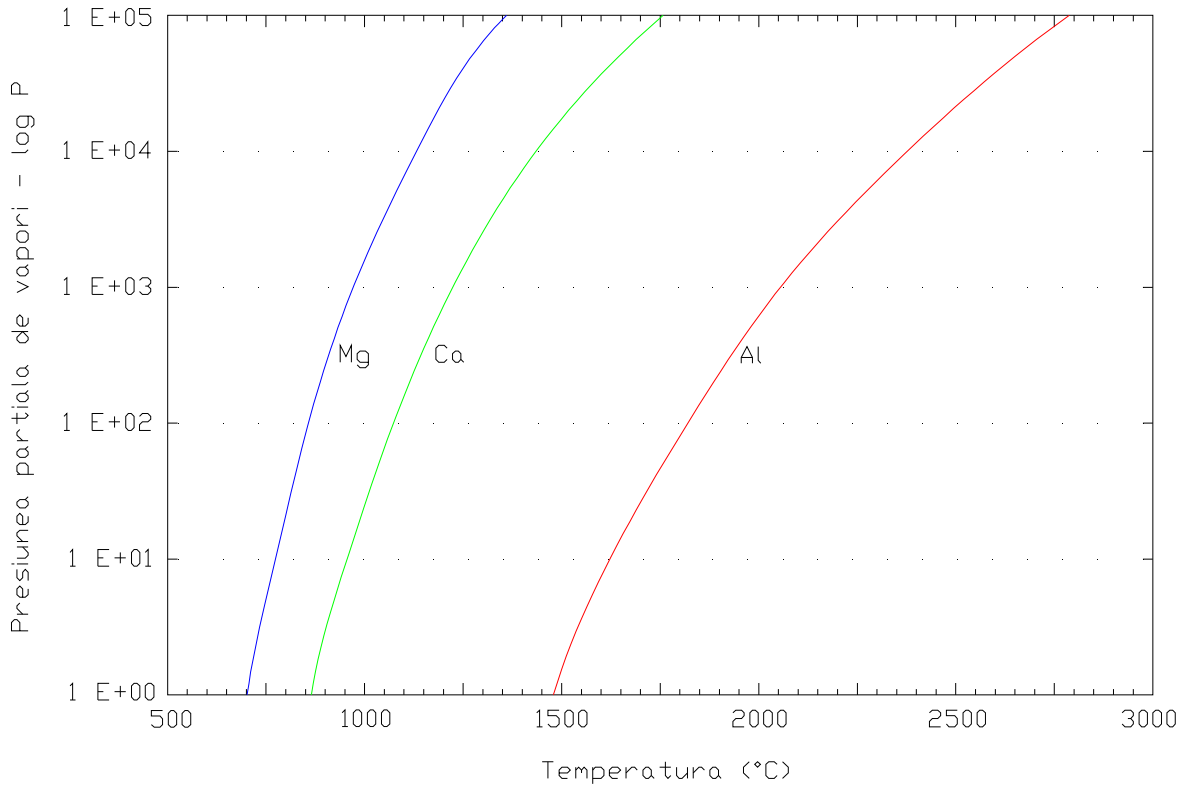


Figura IV.5 – Presiunile de vapori în funcție de temperatura pentru elementele studiate în stare pură

Ar fi fost de așteptat ca Al să fie mai refractar decât Ca dar deoarece avem de-a face cu un amestec de faze, acesta influențează comportamentul compușilor puri în funcție de activitatea fiecăruia.

În figura IV.6 este arătat rezultatul modelării termodinamice a sistemului CaO - MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prin metoda ASM la temperatura de 2000 K :

