ТРУДЫ

ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

(ВЕСЭМПГ-2020)





Москва, 2020 г.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК Отделение наук о Земле

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского (ИЭМ РАН)

Российское минералогическое общество

труды

ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

(ВЕСЭМПГ-2020)



RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES Branch of Earth Sciences

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS)

D.S.Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy (IEM RAS)

Russian mineralogical society

PROCEEDINGS OF RUSSIAN ANNUAL SEMINAR ON EXPERIMENTAL MINERALOGY, PETROLOGY AND GEOCHEMISTRY (RASEMPG - 2020)



УДК 550.4:550.4.02:550.426:550.3:552.6:523.3:502.1 ББК 26.30 26.31 Т782

Ответственный редактор проф. дгмн О.А. Луканин

Заместитель ответственного редактора проф. дгмн О.Г. Сафонов	Ответственный секретарь Е.Л. Тихомирова
Р	едакционная коллегия

академик Л.Н. Когарко чл.-корр. дхн О.Л. Кусков чл.-корр. дгмн Ю.Б. Шаповалов проф., дгмн А.А. Арискин проф., дгмн А.В. Бобров дгмн А.Р. Котельников проф. дхн Ю.А. Литвин дхн Е.Г. Осадчий дгмн Ю.Н. Пальянов дхн Б.Н. Рыженко кгмн О.И. Яковлев кхн Е.В. Жаркова

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 2020. / Отв. редактор О.А. Луканин, - М: ГЕОХИ РАН, 2020, 345 с. ISBN 978-5-905049-24-8.

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2020 года с описанием результатов оригинальных научных исследований, новых методов и идей, ориентированных на практическое решение широкого спектра проблем современной экспериментальной геохимии.

Editor-in-Chief prof. Dr of GeolMin. Sci. O.A. Lukanin					
Deputy Executive Editor-in-Chief Secretary					
Prof. Dr of GeolMin. Sci. O.G. Safonov E.L. Tikhomirova					

Editorial Board

Academician, Dr of Geol.-Min.Sci. L.N. Kogarko Corr.memb, Dr of Chem.Sci. O.L. Kuskov Corr.memb, Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.B. Shapovalov Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.A. Ariskin Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.V. Bobrov Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.R. Kotel'nikov Prof., Dr of Chem.Sci. Yu.A. Litvin Dr of Chem.Sci. Eu.G. Osadchii Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.N. Pal'yanov Dr of Chem.Sci. B.N. Ryzhenko Cand.of Geol.-Min.Sci. O.I. Yakovlev Cand.of Chem.Sci. E.V. Zharkova.

Proceedings of Russian Anual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Moscow 2020 / Ed. O.A. Lukanin, M.: GEOKHI RAS, 2020, 345 p. ISBN 978-5-905049-24-8.

The results of original research, new methods and idea focused on practiciable decides of wide specra of problems of modern experimental geochemistry are presented in short papers on materials of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry 2020.

ISBN 978-5-905049-24-8

© Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2020

УДК 549.74

ФАЗОВЫЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ МОДЕЛЬНЫЙ ПЕЛИТ И ВЛИЯНИЕ НАТРИЯ И ВОДЫ НА ЖИДКОСТНУЮ НЕСМЕСИМОСТЬ В КАЛИЕВЫХ КАРБОНАТ– АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ Р-Т ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ

Арефьев А.В.^{1,2}, Шацкий А.Ф.^{1,2}, Степанов К.М.^{1,2}, Подбородников И.В.^{1,2}, Литасов К.Д.¹ ¹Институт физики высоких давлений РАН, Троицк, Москва, ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск (antonarefyev@mail.ru)

PHASE RELATIONS IN THE PELITE-CO₂ SYSTEM AND EFFECT OF SODIUM AND WATER ON THE LIQUID IMMISCIBILITY IN THE POTASSIUM CARBONATE-ALUMINOSILICATE SYSTEMS AT P-T CONDITIONS OF LITOSPHERIC MANTLE Arefiev A.V.^{1,2}, Shatskiy A.^{1,2}, Stepanov K.M.^{1,2}, Podborodnikov I.V.^{1,2}, Litasov K.D.¹

¹Institute for High Pressure Physics RAS, Troitsk, Moscow, ²Novosibirsk State University, Novosibirsk (antonarefyev@mail.ru)

Abstract. Melt inclusions in kimberlitic and metamorphic diamonds worldwide range in composition from potassic aluminosilicate to alkali-rich carbonatitic and their low-temperature derivative, brine. The discovery of CO₂ inclusions in diamonds containing eclogitic minerals are also essential. These melts and high-density fluids may be responsible for the diamond formation and metasomatic alteration of mantle rocks since late Archean to Phanerozoic. Although genetic link between these melts and fluids was suggested, their origin is still highly uncertain. Here we present experimental results on melting phase relations in a carbonated pelite at 6 GPa and 900-1500 °C. To evaluate the effect of Na and water on the carbonate-silicate liquid immiscibility in the diamond stability field, we performed experiments along some specific joins of the system KAlSi₃O₈-CaMg(CO₃)₂±NaAlSi₂O₆±Na₂CO₃±H₂O at 6 GPa. Melting in all studied joins begins at 1000-1050 °C. The melting in the Kfs+Dol system is controlled by the reaction 6KAlSi₃O₈ (K-feldspar) + 6CaMg(CO₃)₂ (dolomite) = $2(Ca_n, Mg_{1-n})_3Al_2Si_3O_{12}$ (garnet) + Al_2SiO_5 (kyanite) + 11SiO₂ (coesite) + $3K_2(Ca_{1-n},Mg_n)_2(CO_3)_3$ (carbonatitic melt) + $3CO_2$ (fluid), where n ~ 0.3–0.4. A temperature increasing to 1300 °C yields an appearance of the silicic immiscible melt in addition to carbonatitic melt via the reaction K_2CO_3 (carbonatitic melt) + Al_2SiO_5 (kyanite) + $5SiO_2$ (coesite) = 2KAlSi₃O₈ (silicic melt) + CO₂ (fluid or solute in melts). The silicic melt composition is close to KAlSi₃O₈ with dissolved CaMg(CO₃)₂ and molecular CO₂. An addition of NaAlSi₂O₆ or Na₂CO₃ to the system results in partial decomposition of K-feldspar and formation of K-bearing carbonates, (K,Na)₂Mg(CO₃)₂ and $(K,Na)_2Ca_3(CO_3)_4$. Their melting produces carbonatite melt with the approximate composition of 40(K,Na)₂CO₃·60Ca_{0.6}Mg_{0.4}CO₃ and magnesite. Besides, the presence of NaAlSi₂O₆ in the studied system shifts the lower-temperature limit of immiscibility to 1500 °C, while the presence of Na₂CO₃ eliminates the appearance of silicic melt by the following reaction: $2KAISi_3O_8$ (in the silicic melt) + $Na_2CO_3 = 2NaAISi_2O_6$ (in clinopyroxene) + K_2CO_3 (in the carbonatitic melt) + SiO₂ (coesite).

Under dry conditions, carbonatitic melt appears earlier (at a lower temperature). Given the low density and high mobility of this melt, it must quickly percolate upward, leaving a refractory eclogite-like residue and leaving no chance for the formation of a second aluminosilicate melt. However, under hydrous conditions silicate melt appears earlier than carbonatitic melt, leaving a phengite- and dolomite-bearing residue, which finally yields the formation of two immiscible silicic and carbonatitic melts.

Keywords: carbonatite; liquid immiscibility; high-density fluids; $KAlSi_3O_8$ - $CaMg(CO_3)_2$; diamond formation; high-pressure experiment; Earth's mantle

Включения расплавов/флюидов в кимберлитовых и метаморфических алмазах по всему миру варьируют по составу от калиевого алюмосиликатного до щелочного карбонатитового расплава и от щелочного карбонатитового расплава до хлоридного расплава/флюида (Izraeli et al., 2001; Izraeli et al., 2004; Jablon and Navon, 2016; Klein-BenDavid et al., 2004; Logvinova et al., 2019; Schrauder and Navon, 1994; Skuzovatov et al., 2011; Weiss et al., 2015; Zedgenizov et al., 2004; Zedgenizov et al., 2011). Также стоит отметить и находки твёрдого CO₂ во включениях в алмазах, что также представляет особый интерес для мантийной петрологии (Schrauder and Navon, 1993). Данные расплавы/флюиды могли играть ключевую роль в процессах алмазообразования и метасоматического изменения мантийных пород с позднего архея до фанерозоя (Jablon and Navon, 2016; Smith et al., 2012). Хотя генетическая связь между этими расплавами/флюидами была предположена, их происхождение все еще остается неопределенным. В данной работе представлено экспериментальное исследование системы пелит-CO₂ при 6 ГПа и 900-1500°С (рис. 1а). В системе пелит-CO₂ при 6 ГПа субсолидусная ассоциация представлена К₂TiSi₃O₉ вадеитом, сосуществующим с омфацитом, гранатом, коэситом, кианитом и доломитом. При 1000°C K_2 TiSi₃O₉ реагирует с доломитом с образованием граната, кианита, коэсита и карбонатной жидкости 40(K_{0.90}Na_{0.10})₂CO₃·60Ca_{0.55}Mg_{0.24}Fe_{0.21}CO₃ + 1.9 мас.% SiO₂ + 1.0 мас.% TiO₂ + 2.5 мас.% Al₂O₃. Расплав по соотношению K₂O/CaO/MgO и температуре образования близок к эвтектике 40K2CO3.60Ca0.7Mg0.3CO3 в системе K2CO3-CaCO3-MgCO3, установленной в работе Arefiev et al. (2019). Увеличение температуры до 1100°С сопровождается образованием молекулярного CO₂, а до 1200°C – алюмосиликатной жидкости, содержащей (мас.%): $SiO_2 = 52.4$, $TiO_2 = 2.3$, $Al_2O_3 = 13.0$, FeO = 1.6, MgO = 1.2, CaO = 3.2. $Na_2O = 3.0$, $K_2O = 15.2$, $CO_2 = 10.0$, $CO_2 =$ 8.0. Обе несмешивающиеся жидкости и СО2-флюид устойчивы до 1500°С в равновесии с минералами эклогитового парагенезиса, омфацитом (0.4-1.5 мас.% K₂O), гроссуляр-альмандинпироповым гранатом, кианитом и коэситом. Составы этих жидкостей близки к составам ультракалиевых карбонатитовых и алюмосиликатных расплавов из включений в природных алмазах, что обосновывает возможность их образования в результате частичного плавления карбонатизированного материала континентальной коры, субдуцированного на глубину 200 км.

Чтобы оценить влияние Na на область стабильности несмесимости карбонатно-силикатной жидкости в области природного алмазообразования, мы провели эксперименты в упрощенных системах KAlSi₃O₈-CaMg(CO₃)₂ \pm NaAlSi₂O₆ \pm Na₂CO₃ при 6 ГПа (рис. 16,в,г). Плавление во всех исследованных системах начинается при 1000-1050 °C. Плавление в системе Kfs \pm Dol (рис. 16) контролируется реакцией: 6KAlSi₃O₈ (калиевый полевой шпат) \pm 6CaMg(CO₃)₂ (доломит) = 2(Ca_n,Mg_{1-n})₃Al₂Si₃O₁₂ (гранат) \pm Al₂SiO₅ (кианит) \pm 11SiO₂ (коэсит) \pm 3K₂(Ca_{1-n},Mg_n)₂(CO₃)₃ (карбонатный расплав) \pm 3CO₂ (флюид/расплав), где n \sim 0.3-0.4. Повышение температуры до 1300 °C приводит к появлению несмешивающегося алюмосиликатного расплава в дополнение к карбонатному расплаву по реакции K₂CO₃ (L(C)) \pm Al₂SiO₅ (Ky) \pm 5SiO₂ (Coe) = 2KAlSi₃O₈ (L(S)) \pm CO₂ (F). Состав алюмосиликатного расплава близок к KAlSi₃O₈ с растворенным CaMg(CO₃)₂ и молекулярным CO₂.

Добавление NaAlSi₂O₆ или Na₂CO₃ в систему KAlSi₃O₈-CaMg(CO₃)₂ приводит к частичному разложению калиевого полевого шпата и образованию K-содержащих карбонатов, (K,Na)₂Mg(CO₃)₂ и (K,Na)₂Ca₃(CO₃)₄ (рис. 1в,г). При их плавлении образуется карбонатитовый расплав с составом 40(K,Na)₂CO₃·60Ca_{0.6}Mg_{0.4}CO₃ и магнезит. Кроме того, присутствие NaAlSi₂O₆ в исследуемой системе сдвигает нижний температурный предел существования жидкостной несмесимости до 1500 °C (рис. 1в), а присутствие Na₂CO₃ препятствует появлению алюмосиликатного расплава по следующей реакции: 2KAlSi₃O₈ (в алюмосиликатном расплаве) + Na₂CO₃ = 2NaAlSi₂O₆ (в клинопироксене) + K₂CO₃ (в карбонатном расплаве) + SiO₂ (коэсит) (рис. 1г). Таким образом, увеличение содержания Na₂O в системе Na₂O-K₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ приводит к экстракции Al₂O₃ и SiO₂ из алюмосиликатного расплава с образованием клинопироксена. Также, полученные данные показывают, что твердые растворы граната гроссуляр-пиропового ряда и клинопироксена диопсид-жадеитового ряда могут сосуществовать с CO₂ флюидом при 900-1500°C и 6 ГПа. Таким образом, CO₂ флюид стабилен с минералами эклогитового парагенезиса в области стабильности алмаза и температурном режиме континентальной литосферы и субдуцированных плит.

Вода является важным компонентом силикатных расплавов/флюидов, захваченных алмазами, и может оказывать влияние на область стабильности жидкостной несмесимости в карбонатсиликатных системах. Для этого были проведены эксперименты с целью установить влияние воды на фазовые взаимоотношения и область стабильности жидкостной несмесимости в калиевой карбонат-алюмосиликатной системе, моделирующей материал континентальной коры при 6 ГПа. Эксперименты проводили в системе KAlSi₃O₈-CaMgSi₂O₆-NaAlSi₂O₆-CaMg(CO₃)₂ в номинально безводных и водных условиях с добавлением 1.5 мас.% H₂O при давлении 6 ГПа и 1000-1500 °C. Обе системы испытывают плавление при 1050-1100 °С. В безводных условиях плавление контролируется реакцией: $6KAlSi_3O_8$ (калиевый полевой шпат) + $6CaMg(CO_3)_2$ (доломит) = $2(Ca_n, Mg_{1-n})_3Al_2Si_3O_{12}$ (гранат) + Al_2SiO_5 (кианит) + $11SiO_2$ (коэсит) + $3K_2(Ca_{1-n}, Mg_n)_2(CO_3)_3$ (карбонатный расплав) + 3CO₂ (флюид/расплав), где n ~ 0.3-0.4. Карбонатитовый расплав имеет $38(K_{0.92}Na_{0.08})_2CO_3 \cdot 62Ca_{0.62}Mg_{0.38}CO_3.$ Второй следующий состав: несмешивающийся алюмосиликатный расплав, содержащий (в мас.%, без летучих) $SiO_2 = 68.8$, $Al_2O_3 = 12.6$, CaO = 3.7, MgO = 2.4, Na₂O = 1.1, K₂O = 11.3, появляется при 1250 °С. Оба расплава стабильны до 1500 °С и сосуществуют с эклогитовым реститом (клинопироксен+гранат+коэсит). В присутствии воды

плавление контролируется фенгитом и при частичном плавлении образуется алюмосиликатный расплав, который содержит (в мас.%, без летучих) $SiO_2 = 61.4$, $Al_2O_3 = 15.3$, CaO = 4.8, MgO = 3.0, $Na_2O = 2.2$, $K_2O = 13.3$ и сосуществует с фенгитом, доломитом, клинопироксеном и коэситом. Ассоциация фенгит + доломит остается стабильной до 1100 °C и исчезает при 1200 °C, образуя два несмешивающихся расплава: карбонатитовый с составом: $19(K_{0.89}Na_{0.11})_2CO_3 \cdot 81Ca_{0.57}Mg_{0.43}CO_3$ и алюмосиликатный расплав, содержащий (в мас. %, без летучих) $SiO_2 = 63.3$, $Al_2O_3 = 15.6$, CaO = 4.5, MgO = 3.0, $Na_2O = 2.0$, $K_2O = 11.6$. Полученные результаты показывают, что частичное плавление



Рис. 1. Соотношение фаз (мол. %) и зависимость этих соотношений от температуры в системах модельный пелит (a), $KAlSi_3O_8 + CaMg(CO_3)_2$ (Kfs + Dol) (б), $KAlSi_3O_8 + NaAlSi_2O_6 + 2CaMg(CO_3)_2$ (Kfs + Jd + 2Dol) (в), и $KAlSi_3O_8 + Na_2CO_3 + CaMg(CO_3)_2$ (Kfs + $Na_2 + Dol$) (г) при 6 ГПа.

материала континентальной коры, погруженного на глубину 200 км, может привести к одновременному образованию двух несмешивающихся расплавов, ультракалиевого доломитового и калиевого алюмосиликатного. В сухих условиях карбонатитовый расплав появляется раньше (при более низкой температуре). Принимая во внимание низкую плотность и высокую подвижность карбонатного расплава (Dobson et al., 1996; Hammouda and Laporte, 2000; Minarik and Watson, 1995; Stagno et al., 2018), можно предположить, что он будет с высокой скоростью мигрировать в область низких давлений, оставляя за собой тугоплавкий эклогитовый рестит и исключая тем самым возможность образования алюмосиликатного расплава. Однако в присутствии воды

алюмосиликатный расплав появляется раньше, чем карбонатитовый расплав, сохраняя ассоциацию фенгита и доломита, плавление которой приводит к образованию карбонатитового расплава и появлению жидкостной несмесимости. Составы этих расплавов попадают в области составов карбонатных и силикатных расплавно-флюидных включений в алмазах. Таким образом, основываясь на полученных в данной работе результатах, можно предположить, что присутствие воды является необходимым условием для образования включений несмешивающихся расплавов/флюидов, захваченных алмазами, и это предположение подтверждается данными по включениям в природных алмазах.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 19-35-90082.

Литература

- Arefiev, A.V., Shatskiy, A., Podborodnikov, I.V., and Litasov, K.D. (2019) The K₂CO₃–CaCO₃–MgCO₃ System at 6 GPa: Implications for Diamond Forming Carbonatitic Melts. Minerals, 9(558), 20.
- Dobson, D.P., Jones, A.P., Rabe, R., Sekine, T., Kurita, K., Taniguchi, T., Kondo, T., Kato, T., Shimomura, O., and Urakawa, S. (1996) In-situ measurement of viscosity and density of carbonate melts at high pressure. Earth and Planetary Science Letters, 143, 207-215.
- Hammouda, T., and Laporte, D. (2000) Ultrafast mantle impregnation by carbonatite melts. Geology, 28(3), 283-285.
- Izraeli, E.S., Harris, J.W., and Navon, O. (2001) Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid. Earth and Planetary Science Letters, 187(3-4), 323-332.
- -. (2004) Fluid and mineral inclusions in cloudy diamonds from Koffiefontein, South Africa. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68, 2561–2575.
- Jablon, B.M., and Navon, O. (2016) Most diamonds were created equal. Earth and Planetary Science Letters, 443, 41-47.
- Klein-BenDavid, O., Izraeli, E.S., Hauri, E., and Navon, O. (2004) Mantle fluid evolution a tale of one diamond. Lithos, 77(1-4), 243-253.
- Logvinova, A.M., Shatskiy, A., Wirth, R., Tomilenko, A.A., Ugap'eva, S.S., and Sobolev, N.V. (2019) Carbonatite melt in type Ia gem diamond. Lithos.
- Minarik, W.G., and Watson, E.B. (1995) Interconnectivity of carbonate melt at low melt fraction. Earth and Planetary Science Letters, 133(3-4), 423-437.
- Schrauder, M., and Navon, O. (1993) Solid carbon dioxide in natural diamond. Nature, 365(6441), 42-44.
- -. (1994) Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58(2), 761-771.
- Skuzovatov, S.Y., Zedgenizov, D.A., Shatsky, V.S., Ragozin, A.L., and Kuper, K.E. (2011) Composition of cloudy microinclusions in octahedral diamonds from the International'naya kimberlite pipe (Yakutia). Russian Geology and Geophysics, 52(1), 85-96.
- Smith, E.M., Kopylova, M.G., Nowell, G.M., Pearson, D.G., and Ryder, J. (2012) Archean mantle fluids preserved in fibrous diamonds from Wawa, Superior craton. Geology, 40(12), 1071-1074.
- Stagno, V., Stopponi, V., Kono, Y., Manning, C.E., and Irifune, T. (2018) Experimental determination of the viscosity of Na2CO3 melt between 1.7 and 4.6 GPa at 1200–1700° C: Implications for the rheology of carbonatite magmas in the Earth's upper mantle. Chemical Geology, 501, 19-25.
- Weiss, Y., McNeill, J., Pearson, D.G., Nowell, G.M., and Ottley, C.J. (2015) Highly saline fluids from a subducting slab as the source for fluid-rich diamonds. Nature, 524(7565), 339.
- Zedgenizov, D.A., Kagi, H., Shatsky, V.S., and Sobolev, N.V. (2004) Carbonatitic melts in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia): evidence from vibrational spectroscopy. Mineralogical Magazine, 68(1), 61-73.
- Zedgenizov, D.A., Ragozin, A.L., Shatsky, V.S., Araujo, D., and Griffin, W.L. (2011) Fibrous diamonds from the placers of the northeastern Siberian Platform: carbonate and silicate crystallization media. Russian Geology and Geophysics, 52(11), 1298-1309.

УДК551.14

ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫЕ ВОДОСОДЕРЖАЩИЕ ФАЗЫ МАНТИИ ЗЕМЛИ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В СИСТЕМЕ GLOSS-ПЕРИДОТИТ ПРИ 18, 24 ГПа И 1000-1400°С)

Бенделиани А.А.^{1,2}, Бобров А.В.^{1,2,3}, Бинди Л.⁴, Ирифуне Т.⁵

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва, ²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ³Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область, ⁴Университет Флоренции, Флоренция, Италия, ⁵Университет Эхиме, Мацуяма, Япония, (a.bendeliani@outlook.com)

HIGH-ALUMINA HYDROUS PHASES IN THE EARTH'S MANTLE (EXPERIMENTAL RESULTS IN GLOSS-PERIDOTITE SYSTEM AT 18, 24 GPa AND 1000-1400°C) Bendeliani A.A.^{1,2}, Bobrov A.V.^{1,2,3}, Bindi L.⁴, Irifune T.⁵

¹M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ³D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, ⁴Università degli Studi di Firenze, Firenze, Italy, ⁵Ehime University, Matsuyama, Japan

Abstract. According to experimental studies and natural finds, water can be transported to the middle of the Earth's lower mantle by hydrous phases in subduction zones. A significant part of the Mg-hydrous high-pressure phases have a significant amount of alumina and often form complex solid solutions with high alumina phases. In recent years, DHMS actively study. Along with NAM, it can be successively transformed with pressure in subduction zones. Thus, it play a major role as water carriers to the lower mantle of the Earth. The work is devoted to the experimental study of the interaction of GLOSS and peridotite model systems at 18, 24 GPa and temperatures of 1000-1400°C. As mineralogically possible H_2O -concentrator compounds, a Mg-bearing phase Egg, containing more than 10 wt.% H_2O , and Si-rich Mg-sursassite Mg4Al₅Si₇O₂₃(OH)₅ was synthesized in this study.

Keywords: hydrous phases, DHMS, crust-mantle interaction, GLOSS, peridotite, experiment, mantle

Эксперименты проводились в Геодинамическом Исследовательском Центре Университета Эхиме (Мацуяма, Япония) на многопуансонных аппаратах типа Kawai. *Стартовый состав* GLOSS 58,66 SiO₂; 0,62 TiO₂; 11,93 Al₂O₃; 5,22 FeO; 0,32 MnO; 2,49 MgO; 5,96 CaO; 2,44 Na₂O; 2,04 K₂O; 3,02 CO₂; 7,30 H₂O аналогичен составу глобального субдуцированного океанического осадка (Plank and Langmuir, 1998). Исходная смесь перидотита соответствует составу гранатового лерцолита (Ol₆₀Opx₁₆Cpx₁₂Grt₁₂) с добавлением 0,5 мас. % Cr₂O₃: 44,99 SiO₂; 3,39 Al₂O₃; 11,27 FeO; 37,17 MgO; 2,41 CaO; 0,27 Na₂O; 0,5 Cr₂O₃. Для системы GLOSS-перидотит использовалась так называемая закладка типа «сэндвич»: ампула заполнялась смесями в последовательности перидотит-GLOSSперидотит, в объемном соотношении 1:1:1.

Результаты, полученные в настоящей работе, указывают на важность экспериментального моделирования корово-мантийного взаимодействия и позволяют выделить три основных аспекта, связанных с обсуждением привноса воды на различные глубины мантии Земли. В кратком выражении полученные в работе результаты сводятся к следующему: (1) Экспериментальное изучение сложной модельной системы GLOSS-перидотит, позволило определить минеральные ассоциации, характерные для корово-мантийного взаимодействия в условиях верхней, нижней мантии и переходной зоны. (2) В частности, были синтезированы плотные водосодержащие магнезиальные силикаты, уточнены особенности состава и структурные особенности некоторых из этих фаз, факторы, стабилизирующие их в область высоких температур и давлений, предложены реакции их образования. (3) Впервые были получены данные о межфазовом распределении элементов в изучаемой модельной системе при высоких P-T параметрах.

Перечислим кратко лишь основные выводы.

При давлении 18 ГПа в системе GLOSS-перидотит важным признаком корово-мантийного взаимодействия является образование фазы D наряду с другими высокоглиноземистыми водосодержащими фазами (SuB, фаза δ) (табл. 1). Присутствие фазы D не характерно для системы «чистого» GLOSS. В водонасыщенном перидотите поле стабильности фазы D определяется до давлений 20 ГПа в ассоциации с SuB (Kawamoto, 2004) и до 25 ГПа в системе CMFASH (Litasov,

Ohtani, 2002). В настоящих экспериментах именно перераспределение таких элементов, как Si и Mg контролируют образование фазы D в обеих зонах при давлении 18 ГПа.

Показано, что корово-мантийное взаимодействие при 24 ГПа приводит к образованию высокоглиноземистых водосодержащих фаз, в частности фазы D. Бриджманит в условиях водонасыщенной системы не будет вмещать существенные концентрации глинозема, в результате чего весь алюминий будет преимущественно накапливаться в составе водосодержащих фаз.

Составы водосодержащих фаз, синтезированных в настоящей работе, нанесены на треугольные диаграммы (рис. 1), и для большинства из них характерны широкие диапазоны составов по содержанию в них алюминия и воды. Так, с увеличением давления фаза δ способна вмещать в себя меньшие концентрации Al₂O₃ и H₂O, накапливать Mg и в большей степени Si. На продолжении тренда обнаруживается фаза D, характеризующаяся диапазоном составов от Mg(Si₁, xAl_x)₂O₆H_{2+2x}, где x = {0; 0,45}, до идеального MgSi₂O₆H₂. Обратим внимание на то, что отношение Al/Si<1, таким образом, составы фаз не обращены в сторону идеального концевого члена Al₂SiO₄(OH)₂. Так как концентрации алюминия в фазе D обычно не превышают 1 ф.е. Al, может образовываться фаза δ , которая вмещает в себя более значительные концентрации алюминия из состава стартовой смеси. Важно отметить, что вхождение алюминия в фазу D увеличивается с предыдущими экспериментальными исследованиями (Frost, 1999; Boffa Ballaran, et al., 2010; Pamato et al., 2015).



Рис. 1. Треугольные диаграммы, иллюстрирующие относительные составы водосодержащих фаз, синтезированных в экспериментальных системах GLOSS, GLOSS-перидотит при 18 и 24 ГПа. Красными точками показаны идеализированные составы водосодержащих фаз, по (Ohtani, 2015).

Как было показано в работе (Pamato et al., 2015), в условиях холодной субдукции фаза D не способна накапливать значительные количества алюминия, поэтому можно сделать предварительный вывод о том, что главным концентратором элемента в водонасыщенной системе, обогащенной Al₂O₃ (GLOSS) будет являться фаза δ, а не фаза D.

	Фаза	18 ГПа	24 ГПа
SuB	$Mg_{10}Si_{3}O_{18}H_{4}$	12 мас.%	6 мас.%
D	$MgSi_2O_6H_2$	15 мас.%	17 мас.%
δ	Alooh	15 мас.%	14,5 мас.%
Egg	AlSiO ₄ H	6 мас.%	-
Mg- Egg	AlSiO ₃ (OH) - MgSiH ₂ O ₄	-	10 мас.%
Si-Sur	$Mg_4Al_5Si_7O_{28}H_5$	-	5 мас.%

Таблица 1. Максимальные концентрации H₂O в водосодержащих фазах, синтезированных в работе

Максимальные концентрации воды, рассчитанные для всех водосодержащих фаз, представлены в таблице 1. Наблюдается увеличение концентраций H_2O в составе суперводной фазы B с уменьшением давления (рис. 1). При этом состав SuB по содержанию в ней H_2O контролируется концентрациями H_2O в сосуществующей фазе Egg и обнаруживается обратная корреляция концентраций воды в составе фаз. Новые фазы, синтезированные при давлении 24 ГПа, также содержат значительные концентрации воды. Магнезиальная фаза Egg (Bindi et al., 2020a) представляет собой твердый раствор в ряду от идеальной Egg - AlSiO₃(OH) до полиморфа фазы H - MgSiH₂O₄. Таким образом, с увеличением концентраций магния в структуре, фаза Egg способна вмещать большое количество воды, чем зафиксированное в настоящих экспериментах без какоголибо фазового перехода. Р-Т условия образования Mg-сурсассита (Bindi et al., 2020b) сильно превышают поле стабильности, определенного в предыдущих экспериментальных исследованиях, в 10 ГПа и 800°C. Наличие октаэдрически координированного Si в структуре фазы свидетельствует о том, что реакции, определяющие поле стабильности обогащенного кремнием магнезиального сурсассита, сильно отличаются от реакций образования Mg-сурсассита, и определены участием фазы D, а не фазы A.

В настоящее время активно обсуждаются модели транспортировки воды при погружении плиты в переходную зону и нижнюю мантию Земли. В настоящей работе мы придерживаемся одной из моделей, предложенной Маруяма (Maruyama, Okamoto, 2007) и основанной на более ранних идеях (Peacock, 1990). Было показано, что возможность транспортировки воды при погружении слэба контролируется геотермальными градиентами вдоль поверхности плиты. В случае высокого геотермального градиента, вода не может транспортироваться на глубины более 80 км. Кроме того, при погружении относительно старой плиты, сухой мантийный клин на глубинах от 100 км выступает как барьер, препятствующий возникновению водосодержащих фаз в мантийном клине непосредственно над поверхностью плиты, вызывая частичное плавление высокотемпературных областей мантийного клина с образованием островодужного магматизма. При низком геотермальном градиенте лавсонит способен транспортировать воду до глубин порядка 300 км. При погружении плиты в переходную зону, лавсонит становится не стабилен, и вода мигрирует в мантийный клин, а затем снова транспортируется в переходную зону вследствие мантийной конвекции. Водосодержащие фазы в мантийном клине не стабильны на глубинах от 150 до 240 км. Непрерывная дегидратация лавсонита до глубин 270 км приводит к образованию фазы А в мантийном клине на глубинах от 240 км. Ниже 270 км основным резервуаром H₂O становится фаза Е, которая устойчива в переходной зоне. С увеличением давления фаза Е оказывается нестабильна, и вода накапливается в вадслеите, который способен вмещать до 3 мас. % H₂O.

Таким образом, с увеличением давления наблюдается последовательное возникновение водосодержащих фаз, которые имеют широкий диапазон изоморфизма и, в частности, могут содержать в себе значительные концентрации глинозема, расширяющие P-T диапазоны их стабильности. В качестве самостоятельных соединений могут образовываться высокоглиноземистые водосодержащие фазы, такие как фаза Egg и δ.

Данное утверждение подтверждается следующими ключевыми результатами настоящей работы и литературными данными:

- синтезированная в настоящей работе новая фаза Mg-Egg (Bindi et al., 2020a), содержащая в своем составе значительные количества Mg и Mg-сурсассит (Bindi et al., 2020b) с октаэдрически координированным кремнием;
- синтез фаз DHMS в широком диапазоне температур и давлений (Ohtani, 2015; Tsuchiya, Umemoto, 2019; Kakizawa et al., 2018; Pamato et al., 2015), с помощью которых вода может транспортироваться в нижнюю мантию;
- природная находка фазы Egg в виде включения в алмазе (Wirth et a., 2007),

обеспечивают прямое минералогическое подтверждение возможности существования стабильного резервуара воды при давлениях, превышающих условия переходной зоны мантии Земли.

Литература

- Bindi L., Bendeliani A., Bobrov A., Matrosova E., Irifune T. (2020a) Incorporation of Mg in phase Egg, AlSiO₃OH: Toward a new polymorph of phase H, MgSiH₂O₄, a carrier of water in the deep mantle // American Mineralogist. V. 105. P. 132-135.
- Bindi L., Welch M.D., Bendeliani A.A., Bobrov A.V. (2020b) Si-rich Mg-sursassite Mg₄Al₅Si₇O₂₃(OH)₅ with octahedrally-coordinated Si: a new ultra-high-pressure hydrous phase. American Mineralogist. In press.

- Boffa Ballaran T., Frost D.J., Miyajima N., Heidelbach F. (2010) The structure of a super-aluminous version of the dense hydrous-magnesium silicate phase D.American Mineralogist. V. 95. P. 1113-1116.
- Frost D.J. (1999) The stability of dense hydrous magnesium silicates in earth's transition zone and lower mantle. In Special Publication No. 6, Mantle Petrology: Field Observations and High-pressure Experimentation (eds. Y. Fei, C.M. Bertka, and B.O. Mysen). Geochemical Society. P. 283-296.
- Kakizawa S., Inoue T., Nakano H., Kuroda M., Sakamoto N., Yurimoto H. (2018) Stability of Al-bearing superhydrous phase B at the mantle transition zone and the uppermost lower mantle. American Mineralogist. V. 103. P. 1221-1227.
- Kawamoto, T. (2004) Hydrous phase stability and partial melt chemistry in H₂O- saturated KLB-1 peridotite up to the uppermost lower mantle conditions. Physics of the Earth and Planetary Interiors. V. 143–144. P. 387–395, doi: 10.1016/j.pepi.2003.06.003.
- Litasov K.D., Ohtani E. (2002) Phase relations and melt compositions in CMAS pyrolite–H₂O system up to 25 GPa. Physics of the Earth and Planetary Interiors. V. 134. P. 105–127
- Maruyama S., Okamoto K. (2007) Water transport from the subducting slab into the mantle transition zone. Gondwana Research. V. 11. P. 148-165.
- Ohtani E. (2015) Hydrous minerals and the storage of water in the deep mantle. Chemical Geology. 2015. V. 418. P. 6-15.
- Pamato M.G., Myhill R., Boffa Ballaran T., Frost D.J., Heidelbach F., Miyajima N. (2014) Lower-mantle water reservoir implied by the extreme stability of a hydrous aluminosilicate. Nat Geosci. V. 8. P. 75–79
- Peacock S.M., Wang K. (1999) Seismic consequences of warm versus cool subduction metamorphism: Examples from southwest and northeast Japan. Science. V. 286. P. 937–939
- Plank T., Langmuir C.H. (1998) The chemical composition of subducting sediment and its consequenses for the crust and mantle. Chemical Geology. V. 145, p. 325-394
- Tsuchiya J., Unemoto K. (2019) First-principles determination of the dissociation phase boundary of phase H MgSiO₄H₂. Geophysical Research Letters. P. 7333-7336.
- Wirth R., Vollmer C., Brenker F., Matsyuk S., Kaminsky F. (2007) Inclusions of nanocrystalline hydrous aluminium silicate «Phase Egg» in superdeep diamonds from Juina (Mato Grosso State, Brasil). Earth Planet. Sci. Lett. V. 259. P. 384-399

УДК-549.74

ФАЗОВЫЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ «Na-КАРБОНАТИТ» И «К-КАРБОНАТИТ» ПРИ 3 И 6.5 ГПа

Бехтенова А.Е.^{1,2}, Шацкий А.Ф.^{1,2}, Подбородников И.В.^{1,2}, Арефьев А.В.^{1,2}, Литасов К.Д.¹ ¹Институт физики высоких давлений РАН, Троицк, Москва, ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск (altusha.pin-up@mail.ru)

THE PHASE RELATIONS IN THE SYTEMS "Na-CARBONATITE" AND "K-CARBONATITE" AT 3 AND 6.5 GPa

Bekhtenova A.^{1,2}, Shatskiy A.^{1,2}, Podborodnikov I.V.^{1,2}, Arefiev A.V.^{1,2}, Litasov K.D¹.

¹Institute for High Pressure Physics RAS, Troitsk, Moscow, ²Novosibirsk State University, Novosibirsk, (altusha.pin-up@mail.ru)

Abstract. In the present work, we conducted a reanalysis of experiments in the systems "Na-carbonatite" and "K-carbonatite". An average composition of near-solidus melts obtained in the systems eclogite-CO₂ ("Na-carbonatite") and K-bearing peridotite-CO2 ("K-carbonatite") at 3-21 GPa and 750-1200 °C were used as starting materials (Litasov et al., 2013). The composition of carbonate phases and solidus in the systems Na-carbonatite and K-carbonatite at 3 GPa was found to be consistent with the Na₂CO₃-MgCO₃-CaCO₃ and K₂CO₃-MgCO₃-CaCO₃ systems at te same pressures (Arefiev et al., 2019b; Podborodnikov et al., 2019b). The temperature of melting at 3 GPa is 900 °C, whereas compositions of near-solidus melts $43(Na_{0.9}K_{0.1})_2CO_3 \cdot 56(Ca_{0.6}Mg_{0.3}Fe_{0.1})CO_3$ 1.0 mol% SiO₂ were +and $38(K_{0.7}Na_{0.3})_2CO_3 \cdot 58(Ca_{0.5}Mg_{0.4}Fe_{0.1})CO_3 + 3.8 \text{ mol}\% SiO_2$ in the Na-carbonatite and K-carbonatite systems, respectively. At 6.5 GPa the incipient melting temperature is 900 and 1000 °C in the systems Nacarbonatite and K-carbonatite, which is 150 and 80 °C lower than the minimum melting temperatures in the Na₂CO₃-MgCO₃-CaCO₃ and K₂CO₃-MgCO₃-CaCO₃ systems at 6 GPa, respectively (Arefiev et al., 2019c; Podborodnikov et al., 2019a). At 6 GPa the melt composition in the Na-carbonatite differs from the eutectic CaO higher content ternary carbonate by and lower Na₂O+K₂O content, $32(Na_{0.7}K_{0.3})_2CO_3 \cdot 66(Ca_{0.6}Mg_{0.3}Fe_{0.1})CO_3 + 1.6 \text{ mol}\% SiO_2$. The composition of melt in the K-carbonatite similar to eutectic composition in the K₂CO₃-MgCO₃-CaCO₃ is system at 6 GPa, $35(K_{0.6}Na_{0.4})_2CO_3 \cdot 63(Ca_{0.6}Mg_{0.3}Fe_{0.1})CO_3 + 1.5 \text{ mol}\% \text{ SiO}_2.$

Keywords: mantle carbonatite melt; partial melting; phase relations; high-pressure experiment; upper mantle

Частичное плавление карбонатизированных перидотитов и эклогитов приводит к образованию карбонатитовых расплавов на глубинах свыше 70-80 км (Gudfinnsson and Presnall, 2005; Wyllie and Huang, 1975; Yaxley and Brey, 2004). Исследование фазовых взаимоотношений в системах, моделирующих карбонатизированные мантийные породы, связано с проблемой определения состава околосолидусных карбонатных расплавов. Одним из путей решения этой проблемы является изучение фазовых взаимоотношений в системах эквивалентных по составу составам расплавов из опытов по частичному плавлению (Litasov et al., 2013; Sweeney, 1994). В настоящей работе в качестве исходных составов выбраны составы карбонатитовых расплавов, полученные в системах перидотит- CO_2 и эклогит- CO_2 при мантийных *P-T* параметрах. Данная работа является продолжением исследования (Litasov et al., 2013). Использование хорошо отработанной методики пробоподготовки, современного аналитического оборудования, а также данных по простым системам (КР-спектры и т.д.) (Arefiev et al., 2019a; Shatskiy et al., 2017) позволило существенным образом уточнить и расширить результаты экспериментов, проведенных ранее в системах «Na-карбонатит» и «К-карбонатит» при 3 и 6.5 ГПа и 750-1200°C (Litasov et al., 2013).

Составы расплавов из системы «Na-карбонатит» и «К-карбонатит» нанесены на диаграмму проекций поверхностей ликвидусов систем Na₂CO₃–MgCO₃–CaCO₃ и K₂CO₃-MgCO₃-CaCO₃ при 3 и 6 ГПа (Arefiev et al., 2019b; Arefiev et al., 2019c; Podborodnikov et al., 2019a; Podborodnikov et al., 2019b) (Рис. 1 и 2).

При 750°С и 3 ГПа в системе «Na-карбонатит» субсолидусная ассоциация представлена Na₂Ca₃(CO₃)₄, доломитом, эйтелитом (Na₂Mg(CO₃)₂) и клинопироксеном. Начало плавления зафиксировано при 900°С, расплав имеет щелочной доломитовый состав - 43(Na_{0.9}K_{0.1})₂CO₃·56(Ca_{0.6}Mg_{0.3}Fe_{0.1})CO₃ + 1.0 мол.% SiO₂ (Рис. 1a). При 900 °С расплав сосуществует с Na₂Ca₃(CO₃)₄, доломитом и клинопироксеном, при 1000 °С с доломитом и клинопироксеном. Состав карбонатных фаз и сосуществующего расплава хорошо согласуется с фазовыми

взаимоотношениями, установленными в системе Na₂CO₃-MgCO₃-CaCO₃ при 3 ГПа (Podborodnikov et al., 2019b).

При 6.5 ГПа в системе «Na-карбонатит» расплав обнаружен уже при 900 °C, что на 150 °C ниже, чем в простой Na₂CO₃-MgCO₃-CaCO₃ системе при 6 ГПа (Podborodnikov et al., 2019а). Появление расплава при более низкой температуре может быть связано с контаминацией образцов водой, подобное влияние воды уже было обнаружено ранее в работе Shatskiy et al. (2013). Состав расплава, полученного в системе «Na-карбонатит», отличается от эвтектического состава расплава, полученного в тройной большим Ca# содержанием щелочных системе И меньшим элементов 32(Na_{0.7}K_{0.3})₂CO₃·66(Ca_{0.6}Mg_{0.3}Fe_{0.1})CO₃ + 1.6 мол.% SiO₂ (Рис. 16). При 900 и 1000 °С расплав сосуществует с магнезитом, арагонитом, бурбанкитом ($Na_2Ca_4(CO_3)_5$), клинопироксеном и гранатом. Клинопироксен представлен разновидностью твердого раствора в ряду диопсид-эгирин, Di₇₅Aeg₂₅, гранат имеет преимущественно андрадитовый состав, (Ca_{0.8}Mg_{0.2})₃Fe₂(SiO₄)₃. При 1100 и 1200°C расплав сосуществует с доломитом, магнезитом, Na₂Ca₃(CO₃)₄ и клинопироксеном. Состав карбонатных фаз совпадает с таковым в системе Na₂CO₃-MgCO₃-CaCO₃ при 6 ГПа (Podborodnikov et al., 2019а).



Рис. 1. Тренд изменения состава расплавов в системе «Na-карбонатит» нанесен на проекцию поверхности ликвидуса системы Na₂CO₃-MgCO₃-CaCO₃ при 3 и 6 ГПа.

При 750 °С и 3 ГПа в системе «К-карбонатит» субсолидусная ассоциация представлена $K_2Mg(CO_3)_2$, доломитом, магнезитом и клинопироксеном. При 900 °С обнаружен расплав, состав которого близок к эвтектическому в системе K_2CO_3 -MgCO₃-CaCO₃ при 3 ГПа, $38(K_{0.7}Na_{0.3})_2CO_3$ ·58(Ca_{0.5}Mg_{0.4}Fe_{0.1})CO₃ + 3.8 мол.% SiO₂ (Рис. 2a). При 900 и 1000 °С расплав сосуществует с магнезитом, доломитом и клинопироксеном. Состав карбонатных фаз и расплава хорошо согласуется с тройной системой K_2CO_3 -MgCO₃-CaCO₃ при 3 ГПа (Arefiev et al., 2019b).

При 1000 °C и 6.5 ГПа в системе «К-карбонатит» появляется расплав, $35(K_{0.6}Na_{0.4})_2CO_3 \cdot 63(Ca_{0.6}Mg_{0.3}Fe_{0.1})CO_3 + 1.5 мол% SiO_2$. Состав расплава подобен эвтектическому в системе K_2CO_3 -MgCO_3-CaCO_3 при 6 ГПа (Arefiev et al., 2019с) (Рис. 26). При 1000 °C расплав сосуществует с магнезитом, арагонитом, $K_2Mg(CO_3)_2$ и клинопироксеном, при 1100 °C из ассоциации исчезает $K_2Mg(CO_3)_2$, а при 1200 °C – арагонит.

Таким образом, при 3 ГПа состав карбонатных фаз и начало плавления в системах «Na-карбонатит» и «К-карбонатит» хорошо согласуются с фазовыми соотношениями в системах Na_2CO_3 -MgCO_3-CaCO_3 и K_2CO_3-MgCO_3-CaCO_3 при 3 ГПа (Arefiev et al., 2019b; Podborodnikov et al., 2019b). При 6.5 ГПа плавление в системах «Na-карбонатит» и «К-карбонатит» зафиксировано при 900 и 1000 °C, что на 150 и 80 °C ниже, чем в карбонатных системах, соответственно (Arefiev et al., 2019c; Podborodnikov et al., 2019a). Состав расплавов в системе «Na-карбонатит» при 6.5 ГПа отличается от эвтектического в системе Na_2CO_3 -MgCO_3-CaCO_3 при 6 ГПа (Podborodnikov et al., 2019а) большим Ca# и меньшим содержанием Na_2O+K_2O . Состав расплава в системе «K-карбонатит» при 6.5 ГПа подобен эвтектическому составу из системы K_2CO_3 -MgCO_3-CaCO_3 при 6 ГПа (Arefiev et al., 2019с).



1000, 1100, 1200 °С (6.5 ГПа).

Рис. 2. Тренд изменения состава расплавов в системе «К-карбонатит» нанесен на проекцию поверхности ликвидуса системы K₂CO₃-MgCO₃-CaCO₃ при 3 и 6 ГПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 20-05-00811. Арефьев А.В. поддержан грантом РФФИ аспиранты № 19-35-90082.

Литература

- Arefiev, A., Podborodnikov, I., Shatskiy, A., and Litasov, K. (2019a) Synthesis and Raman Spectra of K–Ca Double Carbonates: K₂Ca(CO₃)₂ Bütschlite, Fairchildite, and K₂Ca₂(CO₃)₃ at 1 Atm. Geochemistry International, 57(9), 981-987.
- Arefiev, A.V., Shatskiy, A., Podborodnikov, I.V., Bekhtenova, A., and Litasov, K.D. (2019b) The System K₂CO₃– CaCO₃–MgCO₃ at 3 GPa: Implications for Carbonatite Melt Compositions in the Shallow Continental Lithosphere. Minerals, 9(5), 296.
- Arefiev, A.V., Shatskiy, A., Podborodnikov, I.V., and Litasov, K.D. (2019c) The K₂CO₃–CaCO₃–MgCO₃ System at 6 GPa: Implications for Diamond Forming Carbonatitic Melts. Minerals, 9(558), 20.
- Gudfinnsson, G.H., and Presnall, D.C. (2005) Continuous gradations among primary carbonatitic, kimberlitic, melilititic, basaltic, picritic, and komatiitic melts in equilibrium with garnet lherzolite at 3-8 GPa. Journal of Petrology, 46(8), 1645-1659.
- Litasov, K.D., Shatskiy, A., Ohtani, E., and Yaxley, G.M. (2013) The solidus of alkaline carbonatite in the deep mantle. Geology, 41(1), 79-82.
- Podborodnikov, I.V., Shatskiy, A., Arefiev, A.V., Bekhtenova, A., and Litasov, K.D. (2019a) New data on the system Na₂CO₃–CaCO₃–MgCO₃ at 6 GPa with implications to the composition and stability of carbonatite melts at the base of continental lithosphere. Chemical Geology.
- Podborodnikov, I.V., Shatskiy, A., Arefiev, A.V., and Litasov, K.D. (2019b) Phase relations in the system Na₂CO₃– CaCO₃–MgCO₃ at 3 GPa with implications for carbonatite genesis and evolution. Lithos, 330-331, 74-89.
- Shatskiy, A., Litasov, K.D., Borzdov, Y.M., Katsura, T., Yamazaki, D., and Ohtani, E. (2013) Silicate diffusion in alkali-carbonatite and hydrous melts at 16.5 and 24 GPa: Implication for the melt transport by dissolutionprecipitation in the transition zone and uppermost lower mantle. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 225, 1-11.
- Shatskiy, A., Podborodnikov, I.V., Arefiev, A.V., Litasov, K.D., Chanyshev, A.D., Sharygin, I.S., Karmanov, N.S., and Ohtani, E. (2017) Effect of alkalis on the reaction of clinopyroxene with Mg-carbonate at 6 GPa: Implications for partial melting of carbonated lherzolite. American Mineralogist, 102(9), 1934-1946.
- Sweeney, R.J. (1994) Carbonatite melt compositions in the Earth's mantle. Earth and Planetary Science Letters, 128(3-4), 259-270.
- Wyllie, P.J., and Huang, W.L. (1975) Influence of mantle CO₂ ingeneration of carbonatites and kimberlites. Nature, 257(5524), 297-299.
- Yaxley, G.M., and Brey, G.P. (2004) Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites. Contributions to Mineralogy and Petrology, 146(5), 606-619.

УДК-549.74

СОСТАВЫ КАРБОНАТИТОВЫХ РАСПЛАВОВ В РАВНОВЕСИИ С ПРИРОДНЫМ ПЕРИДОТИТОМ И ЭКЛОГИТОМ ПРИ ДАВЛЕНИИ 6 ГПа И ТЕМПЕРАТУРАХ 1100-1200 °С

Бехтенова А.Е.^{1,2}, Шацкий А.Ф.^{1,2}, Подбородников И.В.^{1,2}, Арефьев А.В.^{1,2}, Литасов К.Д.¹ ¹Институт физики высоких давлений РАН, Троицк, Москва, ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск (altusha.pin-up@mail.ru)

THE COMPOSITION OF CARBONATITE MELTS IN EQUILIBRIUM WITH NATURAL GARNET PERIDOTITE AND ECLOGITE AT 6 GPa AND 1100-1200 °C

Bekhtenova A.^{1,2}, Shatskiy A.^{1,2}, Podborodnikov I.V.^{1,2}, Arefiev A.V^{1,2}., Litasov K.D.¹ ¹Institute for High Pressure Physics RAS, Troitsk, Moscow, ²Novosibirsk State University, Novosibirsk, (altusha.pin-up@mail.ru)

Abstract. The range of carbonate melts stable under P-T conditions corresponding to the base of subcontinental lithospheric mantle (SCLM) is limited by alkali-rich near-eutectic compositions. In the present work, we investigated the interaction of such melts with the natural garnet lherzolite and eclogite of group A. The experiments were run at 6 GPa and 1100 and 1200 °C in graphite capsules using a multianvil press. The run duration varied from 72 to 111 h. To verify achieving an equilibrium, a synthetic mixture identical to natural garnet lherzolite and eclogite was also employed. Interaction of eutectic Na-Ca-Mg-Fe or K-Ca-Mg-Fe carbonatite melt with natural eclogite at 1100-1200 °C and 6 GPa is accompanied by increasing Ca# in the garnet and decreasing Ca# in the melt. The interaction with the Na melt increases jadeite in clinopyroxene consuming Al₂O₃ from garnet and Na₂O from the melt. As a result, garnet and omphacite compositions evolve from eclogite group A to eclogite group B. The metasomatic interaction with the potassic carbonate melt increases the K_2O content in clinopyroxene to 0.5-1.2 wt%. while the Na₂O content lowers to 0.3 wt%. The resulting melt composition can be approximated to 4(Na, Na) $K_{2}CO_{3} \cdot 6(Ca_{0.5}Mg_{0.4}Fe_{0.1})CO_{2} + 0.7 \cdot 3.9$ wt% SiO₂. The interaction both Na and K-bearing carbonatite melts with garnet lherzolite cause wehrlitization accompanying by the elimination of orthopyroxene and an increase of CaO in garnet at a constant Cr₂O₃. Interaction with the K carbonatite melt alters clinopyroxene composition towards lower Na₂O (0.2-0.3 wt%), and higher K_2O (0.5-1.0 wt%), whereas the Na melt has the opposite effect. The resulting melts have a following approximate composition [4(Na, $K_{2}CO_{3} \cdot 6(Ca_{0.5}Mg_{0.4}Fe_{0.1})CO_{2} + 0.6-1.4$ wt% SiO₂] displaying a decrease in Ca# at a nearly constant alkali content relative to the initial composition, where $Ca = 100 \cdot Ca/(Ca + Mg + Fe)$. We have also found that alkali-poor carbonate mixtures do not melt completely but yield magnesite and alkali- and Ca-rich melts like those in the systems with eutectic mixtures. Considering the present results and previous experimental data the following ranges of carbonatite melt compositions can be expected in equilibrium with garnet peridotites at the base of SCLM: Ca# < 30 and > 30 mol% (K, $Na)_2CO_3$ in equilibrium with harzburgite; Ca# 30-40, > 25 mol% (K, Na)₂CO₃ in equilibrium with lherzolite; and Ca# 40-60 and > 20 mol% (K, Na)₂CO₃ in equilibrium with wehrlite.

Keywords: mantle metasomatism; carbonatite melt; Earth's mantle; high-pressure experiment; lherzolite; eclogite; wehrlitization

Мантийные карбонатитовые расплавы являются важными метасоматизирующими агентами, влияющими на минералогию и геохимию мантии Земли (Green and Wallace, 1988; Litasov, 2011; Yaxley et al., 1991). Проникая в основание литосферной мантии и взаимодействую с мантийными породами, такие расплавы могут участвовать в кимберлитовом магматизме (Shatskiy et al., 2017; Tappe et al., 2011), а также способствовать кристаллизации алмаза, и выступать как в качестве источника углерода, так и растворителя-катализатора (Pal'yanov et al., 1999; Palyanov et al., 2013). Карбонатитовые расплавы, захваченные на разных глубинах мантии, обогащены щелочными элементами (Na₂O и/или K₂O) (Golovin et al., 2017; Kamenetsky et al., 2009; Kaminsky et al., 2009; Kaminsky et al., 2013; Logvinova et al., 2019; Navon et al., 1988). Экспериментально показано, что обогащенные Na карбонатитовые расплавы могут образовываться в результате частичного плавления гидротермально измененных базальтов и вышележащих морских осадков, погружающихся на глубину 500-600 км, за счет дестабилизации омфацита и перераспределении Na в карбонаты, тем самым заметно понижая солидус субдуцированных пород (Grassi and Schmidt, 2011b; Litasov et al., 2013; Thomson et al., 2016). Обогащенные K карбонатитовые расплавы могут формироваться в результате частичного плавления карбонатизированных пелитов, погружающихся на глубину 200-250 км, из-за реакции между калиевым полевым шпатом/фенгитом и доломитом (Grassi and Schmidt, 2011a; Shatskiy et al., 2019).

Эксперименты в простых Na₂CO₃-CaCO₃-MgCO₃ и K₂CO₃-CaCO₃-MgCO₃ системах показали, что эвтектические карбонатные расплавы, содержащие до 50 мол.% щелочных карбонатов, термодинамически устойчивы при *P-T* параметрах континентальной литосферы (Arefiev et al., 2019; Podborodnikov et al., 2019). Однако элементный состав этих расплавов в равновесии с мантийными породами (гранатовыми лерцолитами и эклогитами) достоверно не установлен. Для решения этой проблемы проведены эксперименты в системах перидотит-Na/K₂CO₃-CaCO₃-MgCO₃-FeCO₃ и эклогит- Na/K₂CO₃-CaCO₃-MgCO₃-FeCO₃.

В качестве пород взяты ксенолиты гранатового лерцолита и эклогита из кимберлитовой трубки Удачная-Восточная (Якутия), а также их синтетические аналоги. В качестве карбонатов взяты эвтектические смеси из Na-Ca-Mg и K-Ca-Mg карбонатных систем с добавлением FeCO₃. Эксперименты проведены в ИГМ СО РАН на многопуансонном прессе 'Discoverer-1500' в графитовых капсулах при 6 ГПа и 1100-1200 °C.

Взаимодействие эклогита с К-доломитовым расплавом при 6 ГПа и 1100-1200 °С приводит к образованию гранатового пироксенита, где состав клинопироксена близок к диопсиду с низкой концентрацией Na₂O (до 1.4 мас.%), но при этом с высоким содержанием K₂O (до 0.6 мас.%). В результате взаимодействия с Na-доломитовым расплавом сохраняется эклогитовая ассоциация. Содержание Na₂O в омфаците увеличивается до 5.4 мас.%. В обоих случаях гранат характеризуется увеличением содержания CaO (до 16.5 мас.%) при незначительной концентрации Cr₂O₃ (до 0.6 мас.%) и постоянном FeO (9.3-11.3 мас.%). Составы расплавов в равновесии с пироксенитом и эклогитом близки к [4(Na, K)₂CO₃·6(Ca_{0.5}Mg_{0.4}Fe_{0.1})CO₂ + 0.7-3.9 мас.% SiO₂] (Puc. 1), где с ростом температуры увеличивается концентрация SiO₂.



Рис. 1. Составы карбонатных фаз и расплавов в системах Ecl-N2, Ecl(S)-N2, Ecl-N4 (a, b), Ecl-K2, Ecl-K4, Ecl(S)-K4, и Ecl-K5, (c, d) при 6 ГПа и 1100 °C (a, c) и 1200 °C (b, d). Составы нанесены на соответствующие изотермические сечения *T-X* фазовых диаграмм Na₂CO₃-CaCO₃-MgCO₃ и K₂CO₃-CaCO₃-MgCO₃ и K₂CO₃-CaCO₃-MgCO₃ (Arefiev et al., 2019; Podborodnikov et al., 2019).

Взаимодействие эвтектических карбонатных расплавов, обогащенных Na и/или K, с гранатовым лерцолитом приводит к верлитизации, характеризующейся исчезновением ортопироксена и образованием расплава с меньшим Ca# (Pиc. 2). Под влиянием Na-доломитового расплава клинопироксен обогащается Na₂O (до 8.7 мас.%), напротив, в случае с K-доломитовым расплавом клинопироксен обедняется Na₂O (до 0.2 мас.%) и обогащается K₂O (до 1.0 мас.%). Гранат в обоих случаях имеет химическую зональность, выраженную в увеличении концентрации CaO от центра к краю (до 22.2 мас.%) при постоянном Cr₂O₃ (1.6-2.9 мас.%) и FeO (9.1-12.1 мас.%). Результирующие составы расплавов в равновесии с верлитовой ассоциацией близки к [4(Na, K)₂CO₃·6(Ca_{0.5}Mg_{0.4}Fe_{0.1})CO₂ + 0.6-1.4 мас.% SiO₂] (Рис. 2).



● 🕼 - starting carbonate mixtures, ● - carbonate melt, ○ - magnesite.

Рис. 2. Состав карбонатов и расплавов в системах Lhz-N1, Lhz(S)-N1, Lhz-N3 (a, b), Lhz-K1, Lhz-K3, Lhz(S)-K3, и Lhz-K6, (c, d) при 6 ГПа и 1100 °C (a, c) и 1200 °C (b, d). Составы нанесены на соответствующие изотермические сечения *T-X* фазовых диаграмм Na_2CO_3 -CaCO₃-MgCO₃ и K₂CO₃-CaCO₃-MgCO₃ (Arefiev et al., 2019; Podborodnikov et al., 2019).

Обобщая результаты настоящей работы и предыдущие экспериментальные данные, мы предполагаем, что в основании литосферной мантии карбонатитовые расплавы с Ca# < 30 и > 30 мол.% (K, Na)₂CO₃ находятся в равновесии с гарцбургитом; расплавы с Ca# 30-40, > 25 мол.% (K, Na)₂CO₃ – в равновесии с лерцолитом; а расплавы с Ca# 40-60 и > 20 мол.% (K, Na)₂CO₃ – в равновесии с верлитом.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 20-05-00811. Арефьев А.В. поддержан грантом РФФИ аспиранты № 19-35-90082. Авторы выражают признательность к.гм.н. Рагозину А.Л. и академику РАН, д.г.-м.н. Шацкому В.С. за предоставленные образцы мантийных ксенолитов.

Литература

- Arefiev, A.V., Shatskiy, A., Podborodnikov, I.V., and Litasov, K.D. (2019) The K₂CO₃–CaCO₃–MgCO₃ System at 6 GPa: Implications for Diamond Forming Carbonatitic Melts. Minerals, 9(558), 20.
- Golovin, A.V., Sharygin, I.S., and Korsakov, A.V. (2017) Origin of alkaline carbonates in kimberlites of the Siberian craton: Evidence from melt inclusions in mantle olivine of the Udachnaya-East pipe. Chemical Geology, 455, 357-375.
- Grassi, D., and Schmidt, M.W. (2011a) Melting of carbonated pelites at 8–13 GPa: generating K-rich carbonatites for mantle metasomatism. Contributions to Mineralogy and Petrology, 162(1), 169-191.
- Grassi, D., and Schmidt, M.W. (2011b) The melting of carbonated pelites from 70 to 700 km depth. Journal of Petrology, 52(4), 765-789.
- Green, D.H., and Wallace, M.E.J.N. (1988) Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts. 336(6198), 459-462.
- Kamenetsky, V.S., Kamenetsky, M.B., Weiss, Y., Navon, O., Nielsen, T.F.D., and Mernagh, T.P. (2009) How unique is the Udachnaya-East kimberlite? Comparison with kimberlites from the Slave Craton (Canada) and SW Greenland. Lithos, 112, 334-346.
- Kaminsky, F.V., Khachatryan, G.K., Andreazza, P., Araujo, D., and Griffin, W.L. (2009) Super-deep diamonds from kimberlites in the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. Lithos, 112, 833-842.
- Kaminsky, F.V., Wirth, R., and Schreiber, A. (2013) Carbonatitic inclusions in deep mantle diamond from Juina, Brazil: new minerals in the carbonate-halide association. Canadian Mineralogist, 51(5), 669-688.
- Litasov, K.D. (2011) Physicochemical conditions for melting in the Earth's mantle containing a C–O–H fluid (from experimental data). Russian Geology and Geophysics, 52, 475-492.
- Litasov, K.D., Shatskiy, A., Ohtani, E., and Yaxley, G.M. (2013) The solidus of alkaline carbonatite in the deep mantle. Geology, 41(1), 79-82.
- Logvinova, A.M., Shatskiy, A., Wirth, R., Tomilenko, A.A., Ugap'eva, S.S., and Sobolev, N.V. (2019) Carbonatite melt in type Ia gem diamond. Lithos, 342, 463-467.
- Navon, O., Hutcheon, I., Rossman, G., and Wasserburg, G. (1988) Mantle-derived fluids in diamond microinclusions. Nature, 335(6193), 784-789.
- Pal'yanov, Y.N., Sokol, A.G., Borzdov, Y.M., Khokhryakov, A.F., and Sobolev, N.V. (1999) Diamond formation from mantle carbonate fluids. Nature, 400(6743), 417-418.
- Palyanov, Y.N., Bataleva, Y.V., Sokol, A.G., Borzdov, Y.M., Kupriyanov, I.N., Reutsky, V.N., and Sobolev, N.V. (2013) Mantle–slab interaction and redox mechanism of diamond formation. Proceedings of the National Academy of Sciences, 110(51), 20408-20413.
- Podborodnikov, I.V., Shatskiy, A., Arefiev, A.V., Bekhtenova, A., and Litasov, K.D. (2019) New data on the system Na₂CO₃–CaCO₃–MgCO₃ at 6 GPa with implications to the composition and stability of carbonatite melts at the base of continental lithosphere. Chemical Geology, 515, 50-60.
- Shatskiy, A., Arefiev, A.V., Podborodnikov, I.V., and Litasov, K.D. (2019) Origin of K-rich diamondforming immiscible melts and CO₂ fluid via partial melting of carbonated pelites at a depth of 180-200 km. Gondwana Research, 75, 154-171.
- Shatskiy, A., Litasov, K.D., Sharygin, I.S., and Ohtani, E. (2017) Composition of primary kimberlite melt in a garnet lherzolite mantle source: constraints from melting phase relations in anhydrous Udachnaya-East kimberlite with variable CO₂ content at 6.5 GPa. Gondwana Research, 45, 208-227.
- Tappe, S., Pearson, D.G., Nowell, G., Nielsen, T., Milstead, P., and Muehlenbachs, K. (2011) A fresh isotopic look at Greenland kimberlites: cratonic mantle lithosphere imprint on deep source signal. Earth and Planetary Science Letters, 305(1), 235-248.
- Thomson, A.R., Walter, M.J., Kohn, S.C., and Brooker, R.A. (2016) Slab melting as a barrier to deep carbon subduction. Nature, 529, 76-79.
- Yaxley, G.M., Crawford, A.J., and Green, D.H. (1991) Evidence for carbonatite metasomatism in spinel peridotite xenoliths from western Victoria, Australia. Earth and Planetary Science Letters, 107(2), 305-317.

УДК 552.11 КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФЕРРОПЕРИКЛАЗА В УСЛОВИЯХ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ Булатов В.К.^{1,3}, Гирнис А.В.^{2,3}, Брай Г.П.³, Вудланд А.³, Хёфер Х.³

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, ³Университет И.В. Гете, Франкфурт на Майне, Германия (v.bulatov@bk.ru, girnis@igem.ru, brey@em.uni-frankfurt.de)

FERROPERICLASE CRISTALLIZATION UNDER UPPER MANTLE CONDITIONS Bulatov V.K.^{1,3}, Girnis A.V.^{2,3}, Brey G.P.³, Woodland A.³, Höfer H. V.I.³

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry RAS, Moscow, ³J.-W. Goethe Universität, Frankfurt am Main, Germany (v.bulatov@bk.ru, girnis@igem.ru, brey@em.uni-frankfurt.de)

Abstract. It has been proposed that some ferropericlase inclusions could be formed in the upper rather than in lower mantle (Brey et al., 2004). To explore this hypothesis, two types of experiments on ferropericlase crystallization were conducted at 5–12 GPa and 1500–1700 C: (1) equilibrium experiments with carbonate + MgO + olivine mixtures and (2) "sandwich" experiments containing layers of metallic iron, olivine, and carbonate. The equilibrium experiments produced a series of carbonate–silicate melts saturated in olivine and ferropericlase. These melts contain 2–12 wt% SiO₂, which correlates negatively with CaO and CO₂ contents and positively with temperature. A comparison with literature data for melts saturated in olivine and low-Ca pyroxene indicates that melts saturated in ferropericlase cannot be produced by crystallization of partial melts from carbonated harzburgite or lherzolite at upper mantle conditions. On the other hand, the sandwich experiments reveal that ferropericlase and diamond (or metastable graphite) can cocrystallize during carbonate–silicate melt reduction. The ferropericlase crystallizing in equilibrium with olivine will be richer in Fe compared with lower mantle ferropericlase. Thus, the considerable variations in Mg# values observed for some suites of ferropericlase inclusions in diamond could in part be attributable to ferropericlase formation in the upper mantle.

Keywords: High-pressure experiment Ferropericlase Mantle Carbonate–silicate melt Crystallization Diamond Redox

Ферропериклаз, (Fe,Mg)О, является одной из главных фаз нижней мантии. Его стабильность в мантии контролируется реакцией:

 $(Fe,Mg)_2SiO_4(рингвудит) = (Fe,Mg)SiO_3(бриджманит) + (Fe,Mg)O(ферропериклаз), (1)$

которая проходит на глубине ~660 км, что соответствует одной из главных сейсмических границ в мантии (Liu, 1975; Ito and Takahashi, 1989). При меньших давлениях ферропериклаз в перидотитовой ассоциации нестабилен. Поэтому предполагается, что включения ферропериклаза в алмазах образовались в нижней мантии или переходной зоне (Kaminsky, 2012). Существуют определенные проблемы в такой интерпретации. Доля включений ферропериклаза среди ультравысокобарных включений в алмазе выше, чем в предполагаемой минеральной ассоциации нижней мантии. Обращает на себя внимание широкий интервал значений mg# = Mg/(Mg+Fe) включений ферропериклаза в алмазе (Kaminsky, 2012). Поэтому было выдвинуто предположение, что часть таких включений могла образоваться в верхней мантии (Brey et al., 2004).

С целью изучения возможности образования включений ферропериклаза в алмазах в верхней мантии нами было проведено два типа экспериментов. (1) Равновесные эксперименты, целью которых было определение состава карбонатно-силикатного расплава, сосуществующего с оливином и ферропериклазом. (2) Эксперименты по восстановлению карбонатно-силикатного расплава при участии внешнего восстановителя. Предполагалось получить ответы на два вопроса: (1) может ли ферропериклаз являться продуктом кристаллизации карбонатно-силикатного расплава, образованного в результате парциального плавления карбонатизированного перидотита в условиях верхней мантии; и (2) может ли ферропериклаз кристаллизоваться совместно с алмазом в результате восстановления карбонатно-силикатного расплава?

Для определения состава карбонатно-силикатного расплава, насыщенного оливином и ферропериклазом, были проведены эксперименты со смесью Ca–Fe–Mg карбонатов и избытком оливина и периклаза при 5–12 ГПа и 1500–1700°С. Эксперименты по восстановлению карбонатного

расплава были проведены при 7,5 и 10 ГПа и 1400–1600°С. Исходные материалы были приготовлены из природных магнезита, кальцита, сидерита, оливина (mg# ~ 0.91) и химических реагентов Fe и MgO. Смеси загружали в Pt капсулу, футерованную Re фольгой для минимизации потери Fe. Эксперименты были проведены на многопуансонном аппарате. Продолжительность экспериментов – от 1 до 52 часов. Продукты экспериментов анализировали на электронном микрозонде Jeol Superprobe 8900.

На рис. 1 представлены продукты экспериментов по равновесию оливин-ферропериклазкарбонатно-силикатный расплав. При 1500°С, доля расплава относительно мала, и он распределен между зернами минералов. При более высоких температурах расплав концентрируется в верхней области образца. Расплавы имеют преимущественно карбонатный состав. Содержание SiO₂ заключено в пределах от 2 до 12 вес.%, положительно коррелирует с температурой и MgO+FeO и отрицательно – с CaO и CO₂.



Рис. 1. Изображение в отраженных электронах продуктов типичного равновесного эксперимента. (а) Общий вид образца. (b) и (c) Две увеличенные части образца. Образец состоит из двух зон – верхней зоны закаленного расплава с взвешенными зернами (белое) ферропериклаза и нижней, представленной оливинферропериклазовым агрегатом без расплава.

В большинстве случаев минералы были

гомогенны. Только в некоторых экспериментах крупные зерна оливина содержат богатое Fe ядро с mg# близким к исходному оливину и магнезиальным краем с mg# ~ 0.97. Различия в составах ферропериклазовых зерен, взвешенных в расплаве и в минеральном агрегате ниже расплава, были всегда незначительны.

Эксперименты по восстановлению расплавов проводили, используя трехслойную конфигурацию образцов (сандвич) (Рис. 2). Трехслойное строение наблюдалось и в продуктах опытов. Самый нижний слой состоял из чистого железа с небольшими включениями вюстита. Вюстит также формировал слой между железом и оливиновой зоной и межзерновые пленки в нижней части оливиновой зоны (Рис. 2С). В опыте при 7.5 ГПа, 1500°С, 2 час в верхних частях расплавной зоны наблюдались мелкие зерна графита. В опыте при 7.5 ГПа, 1500°С, 4 час ферропериклаз с mg# > 0.7 присутствовал в расплавной зоне над оливиновым слоем. Наиболее интересный результат был получен в опыте при 10 ГПа, 1600°С, 1 час, в котором в верхней части расплавной зоны формировались алмаз и ферропериклаз с mg# ~ 0.65.



Рис. 2. Изображение в отраженных электронах сандвич-эксперимента при 10,5 ГПа и 1600°С, показывающее общий вид образца и 3 увеличенных фрагмента (А, В и С). А. Относительно крупные зерна ферропериклаза и алмаза в вершине капсулы. В. Одновременная гомогенная нуклеация алмаза и ферропериклаза в карбонатно-силикатном расплаве. С. Непрерывный слой ферропериклаза на границе оливина с металлическим Ферропериклаз железом. также кристаллизуется между зернами оливина.

В равновесии с оливином и ферропериклазом активности SiO₂ и (Mg,Fe)O в расплаве контролируются реакциями:

 $Mg_2SiO_4($ оливин) = MgO(ферропериклаз $) + SiO_2($ расплав) и

(2)

MgO(расплав) = MgO(ферропериклаз).

(3)

Из экспериментальных данных следует, что температура существенно влияет на мольную долю SiO₂ и (Mg,Fe)O в расплаве, а зависимость от давления менее значительна. Дополнительно, обнаружена отрицательная корреляция между SiO₂ и CaO и SiO₂ и CO₂ и положительная между SiO₂ и (Fe,Mg)O. Принимая во внимание недостаточное количество данных для равновесия оливинферропериклаз-карбонатно-силикатный расплав, мы проанализировали имеющиеся литературные данные по карбонатно-силикатным расплавам в равновесии с оливином и низкокальциевым пироксеном из экспериментов при 4–14 ГПа. Составы этих расплавов обнаруживают тенденции, сходные с результатами наших экспериментов, но соответствующие поля составов разделяются в многокомпонентном пространстве. Мольные доли SiO₂ и MgO+FeO расплавов, равновесных с оливином и низко-кальциевым пироксеном, аппроксимировались уравнением:

$$RTln(Y) = A + BT + CP + f(X_i),$$
(4)

где $Y - X_{SiO2}$ или $X_{(Mg,Fe)O}$, T – абсолютная температура, P – давление в бар, и $f(X_i)$ – функция параметров состава. Используя литературные данные, получены следующие зависимости для составов безводных карбонатно-силикатных расплавов, равновесных с оливином и низкокальциевым пироксеном:

$$RTln(X_{SiO2}) = 5830.5 - 40.671(T - 273) - 73283X_{CaO} + 289183X_{CO2} - 527146X_{CO2}^{2}$$
(5)

$$RTln(X_{SiO2}) = 10050, 0.0, 0.10000 \text{ m}, 14.246(T - 272), 25467, 5 \text{ m}, 26560, 0 \text{ m}, 265600, 0 \text{ m}, 265600, 0$$

$$RTln(X_{(Fe,Mg)O}) = 19859.9 + 0.01998P - 14.346(T - 273) - 35467.5X_{CaO} - 26569.9X_{CO2}.$$
 (6)

Сравнение значений X_{SiO2} и $X_{(Mg,Fe)O}$ в карбонатно-силикатных расплавах из наших экспериментов в равновесии с оливином и ферропериклазом с теми же параметрами, вычисленными из уравнений (5) и (6) указывает на систематическое обогащение карбонатно-силикатных расплавов, насыщенных оливином и ферропериклазом (Mg,Fe)O и обеднение SiO₂. Эти различия уменьшаются с увеличением давления и составы расплавов, равновесных с двумя этими ассоциациями, сходятся при ~12 ГПа.

Карбонатно-силикатный расплав, насыщенный оливином и ферропериклазом не может быть получен при кристаллизации или растворении оливина из расплава, источником которого является карбонатизированный перидотит. Для доказательства этого предположения состав расплава был пересчитан на нормативные компоненты: «карбонат» (2CO₂+NaO_{0.5}+KO_{0.5}), «оливин» (3SiO₂) и «оксид» (CaO+FeO+MgO–0.5«карбонат»–0.67«оливин»). Рис. 3 показывает, что расплав в равновесии с оливином и низко-кальциевым пироксеном имеет отрицательное содержание компонента «оксид», в то время как для расплавов в равновесии с оливином и ферропериклазом «оксид» > 0. Переход от отропироксен- к периклаз-нормативным составам требует обогащения «оксидом», что невозможно если кристаллизующимися фазами являются оливин и карбонат.



Рис. 3. Содержания нормативных компонентов в экспериментальных карбонатно-силикатных расплавах в равновесии с оливином и ферропериклазом (наши данные) и низкокальциевым пироксеном (литературные данные) при 5-12 ГПа и 1200-1700⁰ С.

Таким образом, можно заключить, что кристаллизация расплава, образующегося при плавлении карбонатизированных лерцолита или гарцбургита не даст насыщенный ферропериклазом расплав в условиях верхней мантии. Во время декомпрессии и охлаждения из таких расплавов кристаллизуются оливин, ортопироксен и, возможно, магнезит.

Более реалистичным механизмом является частичное восстановление карбонатносиликатного расплава с образованием графита или алмаза по схематической реакции

$$MgCO_3(pacплab) = MgO(периклаз) + C(графит/алмаз) + O_2.$$
 (7)

Восстановление нескольких мольных процентов «карбоната» в расплаве, равновесном с низко-кальциевым пироксеном, достаточно для достижения насыщения ферропериклазом. Наши

эксперименты подтверждают такую возможность. Важно, что в отличие от экспериментов Martirosyan et al. (2016) по взаимодействию CaCO₃—Fe, в наших опытах нет прямого контакта между расплавом и металлом, и металлическое железо служило в качестве внешнего стока для кислорода. Следовательно, процесс в расплавном слое независим от состава восстановителя, и данный эксперимент может моделировать образование алмаза и ферропериклаза в отсутствии металлического железа. В природе восстановление карбоната может происходить, к примеру, в результате притока восстановленного флюида в магматическую камеру или других минеральных реакций. Необходимым условием является отсутствие ортопироксена в минеральной ассоциации.

Следует отметить, что ферропериклаз из верхней мантии должен быть более железистым, чем из нижней (Frost, 2003). Распределение Fe и Mg между оливином и ферропериклазом в наших экспериментах зависит от mg# расплава. KD_(Per-Ol) намного выше 1, и ферропериклаз сильно обогащен Fe относительно оливина и даже расплава. Кроме того, KD_(Per-Ol) более чувствителен к вариациям mg# чем KD_(Per-вадслент) и KD_(Per-pингвудит), что указывает на то, что величины mg# в периклазе из верхней мантии должны быть более вариабельны по сравнению с ферропериклазом из нижней мантии. Максимальный интервал величины mg# наблюдается во включениях ферропериклаза в алмазах Juina, Бразилия (Kaminsky, 2012). Образование богатого железом ферропериклаза может быть связано с кристаллизацией вблизи границы с ядром (Wirth et al., 2014; Kaminsky et al., 2015), но некоторые из алмазов могли образоваться при давлениях ~10 ГПа (Anzolini et al., 2016).

Литература

Anzolini C, Angel RJ, Merlini M, et al. (2016) Depth of formation of CaSiO₃-walstromite included in superdeep diamonds. Lithos 265: 138–147.

- Brey GP, Bulatov V, Girnis A, et al. (2004) Ferropericlase—a lower mantle phase in the upper mantle. Lithos 77: 655–663.
- Brey GP, Bulatov VK, Girnis AV, Lahaye Y (2008) Experimental melting of carbonated peridotite at 6–10 GPa. J Petrol 49: 797–821
- Frost DJ (2003) Fe²⁺–Mg partitioning between garnet, magnesiowüstite, and (Mg, Fe)₂SiO₄ phases of the transition zone. Amer Mineral 88: 387–397.
- Ito E, Takahashi E (1989) Postspinel transformations in the system Mg₂SiO₄–Fe₂SiO₄ and some geophysical implications. J Geophys Res 94: 10637–10646.
- Kaminsky F (2012) Mineralogy of the lower mantle: a review of 'superdeep' mineral inclusions in diamond. Earth-Sci Rev 110: 127–147.
- Kaminsky FV, Ryabchikov ID, McCammon CA, et al. (2015) Oxidation potential in the Earth's lower mantle as recorded by ferropericlase inclusions in diamond. Earth Planet Sci Lett 417: 49–56.
- Liu L (1975) Post-oxide phases of olivine and pyroxene and mineralogy of the mantle. Nature 258: 510–512.
- Martirosyan NS, Litasov KD, Shatskiy A, Ohtani E (2015) The reactions between iron and magnesite at 6 GPa and 1273–1873 K: implication to reduction of subducted carbonate in the deep mantle. J Mineral Petrol Sci 110: 49–59.
- Wirth R, Dobrzhinetskaya L, Harte B, et al. (2014) High-Fe (Mg, Fe) O inclusion in diamond apparently from the lowermost mantle. Earth Planet Sci Lett 404: 365–375.

УДК 550.4.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАНТИЙНО-КОР ОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ: ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ ПЕРИДОТИТ-БАЗАЛЬТ-MG(OH)₂ ПРИ ПАРАМЕТРАХ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ

Горбачев Н.С., Костюк А.В., Горбачев П.Н., Султанов Д.М., Некрасов А.Н. Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область (gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL MODELING OF THE MANTINE-CRUST INTERACTION: PHASE RELATIONS IN THE PERIDOTITE-BASALT-Mg(OH)₂ SYSTEM AT UPPER MANTLE PARAMETERS (CONDITIONS). Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Gorbachev P.N., Soultanov D.M., Nekrasov A.N.

D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district. (gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru).

Abstract. The phase relations in the basalt-peridotite-Mg(OH)₂ system were experimentally studied at P=3.7 GPa, 1000-1150°C to assess the composition of the basalt and ultrabasic components of the oceanic crust during its immersion. Experiments were carried out on anvil-type equipment with a hole NL-40 in Au ampoules. The zonal structure of the quenched samples was observed. There are three zones in the section: peridotite (I), transitional (II), and basaltic (III). The I zone is represented by the Fo+Per association with the intergranular quenching fluid material, which is replaced by the dunite Ol+Chr association. Transition zone II is represented by the verlitic Ol+Cpx association, which is replaced by the eclogite Cpx+Grt association when approaching the basaltic zone. Zone III characterizes partial melting of eclogite with Cpx-Grt restite and silicate glass of trachydacite composition, similar in petrochemical characteristics to Archean rocks of the TTG series and acidic lavas – adakites of subduction zones. The confinement of the quenched fluid to the periclase indicates the possibility of using Mg(OH)₂ as a source of H₂O, and the periclase formed during dehydration of Mg(OH)₂ as a trap for the quenched fluid.

Keywords: peridotite, basalt, fluid, mantle, experiment

Введение. Геофизические и геохимические данные свидетельствуют о крупномасштабном обмене веществом между корой и мантией. Важнейшим его механизмом является субдукция океанической коры, приводящая к эклогитизации базальтов и формированию обогащенных летучими участков мантии с протолитами субдуцированной океанической коры. Магматизм, связанный с их плавлением наблюдается в различных геодинамических обстановках, причем доля корового компонента в магматическом источнике изменяется в широких пределах (Соболев, 1974). Так как древняя океаническая кора и ее аналоги – офиолиты, в верхней части разреза представлены ассоциацией базитовых пород (габбро, пиллоу-базальты), а в нижней части асоциацией ультрабазитов (лерцолиты, гарцбургиты, дуниты), то экспериментальной моделью океанической коры может служить система базальт-перидотит-флюид. Если экспериментально базальтовые и перидотитовые системы достаточно хорошо изучены (Yaxley, 2000; Tumiati et. al., 2013; Mallik, Dasgupta, 2012; Горбачев и др., 2019), то системы базальт-перидотит-флюид изучены в меньшей степени. В связи с этим, для моделирования процессов, протекающих в океанической коре при ее погружении при P=3,7 ГПа, T=1000–1150°C были изучены фазовые соотношения в системе базальт-перидотит-H2O, в которой источником воды служил гидрооксид магния Mg(OH)₂.

Методика. Эксперименты проводились в ИЭМ РАН на аппаратуре наковальня с лункой типа НЛ-40 с использованием Au ампул. Исходным материалом служили тонкие порошки: 1) эталонного образца толеитового базальта CT-1, химического аналога среднего Сибирского траппа состава (в мас.%): SiO₂ – 50,02, TiO₂ – 1,85, Al₂O₃ – 14,51, FeO – 14,03, MnO – 0,20, MgO – 5,85, CaO – 10,40, Na₂O – 2,50, K₂O – 0,72; 2) перидотита из ксенолита кимберлитовой трубки Обнаженная состава: SiO₂ – 42,84, TiO₂ – 0,04, Al₂O₃ – 1,74, FeO – 7,19, MnO – 0,13, MgO – 40,52, CaO – 3,39, Na₂O – 0,12, K₂O – 0,03, Cr₂O₃ – 0,56. Источником флюида (20 мас.% по отношению к силикату) служил гидрооксид магния Mg(OH)₂, который использовался с одной стороны для оценки возможности использования «сухих» реактивов таких как гидрооксиды петрогенных элементов в качестве источника воды в высокобарных экспериментах, а с другой стороны в возможности использования оксидов, образующихся при оксидов в качестве ловушки закалочного флюида. Au ампула размером 30x3x0.2мм заполнялась исходным материалом в последовательности: Mg(OH)₂, перидотит,

базальт, после чего ампулу заваривали и взвешивали. Снаряженную Au ампулу помещали в наружную Pt ампулу, в которую добавляли навеску наполнителя для заполнения пустот, после чего ампулу заваривали и помещали в специально разработанную ячейку аппарата HЛ-40 для проведения эксперимента. Температура измерялась Pt30Rh/Pt6Rh термопарой, давление калибровалось по кривой равновесия кварц-коэсит. Точность определения температуры и давления в опытах оценивается в \pm 5°C и \pm 1 кбар (Литвин, 1991). Длительность эксперимента составляла 8 час. Полированные препараты закалочных образцов изучались на электронном сканирующем микроскопе с детектором вторичных и отраженных электронов и энерго-дисперсионным спектрометром в ИЭМ РАН.