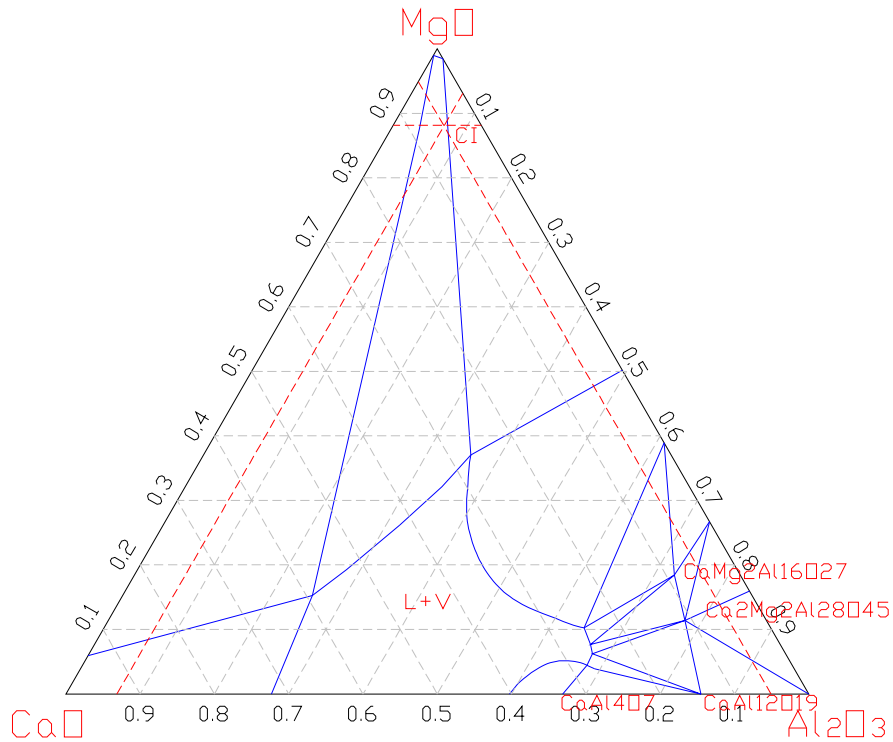


Figura IV.6 – Diagrama T-X pentru sistemul CaO - MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conform ASM (T = 2000 K).

Diagrama din Figura IV.6 arată că la concentrațiile oxizilor conform modelului CI, Al și Ca au o activitate chimică aproximativ egală.

Diagramele de mai sus nu dau o indicație clară asupra posibilității ca incluziunile refractare să se fi format prin distilarea unui protolit de tipul CI topit în condițiile unei orbite apropiate de obiectul stelar tânăr.

În figurile următoare vor fi explicitate ratele de evaporate ale calciului și magneziului normalizate la rata de evaporare a aluminiului, în concentrațiile existente în chondrita CI.

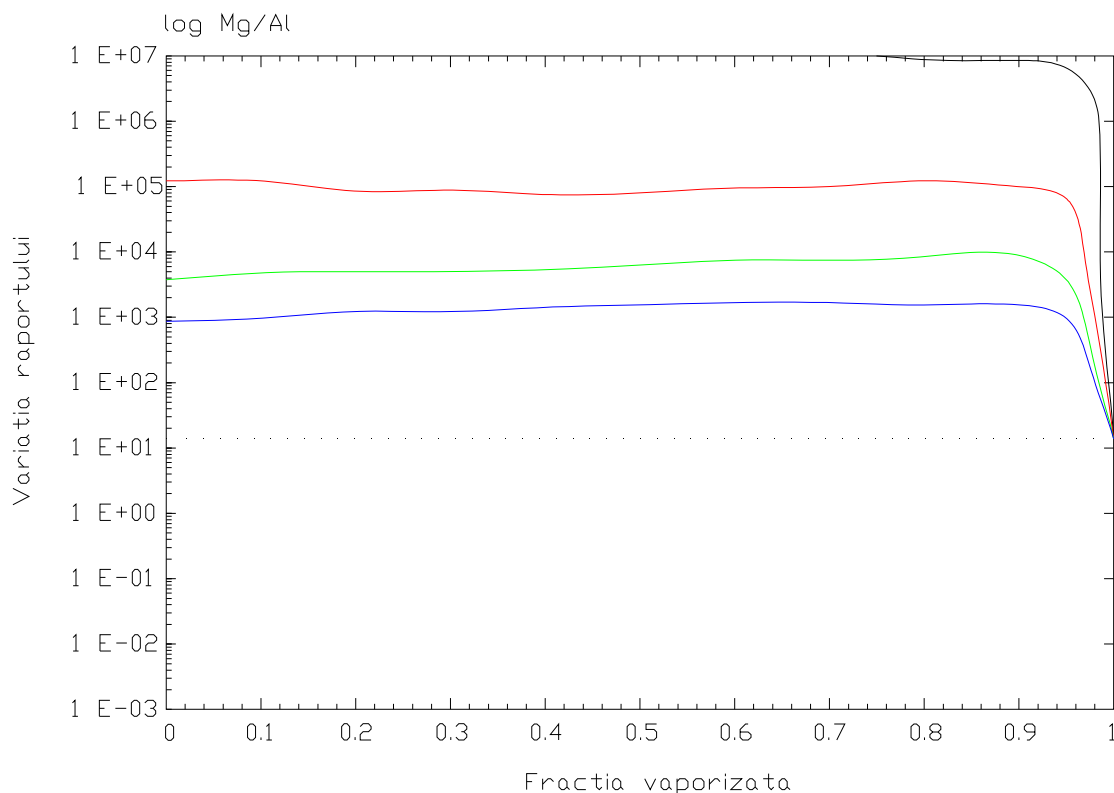


Figura IV.7 – Abundența integrată a Mg relativ la Al în vaporii degajați de o topitură cu compoziția CI la diferite temperaturi. (negru - 1500 K, roșu - 2000 K, verde - 2500 K, albastru - 3000 K; linia punctată este compoziția chondritei CI normalizată la Al)