Результаты. Наблюдалось зональное строение закаленного образца в ампуле. В разрезе прослеживается три зоны: перидотитовая (участки 1 и 2 на рис. 1), переходная (участки 3 и 4) и базальтовая (участок 5).



Рис. 1. Микрофотография продольного разреза образца в ампуле характеризующая зональность в системе перидотит-базальт-Mg(OH)₂. Зоны: перидотитовая (1, 2); переходная (3,4); базальтовая (5). Здесь и далее цифры в скобках – положение анализируемых участков в ампуле.

Ниже приводятся микрофотографии различных участков закаленного образца в ампуле при большем увеличении, характеризующие фазовые соотношения, а в таблицах – химические составы сосуществующих фаз.

Перидотитовая зона. Краевая часть перидотитовой зоны с исходным Mg(OH)₂ представлена изолированными кристаллами перовскита MgO, с фоновыми содержаниями микропримесей породообразующих оксидов, и овальной формы выделениями форстерита. Межзерновое пространство заполнено скрытокристаллическим агрегатом переменного состава (Fl), с высоким содержанием MgO (до 64 мас %) и H₂O (более 30 мас.%, если судить по отклонению суммы анализа от 100 мас.%) (Рис. 2, Таблица 1).





Рис. 2. Фазовые соотношения в перидотитовой зоне: a) краевая (1), с исходным Mg(OH)₂, б) центральная (2) часть.

	SiO ₂	TiO ₂	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	Cr_2O_3	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
	Краевая часть (1)										
Ol	34.46	1.94	0.53	1.22	0.00	55.05	0.00	0.29	0.00	0.00	93.96
Per	0.29	0.00	0.39	0.14	0.03	98.69	0.00	0.09	0.01	0.14	100.08
Fl	0.19	0.03	0.23	3.42	0.06	64.34	0.22	0.03	0.12	0.16	68.80
	Центральная часть (2)										
Ol	41.56	0.24	0.32	3.93	0.00	52.04	0.06	0.00	0.12	0.07	98.34
Chr	0.17	0.54	34.77	13.33	0.7	16.48	32.04	0.25	0.41	0.00	98.69
Ol-центр	39.12	0.15	0.38	8.77	0.22	48.05	0.08	0.00	0.03	0.00	97.14
Ol-кайма	40.29	0.07	0.40	2.44	0.00	53.67	0.00	0.06	0.04	0.00	96.98

Таблица 1. Представительные составы сосуществующих фаз перидотитовой зоны

Участок 1 с периклазом сменяется хромит-содержащим дунитом с ассоциацией Ol+Cht (2), слагающим главный объем перидотитовой зоны образца. Оливины краевой части образца не зональны, на контакте перидотитовой и переходной зон оливины характеризуются обратной зональностью (Ol-кайма и Ol-центр в табл.1), кайма более магнезиальна, чем центральная часть (Рис. 26, Табл. 1.)

Переходная зона. Выделяется 2 участка: контактирующей с перидотитовой зоной (3) и контактирующей с базальтовой зоной (4).



Рис. 3. Фазовые соотношения в переходной зоне: а) контакт с перидотитом (3), б) с базальтом (4).

Контактирующая с перидотитовой зоной область (3) представлена верлитовой Ol+Cpx ассоциацией, сменяющей дунитовую Ol+Chr ассоциацию перидотитовой зоны (рис. 3а, таблица 2).

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	Cr_2O_3	CaO	Na ₂ O	K_2O	Сумма
				(3) на ко	онтакте	с периде	отитом				
Ol	38.81	0.07	0.21	10.58	0.15	45.92	0.06	0.10	0.22	0.03	96.61
Cpx	51.22	0.28	3.16	3.56	0.16	15.87	0.53	20.56	0.73	0.01	96.23
Grt	40.41	0.64	21.34	9.75	0.30	16.58	1.24	7.22	0.05	0.02	97.64
Opx	50.40	0.47	3.17	6.82	0.10	20.66	0.25	15.78	0.73	0.02	98.57
Chr	7.12	1.27	20.36	16.69	0.13	13.08	39.16	1.55	0.16	0.04	99.80
(4) на контакте с базальтом											
Срх	50.93	0.58	3.45	7.80	0.16	14.27	0.14	19.02	0.96	0.04	97.34
Grt	39.39	0.93	20.31	13.67	0.43	13.15	0.31	8.30	0.39	0.12	96.98

Таблица 2. Представительные составы сосуществующих фаз переходной зоны

По направлению к базальтовой части закаленного образца исчезает Ol, сохраняется Срх, появляется Grt (Рис. 36, Табл. 2). Срх ксеноморфной, оплавленной формы, содержит включения граната. Основная масса Grt образует идиомофной формы микровыделения (до 5 мкм) в межзерновом пространстве Срх, однако расплав не обнаружен.

Базальтовая зона представлена ассоциацией частичного плавления эклогита с Cpx-Grt реститом и силикатным стеклом трахидацитового состава, сходным по петрохимическим характеристикам с архейскими породам ТТГ серии и кислыми лавами – адакитами зон субдукции (Рис. 4, Табл. 3).



Рис. 4. Фазовые соотношения в базальтовой зоне (5).

Матрица образца представлена реликтами разбросанных отдельно зерен Срх и Grt, местами обрастающих силикатным расплавом. Срх представлен в виде ксеноморфных таблитчатых выделений размером от 20 до 80 мкм, местами претерпевших дезинтеграцию. Зерна Grt размером от 5 до 10 мкм имеют пироп-альмандин-гроссуляровый состав ($Ca_{0,7}Mg_{1,4}Fe_1Al_{1,9}Ti_{0,04}Si_3O_{12}$). Расплав в пересчете на 100 мас.% имеет трахидацитовый состав: SiO₂ 64 мас.%, Na₂O+K₂O=7 мас.%, Na₂O/K₂O = 3,1.

Таблица 3. Представительные составы сосуществующих фаз базальтовой зоны.

	SiO ₂	TiO ₂	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
Срх	48.03	0.76	4.94	9.37	0.17	12.80	18.02	0.68	0.05	94.96
Grt	38.44	0.66	20.75	14.32	0.47	12.11	8.97	0.08	0.01	95.90
L	51.19	0.35	16.51	2.02	0.02	0.37	3.11	4.45	1.40	79.57

Выводы. Система базальт-перидотит- H_2O используемая в качестве модельного аналога океанической коры при источнике воды, задаваемом $Mg(OH)_2$ характеризуется зональным строением закаленных образцов в ампуле. Прослеживается три зоны: перидотитовая (участки 1, 2), переходная (участки 3, 4) и базальтовая (участок 5) (Рис. 1.).

Перидотитовая зона представлена ассоциацией Fo+Per с материалом межзернового закалочного флюида, переходящая в дунитовую Ol+Chr ассоциацию, слагающую основной объем зоны. В переходной зоне на участке, прилегающему к перидотиту преобладает верлитовая Ol+Cpx ассоциация. При приближении к базальтовой зоне исчезает Ol, сохраняется Cpx, появляется Grt. Базальтовая зона представлена ассоциацией частичного плавления эклогита с Cpx-Grt реститом и силикатным стеклом трахидацитового состава, сходным по петрохимическим характеристикам с архейскими породами TTГ серии и кислыми лавами – адакитами зон субдукции (Defant, Drummond, 1990, Castillio, 2006), что подтверждает существующие представления об их формировании при более высоких температурах, чем температуры кайнозойских океанических плит. Приуроченность закаленного флюида к периклазу, свидетельствует о возможности использования Mg(OH)₂ в качестве источника H₂O, а образующегося при дегидратации Mg(OH)₂ периклаза – в качестве ловушки для закаленного флюида.

Работа выполнена в ИЭМ РАН по теме НИР АААА-А18-118020590140.

Литература

- Горбачев Н.С., Костюк А.В., Шаповалов Ю.Б., Горбачев П.Н., Некрасов А.Н., Султанов Д.М. Критические явления и гранатизация водосодержащего эклогита при P = 3,7-4,0 ГПА, T = 1000-1300°С // Доклады Академии наук. 2019. Т. 489, № 4. С. 393–398.
- Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука, 1991. 312 с.
- Castillio P.R. An overview of adakite petrogenesis // Chine Science Buill. 2006. V. 51. № 3. P. 257–268.
- Defant M.J., Drummond M.S. Derivation of Some Modern Arc Magmas by Melting of Young Subducted Lithosphere // Nature. 1990. V. 347. P. 662–665.
- Dilek Y., Furnes H. Ophiolite genesis and global tectonics: Geochemical and tectonic fingerprinting of ancient oceanic lithosphere // Geological Society of America Bulletin. 2011. 123(3-4):387-411 DOI: 10.1130/B30446.1
- Kusky T.M., Zhai M. The neoarchean ophiolite in the North China craton: Early precambrian plate tectonics and scientific debate // Journal of Earth Science. 2012. V. 23, N. 3, P. 277–284 DOI: 10.1007/s12583-012-0253-6
- Mallik A., Dasgupta R. Reaction between MORB-eclogite derived melts and fertile peridotite and generation of ocean island basalts // Earth and Planetary Science Letters. 2012. V. 329–330 P. 97–108.
- Tumiati S., Fumagalli P., Tiraboschi C., Poli S. An experimental study on COH-bearing peridotite up to 3.2 GPa and implications for crust-mantle recycling // Journal of Petrology. 2013. V. 54. P. 453–479.
- Yaxley G.M. Experimental study of the phase and melting relations of homogeneous basalt plus peridotite mixtures and implications for the petrogenesis of flood basalts // Contrib. Mineral. Petrol. 2000. V. 139. P. 326–338.

УДК 549.211:549.057 РОСТ МАЛОАЗОТНЫХ АЛМАЗОВ В СИСТЕМЕ Fe-C-S ПРИ ВЫСОКИХ Р-Т ПАРАМЕТРАХ Жимулев Е.И., Бабич Ю.В., Карпович З.А., Чепуров А.И.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск (ezhimulev@igm.nsc.ru)

LOW-NITROGEN HPHT DIAMONDS GROWN IN Fe-C-S SYSTEM Zhimulev E.I., Babich Yu.V., Karpovich Z.A., Chepurov A.I.

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, (ezhimulev@igm.nsc.ru)

Abstract. Data on crystallisation of diamonds with low nitrogen contents are presented. The growth was carried out in the Fe-C-S system with 1 mass % of elemental sulfur (relative to iron) and at P= 6.0 ± 0.2 GPa, T= $1450\pm25^{\circ}$ C. IR analysis shows that the obtained diamond crystals contain about 30 ppm of dispersed nitrogen (as C-defects) and belong to the transition diamond group IIa.

Keywords: Low-nitrogen diamonds, high PT parameters, metal-sulfure system

Вопрос о генезисе обедненных азотом природных алмазов типа IIa к настоящему моменту остается открытым и на обсуждение выносятся достаточно противоречивые предположения. Так, одна из гипотез предполагает их кристаллизацию в N-деплетированном субстрате (Moore, 2009). Другая гипотеза основана на данных о хорошей растворимости и, соответственно, «удержании» азота в расплаве железа, которое могло являться материнской ростовой средой алмаза (Smith, Kopylova, 2014). Е. Смитом (Smith et al., 2016) с соавторами показано, что происхождение крупных алмазов типа IIa связано с большими глубинами – от 360 до 750 км, где средой кристаллизации алмаза являлся Fe-Ni-C-S расплав. Возможность синтеза и роста алмазов в Fe-Ni-C-S расплаве было экспериментально подтверждено в работе (Жимулев и др., 2012). Так же было установлено, введение в систему Fe-C элементарной серы в количестве 5 мас.% приводит к кристаллизации малоазотных кристаллов алмаза типа IIa (Жимулев и др., 2013). В настоящем исследовании приводятся данные о кристаллизации малоазотных алмазов в системе Fe-S-C с содержанием элементарной серы по отношению к железу в количестве 1 мас.%.

Эксперименты по выращиванию алмазов проводили на аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» (Чепуров и др., 1997). В исследованиях использовали ячейку высокого давления (ЯВД) из смеси тугоплавких оксидов ZrO₂ и CaO. Принципиальная схема сборки ростового объема представлена на (Рис. 1). Необходимо отметить, что присутствие азота в системе связано с наличием атмосферного азота, как в адсорбированном состоянии, так и в поровом пространстве элементов ячейки высокого давления.

Р-Т параметры роста алмазов составляли: Р – 6.0±0.2 ГПа, Т – 1450±25°С. Продолжительность экспериментов составляла 5 часов. После экспериментов металл-сульфидный спек растворяли в смеси кислот HCl и HNO₃, алмазы очищали в окислительной смеси (раствор K₂Cr₂O₇ в концентрированной H₂SO₄).

ИК-спектроскопическое исследование состава азотных дефектов в образцах проводили на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex-70 с микроскопом Hyperion 2000. Анализ спектров производили с помощью специализированной программы обработки IR'nDi-Module (Бабич и др., 2012).

В результате экспериментов выращены бесцветные кристаллы алмаза размером до 0.7 мм. Кристаллы имеют форму уплощенного по оси третьего порядка октаэдра. Микроскопически в объеме кристаллов фиксируются включения ростовой среды.

ИК-изучение полученных кристаллов (Рис. 2) показало наличие в однофононной области наложенного широкого горбообразного поглощения, вероятно, связанного с большим количеством включений, фиксируемых в объеме кристаллов. Из пиков поглощения, характерных для основных азотных дефектов, в спектрах дифференцируется только пик 1344см-1, связанный с одиночными замещающими углерод атомами азота в структуре алмаза (С-дефектами). Все проведенные оценки концентрации одиночного азота в различных областях кристаллов находятся в интервале 28-33ppm и свидетельствуют о малоазотности данных алмазов и достаточной равномерности его распределения в кристаллах. Признаков других форм азота, включая парный агрегированный азот (А-дефекты), в спектрах не определяется. Отсутствие азота в агрегированной форме, кинетика образования которого известна (Taylor, 1996), согласуется с небольшой продолжительностью и относительно невысокими температурами роста данных кристаллов.



Рис. 1. Схема сборки ростового объема:

1- подложка из ZrO₂ и CaO, с установленными затравочными кристаллами алмаза; 2перекристаллизованный алмаз на затравочных кристаллах; 3- слой металла-катализатора (железо); 4-слой элементарной серы; 5-источник углерода (графит); 6- нижняя запирающая таблетка из ZrO₂ и CaO; 7- изолирующая втулка из MgO и CsCl; 8- нагревательная система, состоящая из графитового нагревателя и графитовых крышек.



Рис. 2. ИК-спектр поглощения алмаза, выращенного в системе Fe-C-S. Спектр характеризуется присутствием горбообразного поглощения в области 850-1300см⁻¹ (вследствие большого количества включений ростовой среды в кристалле), а также пика 1344см⁻¹ малой интенсивности, связанного с изоморфной примесью одиночного азота (в концентрации 28-33ррм).

При выращивании синтетических алмазов типа IIa и IIb методом HPHT применяют так называемые геттеры азота - Al, Ti, Zr, Hf (Strong, Wentorf, 1991). Но такие элементы не встречаются в природных условиях в не окисленном состоянии. С другой стороны, известно широкое распространение включений сульфидов в природных алмазах (Буланова и др., 1990). На основании ранее приведенных данных (Жимулев и др., 2013), а также представленных в настоящем докладе, сделано предположение, что в генезисе обедненных азотом алмазов природного происхождения значимую роль может играть сера.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИГМ СО РАН.

Литература

Бабич Ю.В., Бабич И.Ю. // Геохимия, 2012, т.50, №8, С.794-800.

Буланова Г.П., Специус З.В., Лескова Н.В. Наука, 1990. 120 с.

Жимулев Е.И., Чепуров А.И. Синякова Е. Ф. и др. // Геохимия. 2012. №3. С. 227-239

Жимулев Е.И., Шеин М.А., Похиленко Н.П. //ДАН. 2013. Т. 451. № 1. С.73-75.

Чепуров А.И., Фёдоров И.И., Сонин В.М. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1997. 197 с. Moore A.E. // South Afr. J. Geol. 2009. V. 112. P. 23-38.

Smith E.M., Kopylova M.G. // Can. J. Earth Sci. 51: 510–516 (2014) dx.doi.org/10.1139/cjes-2013-0218

Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F. et al. // Science, 2016. V. 354. P. 1403–1405.

Strong H.M., Wentorf R.H. // Am. J. Phys. 1991. V. 59 (11). P. 1005-1008.

Taylor W.R., Canil D., Milledge H.J. // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, v.60, 23, P.4725-4733.

УДК 549.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗ СО СТРУКТУРОЙ КАЛЬЦИОФЕРРИТА В СИСТЕМЕ Mg-Al-Cr-O В УСЛОВИЯХ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ И НИЖНЕЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ Искрина А.В.^{1,2}, Спивак А.В.², Бобров А.В.^{1,2,3}, Дубровинский Л.С.⁴, Ерёмин Н.Н.¹,

Марченко Е.И.¹ ¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва, ²Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область, ³Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ⁴Баварский Геоинститут, Байройт, Германия (grigoryeva_av888@mail.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF CALCIUM-FERRITE TYPE STRUCTURE PHASES IN THE SYSTEM Mg-Al-Cr-O IN THE TRANSITION ZONE AND LOWER MANTLE OF THE EARTH Iskrina A.V.^{1,2}, Spivak A.V.², Bobrov A.V.^{1,2,3}, Dubrovinsky L.S.⁴, Eremin N.N.¹, Marchenko E.I.^{1 /} ¹*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, ³Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ⁴Bavarian Research Institute of Experimental Geochemistry and Geophysics* (*BGI*) Bayreuth, Germany (grigoryeva_av888@mail.ru)

Abstract. The phases $Mg(Al,Cr)_2O_4$ and $Mg(Cr,Al)_2O_4$ was synthesized in the system Mg-Al-Cr-O. These compounds were studied by optical microscopy, SEM and microprobe analysis. The structures were refined by the method of single-crystal X-ray diffraction. For the first time the Raman spectra for $Mg(Cr,Al)_2O_4$ was obtained. Both studied phases are stable in the transition zone and lower mantle and can be considered as potential aluminum concentrators in the Earth's deep geospheres.

Keywords: phase relations, postspinel phases, transition zone, lower mantle, HP-HT experiment, aluminum

Строение и состав глубинных оболочек Земли до сих пор являются дискуссионной и актуальной проблемой в геологии (Пущаровский, 2004; Oganov et al., 2005). В настоящее время на основе геофизических данных, аналитических данных по минеральному составу глубинных ксенолитов и включений в алмазах, а также теоретических и экспериментальных исследований фазовых превращений минералов построены модели строения и состава глубинных оболочек Земли (Irifune and Ringwood, 1993; Walter et al., 2008; Harte, Richardson, 2012). В рамках этих моделей фазы стехиометрией AB₂O₄ и структурой кальциоферрита рассматриваются в качестве co постшпинелевых фаз в переходной зоне и нижней мантии Земли. В фазы с такой структурой могут входить различные катионы, например, Cr, Al, Mg, Fe, Ca, Ti, Fe, Na, образуя при этом системы твердых растворов. Это говорит о том, что природные постшпинелевые фазы не являются однородными по составу (Kaminsky, 2017). На сегодняшний день известно несколько конечных членов твердых растворов NaAlSiO₄, MgAl₂O₄, CaCr₂O₄, FeCr₂O₄ (Liu, 1977; Irifune et al., 1991; Chen et al. 2003). Предполагается, что алюминаты со структурой кальциоферрита могут являться концентраторами алюминия в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли (Eremin et al., 2016).

Основная цель настоящей работы - экспериментальное изучение высокобарных фаз в системе Mg-Al-Cr-O в условиях переходной зоны и нижней мантии.

Эксперименты проводились на установках высокого давления с прессами усилиями 1000 тонн (Sumitomo) в Баварском Геоинституте, Германия. Для проведения экспериментов были подготовлены стартовые материалы, представляющие собой смеси, состоящие из чистых отожженных MgO, Al₂O₃ и Cr₂O₃ оксидов в стехиометрических соотношениях (1:0.3:0.7 и 1:0.7:0.3, соответственно). Порошки гомогенизировали в агатовой ступке, а затем отжигали в платиновых тиглях в течение 24 часов при 1000°С. Полученную смесь закладывали в ампулу из платиновой фольги толщиной 0,25 мм. Опыты на многопуансонных прессах проводились с использованием стандартных сборок 10/5 и 7/3. Фазы Mg(Al,Cr)₂O₄ и Mg(Cr,Al)₂O₄ были синтезированы при давлениях 12, 14, 18 и 22 ГПа и температуре 1600°С с выдержкой от 1 до 5 часов. Состав фаз был определен с помощью сканирующего электронного микроскопа CamScanM2300 (VEGA TS 5130MM) со спектральным анализатором Link INCA в ИЭМ РАН. Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ. Ток зонда ~10нА. Усреднение составов исследуемых фаз проводилось по 8 измерениям.

Определение структуры новообразованных фаз выполнено методом монокристальной рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Bruker SMART APEX CCD с Rigaku rotating anode (Rotor Flex FR-D, Mo-Ka radiation) и Osmic focusing X-ray optics в Баварском Геоинституте, Германия.

Раман-спектры экспериментальных образцов были получены на спектрографе Acton SpectraPro-2500i с детектором охлаждения до -70C CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с мономерным лазером с длиной волны 532 нм в ИЭМ РАН.

В результате экспериментов при 12 и 14 ГПа получены образцы, в которых определена фаза состава Mg(Al,Cr)₂O₄ с превалирующим содержанием алюминия (> 41 мас.%). Размер полученной фазы не превышал 30 мкм, что затруднило дальнейшую работу с данными образцами.

В экспериментах при давлениях 18 и 22 ГПа синтезированы фазы $Mg(Al,Cr)_2O_4$ и $Mg(Cr,Al)_2O_4$. Фаза $Mg(Al,Cr)_2O_4$ представляет собой зеленый однородный образец с кристаллами размером от 30 до 100 мкм. Состав новообразованной фазы: MgO - 38.28; $Al_2O_3 - 30.67$; $Cr_2O_3 - 31.05$ мас.% ($Mg_{1.541}Al_{0.976}Cr_{0.663}O_4$). Установлено, что фаза имеет кальциоферритовый тип структуры, ромбическую сингонию и кристаллизуется в пространственной группе *Pnma*.





Фаза Mg(Cr,Al)₂O₄ имеет насыщенный зеленый цвет из-за большего содержания хрома, чем в предыдущей фазе. Полученный образец однороден, наблюдаются кристаллы размером от 20 до 100 мкм с составом MgO - 22.56; Al₂O₃ - 16.27; Cr₂O₃ - 61.17 мас.% (Mg_{0.997}Cr_{1.434}Al_{0.569}O₄). Исследуемая фаза имеет структуру кальциотитаната (CaTi₂O₄), ромбическую сингонию и кристаллизуется в пространственной группе *Стст.* Дополнительная информация о структуре представлена в таблице 1. Также для фазы Mg(Cr,Al)₂O₄ получен спектр комбинационного рассеяния и определены положения основных пиков (Рис. 1).

	Mg(Cr,Al) ₂ O ₄ (ромб.)
Формула	$Mg_{0.997}Cr_{1.434}Al_{0.569}O_4$
Пространственная группа	<i>Cmcm</i> (63)
Пара	аметры ячейки
а	2.8328
b	9.3956
С	9.5898
α	90°
β	90°
γ	90°
V	255.2407
Z	4
$ρ(\Gamma/cM^3)$	4.5035

Таблица 1. Структурные данные для фазы Mg(Cr,Al)₂O₄

В ряду экспериментов с последовательным изменением соотношения крайних членов $MgAl_2O_4$ и $MgCr_2O_4$ в сторону увеличения содержания хромистой составляющей должен происходить структурный переход от фазы со структурой кальциоферрита (CaFe₂O₄) к фазе со структурой кальциотитаната (CaTi₂O₄) (Funamori et al., 1998). У CaFe₂O₄ - примитивная ячейка и пространственная группа *Pnma*, а у CaTi₂O₄ – центрированная ячейка и пространственная группа *Bbmm* (или *Cmcm*). В первой структуре позиция атома Mg в туннеле находится в центре, но немного «повернута» (к близлежащим туннелям), в то время как во второй структуре с центрированной ячейкой позиция атома Mg расположена строго прямо (Eremin et al., 2016).

В полученной нами фазе $Mg(Al,Cr)_2O_4$ содержания алюминия больше, чем хрома, поэтому образец кристаллизуется в структурном типе кальциоферрита, как и соединение $MgAl_2O_4$ (Akaogi et al., 1999). При увеличении содержания хрома, в соединении $Mg(Cr,Al)_2O_4$, структура меняется и происходит переход к структурному типу кальциотитаната. Уточнение конкретных параметров структурного перехода требует дополнительных исследований.

В результате проведенных экспериментальных работ по изучению высокобарных фаз в системе Mg-Al-Cr-O установлено, что в данной системе формируются новые фазы с переменным соотношением алюминия и хрома (Mg_{1.541}Al_{0.976}Cr_{0.663}O₄) и (Mg_{0.997}Cr_{1.434}Al_{0.569}O₄) со структурой кальциоферрита и кальциотитаната, соответственно. Показано, что новообразованные алюминаты стабильны в широком диапазоне давлений 12-22 ГПа и 1600°, что соответствует *PT*- параметрам переходной зоны. Изучаемые фазы, могут рассматриваться в качестве постшпинелевых фаз, а также фаз-концентраторов алюминия в глубинных оболочках Земли.

Работа выполнена в рамках научного плана Лаборатории глубинных геосфер МГУ им. М.В. Ломоносова и в рамках государственного задания АААА-А18-118020590140-7 Института экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН.

Литература

- Пущаровский Д.Ю. Минеральные перестройки в глубинных геосферах // Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология. 2004. №2. С. 3-10.
- Akaogi M., Hamada Y., Suzuki T., Kobayashi M., Okada M. High pressure transitions in the system MgAl₂O₄–CaAl₂O₄: a new hexagonal aluminous phase with implication for the lower mantle// Phys Earth Planet Int.1999. 115. P. 67–77.
- Chen M., Shu J., Mao H.-K., Xie X., Hemley R. J. Natural occurrence and synthesis of two new postspinel polymorphs of chromite //PNAS. 2003. 100(25). P. 14651–14654.
- Eremin N. N., Grechanovsky A. E., Marchenko E. I. Atomistic and ab initio modeling of CaAl₂O₄ highpressure polymorphs under Earth's mantle conditions// Crystallography Reports. 2016. 61(3). P. 432–442.
- Funamori N., Jeanloz R., Nguyen J. H., Kavner A., Caldwell A.W. High-pressure transformations in MgAl₂O₄// J. Geophys Res. 1998. 103. P. 20813–20818.
- Harte B., Richardson S. Mineral inclusions in diamonds track the evolution of a Mesozoic subducted slab beneath West Gondwanaland// Gondwana Research. 2012. 21. P. 236-245.
- Irifune, T., Fujino, K., & Ohtani, E. A new high-pressure form of MgAl₂O₄// Nature. 1991. 349 (6308), P. 409–411.
- Irifune, T., & Ringwood, A. E. Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600–800 km in the mantle// Earth and Planetary Science Letters. 1993. 117(1–2), P. 101–110.
- Kaminsky F.V. The Earth's Lower Mantle: Composition and Structure// Springer Geology. 2017. P. 340.
- Liu L. High pressure NaAlSiO₄: The first silicate calcium ferrite isotype// Geophysical Reseach Letters. 1977. 4(5). P. 183–186.
- Oganov A.R., Price G.D., Scandolo S. Ab initio theory of planetary materials // Z. Kristallogr. 2005. Bd. 220. S. 531-548.
- Walter M.J., Bulanova G.P., Armstrong L.S., Keshav S., Blundy J.D., Gudfinnson G., Lord O.T., Lennie A.R., Clark S.M., Smith C.B., Gobbo L. Primary carbonatite melt from deeply subducted oceanic crust// Nature. 2008. 454. P. 622-626.

УДК 550.4.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАНТИЙНО-КОРОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ: ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ БАЗАЛЬТ-ПЕРИДОТИТ-Н₂О ПРИ ПАРАМЕТРАХ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ

Костюк А.В., Горбачев Н.С., Некрасов А.Н., Горбачев П.Н., Султанов Д.М.

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область (nastya@iem.ac.ru, gor@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL MODELING OF THE MANTINE-CRUST INTERACTION: PHASE RELATIONS IN THE BASALT-PERIDOTITE-H₂O SYSTEM AT UPPER MANTLE CONDITIONS

Kostyuk A.V., Gorbachev N.S., Nekrasov A.N., Gorbachev P.N., Soultanov D.M.

D.S.Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (nastya@iem.ac.ru, gor@iem.ac.ru)

Abstract. The peridotite-basalt-H₂O system was experimentally studied under conditions of hightemperature subduction (at T = 1000-1150°C and P = 3.7 GPa) to evaluate the composition of the basic and ultrabasite components of the subducted oceanic crust. After the experiment, the structure of the initial sample, represented by basalt, reaction, and peridotite zones, was preserved. Features of texture and phase composition indicate partial melting of eclogitized basalt with relics of zonal Cpx in restite, reaction Bt and K-Amp, and a silicate melt of trachyandesite composition. The contact area has a complex structure. Granatite is formed. Pyroxenite mineralogical zoning of the reaction zone from monomineral (Cpx) to bimineral websterite (Cpx + Opx) is observed. According to their petrochemical characteristics, the experimental melts are close to the Archean rocks of the TTG series and acid lavas - adakites of subduction zones.

Keywords: peridotite, basalt, fluid, mantle, experiment

Введение. Субдукция океанической коры является одним из важнейших механизмов обмена веществом между корой и мантией. В ходе субдукции происходит эклогитизация базальтов и формирование в мантии обогащенных летучими резервуаров с ее протолитами (Taylor, Neal, 1989). Принято считать, что офиолитовые комплексы представляют собой фрагменты древней океанической коры, поднятые на поверхность, включающие в верхней части разреза ассоциацию базитовых пород (габбро, пиллоу-базальты), а в нижней части – ассоциацию ультрабазитов (лерцолиты, гарцбургиты, дуниты) (Dilek, Furnes, 2011; Kusky, Zhai, 2012). Фазовые соотношения в океанической коре при погружении определяются реакциями, протекающими в базальтовой и перидотитовой частях слэба, а также при их взаимодействии в присутствии летучих. Если экспериментально базальтовые и перидотитовые системы достаточно хорошо изучены (Yaxley, 2000; Tumiati et. al., 2013; Mallik, Dasgupta, 2012; Горбачев и др., 2019), то системы базальтперидотит-флюид изучены в меньшей степени. В связи с этим, для оценки состава базитовой и ультрабазитовой компонент субдуцированной океанической коры для условий высокотемпературной субдукции экспериментально изучена система базальт-перидотит-H₂O при Т=1000-1150°С и Р=3.7 ГПа.

Методика. Эксперименты проводились в ИЭМ РАН на аппаратуре типа НЛ с использованием Au ампул. Исходным материалом служили тонкие порошки: 1) эталонного образца толеитового базальта CT-1, химического аналога среднего Сибирского траппа (коллекция А. Альмухамедова) состава (в мас.%): SiO₂ – 50,02, TiO₂ – 1,85, Al₂O₃ – 14,51, FeO – 14,03, MnO – 0,20, MgO – 5,85, CaO – 10,40, Na₂O – 2,50, K₂O – 0,72; 2) перидотита из ксенолита кимберлитовой трубки Обнаженная состава: SiO₂ – 42,84, TiO₂ – 0,04, Al₂O₃ – 1,74, FeO – 7,19, MnO – 0,13, MgO – 40,52, CaO – 3,39, Na₂O – 0,12, K₂O – 0,03, Cr₂O₃ – 0,56. Источником флюида (20 мас.% по отношению к силикату) служил дистиллят H₂O. Au ампулу размером 30х3х0.2 мм заполняли исходным материалом в последовательности: H₂O → перидотит → базальт, после чего ампулу заваривали и взвешивали. Снаряженную Au ампулу помещали в наружную Pt ампулу большего диаметра, в которую добавляли навеску наполнителя для заполнения пустот, после чего ампулу заваривали и помещали в специально разработанную ячейку аппарата HЛ-40 для проведения эксперимента. Температура измерялась Pt30Rh/Pt6Rh термопарой, давление калибровалось по кривой равновесия кварц-коэсит. Точность определения температуры и давления в опытах оценивается в ± 5°C и ± 1 кбар (Литвин,
1991). Длительность эксперимента составляла 4 часа при 1000°С, а затем еще 4 часа при 1150°С. Полированные препараты закалочных образцов анализировались на электронном сканирующем микроскопе с детектором вторичных и отраженных электронов и энерго-дисперсионным спектрометром в ИЭМ РАН.

Результаты. После опыта наблюдается зональное строение закаленного образца, которое хорошо прослеживается на рисунке 1. Участками 1-4 отмечены следующие зоны: (1) базальтовая, (2) и (3) переходная, (4) перидотитовая, а на Рис. 2 микрофотографии этих участков при большем увеличении.



Рис. 1. Микрофотография продольного разреза образца в системе базальт-перидотит-H₂O, T=1000-1150°C, P=3.7 ГПа. (1) базальтовая, (2) и (3) переходная, (4) перидотитовая зоны.

Базальтовая часть исходного образца (рис. 2.1.) характеризует частичное плавление эклогита, имеет массивную текстуру, представлена реликтами зонального Срх в рестите, реакционными биотитом и К-содержащим амфиболом, межзерновым водосодержащим силикатным расплавом. Клинопироксен ($X_{Mg} = 0,6$) представлен в виде ксеноморфных таблитчатых выделений размером до 100 мкм, местами претерпевших дезинтеграцию. Удлиненной формы реакционные выделения К-содержащего амфибола и игольчатой формы флогопит, обрастают микронного размера кристаллами апатита, сцементированы силикатным стеклом, местами пузырчатым, трахиандезитового состава с отношением $Na_2O/K_2O = 2.3$, $Na_2O+K_2O \sim 9-10$ мас.% (рис. 2.1, табл. 1).

	SiO ₂	TiO ₂	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
Базальтовая зона (рис. 2.1)										
Cpx	43.92	3.99	13.29	8.43	0.36 9.19		20.29	1.22	0.00	100.89
Bt	41.05	2.95	16.88	15.71	0.08	12.53	0.53	2.53	6.79	99.62
K-Amp	43.02	3.15	13.33	10.48	0.24	12.42	13.03	1.64	1.44	98.96
L _{Sil}	55.79	0.24	19.49	0.23	0.13	0.00	3.20	5.92	2.71	88.14
Переходная зона (рис. 2.2)										
Cpx-1	52.08	0.52	4.1	7.75	0.02	13.76	20.76	0.69	0.07	99.75
Cpx-2	51.69	0.81	4.46	6.99	0.09	13.74	20.76	1.16	0.00	99.70
Grt	40.15	0.84	21.29	15.67	0.53	11.1	9.97	0.16	0.14	99.84
Переходная зона (рис. 2.3)										
Ol	40.38	0.00	0.08	10.79	0.02	47.08	0.07	0.19	0.09	98.70
Opx	54.35	0.30	2.42	12.71	0.21	28.17	0.88	0.42	0.00	99.46
Cpx-1	50.29	1.28	2.09	13.90	0.23	13.22	18.80	0.39	0.00	100.2
Cpx-2	52.20	0.65	2.71	9.54	0.01	16.31	17.51	0.90	0.28	100.11
Grt	39.11	0.86	21.34	16.96	0.2	10.81	10.22	0.23	0.11	99.84
Phl	42.91	1.00	16.57	5.01	0.00	20.07	0.71	4.30	7.55	98.12
Перидотитовая зона (рис. 2.4)										
Ol	42.49	0.00	0.16	7.90	0.00	49.32	0.04	0.02	0.07	99.99
Ol-2	41.24	0.00	0.46	8.89	0.00	48.11	0.93	0.04	0.02	99.67
Cpx	53.43	0.00	3.41	2.69	0.00	16.15	22.08	0.93	0.03	98.72

Таблица 1. Представительные составы сосуществующих фаз в системе базальт-перидотит-H₂O

По направлению к контакту с перидотитом в результате реакции расплава с клинопироксеном, биотитом и калиевым амфиболом происходит массовая кристаллизация граната. Закаленный

Фазовые равновесия при высоких РТ параметрах

образец представлен гранатитом (рис. 2.2), состоящим из густой «россыпи» многочисленных микровыделений граната (до 5 мкм), слагающих матрицу закаленного образца, с включениями реликтов зонального, ксеноморфной формы клинопироксена, размером до 50 мкм. Срх зональны, внутренняя часть зерна (Срх-1) более светлая, имеет более высокие содержания FeO и SiO₂, чем темная кайма (Срх-2) с повышенным содержанием TiO₂ и Na₂O. Гранаты альмандин-пироп-гроссулярового состава (Ca_{0,8}Mg_{1,2}Fe₁Al_{1,9}Ti_{0,1}Si₃O₁₂) (табл. 1), представлены россыпью мелких идиоморфных кристаллов размером от 2 до 10 мкм. Расплав не обнаружен.



Рис. 2. Микрофотографии отдельных увеличенных участков 1-4 на рис. 1 в системе базальтперидотит-H₂O, T=1000-1150°C, P=3.7 ГПа.

Переходная область (3) сложного строения, характеризует переход от базальтовой к перидотитовой частям образца. «Инъекции» в перидотит расплава, содержат реликты клинопироксена, микрокристаллы граната и флогопита, сопровождаются формированием пироксенитовой минералогической зональности переходной зоны от мономинеральной Срх зоны, переходящей в двуминеральную вебстеритовую Срх+Орх зону (рис. 2.3, таблица 1). Межзерновой силикатный расплав в этой части образца не наблюдается.

Закаленный образец ультраосновной, *перидотитовой зоны* представлен верлитом с ассоциацией OI + Cpx (рис. 2.4, таблица 1). Оливин в образце встречается в виде отдельных крупных

до 80 мкм зерен округлой формы, а также в виде включений в клинопироксене (Ol-2). Оливин состава $Mg_{2,2}Fe_{0,1}SiO_4$ относится к форстериту. Клинопироксены состава $Ca_{0,8}Mg_{0,8}Fe_{0,7}Si_2O_6$ относятся к диопсидам. Межзерновой силикатный расплав отсутствует, из-за чего образец имеет «галечную» текстуру, состоящую из россыпи отдельных зерен Ol и Cpx.

Обсуждение результатов. Особенности текстуры и фазового состава свидетельствуют о частичном плавлении эклогитизированного базальта с реликтами зонального Срх в рестите, реакционного Вt и К-Атр и силикатного расплава трахиандезитового состава в базальтовой зоне. Ближе к контакту базальта с перидотитом, образуется гранатит, представленный россыпью гранатов и Срх. Переходная зона сложного строения - реликты Срх, микрокристаллы Grt и Phl, формированием пироксенитовой минералогической сопровождаются зональности от мономинеральной Срх зоны, в дву-минеральную вебстеритовую Срх+Орх зону. Перидотитовая часть представлена верлитом (Ol + Cpx). Экспериментальные расплавы по петрохимическим характеристикам близки к архейским породам ТТГ серии и кислым лавам – адакитам зон субдукции (Defant, Drummond, 1990, Castillio, 2006), что подтверждает существующие представления об их формировании при более высоких температурах, чем температуры кайнозойских океанических плит.

Работа выполнена в ИЭМ РАН по теме НИР АААА-А18-118020590140.

- Горбачев Н.С., Костюк А.В., Шаповалов Ю.Б., Горбачев П.Н., Некрасов А.Н., Султанов Д.М. Критические явления и гранатизация водосодержащего эклогита при P = 3,7-4,0 ГПА, T = 1000-1300°С // Доклады Академии наук. 2019. Т. 489, № 4. С. 393–398.
- Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука, 1991. 312 с.
- Castillio P.R.. An overview of adakite petrogenesis // Chine Science Buill. 2006. V. 51. № 3. P. 257–268.
- Defant M.J., Drummond M.S. Derivation of Some Modern Arc Magmas by Melting of Young Subducted Lithosphere // Nature. 1990. V. 347. P. 662–665.
- Dilek Y., Furnes H. Ophiolite genesis and global tectonics: Geochemical and tectonic fingerprinting of ancient oceanic lithosphere // Geological Society of America Bulletin. 2011. 123(3-4):387-411 DOI: 10.1130/B30446.1
- Kusky T.M., Zhai M. The neoarchean ophiolite in the North China craton: Early precambrian plate tectonics and scientific debate // Journal of Earth Science. 2012. V. 23, N. 3, P. 277–284 DOI: 10.1007/s12583-012-0253-6
- Mallik A., Dasgupta R. Reaction between MORB-eclogite derived melts and fertile peridotite and generation of ocean island basalts // Earth and Planetary Science Letters. 2012. V. 329–330 P. 97–108.
- Taylor L.A., Neal C.R. Eclogites with oceanic crustal and mantle signatures from the Bellsbank kimberlite, South Africa, part 1: mineralogy, petrography, and whole rock chemistry // Journal of Geology. 1989. V. 97 P. 551–567.
- Tumiati S., Fumagalli P., Tiraboschi C., Poli S. An experimental study on COH-bearing peridotite up to 3.2 GPa and implications for crust-mantle recycling // Journal of Petrology. 2013. V. 54. P. 453–479.
- Yaxley G.M. Experimental study of the phase and melting relations of homogeneous basalt plus peridotite mixtures and implications for the petrogenesis of flood basalts // Contrib. Mineral. Petrol. 2000. V. 139. P. 326–338.