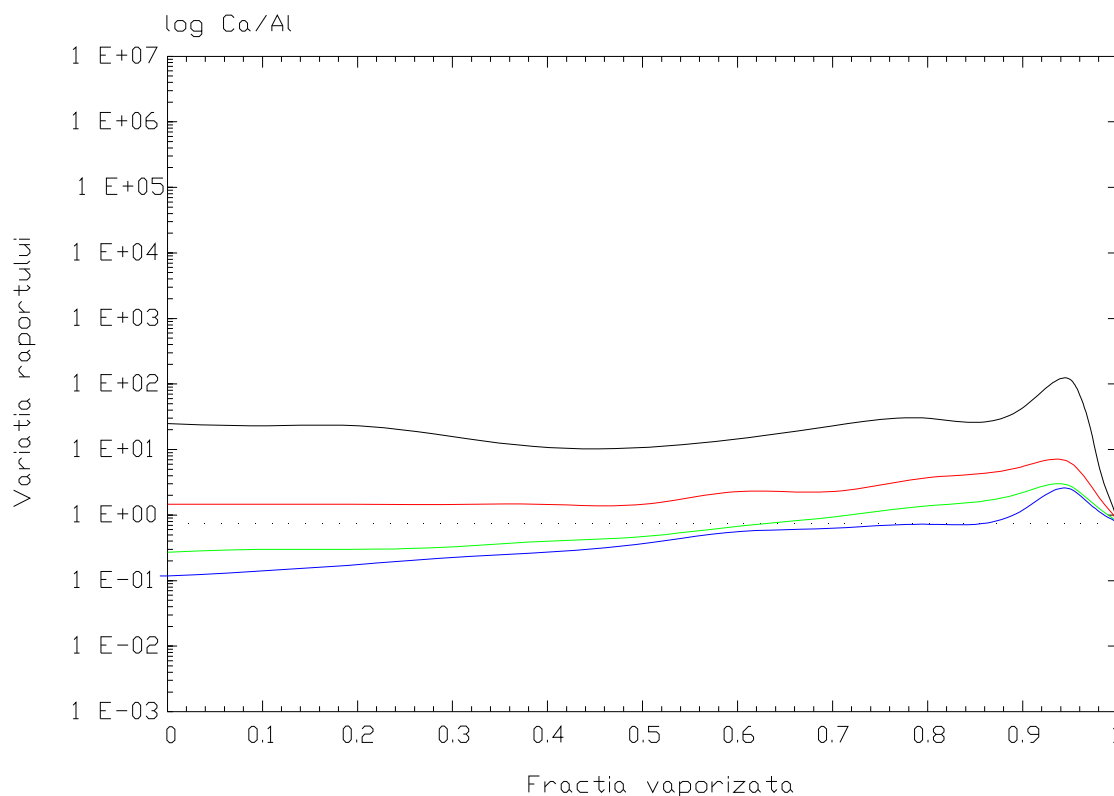


Figura IV.8 – Abundența integrată a Ca relativ la Al în vaporii degajați de o topitură cu compoziția CI la diferite temperaturi. (negru - 1500 K, roșu - 2000 K, verde - 2500 K, albastru - 3000 K; linia punctată este compoziția chondritei CI normalizată la Al)

Figurile IV.7 și IV.8 arată că ratele de vaporizare ale elementelor moderat volatile sunt sensibil constante pe parcursul vaporizării. În cazul Mg, abundențele în vapori sunt superioare valorilor solare dar rapoartele sunt aproximativ constante la toate temperaturile. Pentru Ca, la temperaturi joase valorile sunt superioare valorilor solare. Aceste valori sunt atinse la temperatura de 2500 K când s-a vaporizat circa 64 % din protolit, iar la 3000 K când s-a vaporizat aproximativ 86 % din protolit. Dacă în cazul magneziului abundența sa în vapori este superioară valorii solare la toate temperaturile studiate, ceea ce înseamnă că este mai volatil decât aluminiul, în cazul calciului se confirmă tendința determinată din valorile ratelor de evaporare și anume că la temperaturi înalte abundența sa este mai mică decât raportul solar, respectiv că își manifestă un caracter oarecum mai refractar decât aluminiul.

De exemplu, raportul Ca / Al din majoritatea CAI se poate obține odată cu vaporizarea a circa 25 % din protolitul de tip CI la o temperatură de 2500 K, iar raportul Mg / Al din CAI se poate obține după vaporizarea a aproximativ 85 % din protolit la 2000 K. Lipsa de corelare a rezultatelor indică procese ulterioare prin care au trecut CAI, procese ce includ recondensări de material în mai multe faze.

Pe de altă parte se poate obține o bună corelare dacă avem în vedere un proces în mai multe faze, de exemplu o încălzire la temperaturi sub 1500 K atunci când magneziul este mult mai mobil decât aluminiul, urmată de o perioadă de încălzire la temperaturi peste 2500 K ceea ce poate produce un raport crescut Ca / Al față de chondrita CI, așa cum este observat în CAI.

## 4.2. Implicațiile cosmogonice ale proceselor de evaporare

În modelul de geneză stelară dezvoltat de Shu *et. al.*, (1996), materia din discul de acreție este încălzită pe măsură ce intră, în mișcarea sa de spirală, într-o regiune la distanța de aproximativ 0,06 UA de protostea. Această încălzire a dus la topirea totală sau parțială a particulelor solide, urmată de pierderi prin evaporare. Desigur ca marea parte a particulelor intrate în această regiune sunt capturate de protostea o parte ce include reziduuri de vaporizare și topituri solidificate pot fi prinse în vântul stelar și purtate la o distanță la care fie au revenit în nebuloasa protoplanetară, fie au scăpat atracției protostelei pierzându-se în spațiu.

În cadrul acestui model, materialul din discul de acreție planetară era un amestec de materiale evadate din apropierea stelei cu material primar de tip CI neafectat de procese termice în zona rece a discului. Considerăm că în zona rece nu au avut loc pierderi prin evaporare ale aluminiului, așa încât acest element se poate folosi la normalizarea abundențelor celorlalte elemente componente ale discului de acreție.

Toate grupele de chondrite, ca meteoriți primitivi, nediferențiați, își au originea în zona rece a discului de acreție. Prin urmare, dacă se poate cuantifica proporția fiecărui element chimic ce a contribuit, alături de praful de compoziție CI la formarea fiecărui grup de chondrite, se poate calcula compoziția materialului reciclat din apropierea stelei prin diferență cu precizarea că în acest caz materialul chondritic trebuie presupus a nu fi fost afectat de procese ce țin de corpul părinte, altfel calculul nu este valid.

În cadrul aceste ipoteze, chondritele carbonacee care sunt cele mai primitive pot fi interpretate ca fiind formate dintr-un amestec de material CI cu adaos de elemente refractare bogate în Al (și Ca în unele cazuri). Excepție fac chondritele de tip CR și CH la care abundențele elementelor normalizate la Al sunt aproximativ identice cu cele ale CI, cu sărăcire în elemente volatile precum Mn și Na. Grupul CR prezintă o sărăcire în Fe și Ni, în timp ce grupul CH este îmbogățit în aceste elemente. Deoarece majoritatea elementelor nu sunt fracționate relativ la Al, iar aluminiul nu este corelat cu Ir care e refractar, probabil ca aceste îmbogățiri au avut loc prin adăugarea metalelor într-un mediu planetar. Un argument suplimentar este faptul că Ir se corelează bine cu Fe și Ni în această grupă de meteoriți.

Chondritele ordinare, cele enstatitice și cele de tip Rumuruti prezintă în general o îmbogățire în Mg și Si față de materialul CI. Această îmbogățire poate fi pusă pe seama vaporilor evacuați din apropierea stelei. Fiecare grupă din chondritele ordinare are caracteristici suplimentare ce sunt greu de corelat cu un model de simplu adaos de material la chondrita CI deoarece sunt lipse de corelare între elementele compatibile. Spre exemplu, chondritele L și LL au pierdut între 20 și 30 % din elementele siderofile dar sunt sărăcite în Ir cu procente între 25 și 33 %, deci pierderea nu poate fi interpretată ca rezultat al unei vaporizări pentru că elementul siderofil Ir este mult mai refractar decât Fe sau Ni.

Chondritele enstatitice de tip EH prezintă o îmbogățire în Ir relativ la CI de 30%, iar Fe și Ni sunt îmbogățite cu 70 % ceea ce se corelează cu un proces de condensare. Chondritele enstatitice de tip EL au o sărăcire în Ir de 7 %, iar Fe și Ni par nefracționate relativ la CI.

Procesarea materialelor într-un corp părinte poate fi cauza unor pierderi de elemente în anumite tipuri de chondrite. Dacă se ține cont de acest fapt atunci fiecare tip de meteorit primitiv poate fi privit ca un amestec de material original de tip CI, materiale reciclate de protostea și materiale reciclate local în cadrul unui corp părinte.