УДК 550.4

СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ, РАВНОВЕСНЫХ С ЖИДКИМИ СПЛАВАМИ ЖЕЛЕЗА, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА Куровская Н.А., Луканин О.А., Крюкова Е.Б.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (Kurum46@mail.ru)

THE WATER CONTENT IN SILICATE MELTS IN EQUILIBRIUM WITH LIQUID IRON ALLOYS IN DEPENDENCE ON OXYGEN AND HYDROGEN FUGACITIES Kurovskaya N.A., Lukanin O.A., Kryukova E.B.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, (Kurum46@mail.ru)

Abstract. Experimental data of authors on the water content in glasses – products of experiments on the investigation of N–C–H–O volatile species equilibria with ferrobasaltic and model FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ melts were generalized and specified (Kadik et al., 2011, 2017; Kurovskaya et al., 2018, 2019). The aim of this work was to estimate the oxygen and hydrogen fugacity (fO_2 and fH_2) effect on the water content in studied melts. Experiments were performed in a piston-cylinder apparatus at 1.5 GPa and 1400°C with noncontrolled and controlled fH₂. Experimental products are glasses containing globules of Fe–alloy were investigated on the water content by FTIR spectroscopy and ion probe (SIMS) methods. The log/H₂ values were varied in the range of 1.75 to 3.69. The fO_2 values in experiments were 1.25 - 3.45 log. units below fO₂ of FeFeO (IW) buffer. The summary H₂O content (OH⁻+H₂O) was determined on the absorption band \sim 3500 cm⁻¹ and molecular H₂O – \sim 1630 cm⁻¹. The water content in melts essentially depends on the oxygen fugacity. It is observed a decrease of the water content in melts with their reduction (fO_2 decrease). An increase in fH_2 does not significantly affect on the fO_2 in experiments. An increase in logfH2 from 1.75 to 3.69 leads to a decrease in ∆logfO2 (IW) from -1.25 to -1.45 and from -1.85 to -1.96 in model and basaltic systems, respectively. At the same time, even such a relatively insignificant decrease in the fO2 content (by 0.1–0.2 logarithmic units) causes a noticeable decrease in the water content: from 7.5 to 4.6 and from 2.9 to 2.2 wt. % in model and basaltic melts, respectively.

Keywords: experiment, water content, ferrobasaltic and albitic melts, volatiles, oxygen and hydrogen fugacities, high temperature and pressure, FTIR spectroscopy

Введение. Обобщены экспериментальные данные авторов по содержанию воды в стеклах – продуктах закалки расплавов после экспериментов по изучению растворимости C–H–O–N летучих в расплавах природных ферробазальтов и модельной системы SiO₂–Al₂O₃–FeO–Na₂O, находящихся в равновесии с жидкими сплавами железа и графитом при 1.5 ГПа и 1400°C в условиях контролируемой и неконтролируемой летучести водорода (Кадик и др., 2011, 2017; Куровская и др., 2018, 2019). Цель исследования – выяснение влияния летучести кислорода (fO_2) и водорода (fH_2) на содержание воды в силикатных расплавах в восстановительных условиях, характерных для процессов глобального плавления ранней мантии Земли и формирования железного ядра.

Методы. Эксперименты проводились на установке типа цилиндр-поршень. Для регулирования fH_2 в опытах использовались двухкамерные Pt капсулы с исследуемым веществом (силикат+Si₃N₄+графит) в верхней камере и кислородным буфером с добавкой воды в нижней камере (Кадик и др., 2013; Куровская и др., 2018). В качестве кислородных буферов использовались FeFeO, WWO₂, СоСоО и NiNiO. В опытах без буфера (однокамерная Рt капсула) fH₂ внутри капсулы с образцом определялась реакцией термического разложения следов воды, сорбированных твердым ансамблем камеры высокого давления. Летучесть водорода в опытах с буферами рассчитывалась, используя значения константы реакции термического разложения воды и летучести воды (Mysen, 2008), а также fO₂ кислородных буферов при Р и Т экспериментов (O'Neill, Pownceby, 1993; Eugster, Wones, 1962). Летучесть кислорода, которая создается внутри Рt капсулы в результате взаимодействия расплава с Si₃N₄, графитом, а также поступающим извне в систему водородом, определялась по отношению к буферу FeFeO(IW) на основании распределения Fe между силикатным расплавом и металлической фазой (Kadik et al., 2013). Исследованные системы указаны в табл.1. Химический состав продуктов опытов, представляющих собой стекла с включением глобулей сплава Fe, анализировались электронным микрозондом (САМЕВАХ SX-100, ГЕОХИ РАН). Концентрации воды и водорода в стеклах определялись методом Фурье-ИК спектроскопии (Bruker IFS-113v, НЦВО РАН) и ионным зондом (CAMECA IVS 3f, Ярославский филиал ФТИАН) соответственно. Концентрации водорода в стеклах, измеренные ионным зондом, пересчитывались на H₂O.

Опыт	Система	Метод	Источник
6S	Ab(80)+FeO(20)+3%Si ₃ N ₄ +C	Ионный	Кадик
7S	Ab(80)+FeO(20)+5%Si ₃ N ₄ +C	зонд	и др., 2011
8S	Ab(80)+FeO(20)+7%Si ₃ N ₄ +C		
58S	(Ab(80)+FeO(20)+5%Si ₃ N ₄ +C))+буфер FeFeO		Куровская
51S	(Ab(80)+FeO(20)+5%Si ₃ N ₄ +C)+буфер WWO ₂		и др., 2019
52S	(Ab(80)+FeO(20)+5%Si ₃ N ₄ +C)+буфер СоСоО	ИК–	
50S	(Ab(80)+FeO(20)+5%Si ₃ N ₄ +C)+буфер NiNiO	спектр.	
33S	Fb+1% Si ₃ N ₄ +C		Кадик
30S	Fb+3% Si ₃ N ₄ +C		и др., 2017
31S	Fb+5% Si ₃ N ₄ +C		
34S	Fb+7% Si ₃ N ₄ +C		
37S	(Fb+5%Si ₃ N ₄ +C)+буфер FeFeO		Куровская
45S	(Fb+5%Si ₃ N ₄ +C)+буфер WWO ₂		и др., 2018
43S	(Fb+5%Si ₃ N ₄ +C)+буфер CoCoO		
42S	(Fb+5%Si ₃ N ₄ +C)+буфер NiNiO		

Таблица 1. Исследованные системы и методы определения воды в стеклах

Примечание. Ab - альбит NaAlSi₃O_{8;}Fb - ферробазальт; С – графит; составы - в мас.%.

Результаты. Результаты исследования стекол ионным зондом и методом ИК спектроскопии представлены в табл.2.

-				-	-			-		
Опыт	ΔΙ₩	lg/H ₂	d,	ρ,	ω,	α,	(OH ⁻ +H ₂ O),	ω,	α,	H ₂ O,
			МКМ	г/л	см ⁻¹	см ⁻¹	мас. %	см ⁻¹	см ⁻¹	мас.%
6S	-1,86	_	_	_		—	4,73(24)	I	_	I
7S	-2,17	_	_	_	_	_	2,70(28)	-	_	-
8S	-3,45	_	_	_	_	_	2,25(31)	-	_	-
58S	-1,40	3,69	164	2683,4	3500	477	4,58	1636	122	1,67
51S	-1,45	2,95	82	2665,9	3500	437	4,22	1636	107	1,48
52S	-1,27	2,45	87	2745,2	3500	600	5,63	1636	152	2,04
50S	-1,25	1,75	88	2755,2	3500	800	7,47	1636	205	2,74
33S	-1,54	_	31	2913,1	3516	650	6,38	1630	140,0	1,767
30S	-1,75	_	64	2837,9	3516	464	4,68	1618	104,0	1,348
31S	-1,90	_	52	2791,8	3516	200	2,05	1620	41,0	0,540
34S	-1,98	_	62	2769,5	3516	116	1,20	1620	15,0	0,199
37S	-1,96	3,69	198	2695,4	3525	207	2,20	1617	32,4	0,442
45S	-2,44	2,95	86	2635,7	3535	189	2,05	1617	23,1	0,322
43S	-1,85	2,45	158	2721,7	3520	410	4,31	1615	65,2	0,881
42S	-1.85	1.75	95	2722.8	3530	272	2.86	1615	48.3	0.652

Таблица 2. Содержание воды в закалочных стеклах после экспериментов

Примечание. $\Delta IW: \Delta lgfO_2(IW) = lgfO_2(IW) - lgfO_2^{3KCII}; d$ – толщина пластинки стекла, ρ – плотность, ω – волновое число (частота), α – коэффициент поглощения, в скобках – стандартные отклонения.

На рис. 1 представлены ИК спектры, характерные для закалочных стекол исследованных расплавов. Полоса поглощения ИК спектра ~3500 см⁻¹ использовалась для оценки концентраций «общей» воды в стеклах в виде (OH⁻+H₂O), полоса поглощения ~1630 см⁻¹ – для молекулярной воды. Расчет проводился на основании закона Бугера–Ламберта–Бера: С (мас.%) = (α 18.02/ ρ ϵ) 100, где α – коэффициент поглощения (см⁻¹), ρ – плотность стекла (г/л), ϵ – молярный коэффициент экстинкции, величина которого оценивалась в зависимости от состава и структурного параметра NBO/T (Mercier et al., 2010; и др.). Значение ϵ для полосы 3500 см⁻¹ составляло 63 и 70 л/моль см. Точность определения содержания воды составляла ±5 отн.%.



Рис.1. ИК спектры закалочных стекол после экспериментов с расплавами модельной системы SiO₂–Al₂O₃– FeO–Na₂O (Ab–FeO) с контролируемой *f*H₂: опыт **50S**: lg*f*H₂ = 1.75, Δ lg*f*O₂(IW)= – 1.25, буфер *NiNiO*; **51S**: lg*f*H₂=2.95, Δ lg*f*O₂(IW)= –1.45, буфер *WWO*₂; **52S**: lg*f*H₂=2.45, Δ lg*f*O₂(IW) = –1.27, буфер *CoCoO*; **58S**: lg*f*H₂ = 3.69, Δ lg*f*O₂(IW)= –1.40, буфер *FeFeO*.

Полученные результаты демонстрируют существенную зависимость содержания воды в расплавах от летучести кислорода. При относительно окислительных условиях $\Delta IW = -1.5...-1.2$ концентрация «общей» воды С_(OH+H2O) в расплавах базальта (Fb) и модельной системы (Ab–FeO) достигает 6.4 и 7.5 мас.% соответственно (рис. 2).



Рис. 2. Содержание суммарной воды в закалочных стеклах после экспериментов в зависимости от fO_2 и состава расплава: 1 - Ab + FeO, без буферов, ионный зонд; 2 - Ab + FeO + 6yферы, ИК; 3 - Fb, без буферов, ИК; 4 - Fb + 6yферы, ИК; цифры в скобках – величины lgfH₂.



Рис. 3. Зависимость общего содержания воды в закалочных стеклах от *f*H₂ в экспериментах: *1* – Ab+FeO+буферы; 2 – Fb+буферы; цифры в

скобках – значения $\Delta lg / O_2(IW)$ в опытах.

При этом во всех экспериментах вода в расплавах находится преимущественно в виде OH–групп. С уменьшением fO_2 содержание воды в расплавах резко падает. При $\Delta IW=-2...-2.5$ C_(OH+H2O) становится меньше 2.5 мас.%. Однако даже при самых низких значениях fO_2 ($\Delta IW=-3.4$) концентрация воды, рассчитанная по содержанию водорода, определенного ионным зондом, может приближаться к 2 мас. %. Следует отметить, что в этом случае расчетные значения C_{H2O} являются несколько завышенными, так как включают водород, который образует в расплаве комплексы и соединения с С и N, концентрация которых с понижением fO_2 заметно растет (Кадик и др., 2017; Куровская и др., 2018).

Многократное повышение fH_2 в системе не оказывает значительного влияния на fO_2 в системе. Очевидно, в закрытых условиях буферирующее действие на fO_2 в системе оказывают реакции восстановления FeO расплава с образованием металлического железа. Это отчетливо можно наблюдать в серии опытов с постоянным количеством Si₃N₄ в исходной смеси (5 мас.%), в которых изменение fO_2 определяется только летучестью водорода, генерируемого буферами: увеличение lgfH₂ от 1.75 (буфер NiNiO) до 3.69 (буфер FeFeO) приводит к уменьшению Δ IW от -1.25 до -1.45 и от -1.85 до -1.96 в модельной и базальтовой системах соответственно. Вместе с тем даже такое относительно незначительное уменьшение fO_2 (на 0.1–0.2 лог. ед.) вызывает заметное понижение содержания воды с 7.5 до 4.6 и с 2.9 до 2.2 мас.% в модельной и базальтовой системах соответственно (рис.3).

Заключение. Полученные экспериментальные результаты показывают, что взаимодействие силикатных расплавов с водородом при сильно восстановительных условиях сопровождается формированием в них относительно высоких концентраций воды. В расплавах, находящихся в равновесии с жидкими сплавами железа при fO_2 на 1.5 – 2 лог. ед. ниже буфера IW, они могут достигать 6.4 и 7.5 мас.%, главным образом, в виде OH^- – групп. При этом четко проявляется тенденция понижения воды с увеличением fH_2 и уменьшением fO_2 .

Работа выполнена по государственному заданию ГЕОХИ РАН № 0137-2019-0017 при частичной поддержке РФФИ № 17-05-0071.

- Кадик А.А., Куровская Н.А., Игнатьев Ю.А., Кононкова Н.Н., Колташев В.В., Плотниченко В.Г. (2011). Влияние летучести кислорода на растворимость азота, углерода и водорода в расплавах FeO-Na₂O-SiO₂-Al₂O₃, равновесных с металлической фазой железа при 1.5 ГПа и 1400 °С // Геохимия. №5. С. 451-461.
- Кадик А.А., Куровская Н.А., Игнатьев Ю.А., Крюкова Е.Б., Колташев В.В., Кононкова Н.Н. (2013). Использование платиновых капсул для исследования растворимости углерода и водорода в силикатных расплавах, равновесных с жидкими сплавами железа при высоких давлениях и температурах //*Геохимия*. №12. С.1130–1135.
- Кадик А.А., Куровская Н.А., Луканин О.А., Игнатьев Ю.А., Колташев В.В., Крюкова Е.Б., Плотниченко В.Г., Кононкова Н.Н. (2017). Формирование N–C–O–H молекул и комплексов в расплавах базальт-андезибазальтового состава при 1.5 ГПа и 1400°С в присутствии жидких сплавов железа // *Геохимия*. №2. С. 115–126.
- Куровская Н.А., Луканин О.А., Игнатьев Ю.А., Кононкова Н.Н., Крюкова Е.Б. (2018). Влияние летучести водорода (кислорода) на растворимость и формы нахождения N–C–O–H летучих в ферробазальтовых расплавах при 1400°С и 1.5ГПа. В кн. «Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 18–19 апреля 2018 года, ред. О.А. Луканин. М: ГЕОХИ РАН. С.120–124.
- Куровская Н.А., Луканин О.А., Игнатьев Ю.А., Кононкова Н.Н., Крюкова Е.Б. (2019). Растворимость и формы растворения N–C–H–O летучих в FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ расплавах в зависимости от летучести водорода при 1.5 ГПа и 1400 °С. В кн. «Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 16–17 апреля 2019 года, ред. О.А. Луканин. М: ГЕОХИ РАН. С. 76–79.
- Eugster H.P., Wones D.R. (1962). Stability Relations of the Ferruginous Biotite // Annite. J. Petrol. V. 3. Part 1. P. 82–125.
- Kadik A.A., Litvin Yu.A., Koltashev V.V., Kryukova E.B., Plotnichenko V.G., Tsekhonya T.I., Kononkova N.N. (2013). Solution behavior of reduced N-H-O volatiles in FeO-Na₂O-SiO₂-Al₂O₃ melt equilibrated with molten Fe alloy at high pressure and temperature // *Phys. Earth Planet. Inter.* 214. P. 14–24.
- Mercier M., Di Muro A., Metrich N., Giordano D., Belhadj O., Mandeville Ch.W. (2010). Spectroscopic analysis (FTIR. Raman) of water in mafic and intermediate glasses and glass inclusions // Geochim. Cosmochim. Acta. 74. P. 5641–5656.
- Mysen B.O., Yamashita S. and Chertkova N. (2008). Solubility and solution mechanisms of NOH volatiles in silicate melts at high pressure and temperature—amine groups and hydrogen fugacity // Amer. *Mineral.* **V. 93**. P. 1760–1770.
- O'Neill H.St.C., Pownceby M.I. (1993). Thermodynamic data from redox reaction at high temperatures. I. An experimental and theoretical assessment of the electrochemical method using stabilized zirconia electrolytes with revised values for the Fe–FeO. Co–CoO. Ni–NiO and Cu–Cu₂O oxygen buffers and new data for the W–WO₂ buffer // *Contrib. Mineral. Petrology.* **114**: 296–314.

УДК 549.621.95 КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СУБКАЛЬЦИЕВОГО ВЫСОКОХРОМИСТОГО ПИРОПА, СОДЕРЖАЩЕГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ Лин В.В., Чепуров А.А., Ишутин И.А.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск (achepurov@igm.nsc.ru)

CRYSTALLIZATION OF A SUBCALCIC Cr-RICH GARNET WITH RARE EARTH ELEMENTS

Lin V.V., Chepurov A.A., Ishutin I.A. V.S. Sobolev

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk (achepurov@igm.nsc.ru)

Abstract. The paper presents the results of an experimental study of the crystallization of subcalcic Cr-rich pyrope in a model ultramafic system with the participation of a fluid of water composition and Cacarbonatite containing rare-earth elements (REE). The experiments were performed on a multi-anvil highpressure apparatus of the "split-sphere" type (BARS) at a pressure of 5 GPa and a temperature of 1300 °C. After the experiments, the phase composition in the samples was similar to natural harzburgite: highly magnesian olivine, orthopyroxene, and Cr-spinel. The garnet crystallizing in the experiments is close in composition to the most common inclusions of harzburgitic pyrope in natural diamonds. In all analyzed garnet grains from the experiments, the content of "medium" REE and "heavy" REE strongly prevailed over the "light" REE. The obtained experimental results indicated the important role of carbonatite as a possible source of some REEs during crystallization of pyrope garnets, in composition typical for inclusions of harzburgite paragenesis in natural diamonds.

Keywords: Cr-rich garnet, rare earth element, experiment, high pressure

Хромистые пиропы, и в первую очередь субкальциевые гранаты (Sobolev et al., 1973), являются спутниками алмаза и характеризуют условия кристаллизации в мантии Земли, соответствующие глубинам порядка 150 км, а возможно и более. Обсуждая вопрос химического состава G10 garnets, следует остановиться на особенностях распределения в них редкоземельных элементов (РЗЭ). Известно, что субкальциевые хромистые пиропы являются основным концентратором микроэлементов в мантийных перидотитах (Shimizu, Sobolev, 1995). Особого внимания заслуживает специфической формы синусоидальная кривая распределения РЗЭ, которая наиболее характерна для гранатов гарцбургитовой серии из включений в природных алмазах. Эта кривая имеет ярко выраженный горб в районе легких РЗЭ, чаще всего Pr, а далее следует прогиб в сторону средних РЗЭ (Dy, Ho), после чего снова наблюдается положительный рост концентраций в сторону тяжелых РЗЭ.

Несмотря на огромный массив данных, накопленный по природным образцам, к настоящему моменту исследований, направленных на экспериментальное моделирование вхождения отдельных редкоземельных элементов в субкальциевый высокохромистый пироповый гранат в литературе практически отсутствует. В существующих работах, направленных на синтез гранатсодержащих ассоциаций, многие из которых уже стали классическими (Malinovsky and Doroshev, 1975; Girnis and Brey, 1999), а также в публикациях последних лет (Zou and Irifune, 2012), авторы исследовали системы с ограниченным числом компонентов. На данном этапе становиться очень интересным проведение дополнительных экспериментальных исследований, где в системе будет присутствовать модельный метасоматический источник, обогащенный РЗЭ. В данной работе нами представлены результаты экспериментального исследования кристаллизации высокохромистых гранатов в модельной ультраосновной системе при взаимодействии природного серпентина, хромита и корунда с природным карбонатитом, содержащий различные редкоземельные элементы.

Эксперименты были проведены на аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН. Ячейки высокого давления были изготовлены на основе ZrO_2 (XЧ). Схема ячейки показана на Рис. 1. Параметры проведения экспериментов: давление 5 ГПа, температура 1300°С, длительность 25 часов. Погрешность измерения давления и температуры принимали равной ±0.2 ГПа и ±25°С, соответственно. Нагревание образцов производили путем плавного повышения температуры в ячейке, а охлаждение образцов осуществляли закалкой. Методические особенности и детали приведены в работе (Чепуров и др., 2012). Основными материалами для экспериментов были природные серпентин-

Труды ВЕСЭМПГ-2020

антигорит, хромит и корунд. Природный серпентин имел следующий состав (мас. %): SiO₂ — 41.53; $TiO_2 - 0.02$; $Al_2O_3 - 0.95$; FeO - 2.74; MnO - 0.14; MgO - 42.15; CaO - 0.05; $Na_2O - 0.30$; K_2O — 0.02; P₂O₅ — 0.00; п.п.п. — 12.42; сумма — 100.32. Серпентин для экспериментов был выбран в качестве модельной среды ввиду того, что при его разложении формируется ассоциация высокомагнезиального оливина и ортопироксена, а также водный флюид (Ulmer, Trommsdorff, 1995). Таким образом, в эксперименте образец представлял собой модельный гарцбургит, и водный флюид в межзерновом пространстве. Источником хрома был природный хромит (мас. %): SiO₂ — 0; TiO₂ — 0.67; Al₂O₃ — 6.10; Cr₂O₃ — 54.04; FeO — 26.97; MnO — 0; MgO — 11.51; сумма — 99.29. В качестве источника РЗЭ был добавлен природный карбонатит из алмазоносного кимберлита дайки Snap Lake. Состав карбонатита приведен в Таблице 1. Анализ синтезированных минералов после экспериментов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA LMU и X-ray микроанализатора JXА-8100.

Таблица 1.



Химический состав природного

1 – шайба с электрическим контактом;

2-контейнер; 3-графитовый нагреватель;

4 - карбонатит: 5 - образец.

После экспериментов в образцах была обнаружена ассоциация синтезированных минералов: оливин, ортопироксен, гранат и шпинель. Оливин преобладал в образце, а ортопироксен присутствовал в подчиненном количестве. Распределение ортопироксена в образце достаточно равномерное. Стоит отметить, что новообразованная хромистая шпинель, как и в предыдущих экспериментах (Chepurov et al., 2018), представлена в качестве очень мелких зерен, редко превышающих 100 мкм. Шпинель содержит до 61 мас.% Сг₂О₃. Гранат представлен ограненными зернами темно-пурпурного цвета. Состав граната соответствует высокохромистому пиропу, содержание хрома находится в интервале 9-12 мас.% Сг₂О₃. Содержание кальция невысокое, и не превышает 3 мас.% СаО. Анализ РЗЭ в гранате выявил переменное содержание REE в различных зонах, при этом, во всех проанализированных зернах граната, содержание "тяжелых" РЗЭ резко преобладало над количеством "легких" РЗЭ. Можно также отметить, что содержание РЗЭ в гранате обычно увеличивается от центра к краю зерен, и в ряде случаев растет неравномерно. Более конкретно, распределение элементов выглядит следующим образом: содержание Pr чрезвычайно низкое; Sm также невысокое, редко превышающее 2 ppm. Концентрации Gd уже заметно выше, и достигают 10 ppm. То же самое относится и к Dy, обнаруженному в количестве порядка 50 ppm для внешних зон кристаллов. Наиболее высокие концентрации обнаружены для группы "тяжелых" РЗЭ. Так, концентрации Уb достигают 80 ppm для центра отдельных зерен (Рис. 2).

продемонстрировали Результаты исследования кристаллизацию высокохромистого субкальциевого пиропа, содержащего широкий набор РЗЭ в ассоциации с минералами ультраосновного парагенезиса. Состав фаз в образцах был близок к природным дунитгарцбургитам: высокомагнезиальный оливин, преобладающий в основной массе образцов, ассоциировал с ортопироксеном и хром-шпинелью. Гранат, синтезированный в экспериментах, по составу близок к природным образцам наиболее распространенных включений гранатов гарцбургитового парагенезиса в алмазах. Высокая хромистость новообразованных гранатов также типична для природных образцов. Использование природного карбонатита в наших опытах моделировало его роль в качестве метасоматического агента, привносящего в систему РЗЭ. Плавления образца в наших экспериментах не наблюдали, а кристаллизация минералов



Рис. 2. Распределение некоторых РЗЭ в синтезированном гранате. На фоне роста содержания к периферии зерен (обозначено "край"), концентрации "тяжелых" РЗЭ заметно преобладают (ррт).

происходила при участии флюидной фазы. Образовавшийся при разложении серпентина водный флюид в ходе опытов смешивался с продуктами разложения карбонатита. В результате формировался преимущественно водный флюид, обогашенный основными петрогенными компонентами, а также широким набором РЗЭ. Водный флюид реагировал с исходным карбонатитом продукты разложения И карбонатита постепенно в течение всего эксперимента привносились в зону кристаллизации граната.

Проведенные эксперименты показали, что флюид транспортировал весь спектр РЗЭ, которые содержались в исходном карбонатите. При этом, наблюдаемая зональность распределения индивидуальных РЗЭ демонстрирует процесс постепенной транспортировки элементов флюидом. "Легкие" РЗЭ практически не вошли в структуру граната ни в центральных, НИ В периферийных частях зональных зерен. "Тяжелые" РЗЭ наоборот, демонстрируют достаточно высокие концентрации в гранате. РЗЭ согласуется Такое поведение с экспериментальными данными по коэффициентам распределения гранат/расплав (Green et al, 2000; Dasgupta et al., 2009 и др.).

Гранаты, полученные в наших опытах, по составу главных элементов близки к пиропам из включений гарцбургитового парагенезиса в природных алмазах, которые чаще всего характеризуются "синусоидальной" формой кривой распределения с явным преобладанием "легких" РЗЭ (Stachel et al., 2004). Наши гранаты демонстрируют иную зависимость распределения, причем со значительным преобладанием "тяжелых" РЗЭ. Этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что, моделируя условия кристаллизации гранатов, по составу основных компонентов похожих на природные аналоги, можно наблюдать значительные отличия на уровне отдельных микроэлементов.

Выполненное исследование указывает на то, что в истощенной ультраосновной системе флюид преимущественно водного состава активно способствует процессу кристаллизации субкальциевого хромистого граната, а наблюдаемое резкое преобладание "тяжелых" РЗЭ над "легкими" РЗЭ в составе граната, вероятнее всего, отражает особенности избирательного захвата гранатом различных элементов в данных условиях. Высокие концентрации некоторых РЗЭ в синтезированных гранатах отражают, вероятно, что коэффициенты распределения РЗЭ в системе гранат/флюид выше, чем в системе гранат/расплав. Таким образом, проведенное исследование продемонстрировало кристаллизацию хромистого субкальциевого пиропа, содержащего широкий набор РЗЭ в ассоциации с типичными минералами ультраосновного парагенезиса, что указывает на важную роль природных карбонатитов в качестве источника РЗЭ в процессах образования пиропов в перидотитах мантии.

Эксперименты были выполнены в рамках государственного задания ИГМ СО РАН № 0330-2019-0012.

- Чепуров А. И., Томиленко А. А., Жимулёв Е. И., Сонин В. М., Чепуров А. А., Ковязин С. В., Тимина Т. Ю., Сурков Н. В. Консервация водного флюида во включениях в минералах и межзерновом пространстве при высоких *P*-*T* параметрах в процессе разложения антигорита. Геология и геофизика, 2012, 53, № 3, 305-320.
- Chepurov A.A., Dereppe J.M., Turkin A.I., Lin V.V. From subcalcic pyropes to uvarovites: experimental crystallization of Cr-rich garnets in ultramafic systems with presence of Ca-bearing hydrous fluid. Neues Jahrbuch für Mineralogie, 2018, 195(1), 65-78.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M., McDonough W.F., Spiegelman M., Withers A.C. Trace element partitioning between garnet lherzolite and carbonatite at 6.6 and 8.6 GPa with applications to the geochemistry of the mantle and of mantle-derived melts. Chemical Geology, 2009, 262, 57-77.
- Girnis A.V., Brey G.P. Garnet-spinel-olivine-orthopyroxene equilibria in the FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-Cr₂O₃ system: II Thermodynamic analysis. European Journal of Mineralogy, 1999, 11, 619-636.
- Green T., Blundy J., Adam J., Yaxley G. SIMS determination of trace element partition coefficients between garnet, clinopyroxene and hydrous basaltic liquids at 2-7.5 GPa and 1080-1200 °C. Lithos, 2000, 53, 165-187.
- Malinovsky Yu., Doroshev A. M., Ran E. N. Stability of Cr-bearing garnets of the pyrope-knorringite series; in Experimental Studies in Mineralogy (1974–1975), Ed. by V.S. Sobolev and A.A. Godovikov (IGG SO AN SSSR, Novosibirsk, 1975), 110-115.
- Shimizu N., Sobolev N.V. Young peridotitic diamonds from the Mir kimberlite pipe. Nature, 1995, 375, 394-397.
- Sobolev N.V., Lavrent'ev Yu.G., Pokhilenko N.P., Usova L.V. Chrome-rich garnets from the kimberlites of Yakutia and their parageneses. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1973, 40, №1, 39-52.
- Stachel T., Aulbach S., Brey G.P., Harris J.W., Leost I., Tappert R., Viljoen K.S. The trace element composition of silicate inclusions in diamonds: a review. Lithos, 2004, 77 (1–4), 1-19.
- Ulmer P., Trommsdorff V. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. Science, 1995, 268, № 5212, 858-861.
- Zou Y., Irifune T. Phase relations in Mg₃Cr₂Si₃O₁₂ and formation of majoritic knorringite garnet at high pressure and high temperature. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 2012, 107, 197-205.

УДК 552.08

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО СЖИМАЕМОСТИ ДВУХ Na-КЛИНОПИРОКСЕНОВ Матросова Е.А.¹, Исмаилова Л.С.², Бобров А.В.^{1,3}, Бинди Л.⁴, Пущаровский Д.Ю.³, Дубровинский Л.С.⁵

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²Сколковский институт науки и технологий, ³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва, ⁴Университет Флоренции, Италия, ⁵Университет Байройта, Германия (ekaterina.a.sirotkina@gmail.com)

COMPRESSIBILITY OF TWO Na-RICH CLINOPYROXENES: A SYNCHROTRON SINGLE-CRYSTAL X-RAY DIFFRACTION STUDY Matrosova E.A.¹, Ismailova L.S.², Bobrov A.V.^{1,3}, Bindi L.⁴, Pushcharovsky D.Yu.³, Dubrovinsky

L.S.⁵ V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, ³ M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ⁴Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Firenze, Florence, Italy, ⁵Bayerisches Geoinstitut, University of Bayreuth, Bayreuth, Germany (ekaterina.a.sirotkina@gmail.com).

Abstract. Synchrotron-based high-pressure single-crystal X-ray diffraction experiments were conducted on synthetic clinopyroxenes at room temperature to a maximum pressure of 40 GPa. We studied two crystals with different compositions. A Na-Ti-pyroxene with formula $(Na_{0.86}Mg_{0.14})(Mg_{0.57}Ti_{0.43})Si_2O_6$ synthesized at P = 7 GPa and T = 1700°C, and a Na-pyroxene with composition $(Na_{0.886}Mg_{0.085}Fe_{0.029})(Si_{0.442}Mg_{0.390}Fe_{0.168})Si_2O_6$ synthesized at P = 15 GPa and T = 1500°C. These phases were found to be monoclinic with the space group C2/c and exhibit K_{To} of 106.8(2), 121.8(4) GPa, respectively. Na-Ti-pyroxene is more compressible than Fe-bearing Na-Mg-Si-pyroxene, likely due to the fact that the FeO₆ octahedron is significantly more rigid than MgO₆ at high pressure. The formation of Narich pyroxenes in the deep mantle is related to crystallization of low-degree alkaline carbonate-silicate melts formed when the crust and mantle interact during the slab descent and its stagnation in the transition zone.

Keywords: Pyroxene, single-crystal X -ray diffraction, high-pressure, high-temperature, phase transitions, equation of state, Earth's mantle

Введение

С увеличением P-T параметров пироксены могут претерпевать несколько фазовых превращений (Сатегоп, Раріке 1981; Yang, Prewitt, 2000). Такие фазовые переходы существенно влияют на физические свойства минерала, включая его плотность, объемный модуль упругости, направления деформации в кристаллах. Наиболее распространенными пироксенами являются пироксены Ca, Mg и Fe (энстатит, ферросилит, диопсид и геденбергит). Ряд авторов показали, что сжимаемость полиэдров M1O₆, M2O₈ и SiO₄ в структуре пироксенов зависит от химического состава (Hazen, Finger, 1977). Менее распространены пироксены, которые содержат более крупные катионы, такие как Na. По этой причине Na-пироксены изучены гораздо хуже. Присутствие натрия приводит к значительному скачку модуля упругости. Еще одной важной особенностью пироксенов является на величиный переход кремния из тетраэдрической координации в октаэдрическую, что также влияет на величину модуля упругости и плотность.

Для Na-пироксена с кремнием в тетраэдрической и октаэдрической координации (Na(Mg_{0.5}Si_{0.5})Si₂O₆) установлена моноклинная сингония и пространственная группа *P2/n* (Gasparik, 1988; Angel et al., 1988). Na(Mg_{0.5}Ti_{0.5})Si₂O₆ является еще одним примером Na-пироксена высокого давления. Такие пироксены практически не изучены. Ранее был синтезирован и изучен Na-пироксен со следующим составом: (Na_{0.86}Mg_{0.14})(Mg_{0.57}Ti_{0.43})Si₂O₆, в котором титан находится в октаэдрической координации (Sirotkina et al., 2016). В данном соединении реализуется следующий механизм замещения: Na⁺ + (Ti⁴⁺)/2 + (Mg²⁺)/2 = 2Mg²⁺.

Нами проведено структурное изучение натриевых пироксенов (Na_{0.886}Fe_{0.03}Mg_{0.085})(Fe_{0.168}Mg_{0.39}Si_{0.442})Si₂O₆ и (Na_{0.86}Mg_{0.14})(Mg_{0.57}Ti_{0.43})Si₂O₆, а также определение их упругих свойств в алмазных наковальнях с использованием синхротронного излучения. Данные фазы уникальны: первая представляет собой высокобарический Na-пироксен с Si в октаэдрической позиции, а вторая фаза является Na-Mg пироксеном с высоким содержанием Ti⁴⁺.

Методика экспериментов и изучения образцов

Синтез нового Na-Ti пироксена с формулой (Na_{0.86}Mg_{0.14})(Mg_{0.57}Ti_{0.43})Si₂O₆ был проведен на аппарате высокого давления типа наковальня с лункой «тороид» в инститете геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН при давлении 7 ГПа и температуре 1700°С. В качестве стартового состава использовались смеси оксидов Mg, Ti⁴⁺ и Si, а также Na₂SiO₃. Подробное описание установки и калибровок давления и температуры приведены в статье Бобров, Литвин (2009).

Fe-содержащий пироксен с формулой (Na_{0.886}Fe_{0.03}Mg_{0.085})(Fe_{0.168}Mg_{0.39}Si_{0.442})Si₂O₆ был синтезирован при давлении 14 ГПа и температуре 1500°С на многопуансонном аппарате высокого давления в Университете Байройта, Германия. Особенности сборки ячейки высокого давления, а также работы на аппарате были описаны в статье Frost et al. 2004. В качестве стратового состава использовались смеси оксидов Mg, Fe и Si, а также Na₂SiO₃.

После опыта каждый образец изучался под бинокуляром с целью установления его однородности и выявления структурно-текстурных особенностей. Затем производилось разделение образца на несколько частей, погружение в эпоксидную смолу и полировка. Образцы детально изучали в Лаборатории локальных методов исследования вещества геологического факультета МГУ на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV (Япония), оснащенном энергодисперсионным анализатором INCA Energy-350 и волновым дифракционным спектрометром INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания). Предварительно отобранные изометричные кристаллы размером ~15 мкм загружались в ячейки с алмазными наковальнями. Структурное изучение натриевых пироксенов и определение их упругих свойств в алмазных наковальнях с использованием синхротронного излучения были проведены в ESRF, Гренобль, Франция и DESY, Гамбург, Германия. Подробное описание методики экспериментов приведено в статье Matrosova et al., 2019.

Результаты

Для Na-Ti- и Fe-пироксена была установлена моноклинная сингония, пространственная группа C2/с и величины модуля упругости KT₀ 106.8(2) и 121.8(4) ГПа, соответственно. Кристаллические структуры двух Na-пироксенов довольно похожи и основаны на трех типах полиэдров: октаэдр M1O₆, восьмикоординационный полиэдр M2O₈ и тетраэдр SiO₄. Позиция M1 занята Ті и Mg и Mg, Fe²⁺ и Si⁴⁺ в Na-Ti-пироксене и Fe-пироксене соответственно. Позиция M2 в основном заселена натрием, с небольшой примесью Mg и Fe^{2+} . При увеличении давления полиэдры претерпевают анизотропное искажение. Увеличение давления от 3 до 40 ГПа приводит к уменьшению объема октаэдров M1O₆ в Na-Ti-пироксене со значения 10.9 до 8.97 Å³, при этом величина модуля упругости составляет 102(2) ГПа. Для Fe-содержащего пироксена характерно уменьшение объема октаэдров $M1O_6$ с 10.27 (при 3 ГПа) до 9.11 Å³ (при 30 ГПа), величина модуля упругости составляет 156(19) ГПа. Более низкие величины объемного модуля упругости характерны для полиэдров М2О8, которые не превышают 70 ГПа. Наиболее жесткой структурной единицей в структуре пироксенов является тетраэдр SiO₄. Для Na-Ti пироксена характерно уменьшение объема тетраэдров SiO₄ от 2.137 (при 3 ГПа) до 2.028 Å³ (при 40 ГПа) с объемным модулем упругости равным 901 (495) ГПа. Однако, тетраэдры SiO₄ Fe-содержащего пироксена характеризуются большей сжимаемостью: от 2.13 (при 3 ГПа) до 1.90 Å³ (при 30 ГПа). Модуль vпругости составляет 236 (134) ГПа.

Обсуждение

Как было отмечено выше, Na-Ti-пироксен характеризуется большей сжимаемостью (106.8(2) ГПа) по сравнению с Fe-содержащим пироксеном (121.8(4) ГПа). На рис. 1 показано уменьшение объемов элементарных ячеек для двух изученных пироксенов. Установлено, что величина объемного модуля упругости зависит от ряда факторов: от размера и типа катиона в позиции M1 (Thompson, Downs, 2004), а также от типа связи (симпатическая или антипатическая) M2–O3 (McCarthy et al., 2008).

Фазовые равновесия при высоких РТ параметрах



Рис. 1. Зависимость объема элементарной ячейки Na-пироксенов от давления.

Тhompson с соавторами (2005) показали, что объем элементарной ячейки C2/c пироксенов в значительной степени зависит от заселенности позиции M1. Значения модулей упругости, полученные для наших пироксенов, указывают на то, что замещение катиона Mg^{2+} (r $(Mg^{2+}) = 0,72$ Å) на больший катион Fe^{2+} (r $(Fe^{2+}) = 0,78$ Å) приводит к увеличению модуля упругости. Проследить влияние Fe^{2+} на сжимаемость пироксена можно благодаря сравнению C2/c Fe-содержащего пироксена из данного исследования с P2/n пироксеном состава $NaMg_{0.5}Si_{2.5}O_6$ (Dymshits et al., 2015). Значение модуля упругости для пироксена $NaMg_{0.5}Si_{2.5}O_6$ составляет 103 (2) ГПа, что значительно ниже значения, наблюдаемого для Fe-пироксена. Повышенная жесткость Fe-пироксенов может свидетельствовать о более низких давлениях фазового перехода по сравнению с $NaMg_{0.5}Si_{2.5}O_6$ или $Na(Mg_{0.5}Ti_{0.5})Si_2O_6$. Ti⁴⁺ в M1 не влияет на объемный модуль упругости пироксена.

МсСатћу и др. (2008) показали, что тип связей M2–O3 («симпатический» или «антипатетический») также очень важен. Различие межу этими связями заключается в их различном влиянии на разворот SiO₄ тетраэдров. При увеличении давления длины «антипатических» связей уменьшаются, при этом препятствуют вращению SiO₄ тетраэдров, что делает структуру менее сжимаемой. Связи, длины которых дополнительно уменьшаются при вращении тетраэдров, способствуют повороту тетраэдров, либо не оказывают на них влияния, называются «симпатическими». Изученные нами C2/c Na-пироксены, а также P2/n Na-пироксен, описанный Dymshits и др. (2015) имеют две (топологически идентичные) антипатические и две симпатические M2–O3 связи. Установлено, что длина антипатических связей M2–O3 уменьшается гораздо медленнее, чем другие связи M2-O.

Хотя содержание натрия в мантии Земли незначительно (0,57 мас. % Na₂O; Ringwood, 1966), на сегодняшний день имеется достаточно находок Na-содержащих включений в природных алмазах. Следует отметить включение Na-фазы следующего состава (Na_{0.16}Mg_{0.84})(Mg_{0.92}Si_{0.08})Si₂O₆, обнаруженное в алмазе из кимберлита (Wang, Sueno, 1996). Поскольку было установлено, что данная фаза имеет структуру граната (Wang, Gasparik, 2000), то важно рассмотреть возможные элементы-примеси, которые могут способствовать уменьшению давления образования фазы с гранатовой структурой. Наши исследования показали, что вхождение Fe²⁺ в состав Na-пироксена значительно увеличивает как объемный модуль упругости, так и давление превращения Na-Px/Na-Grt. Ранее фазовые превращения Px/Grt для состава Na₂MgSi₅O₁₂ были изучены при давлении 14–18 ГПа и температуре 1500–2100°C (Dymshits et al., 2010). Авторы показали, что при давлении 15 ГПа и 1500°C (что соответствует условиям синтеза Fe-пироксена в данном исследовании) Na-Maj является стабильным.

Изученный нами Na-Ti пироксен был синтезирован при давлении (7 ГПа), соответствующем верхней мантии (Sirotkina et al., 2016). К сожалению, до сих пор ничего не известно о фазовых превращениях Na-Ti-пироксен/ Na-Ti-гранат или Na-Ti-пироксен/ Ti-бриджманит. Влияние титана на фазовые превращения мы можем рассмотреть на примере бриджманита, структуру которого титан стабилизирует при довольно низких давлениях (18 ГПа), соответствующих условиям верхней мантии (Bindi et al. 2017; Matrosova et al., 2020).

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0137-2019-0014.