## **Bibliografie**

- A.A. Strechan, G.J. Kabo, Y.U. Paulechka, *Fluid Phase Equilibria* 250 (2006) 125–130.
- A.D. Pelton, P. Wu, 'Thermodynamic modeling in glass-forming melts', *J. Non.-Cryst. Solids*, 253, 178-191 (1999)
- A.G. Meyra, V.A. Kuz, G.J. Zarragoicoechea, *Fluid Phase Equilibria* 218 (2004) 205–207.
- Ahrens, LH (1964) Sr-Mg fractionation in chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28, 411-423.
- Ahrrenius, G. and Alfven, H (1971) Fractionation and condensation in space Earth and Planetary Science Letters, 10, 253-267
- Allen J.M., Grossman L., Davis A.M. and Hutcheon I.D. (1978) Mineralogy, textures and mode of formation of a hibonite-bearing Allende inclusion. *Proc. Lunar Planet. Sci.* 9th, 1209-1233.
- Allen J.M., Grossman L., Lee T. and Wasserburg G.J. (1980) Mineralogy and petrography of HAL, an isotopically-unusual Allende inclusion. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 685-699.
- Armstrong J.T. and Wasserburg G.J. (1981) The Allende Pink Angel: Its mineralogy, petrology, and the constraints of its genesis (abstr.). *Lunar Planet. Sci. Conf.* XII, 25-27.
- Armstrong J.T., Hutcheon I.D. and Wasserburg G.J. (1984) Disturbed Mg isotope systematics in Allende CAI (abstr.). *Lunar Planet. Sci. Conf.* XV, 15-16.
- Arnould M., Norgaard, H., Thielmann F.H. and Hillebrand W. (1980) Synthesis of <sup>26</sup>Al in explosive hydrogen burning. *Astrophys. J.* 237: 931-950.
- Arrhenius G. and Alfven H. (1971) Fractionation and condensation in space. *Earth Planet. Sci. Lett.* 10, 253-267.
- B. O. Mysen, I. Kushiro, 1988, *Amer. Mineral.* 73, 1
- B.A. Shakhmatkin, N.M. Vedishcheva, M.M. Shultz, A.C. Wright, 'The thermodynamic properties of oxide glasses and glass-forming liquids and their chemical structure', *J. Non-Crystalline Solids*, 177, 249-256 (1994)
- Barnes I.L., Moore L.J., Machlan L.A., Murphy T.J. and Shields W.R. (1975) Absolute isotopic abundance ratios and the atomic weight of a reference sample of silicon. *J. Research NBS* 79A, 727-735.
- Begemann F. (1980) Isotopic anomalies in meteorites. *Rep. Prog. Phys.* 43, 1309-1356.
- Bigeleison J. and Mayer M.G. (1947) Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Chem. Phys.* 15, 261-267.
- Birck J.L. and Allegre C.J. (1984) Chromium isotopic anomalies in Allende refractory inclusions. *Geophys. Res. Lett.* 11, 943-946.
- Blander M. and Fuchs L.H. (1975) Calcium-aluminum-rich inclusions in the Allende meteorite: evidence for a liquid origin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 1605-1619.
- Blum J.D., Wasserburg G.J., Hutcheon I.D., Beckett J.R. and Stolper E.M. (1988a) Diffusion, phase equilibria and partitioning experiments in the Ni-Fe-Ru system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 483-489.
- Blum J.D., Wasserburg G.J., Hutcheon I.D., Beckett J.R. and Stolper E.M. (1988b) Origin of opaque assemblages in C3V meteorites: Implications for nebular and planetary processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53: 543-556.
- Blum J.D., Wasserburg G.J., Hutcheon I.D., Beckett J.R. and Stolper E.M. (1988c) Domestic Origin of opaque assemblages in refractory inclusions in meteorites. *Nature* 331, 405-409.
- Bottinga, Y., and Richet, P. (1978) Thermodynamics of liquid silicates. *Earth and Planetary Science Letters*, 40, 382-400.
- Boynton W.V. (1975) Fractionation in the solar nebula: Condensation of yttrium and the rare elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 569-584.
- Brigham C.A., Hutcheon I.D., Papanastassiou D.A. and Wasserburg G.J. (1986) Evidence for <sup>26</sup>Al and Mg isotopic heterogeneity in a fine-grained CAI (abstr.). *Lunar Planet. Sci.* XVII, 85-86.
- Brigham C.A., Hutcheon I.D., Papanastassiou D.A. and Wasserburg G.J. (1988) Isotopic heterogeneity and correlated isotope fractionation in Purple FUN inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*
- Brigham C.A., Hutcheon T.D., Papanastassiou D.A. and Wasserburg G.J. (1989) A Petrographic and isotopic study of major phases and opaque assemblages in an Allende FUN inclusion (abstr.). *Lunar Planet. Sci. Conf.* XX.
- Brigham C.A., Papanastassiou D.A. and Wasserburg G.J. (1984) Mg isotopic measurements in fine-grained Ca-Al-rich inclusions (abstr.). *Meteoritics* 19, 198.
- Brigham C.A., Papanastassiou D.A. and Wasserburg G.J. (1985) Mg isotopic heterogeneity in fine-grained Ca-Al-rich inclusions (abstr.). *Lunar Planet. Sci.* XVI, 93-94.
- Brigham C.A., Papanastassiou D.A., Hutcheon I.D. and Wasserburg G.J. (1989) Mg isotopic heterogeneity in fine-grained Ca-Al-rich inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* (in preparation, 1990).