- Бобров А. В., Литвин Ю. А. (2009). Перидотит-эклогит-карбонатитовые системы при 7.0-8.5 ГПа: концентрационный барьер нуклеации алмаза и сингенезис его силикатных и карбонатных включений. //Геология и геофизика, 50(12), 1571-1587.
- Angel R.J., Gasparik T., Ross N.L., Finger L.W., Prewitt C.T., Hazen R.M. (1988) A silica-rich sodium pyroxene phase with six-coordinated silicon. //Nature, 335,156-158.
- Bindi L., Sirotkina E., Bobrov A. V., Walter M. J., Pushcharovsvsky D., Irifune T. (2017). Bridgmanitelike crystal structure in the novel Ti-rich phase synthesized at transition zone condition. //American Mineralogist, 102(1), 227-231.
- Cameron M., Papike J.J. (1981) Structural and chemical variations in pyroxenes. //American Mineralogist, 66(1-2), 1-50.
- Dymshits A., Sharygin I., Litasov K., Shatskiy A., Gavryushkin P., Ohtani E., Suzuki A., Funakoshi K. (2015). In situ observation of the pyroxene-majorite transition in Na2MgSi5O12 using synchrotron radiation and Raman spectroscopy of Na-majorite. //American Mineralogist, 100(2-3), 378-384.
- Dymshits A.M., Bobrov A.V., Litasov K.D., Shatskiy A.F., Ohtani E., Litvin Yu.A. (2010) Experimental study of the pyroxene-garnet phase transition in the Na2MgSi5O12 system at pressures of 13–20 GPa: First synthesis of sodium majorite. // Doklady Earth Sciences, 434, 1263–1266.
- Frost D.J., Poe B.T., Trønnes R.G., Liebske C., Duba A., Rubie D. C. (2004), A new large-volume multianvil system. // Physics of the Earth and Planetary Interiors, 143–144, 507–514.
- Gasparik T. (1988). The synthesis of a new pyroxene-NaMg0.5Si2.5O6 and garnet near the diopsidejadeite join. //Eos Transactions, 69, 500.
- Hazen R.M., and Finger L.W. (1977). Crystal structure and compositional variation of Angra dos Reis
- Matrosova E. A., Ismailova L., Bobrov A. V., Bykova E., Bykov M., Glazyrin K., Bindi L., Ovsyannikov S.V., Aksenov S.M., Pushcharovsky D.Yu., Dubrovinsky L. (2019). Compressibility of two Na-rich clinopyroxenes: A synchrotron single-crystal X-ray diffraction study. //Am Mineral, 104, 905 - 913
- Matrosova E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Pushcharovsky D.Yu., Irifune T. (2020) Titanium-rich phases in the Earth's transition zone and lower mantle: Evidence from experiments in the system MgO–SiO₂–TiO₂(±Al₂O₃) at 10–24 GPa and 1600 °C. //Lithos. V. 366-367. DOI: 10.1016/j.lithos.2020.105539
- McCarthy A.C., Downs R.T., and Thompson R.M. (2008) Compressibility trends of the clinopyroxenes, and in situ high-pressure single-crystal X-ray diffraction study of jadeite. //Am Mineral, 93, 198–209.
- Ringwood, A.E. (1966) The chemical composition and origin of the Earth. In: Advances in Earth science. Hurley, P.M. (Editors), M.I.T. Press, Cambridge. P. 287–356.
- Sirotkina E. A., Bobrov A. V., Spivak A. V., Bindi L. and Pushcharovsky D. Yu. (2016) X-ray singlecrystal and Raman study of (Na_{0.86}Mg_{0.14})(Mg_{0.57}Ti_{0.43})Si₂O₆, a new pyroxene synthesized at 7 GPa and 1700°C. //Phys. Chem. Mineral, 43(7), 731-738.
- Thompson R.M., Downs R.T. (2004) Model pyroxenes II: Structural variation as a function of tetrahedral rotation. American Mineralogist, 89, 614–628. Wang, W., and Gasparik, T. (2000) Evidence for a deep-mantle origin of a NaPx-En inclusion in diamond.// Int Geol Rev, 42(11), 1000-1006.
- Wang, W., Sueno S. (1996) Discovery of a NaPx–En inclusion in diamond: possible transition zone origin.// Mineral J, 18(1), 9-16.
- Yang H., Prewitt C.T. (2000) Chain and layer silicates at high temperatures and pressures. //Rev Mineral Geochem, 41(1), 211-255.

УДК-549.74

ВЛИЯНИЕ Na И K НА РЕАКЦИЮ КЛИНОПИРОКСЕНА С МАГНЕЗИАЛЬНЫМ КАРБОНАТОМ ПРИ З И 6 ГПа ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПЛАВЛЕНИЮ СИСТЕМЫ ПЕРИДОТИТ-СО2

Подбородников И.В., Шацкий А.Ф., Арефьев А.В.^{1,2}, Бехтенова А.Е.^{1,2}, Литасов К.Д.¹ ¹Институт физики высоких давлений РАН, Троицк, Москва, ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск (podborodnikov iv@mail.ru)

INFLUENCE OF Na AND K ON THE REACTION OF CLINOPYROXENE WITH MAGNESIUM CARBONATE AT 3 AND 6 GPa: IMPLICATION TO MELTING OF THE PERIDOTITE-CO₂ SYSTEM

Podborodnikov I.V.^{1,2}, **Shatskiy A.**^{1,2}, **Arefiev A.V.**^{1,2} **Bekhtenova A.**^{1,2}, **Litasov K.D.**¹ ¹Institute for High Pressure Physics RAS, Troitsk, Moscow, ²Novosibirsk State University, Novosibirsk (podborodnikov iv@mail.ru)

Abstract. Lherzolite melting in the simplified CMAS-CO₂ system is controlled by the reaction CaMgSi₂O₆ (Cpx) + 2MgCO₃ (Mgs) = CaMg(CO₃)₂ (L) + Mg₂Si₂O₆ (Opx). This reaction provides the redistribution of CaO from the silicate part of the system to the carbonate part, which leads to the formation of a dolomite melt at $T \ge 1350$ °C. The study of complex systems showed that the presence of Na₂O and K₂O could lower the solidus temperatures of magnesite-bearing lherzolite by 200-300 °C. However, the subsolidus phases and specific reactions controlling the melting remain unexplored. We started to study this problem by investigating the reactions of clinopyroxene with magnesium carbonates at 6 GPa (Shatskiy et al., 2017, American Mineralogist). In the present work, we continued this study at 3 GPa.

Key words: sodium carbonate, mantle carbonatite melt; partial melting; phase relations; high-pressure experiment; upper mantle

Ранее было показано что плавление лерцолита в упрощенной системе CMAS-CO₂ (Dalton and Presnall, 1998) контролируется реакцией:

$$CaMgSi_{2}O_{6}(Cpx) + 2MgCO_{3}(Mgs) = CaMg(CO_{3})_{2}(L) + Mg_{2}Si_{2}O_{6}(Opx).$$
(1)

Данная реакция обеспечивает перераспределение CaO из силикатной части системы в карбонатную, что приводит к образованию доломитового расплава при $T \ge 1350$ °C. Вместе с тем исследование фазовых взаимоотношений в сложных системах, моделирующих перидотиты и эклогиты в мантийных *P-T* условиях, показало, что присутствие щелочных карбонатов (Na и/или K) может понижать температуры солидусов этих пород и обеспечивать частичное плавление с образованием карбонатных расплавов, обогащенных щелочами (Brey et al., 2011; Dasgupta and Hirschmann, 2006; Dasgupta et al., 2004; Hammouda, 2003). Однако вопросы о субсолидусных фазах и конкретных реакциях, контролирующих плавление, а также составы частичных расплавов различных мантийных пород (перидотит, эклогит) остаются малоизученными. Ранее мы приступили к изучению данной проблемы путем исследования реакций клинопироксена с магнезиальными карбонатами при 6 ГПа (Shatskiy et al., 2017). В настоящей работе мы продолжили это исследование при 3 ГПа.

Ha Puc. 1 показаны результаты исследований фазовых взаимоотношений в системах $CaMg(Si_2O_6) + MgCO_3$ (Di+Mgs), $CaMgSi_2O_6 + NaAlSi_2O_6 + MgCO_3$ (Di + Jd + Mgs), $CaMgSi_2O_6 + Na_2Mg(CO_3)_2$ (Di + Na₂Mg) и $CaMgSi_2O_6 + K_2Mg(CO_3)_2$ (Di + K₂Mg) при 3 и 6 ГПа.

В системе Di+Mgs при 3 ГПа и 900, 925 °C субсолидусная ассоциация представлена клинопироксеном, магнезитом и форстеритом, кроме того, на основании расчета баланса масс в системе выделяется CO₂ флюид. При температурах 1050 и 1150 °C субсолидусная ассоциация представлена ортопироксеном и магнезитом. Начало плавления в системе было зафиксировано при 1250 °C, расплав имеет доломитовый состав с Ca#56, а также растворяет незначительное количество SiO₂ (до 2 мол.%). При 6 ГПа и 1350 °C в системе Di+Mgs субсолидусная ассоциация представлена Срх и Mgs. Плавление в системе зафиксировано при 1400 °C, расплав имеет доломитовый состав с Ca# 56 и растворяет до 4 мол.% SiO₂. С увеличением температуры расплав становится менее кальциевым и растворяет большее количество SiO₂ до 25 мол.% (Рис. 1а). Исходя из полученных данных, плавление в системе контролируется присутствием доломита при 3 ГПа и магнезита при 6

ГПа, что хорошо согласуется с данными в простой карбонатной системе CaCO₃-MgCO₃ при 3 и 6 ГПа (Shatskiy et al., 2018).

В системе Di+Jd+Mgs субсолидусная ассоциация представлена клинопироксеном и магнезитом. Плавление в системе установлено при 1250 °C (3 ГПа) и 1400 °C (6 ГПа). Расплав сосуществует с клинопироксеном, ортопироксеном и гранатом, кроме того, на основании расчета баланса масс в системе присутствует CO₂ флюид (Рис. 1b). При 3 ГПа расплав имеет Ca#37 и содержит 2 мол.% SiO₂ и 47 мол.% CO₂. При 6 ГПа расплав имеет Ca#47-50 и растворяет до 2 мол.% SiO₂ и 48 мол.% CO₂. Исходя из наших данных, плавление контролируется реакцией:

$$2CaMgSi_2O_6 (Cpx) + 2NaAlSi_2O_6 (Cpx) + 8MgCO_3 (Mgs) = = Mg_3Al_2Si_3O_{12} (Grt) + 5MgSiO_3 (in Cpx) + 2CaMg(CO_3)_2 (L) + Na_2CO_3 (L) + 3CO_2 (F).$$
(2)

В системе Di + Na₂Mg при 3 и 6 ГПа субсолидусная ассоциация представлена карбонатом Na₂Mg(CO₃)₂ и клинопироксеном. Плавление системы зафиксировано при 925 °C (3 ГПа) и 1100 °C (6 ГПа). Составы расплавов можно представить как [Na₂Ca_{0.4}Mg_{0.6}(CO₃)₂ + 0.6 мол.% SiO₂] (при 3 ГПа) и [Na₂Ca_{0.4}Mg_{0.6}(CO₃)₂ + 0.4 мол.% SiO₂] (при 6 ГПа). С увеличением температуры состав расплава не претерпевает значительных изменений и сохраняет высокие содержания Na₂O и Ca#, и низкое SiO₂ (Рис. 1с).



Рис. 1. *P-T* диаграммы, иллюстрирующие относительное положения реакций, контролирующих плавление (черные линии) в системах $CaMg(Si_2O_6) + MgCO_3$ (Di+Mgs), $CaMgSi_2O_6 + NaAlSi_2O_6 + MgCO_3$ (Di + Jd + Mgs), $CaMgSi_2O_6 + Na_2Mg(CO_3)_2$ (Di + Na₂Mg) и $CaMgSi_2O_6 + K_2Mg(CO_3)_2$ (Di + K₂Mg) при 3 и 6 ГПа. Серая область на диаграмме показывает совокупность предыдущих исследований систем CMS-CO₂ и CMAS-CO₂ (Brey et al., 1983; Dalton and Presnall, 1998; Eggler, 1975; Gudfinnsson and Presnall, 2005; Lee et al., 2000; Wyllie and Huang, 1975). Многоугольники показывают положение системы в P-T координатах, закрашенные сектора – фазы, зафиксированные в продуктах эксперимента.

На основании полученных данных плавление системы контролируется реакцией:

$$CaMgSi_{2}O_{6}(Cpx) + 2Na_{2}Mg(CO_{3})_{2}(Na_{2}Mg) = Mg_{2}Si_{2}O_{6}(Opx) + Na_{4}CaMg(CO_{3})_{4}(L)$$
(3)

В системе Di + K₂Mg при 3 ГПа субсолидусной ассоциации не зафиксировано даже при температуре 850 °C. При 6 ГПа субсолидусная ассоциация представлена клинопироксеном и карбонатом K₂Mg(CO₃)₂. Плавление системы зафиксировано при 850 (3 ГПа) и 1050 °C (6 ГПа) (Рис. 1d). Составы расплавов можно представить как [47K₂CO₃·53Ca_{0.3}Mg_{0.7}CO₃ + 4 мол.% SiO₂] (при 3 ГПа) и [43K₂CO₃·57Ca_{0.4}Mg_{0.6}CO₃ + 0.6 мол.% SiO₂] (при 6 ГПа). С увеличением температуры состав расплава не претерпевает значительных изменений и сохраняет высокие содержания K₂O и Ca#,

однако при 6 ГПа и 1200 °С в расплаве увеличивается растворимость SiO₂, достигая 4-4.3 мол.%. Согласно полученным данным плавление системы контролируется реакцией:

$$CaMgSi_{2}O_{6} (Cpx) + 2K_{2}Mg (CO_{3})_{2} (K_{2}Mg) = Mg_{2}Si_{2}O_{6} (Opx) + K_{4}CaMg(CO_{3})_{4} (L)$$
(4)

Мы предполагаем, что основная реакция, контролирующая плавление в системе карбонатизированный лерцолит (Реакция 1), зависит от состава карбоната. В зависимости от состава карбоната температура плавления может варьировать от 850 до 1200 °C (при 3 ГПа) и от 1050 до 1400 °С (при 6 ГПа), что приводит к образованию расплавов с высоким содержанием К в случае присутствия карбоната K₂Mg(CO₃)₂. Такое снижение температуры и образование высоко калиевого расплава наблюдалось в работе Brey et al. (2011). Помимо $K_2Mg(CO_3)_2$ похожее влияние на систему карбонатизированого лерцолита может оказать эйтелит (Na₂Mg(CO₃)₂), однако его нельзя рассматривать в качестве концентратора Na, так как весь натрий, добавленный в систему, растворяется в виде жадеитового минала в клинопироксене, если Al/Na≥1. Таким образом, присутствие натрия системе мало влияет на В температуру плавления системы карбонатизированный лерцолит.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 20-77-10040.

- Brey, G., Brice, W.R., Ellis, D.J., Green, D.H., Harris, K.L., and Ryabchikov, I.D. (1983) Pyroxenecarbonate reactions in the upper mantle. Earth and Planetary Science Letters, 62(1), 63-74.
- Brey, G.P., Bulatov, V.K., and Girnis, A.V. (2011) Melting of K-rich carbonated peridotite at 6-10 GPa and the stability of K-phases in the upper mantle. Chemical Geology, 281(3-4), 333-342.
- Dalton, J.A., and Presnall, D.C. (1998) The continuum of primary carbonatitic-kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolite: Data from the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ at 6 GPa. Journal of Petrology, 39(11-12), 1953-1964.
- Dasgupta, R., and Hirschmann, M.M. (2006) Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide. Nature, 440(7084), 659-662.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., and Withers, A.C. (2004) Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions. Earth and Planetary Science Letters, 227(1-2), 73-85.
- Eggler, D.H. (1975) Peridotite-Carbonate Relations in the System CaO-MgO-SiO₂-CO₂. Carnegie inst Washington Yearbook, 74, 468-474.
- Gudfinnsson, G.H., and Presnall, D.C. (2005) Continuous gradations among primary carbonatitic, kimberlitic, melilititic, basaltic, picritic, and komatiitic melts in equilibrium with garnet lherzolite at 3-8 GPa. Journal of Petrology, 46(8), 1645-1659.
- Hammouda, T. (2003) High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. Earth and Planetary Science Letters, 214(1-2), 357-368.
- Lee, W.J., Huang, W.L., and Wyllie, P. (2000) Melts in the mantle modeled in the system CaO-MgO-SiO₂-CO₂ at 2.7 GPa. Contributions to Mineralogy and Petrology, 138(3), 199-213.
- Shatskiy, A., Podborodnikov, I.V., Arefiev, A.V., Litasov, K.D., Chanyshev, A.D., Sharygin, I.S., Karmanov, N.S., and Ohtani, E. (2017) Effect of alkalis on the reaction of clinopyroxene with Mgcarbonate at 6 GPa: Implications for partial melting of carbonated lherzolite. American Mineralogist, 102(9), 1934-1946.
- Shatskiy, A., Podborodnikov, I.V., Arefiev, A.V., Minin, D.A., Chanyshev, A.D., and Litasov, K.D. (2018) Revision of the CaCO₃–MgCO₃ phase diagram at 3 and 6 GPa. American Mineralogist, 103(3), 441-452.
- Wyllie, P.J., and Huang, W. (1975) Peridotite, kimberlite, and carbonatite explained in the system CaO-MgO-SiO₂-CO₂. Geology, 3, 621-624.

УДК-549.74 СИСТЕМА Na₂CO₃-CaCO₃-MgCO₃ ПРИ 3 и 6 Гпа

Подбородников И.В.^{1,2}, Шацкий А.Ф.^{1,2}, Арефьев А.В.^{1,2}, Бехтенова А.Е.^{1,2}, Литасов К.Д.¹

¹Институт физики высоких давлений РАН, Троицк, Москва, ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск (podborodnikov_iv@mail.ru)

THE SYSTEM Na₂CO₃-CaCO₃-MgCO₃ AT 3 AND 6 GPa

Podborodnikov I.V.^{1,2}, Shatskiy A.^{1,2}, Arefiev A.V.^{1,2}, Bekhtenova A.^{1,2}, Litasov K.D.¹

¹Institute for High Pressure Physics RAS, Troitsk, Moscow, ²Novosibirsk State University, Novosibirsk (podborodnikov_iv@mail.ru)

Abstract. The petrologically important system Na₂CO₃ - CaCO₃ - MgCO₃ was studied at 3 and 6 GPa using a multi-anvil technique. At 3 GPa, the system has eight intermediate compounds: Mg-containing Na₂Ca₄(CO₃)₅ burbankite, Na₂Ca₃(CO₃)₄, Mg-shortite Na₂Ca₂(CO₃)₃, Na₂Ca(CO₃)₂ nyrereite, Na₄Ca(CO₃)₃, Na₂Mg(CO₃)₂ eitelite, dolomite, and Ca-rich dolomite. The system has five triple peritectic points and one melting minimum located at 850 °C and $52Na_2CO_3 \cdot 48(Ca_{0.62}Mg_{0.38})CO_3$. The melting minimum is represented by an eutectic, which is controlled by a reaction in which cooling of the melt leads to the formation of shortite, Na₂Ca₃(CO₃)₄, Na₄Ca(CO₃)₃, Na₂Mg(CO₃)₂ eitelite, and dolomite. The system has five triple peritectic reaction points and one eutectic located at 1050 °C and 48Na₂CO₃ $52(Ca_{0.75}Mg_{0.25})CO_3$. Eutectics is controlled by a reaction in which cooling of the melt leads to the formation of Na₂Ca₃(CO₃)₄, Na₄Ca(CO₃)₃, and eitelite. The presence of only one eutectic at 3 and 6 GPa indicates the possibility of fractional crystallization of the low alkaline dolomite melt towards the sodium dolomite melt.

Keywords: sodium carbonate; mantle carbonatite melt; partial melting; phase relations; high-pressure experiment; upper mantle

Изучение фазовых взаимоотношений и реакций с участием щелочных карбонатов при Р-Т параметрах верхней мантии и переходной зоны является важной задачей мантийной петрологии. Предыдущие экспериментальные исследования показали, что обедненные летучими компонентами силикатные магмы, извергшиеся на поверхность, термодинамически неустойчивы в условиях глубинной мантии. Это объясняется положением солидусов мантийных силикатных пород, которые расположены на сотни градусов выше мантийной адиабаты (Yasuda et al., 1994; Zerr et al., 1998). Вместе с тем исследование фазовых взаимоотношений в сложных системах, моделирующих перидотиты и эклогиты в мантийных *P-T* условиях показало, что присутствие щелочных карбонатов (Na и/или K) может понижать температуры солидусов этих пород ниже континентальной геотермы и обеспечивать частичное плавление с образованием карбонатных расплавов, обогащенных щелочами (Brey et al., 2011; Dasgupta and Hirschmann, 2006; Dasgupta et al., 2004; Hammouda, 2003). Однако проблемой исследование фазовых взаимоотношений в системах, моделирующих карбонатизированные мантийные породы, связано с проблемой определения состава околосолидусных карбонатных расплавов. Чтобы определить точный состав таких расплавов и проверить принципиальную возможность их существования при Р-Т параметрах нижний мантии, необходимо изучить простые системы Na₂CO₃-CaCO₃-MgCO₃ при 3 и 6 ГПа.

Эксперименты при высоких давлениях и температурах проводили на многопуансонном гидравлическом прессе «Discoverer-1500» DIA-типа в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск. В качестве пуансонов использовали 26-мм кубики из карбида вольфрама марки «Fujilloy TN-05» с треугольными рабочими площадками с ребром 12 мм. Ячейка высокого давления детально описана в работах (Podborodnikov et al., 2018a; Podborodnikov et al., 2018b).

Результаты исследований фазовых взаимоотношений системы Na₂CO₃-CaCO₃-MgCO₃ при 3 и 6 ГПа. Диаграммы изотермического сечения поверхности ликвидуса приведены на рисунках 1 и 2.

При 3 ГПа система имеет восемь промежуточных соединений: Mg-содержащий Na₂Ca₄(CO₃)₅ бурбанкит, Na₂Ca₃(CO₃)₄, Mg-шортит Na₂Ca₂(CO₃)₃, Na₂Ca_{(CO₃)₂ ниеререит, Na₄Ca_{(CO₃)₃, Na₂Mg(CO₃)₂ эйтелит, доломит и обогащенный Са доломит (Рис. 1).}}

Система содержит одну эвтектику при 825 ± 25°С, которая описывается реакцией:

Фазовые равновесия при высоких РТ параметрах

Эвтектика Е:

$$Na_{2}Ca(CO_{3})_{2} + Na_{2}CO_{3} + Na_{2}Mg(CO_{3})_{2} \rightarrow [52Na_{2}CO_{3} \cdot 48(Ca_{0.62}Mg_{0.38})CO_{3}] (L_{E})$$
(1)

Система имеет шесть перитектических точек, которые описываются реакциями:

Перитектика Р ¹ : Na ₂ Ca + Na ₂ Mg \rightarrow Na ₂ Ca ₂ + L _{P1} , между 825 и 850°C	(2)
Перитектика Р ² : Na ₂ Ca + Na ₂ Ca ₂ \rightarrow Na ₂ Ca ₃ + L _{P2} , между 850 и 900°C	(3)
Перитектика Р ³ : Na ₂ Ca ₂ + Na ₂ Mg \rightarrow Dol + L _{P3} , между 850 и 900°C	(4)
Перитектика P ⁴ : Na ₂ Ca ₂ + Mgs \rightarrow Cal/Dol + L _{P4} , между 900 и 1000°C	(5)
Перитектика Р ⁵ : Na ₂ Ca ₂ + Na ₂ Ca ₃ → Cal/Dol + L _{P5} , между 900 и 1000°C	(6)
Перитектика P ⁶ : Cal/Dol + Mgs \rightarrow Dol + L, между 1200 и 1300°C	(7)



Рис. 1. Изотермические сечения поверхности ликвидуса (белые линии) в системе Na₂CO₃-CaCO₃-MgCO₃ при 3 ГПа. Цифры на изотермических сечениях обозначают температуру, °C. Na₂ – Na₂CO₃; Na₄Ca – Na₄Ca(CO₃)₃, Na₂Ca – Na₂Ca(CO₃)₂ (ниеререит), Na₂Ca₂ – Na₂Ca₂(CO₃)₃ (шортит), Na₂Ca₃ – Na₂Ca₃(CO₃)₄, Na₂Ca₄ – Na₂Ca₄(CO₃)₅ (бурбанкит), Na₂Mg – Na₂Mg(CO₃)₂ (эйтелит), Arg – арагонит, Cal – кальцит, Ca-Dol – Са-доломит, Dol – доломит, Mgs – магнезит.

При 6 ГПа система имеет пять промежуточных соединений: Na₂Ca₄(CO₃)₅ бурбанкит, Na₂Ca₃(CO₃)₄, Na₄Ca(CO₃)₃, Na₂Mg(CO₃)₂ эйтелит и доломит (Рис. 2). Система содержит одну эвтектику при $1050 \pm 25^{\circ}$ С, которая описывается реакцией:

Эвтектика Е:

$$Na_{2}Ca(CO_{3})_{2} + Na_{2}CO_{3} + Na_{2}Mg(CO_{3})_{2} \rightarrow [48Na_{2}CO_{3}\cdot 52(Ca_{0,75}Mg_{0,25})CO_{3}] (L_{E})$$
(8)

Система имеет пять перитектических точек, которые описываются реакциями:

- Перитектика P¹: Na₄Ca + Na₂Mg \rightarrow Na₂ + L_{P1}, между 1050 и 1100°C (9)
- Перитектика P²: Na₂Mg + Na₂Ca₃ \rightarrow Mgs + L_{P2}, между 1050 и 1100°C (10)
- Перитектика P^3 : Mgs + Na₂Ca₃ \rightarrow Dol-Cal + L_{P3}, между 1100 и 1200°C (11)
- Перитектика P⁴: Dol-Cal + Na₂Ca₃ \rightarrow Arg + L _{P4}, между 1100 и 1200°C (12)
- Перитектика P⁵: Dol-Cal + Mgs \rightarrow Dol + L_{P5}, между 1300 и 1400°C (13)



Рис. 2. Изотермические сечения поверхности ликвидуса (белые линии) в системе Na₂CO₃-CaCO₃-MgCO₃ при 6 ГПа. Цифры на изотермических сечениях обозначают температуру, °C. Na₂ – Na₂CO₃; Na₄Ca – Na₄Ca(CO₃)₃, Na₂Ca – Na₂Ca(CO₃)₂ (ниеререит), Na₂Ca₂ – Na₂Ca₂(CO₃)₃ (шортит), Na₂Ca₃ – Na₂Ca₃(CO₃)₄, Na₂Ca₄ – Na₂Ca₄(CO₃)₅ (бурбанкит), Na₂Mg – Na₂Mg(CO₃)₂ (эйтелит), Arg – арагонит, Cal – кальцит, Ca-Dol – Са-доломит, Dol – доломит, Mgs – магнезит.

Таким образом, наличие в системе только одной эвтектики позволяет карбонатитовому расплаву просачиваться вверх через континентальную литосферную мантию, постепенно обогащаясь Na и эволюционируя от доломитового состава на глубине, превышающей 200 км, до натродоломитового с ~ 52 мол.% Na₂CO₃ на глубине 80–120 км (Podborodnikov et al., 2019a; Podborodnikov et al., 2019b).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 20-77-10040.

- Brey, G.P., Bulatov, V.K., and Girnis, A.V. (2011) Melting of K-rich carbonated peridotite at 6-10 GPa and the stability of K-phases in the upper mantle. Chemical Geology, 281(3-4), 333-342.
- Dasgupta, R., and Hirschmann, M.M. (2006) Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide. Nature, 440(7084), 659-662.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., and Withers, A.C. (2004) Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions. Earth and Planetary Science Letters, 227(1-2), 73-85.
- Hammouda, T. (2003) High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. Earth and Planetary Science Letters, 214(1-2), 357-368.
- Podborodnikov, I.V., Shatskiy, A., Arefiev, A.V., Bekhtenova, A., and Litasov, K.D. (2019a) New data on the system Na₂CO₃–CaCO₃–MgCO₃ at 6 GPa with implications to the composition and stability of carbonatite melts at the base of continental lithosphere. Chemical Geology, 515, 50-60.
- Podborodnikov, I.V., Shatskiy, A., Arefiev, A.V., Chanyshev, A.D., and Litasov, K.D. (2018a) The system Na₂CO₃-MgCO₃ at 3 GPa. High Pressure Research, 38(3), 281-292.
- Podborodnikov, I.V., Shatskiy, A., Arefiev, A.V., and Litasov, K.D. (2019b) Phase relations in the system Na₂CO₃–CaCO₃–MgCO₃ at 3 GPa with implications for carbonatite genesis and evolution. Lithos, 330-331, 74-89.
- Podborodnikov, I.V., Shatskiy, A., Arefiev, A.V., Rashchenko, S.V., Chanyshev, A.D., and Litasov, K.D. (2018b) The system Na₂CO₃–CaCO₃ at 3 GPa. Physics and Chemistry of Minerals, 45(8), 773–787.
- Yasuda, A., Fujii, T., and Kurita, K. (1994) Melting phase relations of an anhydrous mid-ocean ridge basalt from 3 to 20 GPa: Implications for the behavior of subducted oceanic crust in the mantle. Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012), 99(B5), 9401-9414.
- Zerr, A., Diegeler, A., and Boehler, R. (1998) Solidus of Earth's Deep Mantle. Science, 281(5374), 243-246.

УДК552.11

КАРБОНИЛЫ ПЛАТИНЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ Р=200 МПа И Т=950°С, ПО ДАННЫМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Симакин А.Г.^{1,2}, Салова Т.П.¹, Бондаренко Г.В.¹, Исаенко С.И.³, Шапошникова О.Ю.¹

¹Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, ²Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта, Москва, ³Институт геологии УрО РАН, Сыктывкар (simakin@iem.ac.ru)

PLATINUM CARBONYLS SYNTHESIZED AT P=200 MPA AND T=950°C BY RAMAN SPECTROSCOPY DATA

Simakin A.G.^{1,2}, **Salova T.P.**¹, **Bondarenko G.V.**¹, **Isaenko S.I.**³, **Shaposhnikova O.Yu.**¹ ¹D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, ²O.Y. Schmidt Institute of Physics of the Earth RAS, Moscow, ³Institute of Geology UrB RAS, Syktyvkar (simakin@iem.ac.ru)

Abstract. Platinum reacts with CO at T=950°C and P=200 MPa with formation of carbonyls. Studying of the quenching phases has got information on the possible speciation of Pt in CO-CO₂ fluid. At quenching carbonyl can be partially conserved. Concentration of quenching platinum phase soluble in the acetone is only 0.01-1 ppm corresponding to the concentration in the fluid of 2-11 ppm. In the solutions kept in the contact with air for a day nanoparticles of Pt were formed that enables observation of Raman bands of carbonyl Pt₃(CO)₆]_n²⁻. Thus conditions of our spectral measurements resemble SERS method.

Keywords: experiment, CO-CO2 fluid, carbonyl

Изучена растворимость платины при T=950°C и P=200 МПа во флюиде CO-CO₂. Опыты проводились на установках высокого газового давления, источником флюида служили MgC₂O₄ и MgCO₃. Эти вещества разлагаются с образованием периклаза и флюида

 $MgC_2O_4 = MgO + CO + CO_2, MgCO_3 = MgO + CO_2.$

Подбирая состав смеси можно регулировать соотношение CO/CO₂ во флюиде. При работе с чистым безводным оксалатом содержание CO превышает предел, задаваемый буфером CCO, а часть CO диспропорционирует с образованием углерода. CO реагирует с платиной с образованием карбонила. Содержание карбонила во флюиде меньше величины летучести экстраполированной до T=950°C, поэтому при высоких PT параметрах карбонил как фаза отсутствует. Часть карбонила из флюида адсорбируется на углерод-периклазовой матрице, образующейся в ходе эксперимента. Исследованы растворы закалочной фазы в ацетоне. Содержание растворимой формы платины меньше, чем полное содержание в матрице, найденное как ETAAS так и LA-ICP-MS методами. Закалочные, т.е. возникшие при разложении высокобарных карбонилов, микрокристаллы платины отмечаются на стенках ампулы и на поверхности ловушки (см. Рис. 1). На стенках ампулы можно различить нитевидные кристаллы с поперечником много меньше микрона, выросшие при большом пересыщении.



Рис. 1. ВSE изображение поверхности платиновой ампулы. Периклаз-углеродная матрица с выделениями закалочных фаз, включающих нитевидные кристаллы платины.

Фазовые равновесия при высоких РТ параметрах

Была исследована растворимая форма в периклазовой матрице с углеродом.

1) На начальном этапе ампулы вскрывались задолго до анализа раствора и карбонилы на контакте с воздухом окислялись. Максимальные содержания платины в растворимой форме в матрицах экспериментов 114 qz (растворитель ацетон) и 91 qz (растворитель хлороформ) равны 21.8 ppm 32.4 ppm, соответственно. При этом общие содержания в матрицах гораздо выше: 87.1 и 32403 ppm (механическая контаминация) в опытах 114qz и 91qz, соответственно. В опытах 98 с кварцевой ловушкой и 99 с корундовой раствор матрицы в ацетоне содержит 1.5 и 6.0 ppm (на массу ловушки) соответственно. Причина таких различий может быть связана с неустановленными особенностями процесса закалки и хранения матрицы.

2) Матрица помещалась в ацетон сразу после вскрытия ампул. Максимальное содержание найдено в опытах 121 и 122: 1469 и 2393 ppm, (взвесь матрицы в ацетоне тщательно перемешивалась). Раствор не фильтровался, микрочастицы матрицы могли сохраниться в растворе и повлиять на анализ. Длительность опытов 121 и 122 была 21 и 2 часа, т.е. со временем концентрация растворенной формы падала, что видимо, связано с падением содержания СО во флюиде, приближающемся к равновесию буфера ССО. Матрица опыта 123 растворялась без перемешивания, содержание растворимой формы составило 17.43 ppm.

Растворимая форма в периклазовой матрице без углерода из флюида с начальным отношением CO/CO₂=0.2, образующегося при разложении смеси оксалата и карбоната магния. Концентрации в опытах O.56 и O.57 составили 1.4 и 3.4 ppm. Из этих данных вытекает, что углеродная матрица адсорбирует платину. При закалке в периклазовой матрице сохраняется не более 15 % карбонила. Адсорбированная на углероде растворимая форма платины сохраняется практически полностью.

Также был проанализирован смыв со стенок ампул. Полная масса растворимой формы платины в смыве пересчитывалось на концентрацию во флюиде, предполагая, что половина флюида находилась в ловушке. Значения варьируют в диапазоне 2–24 ppm, что составляет от 1.5 до 16 % от нашей оценки растворимости при P=200 МПа и T=950°C. При этом концентрации в смывах из опытов с избыточным и близким к равновесию начальным содержанием СО практически не отличаются.



Рис. 2. Рамановские спектры раствора закалочных фаз в ацетоне за вычетом спектра ацетона. Люминесценция в диапазоне 1000-3000см⁻¹ вызвана наличием наночастиц платины в растворе. Показано положение линий карбонила платины $Pt_3(CO)_6^{2-}$ по (Longoni and Chini, 1976).

Исследование раствора закалочной фазы методом Рамановской спектроскопии. Содержания платины в растворах ацетона найденные методом ETAAS находятся в диапазоне 1-0.01 ppm. При обычной Рамановской съемке такие концентрации ниже предела обнаружения. В 1977 впервые было обнаружено (Albrecht et al., 1977), что Рамановские спектры веществ адсорбированных на

металлических поверхностях многократно (10⁵раз) усиливаются. Нано-размерные суперкристаллы (построенные из сферических частиц) золота используются для определения микроконцентраций органических веществ в медицине и криминалистике (Matricardi et al., 2018) методом SERS (Surfaceenhanced Raman scattering). В нашем случае в растворе присутствует металлическая платина, образующаяся как при закалке, так и при окислении карбонилов кислородом воздуха. Это позволило идентифицировать микросодержания карбонилов растворенных в ацетоне.

Было проведено две серии измерений. В одной серии периклазовая и периклаз-углеродная матрицы выдерживались в ацетоне сутки перед измерением. В другой серии измерения проводились через 10 мин растворения. В обоих случаях в спектрах преобладали линии ацетона. При съемке с красным лазером после вычитания спектра ацетона оставалась широкая полоса люминесценции в диапазоне 1000-3000 см⁻¹ слабой интенсивности. Эта полоса модулирована несколькими пиками. В серии растворов после длительного контакта с ацетоном явно выделяется полоса в районе 1946 см⁻¹, которая отвечает главной полосе комплекса Pt₃(CO)₆]_n²⁻. Линия 1740 см⁻¹ мостиковой СО этого комплекса выделяется нечетко по плечу полосы люминесценции. В растворах с коротким временем выдержки периклазовой матрицы (О.59 и О.63) в спектре возбужденном красным лазером довольно ясно выделяется полоса около 1954 см⁻¹, относящаяся к полиядерному карбонилу. Помимо этого, в растворе матрицы 0.59 явно проявлены полосы 210 см⁻¹ и 420 см⁻¹ связей Pt-Pt микрочастиц платины (несколько атомов). Эти спектры отличаются от рамановских спектров периклаз-углеродной матрицы, бывшей в контакте с воздухом длительное время (недели). Спектры характеризуются сильными линиями СО химически адсорбированного на наночастицах платины с характерным волновым числом k=2046 cm⁻¹ (размер частиц 2-2.5 нм). При воздействии мощным лазерным облучением эта и другие линии, относящиеся к связанной СО, исчезают в связи с разложением соединений.

Выводы. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при высоком давлении и субсолидусных температурах карбонил платины устойчив во флюиде CO-CO₂ и может участвовать в растворении и переносе платины в ультрабазит-базитовых интрузивах.

Исследование было поддержано грантом РФФИ №18-05-00597а. Авторы выражают благодарность О.А. Тютюнник (ГЕОХИ РАН) за анализы методом ETAAS, А.Н. Некрасову (ИЭМ РАН) за анализы и снимки образцов методом SEM-EDS, SEM, Г.Покровскому и А.Борисовой (GET, Toulose) за помощь в анализах методом LA-ICP -MS.

- Albrecht, M. G.; Creighton, J. A. Anomalously Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode. J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 5215–5217.
- Longoni, G. and Chini, P. (1976) Synthesis and Chemical Characterization of Platinum Carbonyl Dianions $[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$ (n = -10, 6, 5, 4, 3, 2, 1). A New Series of Inorganic Oligomers. Journal of the American Chemical Society 98(23) 7225-7231. Longoni, G. and Chini, P. Synthesis and Chemical Characterization of Platinum Carbonyl Dianions $[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$ (n = -10, 6, 5, 4, 3, 2, 1). A New Series of Inorganic Oligomers // Journal of the American Chemical Society. 1976. 98(23). pp.7225-7231.
- Matricardi, C. Hanske, J. L. Garcia-Pomar, Judith Langer, Agustin Mihi, and Luis M. Liz-Marzán (2018) Gold Nanoparticle Plasmonic Superlattices as Surface Enhanced Raman Spectroscopy Substrates ACS Nano, Just Accepted Manuscript DOI: 10.1021/acsnano.8b04073

УДК 549.6+552.16:552.48 К ВОПРОСУ О ГЛУБИННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭКЛОГИТ-ГЛАУКОФАНСЛАНЦЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ Федькин В.В., Сипавина Л.В.

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область (vfedkin@iem.ac.ru)

TO THE QUESTION OF THE DEPTH OF THE ECLOGITE-GLAUCOPHANSCHIST COMPLEXES FORMATION Fedkin V.V., Sipavina L.V.

D.S.Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (vfedkin@iem.ac.ru)

Abstract. Nuclear gamma resonance (NGR) and X-ray powder diffractometry (RPD) methods have been used to study the fine structural organization of omphacite, one of the main indicators of metamorphism conditions. A detailed study of clinopyroxenes from eclogites of the Atbashy (South Tien Shan) and Maksyutov (South Urals) complexes, contrasting in depth, allows comparing the features of local fields in the mineral structure and relating them to the physicochemical conditions of the complex formation.

Keywords: UHP metamorphic complex, Maksyutov complex, Atbashy complex, depth of formation, nuclear gamma resonance (NGR), X-ray powder diffractometry (RPD) methods, fine structural organization of omphacite

минералообразования и эволюции метаморфизма Оценка параметров эклогитглаукофансланцевых комплексов проводится, как правило, с помощью минеральных равновесий с участием омфацита. Детальное изучение этого минерала методами ядерного гамма резонанса (ЯГР) и рентгеновской порошковой дифрактометрии (РПД) показало наличие в его составе тонкой структурной организации (Novikov, Sipavina, Sokolov, 1999; Новиков, Сипавина, Федькин, 2007; Федькин и др., 2007). Эти особенности, изученные в клинопироксенах из эклогитов контрастных по условиям формирования Атбашинского (Южный физико-химическим Тянь-Шань) И Максютовского (Южный Урал) эклогит-глаукофансланцевых комплексов, коррелируются с параметрами образования высокобарных пород и представляют собой еще один критерий оценки глубинности их происхождения.

Согласно концепции Мияширо о парных метаморфических поясах Максютовский и Атбашинский эклогит-глаукофансланцевые комплексы входят в систему внутриконтинентального Урало-Тянышаньского герцинского складчатого пояса и связаны с его различными ветвями внешней и внутренней, соответственно. Максютовский комплекс расположен в зоне Главного Уральского Разлома и трассирует зону сочленения Восточно-Европейской платформы и Магнитогорской островной дуги. Главной его особенностью является наличие в составе эклогитглаукофансланцевой толщи высокобарных пород минералогических признаков сверхвысокого давления (UHP): микровключения алмаза в породообразующих минералах, псевдоморфозы кварца по коэситу, графитовые кубоиды по алмазу. Это определяет максимальные параметры метаморфизма в области устойчивости алмаза и коэсита и на раннем этапе развития комплекса, которые могли достигать T=650-700°С и P=2.7-3.2 ГПа (Dobrersov et. al. 1996; Вализер и др., 2015; Fedkin et.al, 2017; Федькин 2020). Последующие ретроградные и повторные прогрессивные этапы метаморфизма происходили в условиях фации голубых сланцев (T ~ 450-700 °C, P ~ 1.2-1.7 ГПа) и зеленосланцевой (T ~ 380-470 °C, P ~ 0.7-1.3 ГПа) фации. Возраст основного этапа эклогитового метаморфизма оценивается как позднепалеозойский - 375-390 млн. лет. Однако некоторые исследователи отмечают более ранний, раннепалеозойский этап формирования комплекса - 533±4.6 млн. лет, и видят в этом его двухэтапное развитие (Шацкий и др., 1997, Вализер и др., 2015).

Атбашинский эклогит-глаукофансланцевый комплекс приурочен к важнейшей тектонической границе между северным и южным Тянь-Шанем - глубинным разломом Канск-Атбаши, и образует докембрийский фундамент герцинской складчатой системы. Детальные петрографические исследования эклогит-глаукофановых и других сопутствующих пород, включенных в Челокторскую свиту, показывают, что эти породы образовались в условиях умеренного (до 1.2-1.3 ГПа) давления и промежуточных температур 400-700 °С (Добрецов, Соболев, 1977) Прогрессивная зональность граната и ретроградная трансформация горных пород (рост глаукофана, мусковитизация, карбонизация и т. д.) интерпретирются с точки зрения интенсивного кислотного выщелачивания, метасоматоза на фоне протекающих метаморфических процессов. Имеющиеся петрохимические данные и наблюдаемая последовательность минеральных реакций, протекающих во время ретроградных преобразований высоко метаморфизованных пород (эклогитов и гранат-клинопироксеновых пород) в глаукофансодержащие и мусковит-кварцитовые сланцы, свидетельствуют о том, что химический состав горных пород комплекса на разных стадиях метаморфизма менялся в сторону уменьшения содержания оксидов Ca, Mg и Fe, плавном увеличении содержаний оксидов Si, Al и K и повышении активности натрия. Возраст метаморфизма эклогит-глаукофановых пород комплекса определен как 320-360 млн. лет (Добрецов, 1974), хотя имеются и более древние датировки - 520-550 и даже 1100 млн. лет. Последовательный переход от эклогитов к Grt-Gln породам, кварцитосланцам и хлоритовым диафторитам выстраивает типичный для областей внутриконтинентальных шовных структур тренд изменения Р-Т условий метаморфизма типа "clockwise" с низким (~10 град./км) геотермальным градиентом на начальном этапе развития и максимальными параметрами до T=650-700°C при P=1.4-1.5 ГПа (Федькин, 2004). Минимальные Р-Т условия минералообразования в породах Атбашинского комплекса зафиксированы на уровне низов зеленосланцевой фации в виде регрессивных Р-Т трендов от Т=550-570°С и Р=0.3-0.5 ГПа до Т=350-400°С при Р=0.05-0.2 ГПа. Прогрессивная направленность зафиксированная в метаморфических процессов, зональности граната. Ретроградная трансформация горных пород проходила на фоне интенсивного кислотного выщелачивания и магнезиального метасоматоза.