- Brigham C.A., Papanastassiou D.A., Hutcheon I.D., Armstrong J.T. and Wasserburg G.J. (1987) FUN anomalies in purple, spinel-rich refractory inclusions (abstr.). Lunar Planet. Sci. Conf. XVIII, 129-130.
- C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, 'FactSage Thermochemical Software and Databases', Calphad, Vol., 26 [2], 189-228 (2002)
- Cameron, A.G.W., and Fegley M., B. (1982) Nucleation and condensation in the primitive solar nebula Icarus, 52, 1-13.
- Catanzaro E.J., Murphy T.J., Garner E.L. and Shields W.R. (1966) Absolute isotopic abundance ratios and atomic weight of Magnesium. J. Res. NBS 70A, 453-458.
- Champagne A.E., Howard A.J. and Parker P.D. (1983) Nucleosynthesis of <sup>26</sup>Al at low stellar temperatures. Astrophys. J. 269:686-688.
- Chen J.H. and Tilton G.R. (1976) Isotopic lead investigations on the Allende carbonaceous chondrite. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 635-643.
- Chou C.L., Baedeker P.A. and Wasson J.T. (1976) Allende inclusions: Volatile element distribution and evidence for incomplete volatilization of presolar solids. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 85-4.
- Clarke R.S., Jarosewich E., Mason B., Nelen J., Gomez M. and Hyde J.R. (1970) The Allende, Mexico, Meteorite Shower. Smithon. Contrib. Earth Sci. 5, 153.
- Clayton D.D. (1982) Cosmic chemical memory: a new astronomy. Quart. J. Roy. Astron. 23, 174-212.
- Clayton R.N. and Mayeda T.K. (1977) Correlated O and Mg isotope anomalies in Allende inclusions: I. Oxygen. Geophys. Res. Lett. 4, 295-298.
- Clayton R.N., Grossman L. and Mayeda T.K. (1973) A component of primitive nuclear composition in a carbonaceous meteorite. Science 182, 485-488.
- Clayton R.N., MacPherson G.J., Hutcheon I.D., Davis A.M., Grossman L., Mayeda T.K., Molini-Velsko C. Allen J.M. and El Goresy A. (1984) Two forsterite-bearing FUN inclusions in the Allende meteorite. Geochim. Cosmochim. Acta 48, 535-548.
- D.B. Thiessen, K.F. Man, International Journal of Thermophysics 16 (1995) 245–255.
- D.C. Agrawal, V.J. Menon, Journal of Physics: Condensed Matter 1 (1989) 4161–4168.
- Dodd, G.R. (1981) Meteorites : A petrological-chemical synthesis, 368p Cambridge University Press, Cambridge.
- G. Srinivasan, AL-MG AND K-CA ISOTOPIC STUDIES TO CONSTRAIN EVOLUTION OF PRIMITIVE AND DIFFERENTIATED PLANETESIMALS, 1999, Dept. of Geology, University of Toronto, Toronto, ON M5S 3B1.
- Grossman L. (1980) Refractory inclusions in the Allende meteorite. Annual Review of the Earth and Planetary Sciences, 8, 559-609.
- Grossman, L., and Larimer, J.W. (1974) Early chemical history of the solar system Reviews of Geophysics and Space Physics, 12, 71-103
- Hashimoto, A. (1983) Evaporation metamorphism in the early solar nebula-Evaporation experiments on the melt FeO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and chemical fractionations of primitive materials-Geochemical Journal, 17, 111-145.
- Hashimoto, A., Kumazawa, M., and Onuma, N. (1979) Evaporation metamorphism of primitive dust in early solar nebula. Earth and Planetary Science Letters, 43, 13-21.
- Hidekazu Kobatake, Katsuo Tsukamoto, Etsuro Yokoyama, Hisao Satoh and Hisayoshi Yurimoto, In situ investigation for the origin of the interplanetary dust particles under microgravity
- Hiroko Nagahara, EVAPORATION INDUCED ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF SILICATE MELT, 1984, Geol. Inst., Univ. Tokyo, Hongo, Tokyo 113, Japan
- I. Egry, G. Lohoefer, G. Jacobs, Physical Review Letters 75 (1995) 4043–4046.
- J. Bohdansky, Journal of Chemical Physics 49 (1968) 2982–2986.
- J. Crank, 'The Mathematics of Diffusion', 2nd ed., Oxford Science publications (1975), ISBN 0-19-853411-6
- J. De Boer, Physica 14 (1948) 139–164.
- J. Emsley, The Elements, Third ed., Clarendon Press, Oxford, 1998.
- J. I. Simon and E. D. Young EVAPORATION AND MG ISOTOPE FRACTIONATION: MODEL CONSTRAINTS FOR CAIS.
- J. Lyklema, Colloids and Surfaces 156 (1999) 413–421.
- J.W. Hastie, D.W. Bonnell, 'A predictive phase-equilibrium model for multicomponent oxide mixtures. 2. Oxides of Na-K-Ca-Mg-Al-Si', High Temp. Sci., 19 [3], 275-306 (1985)
- Jianhua Wang, A.M. Davis, A. Hashimoto, R.N. Clayton, THE ROLE OF DIFFUSION IN THE ISOTOPIC FRACTIONATION OF MAGNESIUM DURING THE EVAPORATION OF FORSTERITE, 1995;
- K. Movagharnjad, M. Rahimnejad, G. Aghakhani, Fluid Phase Equilibria 257 (2007) 120–121.
- K. Raznjevic, Handbook of Thermodynamic Tables and Charts, Hemisphere, Washington, DC, 1975.