Изучение клинопироксена из эклогитов контрастных по глубинности образования вмещающих их комплексов позволило сопоставить особенности структуры минерала с физикохимическими условиями (в первую очередь давления) их формирования. Исследования проводились методами рентгеновской порошковой дифрактометрии (РПД) и ядерного гамма резонанса (ЯГР) в модельных системах пироксеновых Ge-Si твердых растворов. Замещение Si \rightarrow Ge в тетраэдрах "выводит из тени" высокобарные структуры клинопироксенов, не сохраняемые закалкой, принципиально расширяет диапазон изменения объема элементарной ячейки и позволяет изучить их особенности при нормальных условиях. Для сравнительного анализа структурных модификаций моноклинных пироксенов в работе использован метод топологических ниш. Для каждой из структур определялись области рассеяния параметров элементарной ячейки в координатах параметр – объем ($a, b, c, \beta - V$). Структурные превращения провоцировались путем избирательного замещения катионов в трех позициях – M1, M2 и тетраэдрах, что дает возможность не только определить ниши топологической устойчивости отдельных структур, но и получить важную информацию о природе этих превращений (Новиков и др., 2004, 2005).



Рис. 1а. Топологические β -V(A³) ниши четырех структур C2/c-I, C2/c-II, C2/c-III, P2/n Ge-Si пироксеновых твердых растворов и три участка генерального тренда β – V для природных пироксенов со структурой жадеита, Ромфацита и диопсида;

Рис. 16. ЯГР спектры омфацитов из эклогитов Атбашинского (At-47, X_{Jad} =0.16-0.36) и Максютовского (Mks-110, X_{Jad} =0.43-0.50) комплексов, их разностные спектры и выделенные спектры жадеита и диопсида.



На Рис. 1а показаны топологические ниши для пироксенов с большим размером катионов в позиции M2, Aeg структура C2/c-III; для пироксеновых систем с двухвалентными катионами, Hd структура C2/c-II; и структуры омфацита P2/n с разновалентными ионами и со среднем размером полиэдра M2. Ранее было показано, что в геденбергитовой структуре замещение Ca \rightarrow Na и Ca \rightarrow Fe в позиции M2 имеют разрыв, т.е. конечные члены этих рядов принадлежат различным структурным модификациям - C2/c-III и C2/c-III (Новиков и др., 2004). Эти две структуры разделяет тренд-ниша Jad-Om-Di (пр.гр. P2/n), в пределах которой выделяются три интервала, самый узкий из которых на шкале объема элементарной ячейки принадлежит омфациту.

Исследования локальных полей в ключевой структурной позиции M1, проведенные методом ЯГР, существенно проясняют ситуацию. Корректная интерпретация гамма-резонансных спектров омфацитов (Рис. 1b) затруднена из-за присутствия очень близких компонент. Применение процедуры их сужения заметно облегчает задачу, и в его спектрах удается определить два очень близких дублета с параметрами, совпадающими с параметрами дублетов M1a и M1b, характерными для диопсида и жадеита – структур C2/с-II и C2/с-I, соответственно (Рис. 2).

Это позволило сделать вывод) о присутствии в структуре омфацита P2/n двух различных катионных конфигураций M1-M2-T. Одна из них характерна для структуры жадеита (и тогда это конфигурация Al³⁺-Na¹⁺-Si и ей соответствует дублет ионов Fe²⁺ M1b), вторая – для Di-Hd структуры (конфигурация Mg-Ca-Si и другой дублет ионов Fe²⁺ – M1a). Изложенное дает основание считать структуру омфацита, несущую характерные признаки трех кристаллохимических миналов с ограниченной взаимной смесимостью, гибридной структурой (Новиков и др., 2007).



Рис. 2. Т-тренды (T=99-300K) "Q.s. – I.s." для дублетов ионов Fe^{2+} в позиции *M1*: омфациты и клинопироксены. 300K: HP-CFs (C2/c-I and P21/c), HP-Hd, Jad, C2/c, Na- и Fe-замещенный Ge-Hd (C2/c-II). 90-300K: Cpx P21/c, Hd (C2/c-II), Ge-Hd (C2/c-II), Fe- замещенный Ge-Hd (C2/c-II; Ca0.8Fe 0.2).

В ключевой позиции *M1* определено несколько дискретных электронных состояний ионов Fe^{2+} (Рис. 2.). Х-тренды QS-IS (квадрупольное расщепление - изомерный сдвиг) ионов Fe^{2+} , имеющих в соседних позициях M2 ионы Ca, Fe или Na, попадают в ниши трех различных моноклинных структур германатов с пр. гр. C2/с (Новиков, 2004). Кроме основного дублета M1(Hd), в ЯГР спектрах таких пироксенов были определены еще два: дублет M1a (в структурах P2₁/c, P2/n и C2/c-II) и дублет M1b (в структурах C2/c-I, P2/n, и Jad), причем, только в омфацитах с пр. гр. P2/n присутствуют именно такие три конфигурации: X(M2)=Ca, Fe и Na. Их появление в позиции M1

пироксеновых структур ионов Fe²⁺ с различной электронной структурой существенно дополняет представления о локальной структуре смешанных кристаллов.

Исследование омфацитов из эклогитов Атбашинского и Максютовского комплексов позволило сопоставить особенности локальных полей в них и связать их с особенностями структуры. В омфаците At-47 из эклогита Атбашинского комплекса с умеренным содержанием жадеитового компонента (X_{Jad}=0.16-0.36) наряду с дублетом M1, известного для геденбергита, более заметны конфигурации, характерные для диопсида (дублет M1a), а для образца Mks-110 из Максютовского эклогита (X_{Jad}=0.43-0.50) характерен жадеитовый дублет M1b (Рис. 1b). Присутствие в спектре последнего омфацита значительной доли полиэдров M1 (дублет M1b) с параметрами, характерными для высокобарной несохраняемой структуры клиноферросилита и жадеита, может служить признаком высокобарного происхождения исследованного омфацита.

Полученные данные подтверждают наличие эффекта взаимного упорядочения в позициях M1 и M2 катионов с контрастным размером и различным зарядом, что ожидаемо для омфацита. Анализ полученных результатов впервые выявляет важную роль границ топологической устойчивости пироксеновых структур в их превращениях при высоких давлениях и температурах. Прямое доказательство предпочтения локальных конфигураций $M^{3+}(M1) - M^{1+}(M2)$ проясняет физические мотивы упорядочения катионов при превращениях пироксенов, сопряженных с изменением их локальной электронной структуры. Локальное явление упорядочения M1-M2 индуцирует переход P2/n => C2/c, который зависит от T и P и может быть использован как для анализа структурных особенностей упорядочения катионов в природных омфацитах, так и в качестве перспективного сенсора «РТ истории», формирования эклогит-глаукофансланцевых комплексов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда РФФИ (гранты 05-05-64561, 05-07-90318) и Программы Фулбрайт Института Международного образования (гранты 2011 и 2015 гг.).

Литература

- Dobretsov N. L., Shatsky V. S., Coleman R. G., Lennykh V. I., Valizer P. M., Liou J. G., Zhang R. and Beane R. J.// International Geology Review, 1996, v. 38, p. 136-160.
- Novikov G.V., Sipavina L.V., Sokolov Yu.A. // Experiment in Geosciences. (1999) № 8, C.88-90.
- Вализер П.М., Краснобаев А.А., Русин А.И. // Докл. РАН, 2015, т.461, № 3, с.316-321.
- Добрецов Н.Л. Глаукофансланцевые и эклогит-глаукофансланцевые комплексы СССР. Тр. ИГиГ СО АН СССР, вып. 57. Н: Наука, 1974, 430 с.
- Добрецов Н.Л., Соболев Н.В. Глаукофансланцевые пояса. В кн. Метаморфические комплексы Азии. Н: Наука, 1977, с.283-288.
- Новиков Г.В., Сипавина Л.В., Федькин В.В. // Известия РАН. Серия физическая, 2007, том 71, № 9, с.1329-1332.
- Новиков Г.В., Сипавина Л.В., Ованесян Н.С., Кулаков В.И. // В сб. «Экспериментальная минералогия: некоторые итоги на рубеже столетий». М. «Наука». 2004. Т.2, С. 95-110.
- Новиков Г.В., Сипавина Л.В., Федькин В.В. //В сб. «Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов». Материалы Междунар. Конф. Казань: «Плутон». 2005. с.187.

Федькин В.В. // Геология и геофизика. 2020. Т.61, № 5-6.

- Федькин В.В. // Сб. «Экспериментальная минералогия: некоторые итоги на рубеже столетий». М. Наука. 2004, т.2, С.172-187.
- Федькин В.В., Новиков Г.В., Сипавина Л.В., Федькин А.В. // V Всероссийское совещание «МИНЕРАЛОГИЯ УРАЛА-2007» Доклады. Миасс. 2007. С. 17-22.
- Шацкий В.С., Ягоутц Э., Козьменко О.А. // Докл. АН 1997, Т. 352, № 6. С. 285-288.

УДК 552.111: 550.41

ВЕРИФИКАЦИЯ СИСТЕМЫ ТЕРМОБАРОМЕТРОВ-КОМПОЗИТОМЕТРОВ НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ И ПРИРОДНОМ МАТЕРИАЛЕ Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В., Романова Е.С.

ычков д.А., коптев-дворников с.Б., гоманова с.С. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва

Московскии государственныи университет им. М.В. Ломоносова, геологическии ф-т, Моск (dmibychkov@gmail.com)

VERIFICATION OF THE SYSTEM OF THERMOBAROMETERS-COMPOSITOMETERS ON EXPERIMENTAL AND NATURAL MATERIAL Bychkov D.A., Koptev-Dvornikov E.V., Romanova E.S.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (dmibychkov@gmail.com).

Abstract. The development of a system of thermobarometers - compositometers has been completed, which describes the equilibrium minerals - melt in anhydrous silicate systems in a wide range of temperatures, pressures and compositions of the melt from komatiites to dacites. Thermobarometers-compositometers have been developed both for silicate phases (olivine, plagioclase, clinopyroxene, orthopyroxene, pigeonite), and for ore minerals (magnetite, chrome spinel, ilmenite). In addition, an equation is derived that describes sulfide-silicate liquation. A joint verification of the algorithm of the CryMinal program and the obtained system of thermobarometers-compositometers based on the material of several experimental series with different order of phase appearance on the liquidus was performed. Verification results demonstrate good agreement between experimental and calculated data.

Keywords: thermobarometer, verification, silicate melt, equilibrium

Главной целью нашего исследования является реконструкция процессов образования крупных расслоенных базит-гипербазитовых интрузивов. Кроме того, исследование процессов формирования расслоенных интрузивов способно пролить свет на проблему магматической эволюции.

В последние десятилетия существенная часть усилий нашей научной группы была направлена на вывод термобарометров-композитометров для описания равновесия между минералами и расплавом в сухих базит-гипербазитовых системах в широком диапазоне составов расплава, температуры, давления и летучести кислорода. К настоящему времени эту работу можно считать в первом приближении законченной, так как нами разработаны термобарометры-композитометры как для силикатных минералов: оливина, плагиоклаза, ортопироксена, клинопироксена, пижонита (Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А., 2019; Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А., 2018; Коптев-Дворников, Бычков, 2007), так и рудных минералов: магнетита, ильменита и хромшпинелидов (Арьяева и др., 2018; Арьяева и др., 2016; Черных, 2017). Кроме того, разработан термобарометр, позволяющий определить температуру и содержание в расплаве сульфидной серы при отделении от него сульфидной жидкости (Коптев-Дворников и др., 2012).

Все разработанные термобарометры-композитометры удовлетворительно воспроизводят как состав минералов, равновесных с силикатным расплавом так и температуру равновесия. Однако качество моделирования равновесия определяется не столько работой каждого термобарометра-композитометра в отдельности, сколько общей работой всего комплекса термобарометров-композитометров как единого целого.

Верификация работы системы термобарометров-композитометров проводилась на материале серий закалочных экспериментов с единым стартовым составом системы, выполненных при различных температурах и летучестях кислорода. В качестве интегральной характеристики, характеризующей отклонение расчётных результатов от экспериментальных, мы выбрали сумму квадратов отклонений концентраций компонентов расплава между расчетом и экспериментом.

Результаты первых расчетов оказались не вполне удовлетворительными. При этом из опыта предыдущих расчётов мы знали, что относительно небольшие отклонения в летучести кислорода (в пределах одной логарифмической единицы) могут приводить к заметному изменению фазового состава. Исходя из этого мы решили в расчётах зафиксировать валовый состав системы и температуру эксперимента в соответствии с опубликованными авторами, а летучесть кислорода использовать в качестве подгоночного параметра.

Для демонстрации полученных результатов были выбраны две серии закалочных экспериментов из базы данных INFOREX (Ariskin et al., 1992; Арискин и др., 1997) (все номера экспериментов, названия стартовых составов и номера публикаций приводятся с соответствующими номерами из базы данных

Труды ВЕСЭМПГ-2020

INFOREX) 236 публикация (Tuff, 2005), с номерами экспериментов с 1 по 6 и стартовым составом BAS-1, 67 публикация (Grove, 1989), с номерами экспериментов с 26 по 32 и стартовым составом AND-2.

По результатам расчётов в программе CryMinal для каждого стартового состава и определённой температуры был построен график зависимости суммы квадратов отклонений состава расплава от экспериментального в зависимости от летучести кислорода. Оптимальной считалась та летучесть кислорода, при которой отклонение состава расплава было минимальным.

В результате применения этого подхода для 236 работы мы видим (Рис. 1), что температуры появления фаз на ликвидусе и пропорции их кристаллизации воспроизводятся удовлетворительно.



Рис. 1. Экспериментальные (маркеры) и расчётные (линии) содержания фаз в экспериментальной серии со стартовым составом 236 BAS-1.

При этом следует заметить, что минимизировались отклонения состава расплава, а пропорции кристаллизации фаз воспроизвелись без дополнительных усилий авторов.



Рис. 2. Экспериментальные (маркеры) и расчётные (линии) содержания оксидов в расплавах экспериментальной серии со стартовым составом 236 BAS-1.

Рассчитанный состав расплава также хорошо воспроизводится (Рис. 2). Разница в содержаниях оксидов не превышала 0,6 вес.% для SiO₂, 0,7 вес.% для TiO₂, 0,5 вес.% для Al₂O₃, 0,4 вес.% для FeO, 0,16 вес.% для MnO, 0,39 вес.% для MgO, 0,48 вес.% для CaO, 0,82 вес.% для Na₂O, 0,04 вес.% для K₂O. При этом

отклонения подобранной летучести кислорода от экспериментальной лежат в пределах от 0,1 до 1,35 логарифмической единицы.

При верификации расчётов на серии экспериментов из 67 работы со стартовым составом AND-2 оказалось, что содержания плагиоклаза, авгита и пижонита воспроизводятся удовлетворительно, однако вместо оливина, начиная с самых высоких экспериментальных температур появляется ортопироксен (Рис. 3). Это является результатом того, что расчётный ликвидус ортопироксена оказывается по температуре на несколько градусов выше ликвидуса оливина. При температурах 1112°С и ниже фазовый состав системы воспроизводится очень хорошо. Особенно примечательно соответствие положения перитектической реакции между ортопироксеном и пижонитом экспериментальному.



Рис. 3. Экспериментальные (маркеры) и расчётные (линии) содержания фаз в экспериментальной серии со стартовым составом 67 ANB-2.



Рис. 4. Экспериментальные (маркеры) и расчётные (линии) содержания оксидов в расплавах экспериментальной серии со стартовым составом 67 ANB-2.

Рассчитанный состав расплава также хорошо воспроизводится (Рис. 4). Отклонение концентраций оксидов не превысило 0,7 вес.% для SiO₂, 0,1 вес.% для TiO₂, 0,3 вес.% для Al₂O₃, 0,45 вес.% для FeO, 0,07 вес.% для MnO, 0,25 вес.% для MgO, 0,34 вес.% для CaO, 0,20 вес.% для Na₂O, 0,15 вес.% для K₂O.

Отклонения подобранной летучести кислорода от экспериментальной лежат в пределах от 0,07 до 2,99 логарифмической единицы. При этом наибольшие отклонения в летучести кислорода наблюдаются для наиболее высокотемпературных экспериментов. Аналогичная закономерность проявлялась и в других сериях расчётов.

В целом, комплекс термобарометров-композитометров для силикатных минералов показал свою удовлетворительную работоспособность. Расчетная последовательность кристаллизации совпадает с заявленной в экспериментах.

В рассмотренных сериях экспериментов в некоторых температурных сечениях вместо оливина в расчетах присутствует ортопироксен. Это значит, что корректность моделирования оливинортопироксеновой перитектики нуждается в тестировании на большем числе экспериментов.

Авторы искренне благодарны коллективу, создавшему и непрерывно пополняющему систему ИНФОРЭКС за их самоотверженный труд.

- Арискин А.А., Мешалкин С.С., Альмеев Р.Р., Бармина Г.С., Николаев Г.С. Информационно-поисковая система ИНФОРЭКС: анализ и обработка экспериментальных данных по фазовым равновесиям изверженных пород. Петрология. 1997 Т.5. № 1. с.32-41.
- Арьяева Н.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Ликвидусный термобарометр для моделирования равновесия магнетит–расплав // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2018. № 1. С. 70–79.
- Арьяева Н.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Ликвидусный термобарометр для моделирования равновесия хромшпинелиды-расплав: метод вывода и верификация // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2016. № 4. С. 30–39.
- Коптев-Дворников Е.В., Арьяева Н.С., Бычков Д.А. Уравнение термобарометра для описания сульфидсиликатной ликвации в базитовых системах // Петрология. — 2012. — Т. 20, № 5. — С. 1–18.
- Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Разработка ликвидусного термобарометра для моделирования равновесия оливин–расплав // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2019. № 5. С. 62–74.
- Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Уравнения для расчёта содержания малых компонентов (Fe, Mg, K) в плагиоклазах, равновесных с расплавом // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 18-19 апреля 2018 года. ГЕОХИ РАН Москва, 2018. С. 114–116.
- Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Геотермометры для широкого диапазона составов базитов // Материалы международной конференции «Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей». Иркутск: Изд-во СО РАН, 2007. С. 178–181.
- Черных Н.С. Влияние физико-химических параметров на отделение рудных фаз от базитовых магм (по результатам математического моделирования): дис. канд. геол.-мин. наук.- М., 2017.- Режим доступа: https://istina.msu.ru/download/31973484/1gt8NA:AAlr7ogU29Rp0d-8y3Jqv9TrURs/
- Ariskin A.A., Bouadze K.V., Meshalkin S.S., Tsekhonya T.I. INFOREX: A database on experimental studies of phase relations in silicate systems // Amer. Mineral. 1992. Vol.77. P. 668-669.
- Grove T.L., Juster T.C. Experimental investigations of low-Ca pyroxene stability and olivine-pyroxene-liquid equilibria at 1-atm in natural basaltic and andesitic liquids // Contribs Mineral. and Petrol., 1989, V. 103, N3, P. 287-305.
- Sano T., Fujii T., Deshmukh S.S., Fukuoka T., Aramaki S. Differen- tiation processes of Deccan Trap Basalts: Contribution from geochemistry and experimental petrology // J. Petrol., 2001, V. 42, N 12, P. 2175-2195.
- Tuff J., Takahashi E., Gibson S.A. Experimental constraints on the role of garnet pyroxenite in the genesis of high-Fe mantle plume derived melts // J. Petrol., 2005, V. 46, N 10, P. 2023-2058.

УДК 553.491.8:549.271(571.5) КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗВЕСТКОВО-ЩЕЛОЧНЫХ ФОСФАТОВ ИЗ МАГМАТИЧЕСКОГО РАСПЛАВА Когарко Л.Н.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (kogarko@geokhi.ru)

CRYSTALLIZATION OF CALCAREOUS-ALKALINE PHOSPHATES FROM MAGMATIC MELT Academician Kogarko L.N.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (kogarko@geokhi.ru)

Abstract. Apatite is the main, practically the only phosphate mineral of igneous rocks. At the same time, numerous high-temperature phosphate phases of more complex composition are known: silicophosphates (silikovrnotite $Ca_5P_2SiO_{12}$, nagelschmidtite $-Ca_7P_2Si_2O_{16}$, etc.), observed in the basic fluorine metallurgical slags (Lapin, 1956), as well as double phosphates: renanite (CaNaPO₄) – calcium orthophosphate (Ca₃ (PO₄)₂) occurr in products of high-temperature solid-phase processing of apatite with sodium carbonate (Gunawardane, Glasser, 1979; Niragu et al., 1984).

We experimentally studied the phase diagram $NaAlSiO_4$ (nepheline) $-Ca_5(PO_4)_3$ (apatite) - $CaMg(Si_2O_6)$ (diopside). In the Apatite-nepheline section, we found double phosphate $NaCaPO_4$, which is stable in the high-temperature region. The closest natural analogue of this phase is mineral is arctite $Ca_4Na_2(PO_4)_3$.

The main reason for the absence of double phosphate in natural igneous rocks is probably that thay are crystallize only at sufficiently high concentrations of phosphorus in the melt (>6 wt. $\% P_2O_5$), which are not reached in magmas in the temperature range of stability of this mineral.

Keywords: Magmatic phosphates, Phase diagram apatite-nepheline-diopside, Apatite, Arctite

Апатит является практически единственным фосфатным минералом магматических горных пород. В то же время известны многочисленные высокотемпературные фосфатные минералы более сложного состава — силикофосфаты (силикокарнотит — $Ca_5P_2SiO_{12}$, нагельшмидтит — $Ca_7P_2Si_2O_{16}$ и др.), наблюдаемые в основных фосфористых металлургических шлаках (Лапин, 1956), а также двойные фосфаты системы ренанит (CaNaPO₄) — ортофосфат кальция (Ca₃(PO₄)₂), встречающиеся в продуктах высокотемпературной твердофазовой переработки апатита с карбонатом натрия (Gunawardane, Glasser, 1979; Niragu et al., 1984). Подобные двойные фосфаты обнаружены в метеоритах: бухвальдит (CaNaPO₄) (Olsen et al., 1977) и мерриллит (3CaO • Na₂O X P₂O₅) (Червинский, 1941).

Выделение сложных фосфатов в равновесии с алюмосиликатным расплавом наблюдалось нами в системах нефелин — фторапатит (Когарко, 1971) и нефелин — диопсид — фторапатит (Когарко и др., 1984), а также из расплавов ийолит-уртитового состава с апатитом, в которые добавлялось небольшое количество одного из окислов Na₂O, K₂O или CaO (Когарко и др., 1987). Фосфатный минерал кристаллизуется в качестве первой ликвидусной фазы. Кристаллы, как правило, округлой формы, размеры 1—2 мм группируются в виде «цветов», гроздьев либо дают дендритовые скопления (Рис. 1). Кристаллы бледно- голубого цвета, одноосные, отрицательные с показателями преломления $n_g = 1,597$ и $n_p = 1,592$, легко растворимые в соляной кислоте.

Химический состав минерала определен с помощью микрозонда «САМЕВАХ». Поскольку анализ на фтор требует длительной экспозиции, состав определяли в два этапа: сначала минерал анализировали на все элементы, кроме фтора, затем отдельно определяли фтор. В качестве эталона использовали фторапатит. Составы фосфатов и равновесных с ними расплавов приведены в табл.1.



Рис. 1. Кристаллы двойного фосфата в стекле ийолит-уртитового состава *т* 1300° С, состав 4 (см. таблицу 1).

Как видно из таблицы 1, полученный искусственный минерал представляет собой двойной фосфат кальция и натрия. Кроме этих элементов в небольших количествах присутствуют кремний, магний, железо, фтор и калий, причем содержание последнего растет с ростом концентрации его в расплаве. Количество фтора, входящего в минерал, напротив, не зависит от концентрации этого элемента в расплаве и составляет ~1 мас.%.

Из данных анализа следует, что полученный двойной фосфат представляет собой фазу переменного состава, основными минералами которой являются NaCaPO₄ и Ca₃(PO₄)₂. Соотношения этих компонентов меняются от 2,6 до 5,0. Кроме того, в кристаллах постоянно присутствует ~2 мас.% CaF₂ и Ca₂SiO₄, содержание которого варьирует от 2 до 12 мас.%, причем наиболее высокие концентрации этого минала наблюдаются в кристаллах, равновесных с высококальциевыми расплавами. Ограниченное количество имеющихся экспериментальных данных не позволяет выявить количественных взаимосвязей составов расплава и кристаллов.

Из сопоставления составов полученных кристаллов и минеральных фаз системы NaCaPO₄----Са₃(PO₄)₂—Са₂SiO₄ (рис. 2) видно, что проекции составов обсуждаемых фосфатов ложатся частично в поле твердых растворов α-ренанита либо в двухфазовую область твердые растворы α-ренанита+фаза А. Полученный минерал не может быть отождествлен ни с твердым раствором на основе ренанита, ни с фазой А, так как от первого он существенно отличается по оптическим свойствам (ренанит (бухвальдит)—двуосный, отрицательный с показателями преломления $n_g = 1,616, n_m - 1,610, n_p = 1,607$ (Olsen et al., 1977)), а от фазы А — более высоким соотношением главных минералов (для фазы А NaCaPO₄/Ca₃(PO₄)₂ = 0,5— 2,0 (Berak, Znamierowska, 1973; Ando, Matsuno, 1968)), кроме того, в минерале всегда присутствует, как уже упоминалось, фтор, количество которого постоянно и не зависит от концентрации этого элемента в расплаве. Последнее, по-видимому, указывает на то, что фтор является обязательным компонентом рассматриваемого минерала. В этой связи наиболее близким природным аналогом минерала является арктит, обнаруженный и исследованный А. П. Хомяковым с соавт. (Хомяков и др., 1981) в пегматитовом прожилке ультращелочного состава, секущем ийолитуртиты Хибинского массива. Идеализированная стехиометрия арктита: Ca₄Na₂(PO₄)₃. Химический состав природного арктита на много сложнее (помимо кальция, натрия и фосфора, в нем содержатся 12% BaO, 3% ZrO₂, 3,6% SiO₂ и 5% F). Этот минерал является одноосным, отрицательным с n_g= 1,578 и n_p= 1,577.



Рис. 2. Положение двойных фосфатов на диаграмме CaNaPO₄—Ca₂SiO₄—Ca₃ (PO₄)₂— CaF₂. Цифры соответствуют номеру образца в таблице. Звездочкой обозначен арктит. Фазовые поля на треугольнике фосфатов по (Berak, Znamierowska, 1973) для 1300° С.

Кристаллохимические формулы исследованных нами минералов могут быть выражены как (порядковые номера в соответствии с таблицей)

1. Ca_{3,72}Na_{1,66} (PO₄)₃ (F_{0,26}O_x)

2. Ca_{3,68}Na_{1,95} (PO₄)₃ (F_{0,25}O_x)

3. (Ca, Mg, Fe)_{3,73} (Na, K)_{1,59}[(P, Si)O₄]₃(F, O)

4. (Ca, Mg, Fe)_{3,57} (Na, K)_{1,99} [(P, Si) O₄]₃ (F, O)

5. (Ca, Mg, Fe)_{3,66} (Na, K)_{1,94}[(P, Si)O₄]₃(F, O)

6. (Ca, Mg, Fe)_{3,90} (Na, K)_{1,69}[(P, Si)O₄]₃(F, O)

или в идеализированном виде: $Ca_4Na_2(PO_4)_3$ (O, F), т. е. стехиометрический состав отвечает арктиту, если пренебречь некоторым дефицитом в катионной части, который носит систематический характер и выходит за пределы погрешности анализов. Кроме того, содержания фтора в минерале существенно ниже, чем в идеализированной формуле.



Рис. 3. Фазовые соотношения в системе NaAlSiO₄ — CaMgSi₂O₆—Ca₅(PO₄)₃F при 1 атм. давлении (Kogarko, 1977). Cg — карнегиит, Ne — нефелин, Ol — оливин, Me — мелелит, Di — диопсид, Ap — апатит, в Sph — арктит, L1+L2 — две несмешивающихся жидкости, • — средний состав апатит-нефелиновой интрузии.
Апатит		1,20	0,04	0,05	0,23	0,02	55,08	0,28	0,10	39,71	3,24					
6(1300° C)	расплав	32,68	1,71	15,40	4,98	1,87	24,87	8,12	3,06	6,56	0,63					
	фосфат	4,09	0,04	0,06	0,21	0,33	44,21	10,13	1,08	38,97	0,84		350	100	68	22
5 (1300° C)	расплав	35,29	2,38	18,22	5,54	1,31	13,28	8,35	8,81	6,17	0,57			-		
	фосфат	1,70	0,03	0,15	0,27	0,36	41,51	11,07	2,03	41,90	0,94	-	400	95	28	25
0° C)	расплав	36,10	2,65	18,78	5,82	1,45	13,79	10,78	4,08	5,94	0,58	а миналы				
4 (1300	фосфат	1,41	0,05	0,16	0,25	0,45	40,40	12,73	0,91	42,68	0,91	ссчитанные н	429	86	23	24
0° C)	расплав	33,68	1,67	15,85	5,10	1,91	23,40	8,27	3,26	6,20	0,55	Составы фосфатов, ра				
3 (13)	фосфат	3,33	0,01	0,07	0,17	0,38	43,92	9,87	1,08	40,22	0,89		341	113	55	23
00° C)	расплав	34,32		29,08			12,79	15,07		7,83	0,70					
2 (14	фосфат	0,69		0,12			42,31	12,38		43,47	0,96		399	107	11	25
50° C)	расплав	31,17		25,83			18,07	12,46		11,21	1,11					
1 (145	фосфат	0,83		0,20			43,46	10,82		43,63	1,03		349	133	14	27
Остав	000100	SiO2	TiO,	Al2O3	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K_2O	P_2O_5	Н		NaCaPO ₄	Ca3 (PO4)3	Ca ₂ SiO ₄	CaF ₂

мас.%
расплавов,
имин :
равновесных с
фосфатов и
и двойных
. Cocrabb
Таблица 1

Образование и дифференциация магм

Исследования растворимости апатита в алюмосиликатных расплавах различного состава (Когарко и др., 1987) показали, что кристаллизация двойных фосфатов наблюдается только из расплавов, суммарное содержание щелочей в которых превышает 11% при концентрации P₂O₅ >6%. Температурная область устойчивости двойных фосфатов определяется составом расплава. В системе апатит — нефелин (Когарко, 1971) кристаллизация начинается при температуре 1500°С и продолжается (совместно с апатитом или без него) до T солидуса (1270°C). В тройной системе апатит — нефелин — диопсид поле устойчивости двойного фосфата также охватывает высокотемпературную область системы, причем он является первой ликвидусной фазой. При понижении Т к нему присоединяется апатит, а в низкотемпературной области (ниже 1125°C) в продуктах закалки двойной фосфат не обнаружен. По-видимому, при понижении Т двойной фосфат вступает в реакцию с расплавом, давая апатит. Аналогичная картина наблюдается для ийолит-уртитовых расплавов. Для состава 4 (Табл. 1) первые кристаллы двойного фосфата появляются при температуре — 1375°С, далее при 1200°С появляются первые кристаллы апатита, и совместная кристаллизация двух минеральных фаз наблюдается по крайней мере до 1078°C, причем по мере понижения Т меняется соотношение между количеством двойного фосфата и апатита так, что при 1078°С происходят только единичные выделения двойного фосфата на фоне хорошо ограненных многочисленных кристаллов апатита.

Главной причиной отсутствия двойного фосфата в природных магматических горных породах, вероятно, является то, что он кристаллизуется только при достаточно больших содержаниях фосфора в расплаве (>6 мас. % P₂O₅), которые не достигаются в магмах в области температур устойчивости этого минерала.

Работа выполнена в рамках темы по государственному заданию № 0137-2019-0014.

Литература

Ando J., Matsuno S. (1968). Ca₃(PO₄)₂–CaNaPO₄ system // Bull. Chem. Soc. Jap. V. 41. P. 342-347.

- Berak J., Znamierowska T. (1973) Phase equilibria in system CaO– Na₂O–P₂O₅. 4. Partial system CaO– Ca₂P₂O₇–Na₂O // Roczniki Chemii Ann. Soc. Chim. Polonorum. V. 47. P. 1137-1148.
- Phosphate Minerals edited by J. O. Nriagu and P. B. Moore. Springer-Verlag, Berlin, (1984). 442 p. DOI: 10.1002/gj.3350200213.

Gunawardane R. P., Glasser F.P. (1979). Reaction of chlorapatite, Ca₅(PO₄)₃(Cl, F) with sodium carbonate and silica // J. Materials Sci. V. 14. P. 2797 - 2810.

Olsen E., Erlichman J., Bunch T.E. (1977). Buchwaldite, a new meteoritic phosphate mineral // Amer. Miner. V. 62. P. 362-364.

Когарко Л.Н., Кригман Л.Д., Крот Т.В. (1987). Растворимость и геохимия фосфора в магмах // Геохимия. № 7. С. 915.

Когарко Л.Н. (1971). Фазовые равновесия в системе нефелин - F-апатит // Геохимия. № 2. С. 160.

Когарко Л.Н., Кригман Л.Д., Белякова Е.Н. (1984). Система нефелин-диопсид-апатит и эволюция расплавов при кристаллизации апатитоносной ийолит-уртитовой магмы // Геохимия. № 4. С. 472.

Лапин В.В. (1956) // Тр. Ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. Вып. 2. С. 76.

Хомяков А.П., Быкова А.В., Курова Т.А. (1981) // Зап. Всесоюз. минерал, о-ва. № 4. С. 506. Червинский П.Н. (1941) // Метеоритика. Т. 2. С. 83.

УДК 552.111: 550.41

ОРТОПИРОКСЕНОВЫЙ ЛИКВИДУСНЫЙ ТЕРМОБАРОМЕТР-КОМПОЗИТОМЕТР ДЛЯ ДИАПАЗОНА СОСТАВОВ РАСПЛАВОВ ОТ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ БАЗИТОВ ДО ДАЦИТОВ Коптев-Дворников Е.В., Романова Е.С., Бычков Д.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва (ekoptev@geol.msu.ru)

ORTHOPYROXENE LIQUIDUS THERMOBAROMETER-COMPOSITOMETER FOR A RANGE OF MELT COMPOSITIONS FROM MAGNESIAN BASITES TO DACITES Koptev-Dvornikov E.V., Romanova E.S., Bychkov D.A.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (ekoptev@geol.msu.ru)

Abstract. The results of 354 "dry" quenching experiments (201 of them are high-pressure up to 23 kbar) characterizing the compositions of coexisting orthopyroxenes and melts were extracted from the INFOREX database. The orthopyroxene compositions were recalculated to 9 end-members: MgSiO₃ (En – enstatite), FeSiO₃ (Fs – ferrosilite), CaSiO₃ (Wo – wollastonite), FeAlO₃ (FeAl – ferral), AlAlO₃ (AlAl – alal), Na_{0.5}Al_{0.5}SiO₃ (Jd – jadeite), MgTiO₃ (MgTi – magti), MnSiO₃ (Rdn – rhodonite), CrSiO₃ (CrSiO₃ – chrompyroxene). Thus, orthopyroxene liquidus thermobarometer represents a system of 9 equations, for example, for En:

$$X^{En} = \exp(A/T + \beta P/T + B + D \lg f_{O_2} + \sum J_i X_i + \ln a_{MgO}^l + \ln a_{SiO_2}^l),$$

where *P* is the pressure in kbar, *T* is the absolute temperature, f_{O_2} is the oxygen fugacity, X_i is the molar fraction of the *i*-th component of the melt, *A*, β , *D*, J_i are the coefficients at the corresponding variables, *B* is the constant, a_i^l is the activity of the components in the melt according to the two-lattice model of silicate liquid of Nielsen with co-authors. In the temperature range from 1050 до 1500°C, with a 95% probability, the calculated value of the liquidus temperature of orthopyroxene differs from the unknown true temperature by an amount not exceeding ± 5 degrees.

Keywords: orthopyroxene, silicate melt, equilibrium, equation, thermobarometer, modeling

С целью разработки системы уравнений, предназначенной для моделирования равновесия ортопироксенов с расплавом, методами многомерной статистики обработаны результаты 354 «сухих» закалочных экспериментов (из них 201 высокобарный). Каждый эксперимент охарактеризован



Рис. 1. Составы экспериментальных расплавов.

температурой, давлением, летучестью кислорода, Лиапазон составами фаз. составов расплавов от магнезиальных базальтов ДО дацитов (Рис. 1). Данные извлечены из базы данных ИНФОРЕКС (Арискин и др, 1997).

Задачей являлся вывод таких уравнений, которые могли бы предсказывать состав ортопироксена, включая содержания малых компонентов, В широком диапазоне составов базитовых систем. Перебрав ряд подходов к учёту состава системы при расчёте константы равновесия, E.B. Коптев-Дворников И Д.А. Бычков (КоптевДворников, Бычков, 2007) остановились на следующем виде уравнения:

$$\ln K = \frac{A + \beta P}{T} + B + D \lg fO_2 + E \ln\left(\frac{Al}{Si}\right) + FW + \sum_{i=1}^n J_i X_i \quad (1)$$

где K – константа реакции образования минала какой-либо кристаллической фазы; P – давление в кбар; T – абсолютная температура; fO_2 – летучесть кислорода в барах, $W=\ln((Na+K)Al/Si^2)$, X_i – мольная доля i-ого компонента расплава, n – количество учитываемых компонентов. Параметры Al/Si и W (они вычисляются с использованием атомных количеств элементов) предложены (Арискин, Бармина, 2000) для уточнения оливиновых и плагиоклазовых термобарометров соответственно. A, β , D, E, F, J_i – коэффициенты при соответствующих переменных, B – константа. В основу нахождения этих коэффициентов положен принцип использования методов многомерной статистики. Из вида известных физико-химических уравнений следует термодинамический смысл этих констант: $A \sim \Delta H/R$,

$$\beta \sim -\Delta V/R$$
, { $B + D \log fO_2 + E \ln \left(\frac{AI}{Si}\right) + FW + \sum_{i=1}^n J_i X_i$ } $\sim -\Delta S/R$, где ΔH , ΔV и ΔS - энтальпийный, объёмный

и энтропийный эффекты фазовой реакции, *R* – универсальная газовая постоянная.

Традиционно состав ортопироксенов пересчитывают на три минала – ферросилитовый, энстатитовый и волластонитовый. Однако, как в природных образцах, так и в экспериментальных ортопироксенах, микрозондовый анализ обнаруживает присутствие TiO_2 , Al_2O_3 , MnO, Na_2O , Cr_2O_3 в количествах, достигающих первых процентов. В связи с этим мы пересчитывали химические составы ортопироксенов на 9 миналов – энстатит $MgSiO_3$ (En), ферросилит $FeSiO_3$ (Fs), волластонит $CaSiO_3$ (Wo), ферал $FeAlO_3$ (FeAl), алал $AlAlO_3$ (AlAl), жадеит $Na_{0.5}Al_{0.5}SiO_3$ (Jd), магти $MgTiO_3$ (MgTi), родонит $MnSiO_3$ (Rdn), хромпироксен $CrSiO_3$ (CrPx).

Образование вышеперечисленных миналов из расплава описывается следующими гетерофазовыми реакциями:

$MgO^{1} + SiO_{2}^{1} = MgSiO_{3}$	(En)	
$FeO^{1} + SiO_{2}^{1} = FeSiO_{3}$	(Fs)	
$CaO^1 + SiO_2^1 = CaSiO_3$	(Wo)	
$\operatorname{FeO}_{1,5}^{l} + \operatorname{AlO}_{1,5}^{l} = \operatorname{FeAlO}_{3}$	(FeAl)	(2)
$AlO^{l}_{1,5} + AlO^{l}_{1,5} = AlAlO_{3}$	(AlAl)	
$0,5NaO_{0,5}^{l}+0,5AlO_{1,5}^{l}+SiO_{2}^{l}=Na_{0,5}Al_{0,5}SiO_{3}$	(Jd)	
$MgO^{l} + TiO^{l}_{2} = MgTiO_{3}$	(MgTi)	
$MnO^{l} + SiO^{l}_{2} = MnSiO_{3}$	(Rdn)	
$CrO^{1} + SiO_{2}^{1} = CrSiO_{3}$	(CrPx)	

Из вида уравнения (1) и реакций (2) следуют выражения для расчета содержаний ортопироксеновых миналов в минерале. Пример для энстатитового минала:

$$X_{En} = \exp\left[\frac{\left(A_{En} + \beta_{En}P\right)}{T} + B_{En} + D_{En} \lg f_{O_2} + E_{En} \ln\left(\frac{Al}{Si}\right) + \sum_{i=1}^{n} J_{En,i} X_i^l + \ln a_{MgO}^l + \ln a_{SiO_2}^l\right],$$
(3)

где *a_i* – активности исходных компонентов в расплаве согласно двухрешёточной модели силикатной жидкости Нильсена с соавторами (см. Френкель и др., 1988).