- Keisuke Takahashi, Hiroshi Kobayashi and Sei-ichiro Watanabe, Formulation of planetary migration in planetesimal disk, Department of Earth and Planetary Sciences, Nagoya University, Nagoya 464-8601, Japan
- Lattimer, M.J., and Grossman, L. (1978) Chemical condensation sequences in superejecta, Moon and Planets, 19, 169-184
- M. Keeney, J. Heicklen, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 41 (1979) 1755-1758.
- M. Kernaghan, Physical Review 37 (1931) 990-997.
- M.H. Ghatee, Fluid Phase Equilibria 170 (2000) 1-11.
- M.H. Ghatee, A. Boushehri, Journal of Physical Chemistry 100 (1996) 1896-1899.
- M.W. Zemansky, R.H. Dittman, Heat and Thermodynamics, McGraw-Hill, Singapore, 1981.
- M.Z. Faizullin, Fluid Phase Equilibria 211 (2003) 75-83.
- N. T. Kita, G. R. Huss, S. Tachibana, Y. Amelin, E. Zinner, L. E. Nyquist, and I. D. Hutcheon, CONSTRAINTS ON THE ORIGIN OF CHONDRULES AND CAIS FROM SHORT-LIVED AND LONG-LIVED RADIONUCLIDES, 2004
- N.B. Vargaftik, B.N. Volkov, L.D. Voljak, Journal of Physical and Chemical Reference Data 12 (1983) 817-820.
- N.B. Vargaftik, Tables on Thermophysical Properties of Liquids and Gases, Hemisphere, Washington, DC, 1975.
- Niederer, F.R., and Papanastassiou, D.A. (1984) Ca isoropes in refractory inclusions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 1279-1294
- Onuma, N., Nishida, N., Ohtsuka, Y., Kinura, I., and Yanari, K. (1979) Origin and evolution of chondrules based on Na/Al dispersion and convergence in Yamoto-74 ordinary chondrites. Proceedings, 4th Symposium on Antarctic Meteorites 2, 06-215
- P.H. Keck, W. Van Horn, Physical Review 91 (1953) 512-513.
- Palme, H., and Nickel, K.G. (1985) Ca/Al ratio and composition of the Earth's upper mantle. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49, 2123-2132
- R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, 'Transport Phenomena', second ed., John Wiley & Sons, 77-78, 420, 525-528 (2002)
- R. Conradt, 'A Simplified Procedure to Estimate Thermodynamic Activities in Multicomponent Oxide Melts', Molten Salt Chemistry and Technology ed. by H. Wendt, Trans Tech Publication Zürich, Switzerland, 5-6, 155-162 (1998)
- R.A. Malagoni, R.M. Andrade, E.J. Alves, M.R. Franco, Fluid Phase Equilibria 236 (2005) 256-260.
- R.G.C. Beerkens, 'Modelling the Kinetics of Volatilization from Glass Melts', J. Am. Ceram. Soc., 84 [9] 1952-60 (2001)
- S. Velasco, F.L. Roman, J.A. Whita, A. Mulero, Fluid Phase Equilibria 244 (2006) 11-15.
- Shornikov S.I., Archakov I.Yu, Vaporization and phase relations in the system CaO-SiO<sub>2</sub>.
- V.A. Kuz, A.G. Meyra, G.J. Zarragoicoechea, Thermochimica Acta 423 (2004) 43-47.
- V.F. Weisskopf, American Journal of Physics 53 (1985) 19-20.
- V.F. Weisskopf, American Journal of Physics 53 (1985) 618-618.
- W.K. Lewis, W.G. Whitman, 'Principles of gas absorption', Industrial and Engineering Chemistry, 16, 1215-1220, (1924)
- Wasserburg G.J. and Papanastassiou D.A. (1982) Some short-lived nuclides in the early solar system--a connection with the placentar ISM. In Essays in Nuclear Astrophysics (eds. C.A. Barnes, D.D. Clayton, D. Schramm), pp. 77-140. Cambridge University Press.
- Wasserburg G.J., Lee T. and Papanastassiou D.A. (1977) Correlated O and Mg isotopic anomalies in Allende inclusions: II. Magnesium. Geophys. Res. Lett. 4, 299-302.
- Wasserburg G.J., Papanastassiou D.A. and Lee T. (1980) Isotopic heterogeneities in the solar system. In Early Solar System Processes and the Present Solar System, pp. 144-191. Soc. Italiana di Fisica, Bologna.
- Wasserburg G.J., Papanastassiou D.A., Nienow E.V. and Bauman C.A. (1969) A programmable magnetic field mass spectrometer with on-line data processing. Rev. Sci. Instr. 40, 288-295.
- Wasserburg, G.J. and Hayden R.J. (1955) Time interval between nucleogenesis and the formation of meteorites. Nature 176, 130.
- Woolsey S.E. and Weaver T.A. (1982) Nucleosynthesis in two 25M stars of different population. In Essays in Nuclear Astrophysics, eds. C.A. Barnes, D.D. Clayton and D.N. Schramm (Cambridge University Press) pp. 401-426.
- Y. Volokitin, J. Sinzig, L.J. de Jongh, G. Schmid, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev, Nature 384 (1996) 621-623.
- Y.Z. Zhang, International Journal of Thermophysics 10 (1989) 911-915.
- Zinner E.K., Caillet C., El Goresy A. (1989) Mg and O isotopic compositions of periclase, spinel and melilite from Vigarano CAI 477B. Lunar Planet. Sci. Conf. XX, 1245-1246.
- Zinner E.K., Fahey A.J., Goswami J.N., Ireland T.R. and McKeegan K.D. (1986). Large 48Ca anomalies



- are associated with 50Ti anomalies: Murchison and Murray hibonites. *Astrophys. J. Lett.* 311, L103-107.
- G.K. Batchelor, 'An Introduction to Fluid Dynamics', Cambridge University Press -1970
- J.H. Ferziger, M. Peric, 'Computational Methods for Fluid Dynamics', Springer (1999)
- S.V. Patankar, 'Numerical Heat Transfer and Fluid Flow', Hemisphere Publishing Co., McGraw-Hill (1980)
- T. Molenkamp, 'Marangoni Convection, Mass Transfer and Microgravity', Thesis University of Groningen (1998)
- L.J. Austin, W.E. Ying, H. Sawistowski, 'Interfacial phenomena in binary liquid-liquid systems', *Chem. Eng. Sci.*, 21, 1109-1110 (1966)
- I.H. Shames, 'Mechanics of fluids', 2nd ed., McGraw-Hill International Book Company, ISBN 0-07-056385-3 (1982)
- B.E. Launder, D.B. Spalding, 'Mathematical models of turbulence'. Academic Press -1972
- D.A. Skoog, 'Principles of Instrumental Analysis', 3th ed., Saunders College Publishing, Japan, ISBN 4-8337-0282-7 (1985)
- R. Conradt, 'A Simplified Procedure to Estimate Thermodynamic Activities in Multicomponent Oxide Melts', *Molten Salt Chemistry and Technology* ed. by H. Wendt, Trans Tech Publication Zürich, Switzerland, 5-6, 155-162 (1998)
- J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, 'Molecular theory of gases and liquids', John Wiley & Sons, New York (1954)
- I. Barin, 'Thermochemical data of pure substances', VCH Verlagsgesellschaft, ISBN-3-527-27812-5 (1989)
- O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselman, 'Thermochemical properties of inorganic substances', Springer-Verlag / Verlag Stahleisen, Berlin, ISBN 3-540-54014-8 (1973)
- T. Lakatos, L.G. Johansson, B. Simmingsköld, 'Viscosity-Temperature relations in the glass system SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO in the composition range of technical glasses', *Glass Technol.*, 13 [3], 88-95 (1972)