Соответствующий вид имеют выражения для остальных миналов. Нахождение коэффициентов при переменных и константы в уравнении (1) выполняется путем минимизации суммы квадратов разностей между расчётными и экспериментальными содержаниями миналов с использованием надстройки «поиск решения» в программе Excel. Процесс оптимизации, как правило, не является одноактным. Результаты оптимизации считаются удовлетворительными, если угловой коэффициент в уравнении линейной регрессии близок к 1, свободный член к 0, остатки распределены по нормальному закону. В ряде случаев в результате статистической обработки линейные тренды на графиках корреляции расчётных и экспериментальных значений существенно отклоняются от линии равных значений, причём отсутствуют эксперименты, сильно отклоняющиеся от общего массива точек, при этом распределение остатков миналов носит нормальный характер. В этих случаях для улучшения согласования между расчётными и экспериментальными значениями вводится дополнительная поправка в виде линейного уравнения:

$$X_m = a * X'_m + b , \qquad (4)$$

	En	Ea	Wa	E- A1	A 1 A 1	LI	M-T:	Dala	C-D-
	En	FS	wo	FeAI	AIAI	Ja	Mg11	Ran	CrPx
А	4367.17	3672.30	4208.23	0	563.456	0	13273.2	0	0
β	18.1552	27.9113	35.9712	-2.60667	84.4695	92.7083	33.399	16.2408	-14.6675
В	-4.13849	-2.29436	-22.6408	-2.59057	3.28893	-17.669	-24.842	1.5431	-119.964
D	0.013518	0.028487	0.034226	-0.39537	0.025223	0.05696	0.052721	0.026345	-0.01207
$J_{ m Si}$	2.73761	0.51619	16.7885	-2.02774	-12.1304	12.5197	11.937	0.0000	117.0551
$J_{ m Ti}$	3.71774	0.18789	20.7392	3.74888	2.30691	23.1962	13.2311	6.7890	119.1513
$J_{ m Al}$	3.21077	0.09881	16.3215	0	4.14921	10.5077	26.2508	0.5438	126.2561
$J_{{ m Fe3}+}$	1.82279	-2.68149	16.0574	0	-9.99135	6.9171	7.4168	-7.4012	138.6687
$J_{{ m Fe}2^+}$	2.81798	0	22.7085	-2.81098	3.91451	24.1806	21.9229	-1.7883	123.6371
$J_{ m Mg}$	0	-2.63958	18.2177	10.3944	-0.08665	17.6987	16.0298	-7.0613	122.5131
$J_{\rm Ca}$	2.70927	0.22839	24.4795	3.67546	-2.22597	12.5589	15.9297	-1.7578	127.6212
$J_{ m Na}$	1.08326	-1.40199	22.7930	2.34936	3.46198	27.4238	10.5884	-7.8188	126.456
$J_{ m K}$	5.06150	-1.3922	27.5633	-7.76535	2.20319	24.6372	15.1358	-0.2909	140.271
		П	оправочные	коэффицие	енты для ур	авнений в	ида (4)		
a	0.82757	1	1	0.75468	1	1	1	0.9504	0.83503
b	0.136896	0	0	0.003662	0	0	0	0.000182	0.002123

Таблица 1. Значения коэффициентов и константы для уравнений вида (3) и (4)



Рис. 2. Графики соответствия расчетных и экспериментальных содержаний оксидов в ортопироксенах и гистограммы распределения соответствующих остатков,

где X'_m – содержание минала, рассчитанное по уравнению вида (3), *а* и *b* – коэффициенты в уравнении линейного тренда зависимости между экспериментальными и расчетными содержаниями минала. Результаты оптимизации представлены в Табл. 1.

Рассчитанные содержания миналов были пересчитаны на весовые проценты содержаний оксидов, поскольку цель разработки ликвидусных композитометров состоит не в предсказании составов твердых фаз в виде мольных долей миналов, а в предсказании их составов в виде весовых процентов оксидов, поскольку при моделировании фракционирования минералов именно в виде оксидов будет осуществляться извлечение (или добавление) компонентов из (в) расплава. Состав экспериментальных ортопироксенов представлен в весовых процентах, поэтому верификацию рассчитанных составов необходимо выполнять в этих же параметрах. Кроме того, при пересчете ортопироксенов на миналы был принят ряд постулатов, справедливость которых тоже нуждается в проверке. Сравнение рассчитанных и экспериментальных составов ортопироксенов приведено на рис. 2. На графиках черные прямые — линейные тренды, фиолетовые прямые — линии равных значений (практически совпадают). На гистограммах остатков черные кривые – линии аппроксимации нормальным распределением. Полупрозрачные области – доверительные интервалы на 95% уровне надёжности.

Одним из статистически обоснованных критериев качества термобарометров является размер доверительного интервала на заданном уровне надёжности линейной регрессии между экспериментальными и расчетными величинами. Преимуществом доверительных интервалов для оценки качества уравнения, по сравнению, например, со стандартными отклонениями, является их наглядность и то обстоятельство, что с ростом размера выборки доверительный интервал сужается. Погрешность предсказания содержаний оксидов в ортопироксенах в вес.% не превышает для: SiO₂ ± 0.26 , TiO₂ ± 0.02 , Al₂O₃ ± 0.14 , FeO ± 0.15 , MnO ± 0.01 , MgO ± 0.28 , CaO ± 0.12 , Na₂O ± 0.01 , Cr₂O₃ ± 0.04 . Это обстоятельство позволит моделировать фракционирование этих элементов с более высокой точностью, что может оказаться полезным, например, в процедурах геохимической термометрии.



доверительного интервала на 95% уровне надежности ±3.7°С из выборки.

Были рассчитаны температуры ликвидуса программе ортопироксена в КриМинал c использованием опции «поиск температуры ликвидуса». При заданном составе расплава, давлении и летучести кислорода итерационным методом находится такая температура, при которой сумма мольных долей миналов в минерале равна единице. Именно эта температура принимается за расчетную температуру ликвидуса соответствующего минерала. Результат этих расчетов представлен на рисунке 3. Ширина доверительного интервала оценки температуры с вероятностью 95% не превышает значения ±3.7 градуса. Линия равных значений лежит в пределах доверительного коридора.

Благодарности. Авторы выражают благодарность А.А.Арискину, Г.С.Барминой и Г.С.Николаеву за подвижнические усилия по созданию и обновлению базы данных ИНФОРЕКС.

Литература

- Арискин А.А., Мешалкин С.С., Альмеев Р.Р., Бармина Г.С., Николаев Г.С. Информационно-поисковая система ИНФОРЭКС: анализ и обработка экспериментальных данных по фазовым равновесиям изверженных пород // Петрология. 1997. Т. 5, № 1. С. 32–41.
- Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Геотермометры для широкого диапазона составов базитов: Матлы междунар. конф. «Ультрамафит-мафитовые комплексы складчатых областей докембрия». Иркутск. Изд-во СО РАН, 2007. С. 178–181.
- Френкель М.Я., Ярошевский А.А., Арискин А.А., Бармина Г.С., Коптев-Дворников Е.В., Киреев Б.С. Динамика внутрикамерной дифференциации базитовых магм. М.: Наука, 1988. 216 с.

УДК 550.4.02 и 550.424

КИНЕТИКА РЕДОКС РЕАКЦИЙ МЕЖДУ ОЛИВИНОМ-ХОЗЯИНОМ И РАСПЛАВНЫМ ВКЛЮЧЕНИЕМ

Крашенинников С.П.¹, Портнягин М.В.^{1,2}, Бочарников Р.Е.³, Щербаков В.Д.⁴, Миронов Н.Л.¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²GEOMAR, Киль, ФРГ; ³JGU, Майнц, ФРГ; ⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва (spkrasheninnikov@mail.ru)

REDOX REACTIONS KINETICS BETWEEN HOST OLIVINE AND MELT INCLUSION

Krasheninnikov S.P.¹, Portnyagin M.V.^{1,2}, Botcharnikov R.E.³, Shcherbakov V.D.⁴, Mironov N.L.¹ ¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow; ²GEOMAR, Kiel, Germany; ³JGU, Mainz, Germany; ⁴M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (spkrasheninnikov@mail.ru)

Abstract. A series of high-temperature 1 atm experiments at a constant temperature (1230 C), but variable oxygen fugacity ($\Delta FMQ = -1$, +1 and +3 l.u) and duration (from 5 min to 12 h) has been conducted to study the kinetics of redox re-equilibration of melt inclusions hosted in high-Mg olivine phenocrysts. The inclusionbearing olivines were taken from pillow-lava of the submarine Loihi volcano (Hawaii) and basalt of the Bulochka cone at the foot of the Klyuchevskoy volcano (Kamchatka). Melt inclusions and olivine host compositions were analysed by EPMA, LA-ICP-MS and XANES. The results testify very fast (within first hours) changes of major and trace element composition of melt inclusions (Fe, Mg, V, Cr, Cu, S). The kinetics of redox re-equilibration depends on the experimental conditions and it is controlled by redox reactions between co-existing olivine and melt inclusion as well as by the stability of sulfide phase inside inclusions. The rapid response of melt inclusions on changing external conditions has important implications for the interpretation of melt inclusion of natural magmatic processes.

Keywords: olivine melt inclusions, kinetic high temperature experiments, element distribution, redox state, reequilibration

Магматические расплавные включения в оливине являются источником важной информации о процессах плавления и экстракции расплавов в мантии Земли, а также о составе и условиях формирования родоначальных магм (Соболев, 1996). Процессы декомпрессионной кристаллизации и остывания пород, следующие после захвата расплава оливином, приводят к искажению данных о составе и условиях образования расплавных включений (Danyushevsky et al., 2000; Gaetani, 2002). Недавние экспериментальные исследования скоростей гидратации/дегидратации расплавных включений указывают на проницаемость оливина как контейнера (Gaetani et al., 2012; Portnyagin et al., 2019). Развитие прецизионных метолик локального анализа вешества способствует появлению новых возможностей моделирования не только состава и условий кристаллизации расплава, но и времени протекания процессов как в магматических очагах, так и при подъеме расплава по магмоподводящим каналам (Colin et al., 2012; Newcombe et al., 2014). Изучение устойчивости оливина, механизмов обмена особенностей распределения элементов при изменении окружающих окислительно-И восстановительных условий является крайне важным для интерпретации данных о составах и параметрах захвата расплавных включений.

В работе был использован образец, представленный стекловатой коркой пиллоу-лавы вулкана Лоихи (Гавайи, США) (Sobolev et al., 2007), который образовался в результате подводного извержения и содержит множество крупных стекловатых расплавных включений во вкрапленниках оливина. В опубликованных ранее работах (например, Hauri, 2002) указывается низкое содержание растворенной воды в стеклах расплавных включений, которое не превышает 1 мас.%. Материал образца был измельчен до фракции не менее 1-2 мм для минимизации разрушения вкрапленников оливина и образования в них трещин. Отобранная фракция оливина была представлена преимущественного идиоморфными кристаллами, реже их обломками, и кристаллами с «рубашкой» стекловатой основной массы. Для дальнейшего изучения кристаллы оливина были протравлены кислотой HBF₄ с целью растворения материала основной массы. Очищенные вкрапленники оливина были исследованы в растворе глицерина, что позволило провести отбор зерен, содержащих стекловатые расплавные включения.

Для проверки проницаемости вкрапленников оливина, как минерала-контейнера для расплавных включений, и изучения закономерностей перераспределения элементов между ними при изменяющихся редокс условиях, было проведено 14 кинетических экспериментов. Для этого была

разработана и применена оригинальная методика высокотемпературных кинетических экспериментов в установке с атмосферным давлением и контролируемой фугитивностью кислорода. Эксперименты проведены в трубчатой печи Nabertherm в ГЕОХИ РАН (Крашенинников и др., 2017) при температуре 1230 °C и атмосферном давлении в газовой среде Ar-H₂-CO₂, создающей фугитивность кислорода от -1 до +3 логарифмических единиц относительно редокс буфера фаялит-магнетит-кварц (FMQ). Длительность выдержки платиновых ампул с кристаллами оливина варьировалась от 5 мин до 12 часов и сопровождалась мгновенной закалкой в воду. Всем опытам предшествовала процедура прогрева контейнеров с кристаллами оливина при пониженных температурах (не выше 800 °C) в течение 5 мин, что позволило избежать эффектов воздействия атмосферного кислорода в ампулах на результаты экспериментов. Предварительный прогрев контейнеров и его целесообразность были успешно опробованы ранее при работе с расплавными включениями в оливинах коматиитов (Asafov, 2018; Sobolev, 2019) и базальтов (Тобелко, 2019).

Составы 30 расплавных включений были изучены методом микрозондового анализа, а также, методом XANES-спектроскопии (Гамбург, Германия) для определения валентного состояния Fe в стекле. Составы прогретых и закаленных расплавных включений по содержанию главных элементов соответствуют составам, опубликованным ранее. Наиболее подверженными изменению внешних условий парциального давления кислорода являются элементы способные изменять свое валентное состояние. В ходе экспериментов при окислительных условиях (FMQ+3) происходит переход двухвалентных железа и серы в более окисленные формы Fe³⁺ и S⁶⁺ (последнее определено методом микрозондового анализа положения пика вторичного рентгеновского излучения серы), соответственно (рис. 1). Пониженные, по сравнению с ожидаемыми, значения содержание S⁶⁺ для указанной фугитивности могут быть вызваны погрешностью метода при сильно окисленных составах (Jugo et al., 2010) и требуют анализа методом XANES. Восстановительные условия во время опытов обеспечивают преобладание восстановленных форм железа и серы в стеклах включений, вплоть до образования множественных мелких сферул сульфида в них. В свою очередь, при фугитивности атмосферы близкой к природным значениям захвата расплавных включений и кристаллизации оливина изменения валентного состояния практически не происходит. По мере увеличения времени экспонирования изменения принимают более выраженный характер. Из графиков (рис. 1) видно, что переуравновешивание между расплавным включением и минералом-хозяином уже после часовой выдержки приводит к значительным изменениям и достигает вероятных равновесных значений за 5 часов. Во время экспериментов с самой короткой выдержкой в горячей зоне (5 мин) вне зависимости от окислительно-восстановительной среды составы включений и степени окисления железа и серы очень близки к природно-закаленным стекловатым включениям. В зависимости от парциального давления кислорода окружающей среды, расплавное включение способно как окисляться, так и восстанавливаться до полностью равновесного состояния за первые 5-12 часов.

Кроме ЕРМА исследований и изучения валентного состояния железа методом XANES, были проведены измерения содержания элементов-примесей (таких как Ni, V, Cr, Cu) методом индуктивносвязанной плазмы с лазерной абляцией (LA ICP-MS). Путем проведения анализа концентраций по профилю через включение, оливин и границу между ними удалось получить данные о сосуществующих фазах непосредственно на контакте. Окисленные условия (FMQ+3) вызывают постепенное снижение коэффициента распределения ванадия (D(V)=C^{Ol}/C^{melt}) до 0,01, в то время как, при восстановленных условиях (FMO-1), происходит его резкое увеличение до 0.07 при выдержке 12 ч (рис. 2а). Содержания хрома свидетельствуют об увеличении коэффициента распределения на границе фаз от 0,5 до 2 при увеличении времени выдержки (5 часов и дольше) в окисленных условиях (рис. 26). D(Ni) определенный непосредственно на границе расплавного включения с вмещающим оливином не зависит от фугитивности и имеет незначительную тенденцию к возрастанию со временем, скорее всего, вызванную температурным воздействием при увеличении продолжительности выдержки. Распределение такого халькофильного элемента, как медь (рис. 2в) при восстановленных и близких к природным условиям фугитивности происходит предпочтительнее в расплав (D(Cu) ниже 0,03). По мере увеличения времени выдержки оливина (5 часов и дольше) при окисленных условиях медь, окисляясь до Cu²⁺, проявляет большее сродство к оливину, что приводит к двукратному увеличению коэффициента распределения (до 0,06). Выраженный рост D(Cu) при повышении фугитивности согласуется с экспериментальными данными (Liu et al., 2014) и повышенными значениями в островодужных магмах (Портнягин и др., 2017) по сравнению с базальтами срединноокеанических хребтов (Jenner & O'Neill, 2012)



Рис. 1. Изменение валентного состояния Fe (анализ методом XANES) и S (методом микрозондового анализа по определению положения пика вторичного рентгеновского излучения серы) в составе природно-закаленных и прогретых расплавных включениях пиллоу-лавы влк. Лоихи по мере увеличения времени выдержки.





Рис. 2. Коэффициент распределения ванадия (а), хрома (б) и меди (в) между сосуществующими оливином и расплавом в зависимости от времени выдержки в горячей области печи. Обозначение использованных символов соответствует легенде к рис. 1.

Полученные данные о составе расплавных включений и особенностях распределения элементов свидетельствуют об очень быстром (в пределах 12 часов) переуравновешивании расплава с оливином в зависимости от окружающих условий. Происходит не только обмен быстро диффундирующими элементами (Fe и Mg), но и изменение степени окисления элементов (S и V), которые часто используются для оценок фугитивности кислорода при формировании расплавов (Jugo et al., 2005; Mallmann et al., 2013; Shishkina et al., 2018) Коэффициенты распределения V увеличиваются при восстановлении расплавов, в то время как распределение Си и Сг и их сродство к оливину возрастает при окислении за короткое время.

Новые экспериментальные данные свидетельствуют о том, что проведение кратковременных термических экспериментов по гомогенизации расплавных включений (прогрев в течение 5 мин) не приводит к искажению составов и проводимой по ним оценке фугитивности (Asafov et al., 2018; Тобелко и др., 2019). Однако, быстрый обмен редокс-зависимых элементов и определение окислительно-восстановительных условий по их содержаниям в стекловатых расплавных включениях может нести информацию лишь о финальных стадиях эволюции расплавов. Данные о первичных условиях при захвате включений могут быть в значительной степени искажены или утрачены при последующих процессах в связи с быстрой кинетикой редокс-реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №18-35-00497, проекта DESY №1-20170875 и DFG №Во2941/4-1.

- Крашенинников С.П., и др. 2017. Экспериментальная проверка моделей равновесия оливин-расплав в области высоких температур. ДАН, 475(5): с. 559-563.
- Портнягин М.В., и др. 2017. Распределение меди между оливином и расплавными включениями и ее содержание в примитивных островодужных магмах Камчатки. Петрология, Т. 25, № 4, с. 419-432.
- Соболев А.В. 1996. Включения расплавов в минералах как источник принципиальной петрологической информации. Петрология, 4: с. 228-239.
- Тобелко Д.П., и др. 2019. Состав и условия образования примитивных магм Карымского вулканического центра (Камчатка) по данным изучения расплавных включений и микроэлементной термобарометрии. Петрология, Т. 27, №3, С. 258-281.
- Asafov E.V., et al. 2018. Belingwe komatiites (2.7 Ga) originate from a plume with moderate water content, as inferred from inclusions in olivine. Chem. Geol., V. 478, pp. 39-59.
- Colin A., et al. 2012. Timescales of convection in magma chambers below the Mid-Atlantic ridge from melt inclusions investigations. CMP, V. 164, N. 4, pp. 677-691.
- Danyushevsky L.V., et al. 2000. Re-equilibration of melt inclusions trapped by magnesian olivine phenocrysts from subduction-related magmas: petrological implications. CMP, V. 138, N. 1, pp. 68-83.
- Gaetani G.A. and E.B. Watson 2002. Modeling the major-element evolution of olivine-hosted melt inclusions. Chem. Geol., V. 183, N. 1, pp. 25-41.
- Gaetani G.A., et al. 2012. Rapid reequilibration of H₂O and oxygen fugacity in olivine hosted melt inclusions. Geology, V. 40, pp. 915-918.
- Hauri E. 2002. SIMS analysis of volatiles in silicate glasses, 2: isotopes and abundances in Hawaiian melt inclusions. Chem. Geol., V. 183, pp. 115-141.
- Jenner F.E. and O'Neill H.S.C. 2012. Analysis of 60 elements in 616 ocean floor basaltic glasses. GGG, V.13, Q02005.
- Jugo P.J., et al 2005. Experimental data on the speciation of sulfur as a function of oxygen fugacity in basaltic melts. GCA, V. 69, N. 2, pp. 497-503.
- Jugo P.J., et al 2010. Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: Implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity. GCA, V. 74, pp. 5926-5938.
- Liu, X.C., et al. 2014. Partitioning of copper between olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, spinel, garnet and silicate melts at upper mantle conditions. GCA, V. 125, pp. 1–22.
- Mallmann G. and H.S.C. O'Neill 2013. Calibration of an empirical thermometer and oxybarometer based on the partitioning of Sc, Y and V between olivine and silicate melt. JPetrol, V. 54, pp. 933–949.
- Newcombe M., et al. 2014. Chemical zonation in olivine-hosted melt inclusions. CMP, V. 168, N. 1, p. 1030. Portnyagin M.V., et al. 2019. Dehydration of melt inclusions in olivine and implications for the origin of silica
- under saturated island-arc melts. EPSL, 2019, vol. 517, P. 95-105. Shishkina T.A., et al. 2018. Experimental calibration and implications of olivine-melt vanadium oxybarometry for hydrous basaltic arc magmas. AmMin, V. 103, N. 3, pp. 369-383.
- Sobolev A.V., et al 2007. The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. Science 316:412–417.
- Sobolev A.V., et al. 2019. Deep hydrous mantle reservoir provides evidence for crustal recycling before 3.3 billion years ago. Nature. V. 571, pp. 555-559.

УДК 550.4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА И С-О-Н ЛЕТУЧИХ КОМПОЛНЕНТОВ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СИДЕРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Ni, Co, P) МЕЖДУ ЖИДКИМ СПЛАВОМ ЖЕЛЕЗА И СИЛИКАТНЫМ РАСПЛАВОМ ПРИ ВЫСОКИХ *РТ*-ПАРАМЕТРАХ (4 ГПа, 1550°С) Луканин О.А.¹, Цехоня Т.И.¹, Колташев В.В.^{1,2}, Кононкова Н.Н.¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва, ²Научный центр волоконной оптики РАН, Москва (lukanin@geokhu.ru; tsekhonya@geokhi.ru; kvv@fo.gpi.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF THE INFLUENCE OF OXYGEN FUGACITY AND C-O-H VOLATILE COMPONENTS ON THE PARTITION OF SIDEROPHILE ELEMENTS (Ni, Co, P) BETWEEN LIQUID IRON ALLOY AND SILICATE MELT AT HIGH PT PARAMETERS (4 GPa, 1550°C)

Lukanin O.A.¹, Tsekhonya T.I.¹, Koltashev V.V.^{1,2}, Kononkova N.N.¹

¹V.I.Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²Fiber Optics Research Center, Russian Academy of Sciences, Moscow (lukanin@geokhu.ru; tsekhonya@geokhi.ru; kvv@fo.gpi.ru)

Abstract. The partition coefficients of moderately siderophile elements Ni, Co, P between silicate melts containing C-O-H volatile components and liquid iron alloys (D(M)^{met/sil}) in the model system NaAlSi₃O₈ - FeO - NiO - CoO - SiC - Na₂HPO₄ were experimentally determined at 1550°C, 4 GPa and oxygen fugacity (fO_2) by 0.5–2.9 log units below the buffer is iron-wustite (IW). Under more reducing conditions ($fO_2 \le IW$ -2), the presence of C–O–H volatiles causes a decrease in D(M)^{met/sil} for Ni and P compared to D(M)^{met/sil} in "dry" systems. The effect of volatiles on D(Co)^{met/sil} is much less pronounced. Raman spectroscopy of experimental glasses and determination of the hydrogen concentration in them by the SIMS method show that with a decrease in fO_2 , the water content (OH+H₂O) in melts decreases, while the content of CH₄ and complexes with a C–H bond significantly increases. It is assumed that the reasons for the decrease in D(M)^{met/sil} under highly reducing conditions may be changes in the structure of silicate melts and the formation of complex compounds of siderophile elements with volatile components in them. The obtained data should be taken into account when analyzing the processes of metal phase segregation during the melting of the early reduced mantle of the Earth and other planetary bodies in the presence of volatiles, as well as during the interaction of mantle magmas with hydrogen-containing highly reduced fluids at the great depths.

Keywords: siderophile elements, Ni, Co, P, oxygen fugacity, C-O-H volatiles, silicate-metal partition

Введение. Распределение элементов между силикатным расплавом и обогащенной железом металлической фазой - один из наиболее важных процессов химической дифференциации планетарного вещества на ранних стадиях формировании Земли и других планет. В связи с этим экспериментальному определению коэффициентов распределения металл/силикат сидерофильных и других элементов ($D(M)^{met/sil}$) посвящено множество работ. Обобщение полученных данных дало возможность выявить эмпирические зависимости $D(M)^{met/sil}$ от *T*, *P*, летучести кислорода (fO_2) и состава фаз для большого числа элементов разной степени сидерофильности (включая Ni, Co и P) в широком диапазоне параметров (Righter et al., 1997; Righter, Drake, 1999; Righter, 2011; Siebert et al., 2011, Fisher et al., 2015; Clesi et al., 2016). Вместе с тем влияние летучих компонентов C, O, H и их соединений, на распределение сидерофильных и других элементов металл/силикат пока остается мало изученным (Jana, Walker, 1999; Righter, Drake, 1999; Righter, 2015; Clesi et al., 2016).

Цель данной работы состояла в оценке возможного влияния С–О–Н летучих компонентов на распределение Ni, Co, P между силикатным расплавом и жидким обогащенным железом металлическим сплавом в условиях низких значений fO_2 , характерных для процессов глобального плавления ранней мантии Земли (Wood et al., 2006; Frost et al., 2008; Rubie et al., 2011). Для этого нами проведена серия экспериментов в модельной системе NaAlSi₃O₈ - FeO - NiO - CoO - SiC - Na₂HPO₄ при 4 ГПа, 1550°С и fO_2 на 0.5 – 3 лог.ед. ниже буфера IW (IW-0.5...-2.9). Опыты проводились в условиях повышенной летучести водорода (fH_2), что оказывало влияние на количество и состав летучих в системе. По давлению эксперименты соответствуют приповерхностным частям гипотетического магматического океана (на глубине ~ 150 км), образование которого связывают с формированием ядра планеты на ранних стадиях эволюции Земли.

Методика. Опыты проводились на установке высокого давления анвильного типа при 4± 0.02 ГПа и 1550±25°С в условиях контролируемой летучести водорода, используя метод, описанный ранее

Образование и дифференциация магм

(Kadik et al., 2014). Исходные смеси готовились из альбитового стекла NaAlSi₃O₈, оксидов FeO, NiO, CoO с добавками Na₂HPO₄ и SiC, который служил источником углерода и восстановителем для Fe²⁺, а также Ni²⁺, Co²⁺ и P⁵⁺. Химический состав продуктов экспериментов – стекол и металлической фазы определялся с помощью электронного микрозонда CAMEBAX SX–100 фирмы Cameca. Для определения концентраций Ni, Co, P а также водорода в стеклах применялся метод вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS) с использованием ионного микрозонда Cameca IMS-4F в Институте микроэлектроники и информатики PAH, г. Ярославль. Определение вида комплексов C и H в закалочных стеклах (расплавах) проводилось методом спектроскопии комбинационного рассеяния (KP) в Научном центре волоконной оптики PAH с использованием спектрографа T-64000 (Jobin Yvon) Значения fO_2 в опытах рассчитывались относительно буфера IW на основании распределения Fe между силикатным расплавом и равновесным жидким сплавом железа по уравнению (Drake et al., 1989; Кадик и др., 2014):

Результаты. Продукты экспериментов представляли собой прозрачные стекла с включениями глобулей (капель) металлической фазы размером < 60 мкм и кристалликов графита размером 2–10 мкм, которые в основном концентрировались у поверхности глобулей. Составы стекол и металлических сплавов представлены в табл. 1 и 2. Рассчитанные коэффициенты распределения $D(M)^{met/sil} = M$ в металле (мас.%)/М в расплаве (мас.%) в зависимости от fO_2 показаны на рис. 1.

Таблица 1. Состав закалочных стекол (мас.%)

a) По данным электронного микрозондного анализа (EMA)	
---	--

Образец	SiO ₂	Al_2O_3	FeO	Na ₂ O	P_2O_5	CoO	NiO	С	Сумма
L1	60.20	13.70	14.03	9.10	2.22 (6)	0.68 (2)	0.04 (2)	0.10	100.08
L2	66.67	14.83	7.18	9.32	1.54 (24)	0.23 (2)	0.02 (1)	0.20	99.99
L3	71.07	14.05	4.84	9.45	0.42 (4)	0.08 (2)	0.04 (1)	1.53	101.48
L4	73.48	13.69	2.14	9.70	0.25 (3)	0.03 (1)	0.02(1)	1.51	100.82

б) Содержания Ni, Co, P и H по данным SIMS

Образец	Ni	Со	Р	Н	H_2O*
L1	0.079 (29)	0.488 (60)	1.026 (37)	0.707 (42)	6.37(37)
L2	0.011 (3)	0.108 (10)	0.858 (41)	0.542 (39)	4.88(35)
L3	0.020 (14)	0.026 (9)	0.197 (45)	0.393 (91)	3.54 (82)
L4	0.011 (5)	0.013 (7)	н.оп.	0.382 (29)	3.44 (27)

Примечания. В скобках указаны стандартные отклонения. Количество определений методом ЕМА в каждом образце для Ni, Co и P составляло 10, для остальных элементов 6-7, методом SIMS 5-10, н.оп. – не определялось. H₂O* - концентрация водорода в пересчете на H₂O (предполагая, что весь H в стекле находится в виде H₂O).

Образец	Fe	Ni	Co	Р	С	Si	Al	W	Pt	Сумма
L1	29.40	41.33	23.21	2.55	н.оп.	0.06	0.02	0.03	0.01	96.62
L2	32.72	33.55	24.20	7.93	0.13	0.05	0.01	0.02	0.10	98.70
L3	66.79	12.89	11.79	6.16	1.42	0.04	0.01	0.03	0.08	99.20
L4	73.12	9.75	9.67	5.27	0.71	0.03	0.01	0.08	0.03	98.68

Показано, что при относительно окислительных условиях ($fO_2 \ge IW$ -1.5) присутствие летучих, несмотря на высокие содержания воды в расплаве (до 4-6 мас.%) и насыщение системы углеродом, не оказывает заметного влияния на распределение металл-силикат Ni, Co и P (рис. 1). Таким образом, предлагаемые ранее уравнения регрессии, описывающие равновесие металла с силикатными расплавами в зависимости от *T*, *P*, fO_2 , X_C^{met} (мольная доля C в металле) и nbo/t, которые основаны на экспериментальных данных для «сухих» расплавов, главным образом, базит-ультрабазитового состава (Righter, Drake., 1999; Righter, 2011), могут быть использованы при данных *T-P-* fO_2 для расчета коэффициентов распределения между жидкими сплавами Fe с относительно высокими содержаниями Ni, Co, P и водосодержащими силикатными расплавами кислого состава. Однако в более восстановительной области (при $fO_2 \le IW$ -2) D(Ni)^{met/sil} и D(P)^{met/sil} для равновесий металлической фазы

с расплавами, содержащими С–О–Н летучие, становятся ниже ожидаемых расчетных значений для «сухих» систем. С уменьшением fO_2 это разница возрастает и при IW-2.9 она составляет ~ 0.5 для Ni и более 1 порядка для P. Влияние летучих на D(Co)^{met/sil} проявляется значительно слабее, в результате этого при понижении fO_2 значения D(Ni)^{met/sil} и D(Co)^{met/sil} сближаются.





Рис. 1. Коэффициенты распределения $(D(M)^{\text{met/sil}})$ Ni (a), Co (б), P (в) между силикатным расплавом и равновесной с ним жидкой металлической фазой при 4 ГПа и 1550°С как функция fO2, полученные по результатам данного исследования (залитые значки –SIMS, не залитые –EMA). $\Delta IW =$ $lgfO_2^{exp.}$ - $lgfO_2^{IW}$. Для сравнения приведены значения $D(M)^{met/sil}$ Ni, Со и Р для «сухих» расплавов силикатных (косые крестики. штриховые линии) при аналогичных T, P, fO₂, nbo/t и X_C^{met/sil}, рассчитанные по уравнениям регрессии для Ni, Co, P (Righter, Drake, 1999; Righter, 2011). Затененные области – диапазон возможных отклонений ±1σ.

Предполагается, что причинами уменьшения степени сидерофильности Ni и P (возможно и других элементов) в сильно восстановительных условиях могут быть существенные изменениями в структуре силикатных расплавов, содержащих С-О-Н летучие, и формирование в них соединений и комплексов со связями типа М–С и М–Н. Определенное влияние может оказывать также изменение состава металлической фазы в результате растворения в ней водорода. Решение этих вопросов требует дальнейших исследований.

Заключение. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о возможном влиянии С-О-Н летучих на распределении Ni, Co и P металл/силикатный расплав в сильно восстановительных условиях. Особенно заметно это проявляется в снижении значений D(M)^{met/sil} по сравнению с «сухими» условиями для никеля и фосфора при $fO_2 \leq IW-2$. Очевидно, это следует иметь ввиду, анализируя процессы сегрегации металлической фазы при плавления ранней восстановленной мантии Земли и других планетных тел в присутствии С-О-Н летучих, а также при взаимодействии мантийных магм с водородсодержащими высоко восстановленными флюидами на больших глубинах.



Рис. 2. КР спектр закалочных стекол в области 20 - 4500 см⁻¹ после экспериментов при 4 ГПа 1550°С и *f*O₂ =IW -2.9 (опыт L4).

Работа выполнена по государственному заданию ГЕОХИ РАН_№ 0137-2019-0017 и частичной поддержке РФФИ № 17-05-0071 и Программы 16 Президиума РАН.

- Кадик А.А., Колташев В.В., Крюкова Е.Б., Плотниченко В.Г., Цехоня Т.И., Кононкова Н.Н. (2014) Особенности растворения С-О-Н летучих в расплавах FeO-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂, равновесных с жидким сплавом железа и графитом при 4 ГПа и 1550°С. *Геохимия* (9), 771-790.
- Fischer R.A., Nakajima Y., Campbell A.J., Frost D.J., Harries D., Langenhorst F., Miyajima N., Pollok K., Rubie D.C. (2015) High pressure metal-silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Si, and O. *Geochim. Cosmochim. Acta* 167, 177–194.
- Frost D., Mann U., Asahara Y. and Rubie D. (2008) The redox state of the mantle during and just after core formation. *Philos. Trans. Roy. Soc.* A 366, 4315–4337.
- Jana D., Walker D. (1999) Core formation in the presence of various C–H–O volatile species. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2299–2310.
- Righter K. (2011) Prediction of metal-silicate partition coefficients for siderophile elements: An update and assessment of *PT* conditions for metal-silicate equilibrium during accretion of the Earth. *Earth Planet Sci. Lett*, **304**, 158–167.
- Righter K. (2015) Modeling siderophile elements during core formation and accretion, and the role of the deep mantle and volatiles. *Am. Mineral.* **100**, 1098–1109.
- Righter K., Drake M.J. (1999) Effect of water on metal–silicate partitioning of siderophile elements: a high pressure and temperature terrestrial magma ocean and core formation. *Earth Planet Sci. Lett.* **171**, 383–399.
- Righter K., Drake M.J., Yaxley G. (1997) Prediction of siderophile element metal-silicate partition coefficients to 20 GPa and 2800°C: the effects of pressure, temperature, oxygen fugacity, and silicate and metallic melt compositions. *Phys. Earth Planet Inter.* **100**, 115–134.
- Rubie D.C., Frost D.J., Ute Mann, Asahara Y., Nimmo F., Tsuno K., Kegler Ph., Holzheid A., Palme H. (2011) Heterogeneous accretion, composition and core-mantle differentiation of the Earth. *Earth Planet Sci. Lett.*, 301, 31-42.
- Siebert J., Corgne A., Ryerson F. J. (2011) Systematics of metal-silicate partitioning for many siderophile elements applied to Earth's core formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 1451–1489.
- Wood B.J., Walter M.J., Wade J. (2006) Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature* **441**, 825–833.

УДК 550.41, 550.424.4, 552.321.5/.6 ИНФИЛЬТРАЦИЯ ИНТЕРКУМУЛЯТИВНОГО РАСПЛАВА КАК МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА СУЛЬФИДНОГО ВЕЩЕСТВА Николаев Г.С.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (gsnikolaev@rambler.ru)

INFILTRATION OF INTERCUMULUS LIQUID AS A PROCESS FOR THE RELOCATION OF SULFIDE

Nikolaev G.S

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (gsnikolaev@rambler.ru)

Abstract. Two types of geochemical structure of low-sulfide mineralization of the Burakovo-Aganozero pluton are established. The first type is characterized by mineralization over the entire lower unit of bipyroxene cumulates zone and almost no sulfides in the overlying layers. The second type - mineralization is confined to the upper part of this unit, and higher in the section among the rocks of the bipyroxene-plagioclase cumulate zone, intensely mineralized intervals are observed.

An analysis of the effect of major components magmatic liquid on the solubility of the sulfide phase based on the principle of acid-base interaction showed us the important role of Ca and Mg in the process of segregation/dissolution of the sulfide phase.

A model for the formation of low-sulfide mineralization of pluton is proposed: the appearance of clinopyroxene on the liquidus led to sulfide segregation and the formation of sections of the first type; the processes of intercumulative melt infiltration during the compaction of cumulative pile led to the dissolution and relocation of sulfide material hundreds of meters up, with the formation of sections of the second type.

Keywords: Burakovo-Aganozero massif, stratiform intrusion, low-sulfide mineralization, copper distribution, magmatic metasomatism, filter-pressing, compaction of cumulates, sulfide immiscibility, acid-base interaction.

На посткумулусной стадии становления крупных стратиформных плутонов происходит компакция кумулатов. Это вызывает направленную вверх инфильтрацию отжимающегося интеркумулятивного расплава. Инфильтрация этого подвижного и химически активного агента приводит к его последовательному переуравновешиванию с варьирующей по разрезу вмещающей средой (Irvine, 1980). При этом изменяются составы как расплава, так и протолита. Аргументы в пользу определяющей роли инфильтрации интеркумулятивного расплава в формировании хромититов были продемонстрированы на примере Бушвельдского комплекса (Николаев и др., 2019; Николаев и др., 2020). Данная публикация имеет цель распространить предложенный механизм растворения, переноса и последующего переотложения хромита на сульфидное вещество. На его основе предложена модель образования малосульфидной минерализации Бураковско-Аганозёрского интрузива.

Раннепротерозойский Бураковско-Аганозерский массив – крупнейший стратиформный плутон Евразии. В числе прочего в пределах массива установлена малосульфидная минерализация и комплекс рассматривается как потенциально платиноносный. Массив отчетливо делится на две части: воронкообразную Аганозерскую и корытообразную Бураковско-Шалозерскую. В обобщенном разрезе расслоенной серии снизу вверх выделены четыре зоны: оливиновых, двупироксеновых, двупироксен-плагиоклазовых и магнетит-двупироксен-плагиоклазовых кумулатов (Николаев, Хворов, 2003). Малосульфидная минерализация массива приурочена к породам зон двупироксеновых и двупироксен-плагиоклазовых кумулатов. При современном уровне эрозионного среза на Аганозёрском блоке пироксениты и габброиды расположены в его центральной части, образуя вытянутую в субмеридиональном направлении мульду. Это геологическое тело формирует собственную замкнутую структуру, которая хорошо проявлена на профильных разрезах. Двупироксеновые кумулаты Бураковско-Шалозерской части массива были вскрыты немногочисленными скважинами на её В и ЮВ окраинах.

Пространственное распределение сульфидной фазы в породах массива может быть охарактеризовано валовым распределением меди, которая практически не входит в состав силикатных минералов. Данное исследование основано на полуколичественном спектральном анализе 10 000 проб из 160 скважин, которые были предоставлены Карельской геологической экспедицией (2000 г.).

Предел определения меди составляет 2.5 ppm. Шаг опробования керна составлял 3-4 м, что компенсировало относительно низкую точность анализа и позволило выявить детальную структуру распределения Си по частным разрезам, вскрытых скважинами.

В породах массива установлено два типа распределения Cu (Puc.1). Представительный разрез первого типа вскрыт скв. 200: значительные содержания меди приурочены ко всей толще нижней пачки зоны двупироксеновых кумулатов, а выше по разрезу они практически отсутствуют. Второй тип разреза наблюдается в керне скв. 68: медная минерализация приурочена к верхней части нижней пачки зоны двупироксеновых кумулатов, а выше среди пород зоны двупироксен-плагиоклазовых кумулатов

наблюдаются пики кратно превосходящие содержания Cu, наблюдающиеся в нижней пачке. В разных частях массива существовала разная скорость накопления кумулятивных толщ. Так в скв.68, которая была заложена вблизи осевой части габброидной мульды, наблюдается разрез с максимальными мощностями. Тогда как скв.200 вскрывает породы западного крыла синформы, для которой характерны разрезы сокращенной 150 мощности. Это наглядно демонстрирует рис 1, где мощность разреза зоны двупироксеновых кумулатов скв.200 практически вдвое меньше аналогичного интервала скв.68. Распространив эту пропорцию на габброидные породы, в скважинах можно выделить соответствующие друг другу интервалы. Так интервалу 31-665 м скважины 68 можно сопоставить интервал 119-419 м в скв. 200. Рассчитанные для этих интервалов средневзвешенные содержания меди $\left(\frac{\sum \Delta h_i C_i^{Cu}}{\sum}\right)$ составляют 328 и 325 ррт для скважин 400 $\sum \Delta h_i$

68 и 200, соответственно. Разница полученных оценок не превосходят 1 отн.%. Это позволяет утверждать, что дополнительный привнос/вынос меди отсутствовал, а различия в геохимической структуре минерализации определяются её перераспределением по разрезу.

Кроме того, наблюдается закономерность в распределении этих типов разрезов по площади массива. Скважины с разрезами первого типа расположены на В и ЮВ окраине Бураковско-Шалозерской части массива и на западном крыле габброидной синформы Аганозерского блока. Скважины с разрезами второго типа приурочены к осевой части мульды и её восточного более пологого крыла.

Анализ компонентов расплава с позиций кислотноосновного взаимодействия. Перед тем как моделировать влияния вариаций состава расплава на растворимость сульфидов, имеет смысл качественно рассмотреть петрогенные компоненты с точки зрения их кислотноосновного взаимодействия. В качестве меры основности компонента вслед за A.A. Маракушевым (Маракушев, 1978) был принят показатель сродства к протону. Приблизительные расчеты, проведенные для температуры 1200°С, позволяют выстроить компоненты расплава в ряд по степени увеличения основных свойств: $S^{2-} \rightarrow$



Рис. 1. Вариации меди в породах центральной части Аганозёрского блока. Значения пиков, выходящих пределы графика, обозначены цифрами. 38 Пунктирными сопоставлены линиями соответствующие интервалы кернов. Условные обозначения: 1 - участки разреза с преобладанием оливиновых кумулатов, 2 - участки разреза с преобладанием двупироксеновых кумулатов, 3 участки разреза с преобладанием двупироксенплагиоклазовых кумулатов.

 $P^{5+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+} \rightarrow Si^{4+} \rightarrow Ti^{4+} \rightarrow Cr^{3+} \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Na^{+} \rightarrow K^{+}$. В этом ряду сера является наиболее кислотным компонентом. За исключением щелочей, общие содержания и вариации которых в расплавах нормальной щелочности незначительны, наиболее осно́вными среди главных породобразующих компонентов являются Ca, Mg и Fe²⁺. Увеличение их содержаний в расплаве должно вносить максимальный вклад в понижение активности S²⁻ и тем способствовать увеличению растворимости сульфида.

Численное моделирование влияния вариаций петрогенных компонентов на растворимость сульфида в базальтовом расплаве проводилось с помощью программы COMAGMAT-5 (Ariskin et al., 2018). Сульфидный расплав моделировался как FeS. Модельные расчеты проводились для сухих условий, температуры 1200°С, давления 1 атм и окислительно-восстановительного потенциала, соответствующего буферу QFM.

Влияние вариаций компонентов моделировалось путем последовательного добавления или вычитания рассматриваемого компонента к составу базового расплава. По смыслу эта процедура соответствует определению частной производной. В качестве базового был взят состав SHL*(Табл.1). Он был численно получен из состава SHL, который является оценкой родоначального расплава плутона (Николаев, Арискин, 2005). В результате кристаллизации SHL на 10 мол.% при 1 атм до температуры 1197°С производный расплав SHL* находится в равновесии с Fo₈₃ и очень близок к котектике Ol-Opx.

Таблица 1. Составы расплава, используемые в модельных расчетах (мас.%)

Состав	Тликв, ⁰С	Foликв	SiO ₂	TiO ₂	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P_2O_5
SHL	1285	87	54.28	0.77	12.11	9.74	0.16	11.27	9.50	1.67	0.50	0.05
SHL*	1197	83	55.65	0.85	13.30	9.13	0.15	7.97	10.40	1.83	0.55	0.05

Результаты расчетов показаны на сводной диаграмме (Рис.2) и представляют графики зависимости концентрации серы в расплаве в зависимости от вариаций рассматриваемого петрогенного компонента

расплава, выраженных величиной отклонения текущей концентрации от концентрации в базовом расплаве. Увеличение содержаний CaO, FeO и MgO способствуют росту растворимости сульфида в расплаве, в то время как SiO₂ и Al₂O₃ демонстрируют обратный эффект.

Модель образования малосульфидной Бураковско-Аганозёрского минерализации плутона, с учетом вышеизложенного, может быть представлена следующим образом. Ha кумулятивной стадии становления интрузива кристаллизационной появление в последовательности клинопироксена понижает концентрацию СаО в расплаве, что приводит к ликвации сульфидной фазы. В результате образуется распределение сульфидов, характерное для разрезов первого типа.

На посткумулусной стадии в результате компакции кумулятивных толщ восходящий поток инфильтрующегося интеркумулятивного расплава формирует распределение сульфидов, характерное для разрезов второго типа. Поступающий из оливиновых кумулатов более



Рис. 2. Модельная зависимость растворимости сульфида в расплаве (SCSS - Sulfur Concentration at Sulfide Saturation) от вариаций в нем петрогенных окислов. Расчеты по модели COMAGMAT-5 проведены для сухих условий, температуры 1200°C, давления 1 атм и условий буфера QFM.

магнезиальный (и, возможно, более горячий) расплав недосыщен относительно сульфидной фазы. Происходит растворение сульфидов. Контакт расплава с двупироксеновыми кумулатами приводит к изменению в нем коэффициента активности кальция и увеличению содержания CaO. Это еще больше увеличивает транспортные возможности расплава. Сброс растворенного сульфидного вещества в вышележащих толщах должен происходить на геохимических или термических барьерах, изменяющих состав расплава в пользу устойчивости ликвации. Судя по исследованным частным разрезам Аганозёрского блока, вскрытых скважинами, масштабы переноса сульфидного вещества могут составлять первые сотни метров вверх по разрезу расслоенной толщи.

Выводы

1. Предложен механизм переноса сульфидного вещества.

2. Проявление этого процесса - перераспределение вверх по разрезу малосульфидной минерализации установлены в природе. Масштаб этого явления оценен в первые сотни метров.

3. Проведен физико-химический анализ и моделирование влияния петрогенных компонентов расплава на растворимость сульфидной фазы. Показана важная роль кальция и магния в процессе ликвации/растворения сульфидов.

4. Сформулирована генетическая модель малосульфидной минерализации Бураковско-Аганозёрского плутона.

Автор благодарен О.И. Яковлеву (ГЕОХИ РАН) за обсуждение материалов, советы и поддержку. Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН.

- Маракушев А.А. (1978) Термодинамический расчет показателей основности химических элементов и простых окислов. // в кн. Очерки физико-химической петрологии, вып. VII, отв. ред.: Жариков В.А., Федькин В.В., М.: Наука, 41-82.
- Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2020) SPINMELT-2.0: Численное моделирование равновесия шпинелид–расплав в базальтовых системах при давлениях до 15 кбар: III. Влияние петрогенных компонентов расплава на растворимость хромшпинелида и возможный механизм образования хромититов. //Геохимия, (1), 3-13.
- Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2019) Численное моделирование влияния петрогенных компонентов на растворимость хромшпинелида в расплаве и возможный механизм образования хромититов. //ДАН, **487**(1), 76-79.
- Николаев Г.С., Арискин А.А. (2005) Бураковско-Аганозерский расслоенный массив Заонежья: II. Строение краевой группы и оценка состава родоначальной магмы методом геохимической термометрии. //Геохимия, (7), 712–732.
- Николаев Г.С., Хворов Д.М. (2003) Бураковско-Аганозёрский расслоенный массив Заонежья: I. Геохимическая структура расслоенной серии плутона. //Геохимия, (8), 847-865.
- Ariskin A.A., Bychkov K.A., Nikolaev G.S., Barmina G.S. (2018) The COMAGMAT-5: Modeling the Effect of Fe–Ni Sulfide Immiscibility in Crystallizing Magmas and Cumulates.// J. of Petrology 59(2), 283– 298, doi: 10.1093/petrology/egy026
- Irvine T.N. (1980) Infiltration Metasomatism Accumulate Growth and Double-Diffusive Fractional Crystallization in the Muskox Intrusion and Other Layered Intrusions. In: Hargraves, R.B. (ed). Physics of Magmatic Processes. Princeton: Princeton University Press, 325-383.

УДК 552.111: 550.41

ПИЖОНИТОВЫЙ ЛИКВИДУСНЫЙ ТЕРМОБАРОМЕТР ДЛЯ ДИАПАЗОНА СОСТАВОВ РАСПЛАВОВ ОТ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ БАЗИТОВ ДО ДАЦИТОВ Ременера Б.С., Картар, Праримиар Б.Р., Биликар, П.А.

Романова Е.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва (katrin.s.romanova@gmail.com)

PIGEONITE LIQUIDUS THERMOBAROMETER FOR A RANGE OF MELTS COMPOSITIONS FROM MAGNESIAL BASITES TO DACITE Romanova E.S., Koptev-Dvornikov E.V., Bychkov D.A.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (katrin.s.romanova@gmail.com)

Abstract. To date, thermodynamic, semi-empirical and empirical models have been developed to predict the crystallization of olivine, plagioclase, augite, orthopyroxene and ore minerals (sulfides, chromium spinel, magnetite and ilmenite). In order to model the equilibrium in basite - hyperbasite systems, it remains to derive a thermobarometer-composite for pigeonite. From the Lepr 3.0 and INFOREX databases, 227 "dry" quenching experiments (51 of which are high-pressure to 40 kbar) were extracted, characterizing the compositions of coexisting pigeonites and melts. As a result of this work, a system of equations of the pigeonite thermobarometer was developed, describing with high accuracy the equilibrium with the silicate melt in a wide range of compositions, temperatures, pressures and oxygen fugacity. The liquidus thermobarometers obtained for the first time allow to predict not only the main oxides, but also secondary components (TiO₂, Al₂O₃, MnO, Na₂O, Cr₂O₃) in the composition of pigeonites.

Keywords: pigeonite, silicate melt, equilibrium, equation, thermobarometer, modeling

К настоящему времени в нашей научной группе разработан комплекс термобарометровкомпозитометров, позволяющий предсказывать кристаллизацию оливина, плагиоклаза, авгита, ортопироксена и рудных минералов (сульфиды, хромшпинелиды, магнетит и ильменит). Для моделирования равновесия в базит-гипербазитовых системах осталось вывести термобарометркомпозитометр для пижонита.

Для создания выборки использовались базы данных Lepr 3.0 (Hirshmann M.M., et al., 2008) и INFOREX (Ariskin et al., 1992; Арискин и др., 1997). Однако, для нашего исследования экспериментов, в которых по авторскому определению пироксен является пижонитом, оказалось недостаточно, в результате чего было решено собрать данные по всем пироксенам. Для наших запросов в базах данных Lepr 3.0 и INFOREX было составлено по 5 выборок и были выбраны из них те эксперименты, в которых содержание волластонитового минала в пироксене находилось в интервале от 5% до 20%, т.к. по международной классификации (Morimoto, 1988) именно такие пироксены относятся к пижонитам.

Многогранник экспериментальных составов расплава в координатах концентраций оксидов для окончательной выборки из 227 экспериментальных значений, характеризуется следующими величинами (в весовых процентах): SiO₂ от 40,27 до 68,10, TiO₂ от 0 до 10,7, Al₂O₃ от 1 до 17,8, FeO* от 0,34 до 28,3 (FeO* – все железо, пересчитанное на FeO), MnO от 0 до 0,56, MgO от 1 до 16,1, CaO от 2,03 до 15,68, Na₂O от 0 до 4,34, K₂O от 0 до 4,28, Cr₂O₃ от 0 до 1,11.

Диапазон интенсивных параметров выборки характеризуется: температурой от 960 до 1400°С, давлением от 1 бар. до 30 кбар, летучестью кислорода от -14,5 до -4,95.

Перебрав ряд подходов к учёту состава системы при расчёте константы равновесия, Е.В. Коптев-Дворников и Д.А. Бычков (Коптев-Дворников, Бычков, 2007) остановились на следующем виде уравнения:

$$\ln K_m^j = \frac{A_m^j + \beta_m^j P}{T} + B_m^j + C_m^j T + D_m^j \log f O_2 + E_m^j \ln\left(\frac{Al}{Si}\right) + F_m^j W + \sum_{i=1}^n J_{m,i}^j X_i^l,$$
(1)

где K_m^j – константа реакции образования минала *m* кристаллической фазы *j*; *P* – давление в кбар; *T* – абсолютная температура; *f*O₂ – летучесть кислорода в барах, W=ln((Na+K)Al/Si²), *X_i* – мольная доля *i*-ого компонента расплава, *n* – количество учитываемых компонентов. Параметры Al/Si и W (вычисляются с использованием атомных количеств элементов) предложены (Арискин, Бармина, 2000), *A*, *β*, *D*, *E*, *F*, *J* – коэффициенты при соответствующих переменных, *B* – константа.

В основу нахождения этих коэффициентов положен принцип использования методов многомерной статистики.

Традиционно состав пижонита пересчитывают на три минала – ферросиллитовый, энстатитовый и волластонитовый. Однако, как в природных образцах, так и в экспериментальных пижонитах, микрозондовый анализ обнаруживает присутствие TiO₂, Al₂O₃, MnO, Na₂O, Cr₂O₃ в количествах, достигающих первых процентов. В связи с этим мы пересчитывали химические составы пижонитов на 9 миналов – энстатит MgSiO₃ (En), ферросилит FeSiO₃ (Fs), волластонит CaSiO₃ (Wo), ферал FeAlO₃ (FeAl), алал AlAlO₃ (AlAl), жадеит Na_{0.5}Al_{0.5}SiO₃ (Jd), магти MgTiO₃ (MgTi), родонит MnSiO₃ (Rdn), хромпироксен CrSiO₃ (CrPx).

Образование вышеперечисленных миналов из расплава описывается следующими гетерофазовыми реакциями:

$MgO^{1} + SiO_{2}^{1} = MgSiO_{3}$	(En)	
$FeO^1 + SiO_2^1 = FeSiO_3$	(F s)	
$CaO^{1} + SiO_{2}^{1} = CaSiO_{3}$	(Wo)	
$\operatorname{FeO}_{1,5}^{l} + \operatorname{AlO}_{1,5}^{l} = \operatorname{FeAlO}_{3}$	(FeAl)	(2)
$AlO_{1,5}^{l} + AlO_{1,5}^{l} = AlAlO_{3}$	(AlAl)	
$0,5NaO_{0,5}^{l}+0,5AlO_{1,5}^{l}+SiO_{2}^{l}=Na_{0,5}Al_{0,5}SiO_{3}$	(Jd)	
$MgO^{l} + TiO^{l}_{2} = MgTiO_{3}$	(MgTi)	
$MnO^{l} + SiO^{l}_{2} = MnSiO_{3}$	(Rdn)	
$CrO^{1} + SiO_{2}^{1} = CrSiO_{3}$	(CrPx)	

Из вида уравнения (1) и реакций (2) следуют выражения для расчета содержаний пижонитовых миналов в минерале. Пример для энстатитового минала (3).

$$X_{En} = \exp\left[\frac{\left(A_{En} + \beta_{En}P\right)}{T} + B_{En} + D_{En} \lg f_{O_2} + E_{En} \ln\left(\frac{Al}{Si}\right) + \sum_{i=1}^{n} J_{En,i} X_i^l + \ln a_{MgO}^l + \ln a_{SiO_2}^l\right]$$
(3)

где *a_i* – активности исходных компонентов в расплаве согласно двухрешёточной модели силикатной жидкости Нильсена с соавторами (см. Френкель и др., 1988).

	Табл	ица 1. Знач	ения коэфф	ициентов и	константы	для уравне	ний вида (3) и (4).	
	En	Fs	Wo	FeAl	AlAl	Jd	MgTi	Rdn	CrPx
Α	3944,89	5308,95	4406,57	0,00	0,00	0,00	4476,17	1686,04	1360,62
β	9,12043	12,7683	17,1025	49,9376	42,2311	2,17220	36,2871	0,58530	100,814
В	-3,60337	-3,96222	-13,5923	-37,7525	4,74113	-5,92879	-12,2971	-3,93131	-9,73007
D	0,00820	-0,00040	0,06389	-0,26984	0,05965	0,35764	-0,08845	0,01947	0,06096
Si	2,29407	0,29470	8,57519	27,4473	-16,8725	0,00	6,66597	3,66614	10,7258
Ti	3,24824	-0,11609	11,0247	15,7400	2,03030	52,6683	8,86163	2,56450	4,77123
Al	3,38778	1,15253	7,65075	42,8000	2,33822	21,6093	10,8942	5,13237	14,2870
Fe^{3+}	1,28241	4,46940	5,91665	0,0000	-1,15065	-21,6609	14,6914	2,41978	36,4881
Fe^{2+}	2,30856	0,0000	11,2863	46,7511	6,73871	16,2505	12,7481	3,98156	7,72348
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,25612	4,61931	46,8569	5,31002	15,8802	0,00	-0,07331	-1,37603
Ca	1,90973	-1,01480	22,9558	48,4737	2,07805	-16,1432	8,88527	1,24319	17,9263
Na	0,83271	-1,45977	14,8996	49,7703	10,7849	0,00	4,93616	0,93810	5,47117
Κ	4,78755	1,93446	25,3723	81,0854	53,4872	35,4488	13,2848	1,99942	-46,5175
		По	правочные	коэффицие	нты для ура	внения вид	a (4)		
a	0,88923	1,000	1,000	0,87375	0,97804	0,95270	0,93869	0,90112	0,92653
b	0,07206	0,00000	0,00000	0,00170	0,00054	0,00072	0,00055	0,00072	0,00082

Соответствующий вид имеют выражения для остальных миналов. Нахождение коэффициентов при переменных и константы в уравнении (1) выполняется путем минимизации суммы квадратов разностей между расчётными и экспериментальными содержаниями миналов с использованием надстройки «поиск решения» в программе Excel. Процесс оптимизации, как правило, не является одноактным. Результаты оптимизации считаются удовлетворительными, если угловой коэффициент в уравнении линейной регрессии близок к 1, свободный член к 0, остатки распределены по нормальному закону. В ряде случаев в результате статистической обработки линейные тренды на графиках корреляции расчётных и экспериментальных значений существенно отклоняются от линии равных

значений, причём отсутствуют эксперименты, сильно отклоняющиеся от общего массива точек, при этом распределение остатков миналов носит нормальный характер. В этих случаях для улучшения согласования между расчётными и экспериментальными значениями вводится дополнительная поправка в виде линейного уравнения

$$X_m = a * X'_m + b \tag{4}$$

где X '_m – содержание минала, рассчитанное по уравнению вида (3), *а* и *b* – коэффициенты в уравнении линейного тренда зависимости между экспериментальными и расчетными содержаниями минала. Полученные в результате оптимизации коэффициенты приведены в таблице 1.

В качестве примера характера корреляций между расчетными и экспериментальными содержаниями миналов приводим график для главного минала – энстатита (Рис.1).



Рис. 1. График соответствия расчетных и экспериментальных содержаний энстатита в пижонитах. Синяя линия — линейный тренд, фиолетовая линия — линия равных значений (практически совпадают). На гистограмме черная кривая – линия аппроксимации нормальным распределением. Полупрозрачные области – доверительные интервалы аппроксимаций на 95% уровне надёжности.

Цель разработки ликвидусных термобарометров состоит не в предсказании составов твердых фаз в виде мольных долей миналов, а в предсказании их составов в виде весовых процентов оксидов, поскольку при моделировании фракционирования минералов именно в виде оксидов будет осуществляться извлечение (или добавление) компонентов из (в) расплава. Состав экспериментальных пижонитов представлен в весовых процентах, поэтому верификацию рассчитанных составов необходимо выполнять в этих же параметрах. Кроме того, при пересчете пижонитов на миналы был принят ряд постулатов, справедливость которых тоже нуждается в проверке.

Таким образом, содержания расчетных миналов были пересчитаны на весовые проценты содержаний оксидов. Результат показан на рисунках 2-3.



Рис. 2 - 3. График соответствия расчетных и экспериментальных содержаний оксидов в пижонитах, равновесных с расплавами (227 экспериментов в выборке) и гистограммы распределения соответствующих остатков. Условные обозначения см. рисунок 1.

Судя по гистограммам на рисунках 2 - 3 распределение остатков близко к нормальному. Это подтверждается и критерием согласия.

Несмотря на относительную рыхлость облаков точек на некоторых графиках, благодаря большому размеру выборки ширина доверительных коридоров невелика, причем линии равных значений лежат в пределах этих узких коридоров (Рис. 2-3).

Ещё одной важной характеристикой качества термобарометров является среднее значение разностей между экспериментальными и расчётными содержаниями компонентов в минералах. Близость этой характеристики нулю означает отсутствие смещения оцениваемой величины. Средние значения для оксидов из нашей выборки для главных компонентов меньше, чем 0,08%, а для малых компонентов – 0,03%.

В диапазоне температур от 960°С до 1400°С с вероятностью 95% расчётное значение температуры ликвидуса пижонита отличается от неизвестного истинного на величину, не превышающую 4,9°С.

Литература

- Арискин А.А., Мешалкин С.С., Альмеев Р.Р., Бармина Г.С., Николаев Г.С. Информационно-поисковая система ИНФОРЭКС: анализ и обработка экспериментальных данных по фазовым равновесиям изверженных пород // Петрология. 1997. Т. 5, № 1. С. 32–41.
- Арискин А.А., Бармина Г. С. Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М.: Наука, МАИК «Наука/Интерпериодика», 2000. 363 с.
- Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Геотермометры для широкого диапазона составов базитов // Материалы международной конференции «Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей». Иркутск: Изд-во СО РАН, 2007. С. 178–181.
- Френкель М.Я., Ярошевский А.А., Арискин А.А., Бармина Г.С., КоптевДворников Е.В., Киреев Б.С. Динамика внутрикамерной дифференциации базитовых магм. М.: Наука, 1988. 216 с.
- Ariskin A.A., Bouadze K.V., Meshalkin S.S., Tsekhonya T.I. INFOREX: A database on experimental studies of phase relations in silicate systems // Amer. Mineral. 1992. Vol.77.p.668-669

Hirschmann MM, Ghiorso MS, Davis FA, Gordon SM, Mukherjee S, Grove TL, Krawczynski M, Medard E, Till CB (2008) Library of experimental phase relations: a database and web portal for experimental magmatic phase equilibria data. Geochem Geophys Geosyst 9, Q03011, doi:10.1029/2007GC001894

Morimoto N. Nomenclature of pyroxenes //Mineralogy and Petrology. 1988. T. 39. №. 1. C. 55-76.

УДК 552.11 УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МАГМ КУМРОЧСКОГО ВУЛКАНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА (КАМЧАТКА) Тобелко Д.П., Портнягин М.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва (dariatobelko@gmail.com)

FORMATION CONDITIONS OF MAGMAS OF KUMROCH VOLCANIC COMPLEX (KAMCHATKA). Tobelko D.P., Portnyagin M.V.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (dariatobelko@gmail.com)

Abstract. Results of study of the Kumroch volcanic complex located at abnormally close distance from subducing Pacific plate (50-70 km) are presented. The initial melts contained on average 7-11 wt% H₂O, crystallized at $1100 \pm 70^{\circ}$ C (2σ), fugacity Δ QFM = +1.5 ± 0.6 (2σ) (Fo>80). Obtained data on olivine, spinel, and melt inclusions composition, as well as on crystallization temperatures of magmas, not exceeding 1150 °C at Fo>89, indicate the formation of magnesian rocks series of the Kumroch Ridge as a result of low-temperature melting of mantle source, which was a mixture of peridotite and pyroxenite. The reason for melting could have been an unusually large fluid flow from subducting plate to mantle wedge during subduction of the Imperial chain seamounts under the central Kamchatka.

Keywords: thermometry, olivine, H₂O, melt inclusion, magma, Kumroch volcanic complex, Kamchatka

Введение

В большинстве вулканических дуг область между желобом и вулканическим фронтом лишена молодых вулканических построек, что объясняется температурами мантийного клина ниже водонасыщенного солидуса перидотита под этой областью, что препятствует плавлению мантии (Grove et al., 2009). Редким исключением из этого правила является Кумрочский вулканический комплекс на Восточной Камчатке, расположенный на аномально близком расстоянии от субдуцирующей Тихоокеанской плиты (50-70 км). Хотя проявления четвертичного вулканизма в хребте Кумроч были впервые описаны в 1969 году (Федоренко, 1969) и охарактеризованы по содержанию главных элементов в 1984 году (Успенский, Шапиро, 1984), детально эти уникальные по своему местонахождению породы были изучены только в статье(Nishizawa et al., 2017 по содержанию главных и редких элементов в породах, изотопному составу Sr-Nd-Pb и составу оливина и шпинели. По составу эти породы оказались во многом сходными с породами Ключевской и Северной групп вулканов Центральной Камчатской депрессии (например, Portnyagin et al., 2007).

Для независимой оценки содержания H₂O, окислительно-восстановительного состояния и P–Tусловий образования родоначальных магм Кумрочского вулканического комплекса в этой работе были использованы методы геохимической термобарометрии, основанные на составе оливина, хромистой шпинели и расплавных включений в оливине.

Методы исследования

С целью плавления дочерних фаз в раскристаллизованных включениях с зернами оливина был проведен эксперимент в вертикальной трубчатой печи Nabertherm RHTV 120-300/17 в ГЕОХИ РАН в течение 5 минут при давлении 1 атм, температуре 1300°С, в смеси газов СО2 и H2, соответствующей буферу QFM+2.

Измерение содержания петрогенных элементов в стеклах расплавных включений, оливине и шпинели проводилось на электронном микрозонде JEOL JXA 8200 (ГЕОМАР, г. Киль, Германия) (подробнее в работах Mironov et al., 2015; Тобелко и др., 2019).

Для определения содержания рассеянных элементов в оливине и расплавных включениях был проведен анализ методом индукционно-связанной плазмы с лазерной абляцией в Университете им. Христиана-Альбрехта (г. Киль, Германия) (подробнее - Тобелко и др., 2019; Sobolev et al., 2016).

Для восстановления исходного состава расплава включения корректировались на равновесие с минералом хозяином с учетом вероятных потерь Si и Fe в результате низкотемпературного переуравновешивания оливина и расплава (Danushevsky et al., 2000) и дегидратации (Portnyagin et al., 2019).

Основные результаты

Зерна оливина, в которых были проанализированы расплавные включения, имеют состав Fo₇₄₋₉₁. Примечательной особенностью оливинов из пород Кумрочского вулканического комплекса является высокое содержание в них NiO (рис. 1). Полученные данные показывают, что максимальное содержание Ni в оливине достигает 8700 г/т (0.69 мас.% NiO), что выше, чем 6300 г/т (0.50 мас.% NiO) по данным (Nishizawa et al., 2017). Эти концентрации являются максимальными из известных для оливина из пород Камчатки. Также магнезиальные оливины хребта Кумроч характеризуются пониженными значениями CaO. На рис. 1 для сравнения приведены данные по содержанию NiO и CaO (мас.%) в оливине из вулканов Восточного вулканического пояса Камчатки и Центральной Камчатской депрессии (Тобелко и др., 2019; Портнягин и др., 2017; Portnyagin et al., 2007).



Рис. 1. Вариации содержания NiO и CaO в оливине из базальтов Кумрочского вулканического комплекса. Для сравнения показаны данные по составу оливина из базальтов вулканов Центральной Камчатской депрессии и Восточного вулканического пояса: Толбачик (Portnyagin et al., 2007), Ключевской, Шивелуч (Портнягин и др., 2017) и Карымский (Тобелко и др., 2019).

Для оценки температур кристаллизации магм Кумрочского вулканического комплекса было использовано два независимых геотермометра: оливин-шпинелевый Al геотермометр (Coogan et al., 2014) и ликвидусный Sc/Y термометр (Mallmann, O'Neill, 2013) оливин-расплав. Средняя температура кристаллизации магм по результатам анализа более 125 пар оливин-шпинель составила 1100 ± 70°C (2σ) при Fo>80 и 1227 ± 70°C (2σ) при Fo ₇₄₋₇₈. По результатам использования Sc/Y термометра температуры кристаллизации составляют 1030-1250 °C (40 пар оливин-расплав) (Рис. 2).

Летучесть кислорода при кристаллизации магм Кумрочского вулканического центра, оцененная с помощью оливин-шпинелевого оксибарометра (Ballhaus et al., 1991) составляет $\Delta QFM = +1.5 ~(\pm 0.6, 2\sigma)$ для магнезиальной области и $\Delta QFM = +2.3 ~(\pm 0.6, 2\sigma)$ для Fo<80.

Содержание воды в расплавах является очень важным параметром, который влияет на температуру и порядок кристаллизации минералов, смещает их составы и напрямую влияет на эволюцию магматической системы. Методика для оценки первичного содержания воды в мантийных островодужных магмах основана на сравнении 3-х расчётных методов (на основе анализа сосуществующих оливина, хромистой шпинели и расплава), которые показывают хорошую сходимость результатов для примитивных составов. Содержание воды рассчитано с помощью модели (Almeev et al., 2007) при использовании Sc/Y и Ol-Sp температур и с помощью модели (Portnyagin et al., 2019). В среднем содержание H_2O в родоначальных магмах Кумрочского вулканического комплекса составляет 7-11 мас.% (рис.3). Полученные в этой работе оценки исходного содержания воды в магмах существенно выше (до 8 мас.%), чем опубликованные ранее данные для Центральной Камчатской депрессии и Восточного вулканического Пояса Камчатки (Portnyagin et al., 2007; Mironov et al., 2015; Kamenetsky et al., 2017; Назарова и др., 2017; Тобелко и др., 2019).



Рис. 2. Температуры кристаллизации магм Кумрочского вулканического комплекса в зависимости от Fo-хозяина. Для сравнения показаны температуры кристаллизации базальтов Карымского и Ключевского вулканов, полученные с помощью оливин-шпинелевого термометра.



Рис. 3. Оценка исходного содержания воды в магмах Кумрочского вулканического комплекса с помощью комплекса расчётных методов.

Для оценки возможного вклада пироксенитового источника в образование магм Кумрочского вулканического комплекса использовался критерий из работы (Sobolev et al., 2007) (Рис. 4). Максимальный вклад пироксенитов установлен для высоко-магнезиального андезито-базальта, минимальный - для базальтов. Для сравнения на рис. 4 приведены данные по составу оливинов из пород вулканов Восточного Вулканического пояса Камчатки и Центральной Камчатской депрессии, которые свидетельствуют о перидотитовом источнике первичных магм.



Рис.4. Состав вкрапленников оливина из 9 образцов пород Кумрочского вулканического комплекса. Полями показаны составы оливинов, кристаллизующихся из магм, имеющих перидотитовый и пирокенитовый источники (Sobolev et al., 2007). Для сравнения показаны данные для Карымского вулкана и для вулканов ЦКД- Ключевской и Толбачик.

Выводы

1. Данные этой работы о содержании воды и температурах кристаллизации являются первыми для магм Кумрочского вулканического комплекса Камчатки.

2. Родоначальные расплавы Кумрочского вулканического комплекса содержали до 11 мас.% H_2O , кристаллизовались при 1100 ± 60 °C и летучести кислорода $\Delta QFM = 1.5 \pm 0.6$.

3. Полученные данные по составу оливина и температуры кристаллизации магм, не превышающие 1150 °C для оливина Fo>89, свидетельствуют об образовании серии магнезиальных пород хребта Кумроч в результате низкотемпературного плавления мантийного источника, представлявшего собой смесь перидотита и пироксенита. Причиной плавления может быть необычно большой поток флюидов от субдуцирующей плиты в мантийный клин при субдукции подводных гор Императорской цепи под центральную Камчатку.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-35-00529.

- Назарова Д.П., Портнягин М.В., Крашенинников С.П., Миронов Н.Л., Соболев А.В. Исходное содержание H₂O и условия образования родоначальных магм вулкана Горелый (Южная Камчатка) по данным микроэлементной термобарометрии. //Доклады Академии Наук, 2017, том 472, № 3, С. 311-314.
- Портнягин М.В., Миронов Н.Л., Назарова Д.П. Распределение меди между оливином и расплавными включениями и ее содержание в примитивных островодужных магмах Камчатки // Петрология, 2017, том 25, № 4, С. 1-15.
- Тобелко Д.П., Портнягин М.В., Крашенинников С.П., Гриб Е.Н., Плечов П.Ю. Состав и условия образования примитивных магм Карымского вулканического центра (Камчатка) по данным изучения расплавных включений и микроэлементной термобарометрии // Петрология, 2019, т. 27. №3. С. 258-281. DOI: 10.31857/S0869-5903273258-281
- Успенский В.С., Шапиро М.Н. Позднечетвертичный ареальный вулканизм хребта Кумроч (Восточная Камчатка) // Вулканология и сейсмология, № 3, 1984, С. 57-65.
- Федоренко С.И. Вулканические образования северо-западного побережья Камчатского залива. //Бюлл. Вулкан. ст. №45. 1969, С. 56-60.
- Almeev R.R., Holtz F., Koepke J., Parat F., Botcharnikov R.E. The effect of H₂O on olivine crystallization in MORB: Experimental calibration at 200 MPa // American Mineralogist. 2007. V. 92. P. 670–674.
- Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxenespinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1991. V. 107. P. 27-40.
- Coogan L.A., Saunders A.D., Wilson R.N. Aluminum-in-olivine thermometry of primitive basalts: Evidence of an anomalously hot mantle source for large igneous provinces//Chem. Geol., 2014, V. 368, P.1-10.
- Danyushevsky L.V., Della-Pasqua F.N., Sokolov S. Re-equilibration of melt inclusions trapped by magnesian olivine phenocrysts from subduction-related magmas: petrological implications // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2000. №138. C. 68-83.
- Grove T. L., Till C. B., Lev E., Chatterjee N., Medard E. Kinematic variables and water transport control the formation and location of arc volcanoes // Nature, 2009, V.459, P. 694-697.
- Kamenetsky V.S., Zelensky M., Gurenko A., et al. Silicate-sulfide liquid immiscibility in modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka): Part II. Composition, liquidus assemblage and fractionation of the silicate melt // Chemical Geology. 2017. V. 471. P. 92–110.
- Mallmann G., O'Neill H.S. Calibration of an Empirical Thermometer and Oxybarometer based on the Partitioning of Sc, Y and V between Olivine and Silicate // Melt. Journal of Petrology, 2013. V.54 (5). P. 933-949.
- Mironov N., Portnyagin M., Botcharnicov R., Gurenko A., Hoernle K., Holtz F. Quantification of the CO2 budget and H2O–CO2 systematics in subduction-zone magmas through the experimental hydration of melt inclusions in olivine at high H2O pressure // Earth and Planetary Science Letters, 2015, V. 415, P. 1-11.
- Nishizawa E., Nakamura H., Churikova T., Gordeychik B., Ishizuka O., Haraguchi S., Miyazaki T. et al. Genesis of ultra-high-Ni olivine in high-Mg andesite lava triggered by seamount subduction // Scientific reports, 2017, V.7: 11515.
- Portnyagin M.V., Hoernle K., Plechov P.Y., Mironov N.L., Khubunaya S.A. Constraints on mantle melting and composition and nature of slab components in volcanic arcs from volatiles (H₂O, S, Cl, F) and trace elements in melt inclusions from the Kamchatka Arc. // Earth and Planetary Science Letters. 2007. V. 255 (1_2). P. 53–69.
- Portnyagin M., Mironov N., Botcharnikov R., Gurenko A., Almeev R., Luft C., Holtz F. Dehydration of melt inclusions in olivine and implications for the origin of silica-undersaturated island-arc melts // Earth and Planetary Science Letters, 2019, V. 517, P. 95-105.
- Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V., Yaxley G.M., Arndt N.T. et al. The Amount of Recycled Crust in Sources of Mantle-Derived Melts // Science, 2007, V. 316, P. 412-417.
- Sobolev A.V., Asafov E.V., Gurenko A.A., Arndt N.T., Batanova V.G., Portnyagin M.V., Garbe-Schönberg D., Krasheninnikov S.P. Komatiites reveal an Archean hydrous deep-mantle reservoir //Nature, 2016, V. 531(7596), P. 628-632.

УДК 552.113

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА И КАЛЬЦИТА КАК ВОЗМОЖНАЯ ПРИЧИНА ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВЫХ ОНГОНИТОВ Алферьева Я.О., Новикова А.С., Граменицкий Е.Н.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва (YanaAlf@ya.ru)

INTERACTION OF FLUORINE-CONTAINING GRANITE MELT AND CALCITE AS A POSSIBLE CAUSE OF FORMATION OF HIGH-CALCIUM ONGONITES

Alferyeva Ya.O., Novikova A.S., Gramenitskiy E.N.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (YanaAlf@ya.ru)

Abstract. The interaction parameters of high fluoride granite melt and calcite were studied at 750 ° C and pressure of 1 kbar. In the contact area, the redistribution of components and the formation of new minerals are well manifested. A small contribution of calcium to the silicate melt is accompanied by a significant removal of fluorine from it.

Keywords: ongonites, high-fluoride granite systems

Онгониты с высоким содержанием кальция описаны как одна из разновидностей пород массива Ары-Булак (Восточное Забайкалье) (Перетяжко и др., 2007, 2010; Антипин и др., 2009). Онгониты образуются в результате кристаллизации богатого фтором глубоко дифференцированного гранитного расплава (Коваленко и др., 1971, 1976, 1979). В ходе кристаллизационной дифференциации Са не накапливается в остаточном расплаве, а расходуется на образование породообразующих минералов. В магматических процессах механизм совместного накопления Са и F неизвестен. Возможно, высокое содержание кальция в богатых фтором онгонитах является результатом взаимодействия онгонитового расплава с вмещающими карбонатными породами (Антипин и др., 2009).

Проведенный эксперимент направлен на изучение параметров взаимодействия высокофтористого гранитного расплава и кальцита при 750°С и давлении 1 кбар.

Опыты проводились в институте Экспериментальной минералогии ИЭМ РАН (г. Черноголовка) на установке высокого газового давления УВД10000. В качестве исходных реактивов использовались LiF, NaF, K₂SiF₆, AlF₃, Al₂O₃, SiO₂ (гель), NaAlSi₃O₈, KAlSi₃O₈. Из них изготавливалась шихта, которая по содержанию Si, Al, Na, K, Li и F эквивалентна низкокальциевым онгонитам массива Ары-Булак (SiO₂ – 72,6, Al₂O₃ – 17,0, Na₂O – 3,9, K₂O – 4,5, Li₂O – 0,1, F – 1,8 мас.%). Платиновая ампула до середины наполнялась этой смесью, вторая половина ампулы заполнялась измельченным кальцитом. В ампулу добавлялась вода в количестве 10% от массы всей навески. Ампула заваривалась с двух сторон. Продолжительность эксперимента 5 дней.

Результаты эксперимента показали, что между онгонитовым расплавом и карбонатом устанавливается контактово-реакционное взаимодействие с образованием зональности (Рис. 1). На границе образуется зона, преимущественно сложенная анортитом. Вдоль контакта в силикатной части образца проявлена зона, сложенная силикатным расплавом и щелочным полевым шпатом. При удалении от контакта полевой шпат исчезает. Карбонатная часть состоит из кальцита, кварца, волластонита, куспидина и фазы, состав которой изменяется в широких пределах (в ат.%): Si – 15-19, Ca – 14-15, F – 16-23, измеренный O – 45-51, Na < 0,3, Al и K < 0,1.

На рисунке 2 приведены результаты измерений состава образца по площади от 100 до 500 мкм² на разном удалении от контакта. Карбонатная часть образца по всей области измерений содержит значительные количества кремнезема (до 30 мас.%) и фтора (до 8 мас.%). При приближении к контакту количество кремнезема увеличивается, кальция уменьшается, содержание фтора имеет максимум на расстоянии примерно 1 мм от контакта.

При приближении к контакту со стороны силикатной части почти до нуля падает содержание фтора, количество кальция увеличивается на десятые доли процента. Количество кремния и алюминия меняется слабо. На контакте отмечается максимум по содержанию алюминия.



Рис. 1. Приконтактовая область образца. L – силикатное стекло, Kfs – щелочной полевой шпат, Qz – кварц, Pl – плагиоклаз, Woll – волластонит, Kus – куспидин, Cal – кальцит.



Рис. 2. Содержание компонентов в образце на разном расстоянии от контакта. За ноль принят состав плагиоклаза из зоны контакта. Положительные значения по оси X соответствуют силикатной части образца, отрицательные – карбонатной.

Заключение

На контакте фторсодержащего гранитного расплава и кальцита хорошо проявлено контактовореакционное взаимодействие с перераспределением компонентов и образованием новых минералов. Небольшой привнос кальция в силикатный расплав сопровождается значительным выносом из него фтора. В проведенных экспериментах высококальциевая порода с большим содержанием фтора образуется только на месте карбонатного материала.

- Антипин В.С., Андреева И.А. Коваленко В.И. Кузнецов. В.А. Геохимические особенности онгонитов Ары-Булакского массива // Петрология, том 17. 2009. №6. С. 601-612.
- Коваленко В.И., Кузьмин М.И., Антипов В.С., Петров Л.Л. Топазсодержащий кварциевый кератофир (онгонит) – новая разновидность субвулканических жильных магматических пород // Доклады АН СССР. 1971. Т. 199, № 2. С. 430–433.
- Коваленко В.И., Коваленко Н.И. Онгониты субвулканические аналоги редкометалльных литийфтористых гранитов. М.: Наука, 1976. 125 с.
- Коваленко Н.И. Экспериментальное исследование образования редкометалльных литий-фтористых гранитов. М.: Наука, 1979, 85 с.
- Перетяжко И.С., Загорский В.Е., Царева Е.А., Сапожников А.Н. Несмесимость фторидно кальциевого и алюмосиликатного расплавов в онгонитах массива Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // Докл. РАН, 2007, т. 413, № 2, С. 244—250.
- Перетяжко И.С., Савина Е.А. Флюидно-магматические процессы при образовании пород массива онгонитов Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // Геология и геофизика. 2010. Т. 51, № 10. С. 1423–1442.

УДК 550.8.01 ФЛЮИДНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ СКЛАДЧАТЫХ ОБЛАСТЕЙ ЗЕМНОЙ КОРЫ Кузин А.М.

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва (amkouzin@ya.ru)

FLUID ZONALITY IN THE OROGENS OF THE EARTH CRUST

Kouzin A.M.

Oil and Gas Research Institute RAS, Moscow (amkouzin@ya.ru)

Abstract. This study is a continuation of previously performed investigations on the fluid zonality of the Earth crust. The paper discusses the results of seismic observations made in orogens with different geological ages. Vertical and horizontal zones with different phase composition of the fluid are distinguished. In orogens, the fluid zonality in the wave pattern is similar to the fluid zoning of the Precambrian, but has its own characteristics. Vertical zones of intense seismic dataset are traced into the upper mantle; horizontal zones of low-intensity dataset are located at several deep levels. A new approach to the depth prediction of ore mineralization based on a combination of seismic and geochemistry data is proposed.

Keywords: orogens of the Earth crust, reflection information, fluid zonality, field prediction, scattering, interpretation, fluid, gas, water

Настоящая статья является продолжением изучения флюидной зональности земной коры и посвящена зональности складчатых областей. Ранее было показано, что флюидную систему консолидированной земной коры континентов составляет порово-трещинное пространство и межзерновые промежутки пород. В составе флюидов преобладают вода и углекислота, причем последняя особенно в нижних частях коры. Присутствие значительной доли газов установлено для различных типов рудных месторождений. Среди газовых компонентов ведущую роль играет углекислота, обнаруженная в 90% флюидных включений минералов гидротермального генезиса, на втором месте — метан, третье занимает азот. Особенности фазового состава флюида находят четкое отображение в параметрах и характеристиках сейсмического поля, поэтому сейсмический метод может служить одним из основных методов изучения дегазации и флюидизации геологической среды (Кузин, 2017, 2019). Физической основой для выделения флюидной зональности явилось существенное различие реакции на газ и жидкую фазу флюида, газовая фаза флюида увеличивает рассеяние, жидкая фаза его уменьшает.

Для докембрийских платформ флюидная зональность характеризуется следующими видами зональности. Вертикальная флюидная зональность представлена: 1 - областями или зонами слабоинтенсивной сейсмической записи; 2 - областями или зонами интенсивной сейсмической записи. Горизонтальная флюидная зональность представлена: 1 - горизонтальной области малоинтенсивной сейсмической записи, расположена в верхней части и частично в средней консолидированной коры; 2 – горизонтальная и/или наклонная область интенсивной сейсмической записи (зона рефлективити) расположена в средней и нижней частях консолидированной коры.



Рис. 1. Глубинный разрез МОГТ по геотраверсу Уралсейс. Тип возбуждение – вибро. (Сулейманов А.К. и др., 2001).

На рис. 1 представлен глубинный разрез по геотраверсу Уралсейс. В центральной части геотраверса (Магнитогорский прогиб) наблюдается область слабоинтенсивной записи,

прослеживаемая от поверхности Мохоровичича и до самой поверхности наблюдений. От центра этой области на восток и на запад расходятся интенсивные наклонные зоны разрывных нарушений. В гравитационном поле Магнитогорский прогиб характеризуется положительными значениями поля (Петров, 2001). Можно полагать, что подъем основных и ультраосновных массивов пород осуществлялся преимущественно за счет присутствия газовой фазы. Такая интерпретация позволяет объяснить огромное разнообразие рудных месторождений.

С газовой фазой флюида непосредственно связано образование многих рудных месторождений (флюидного генезиса). Газовая фаза, это специфический долгоживущий в геологическом времени след рудообразования (Фридман, 1970). Перенос рудной минерализации от магматического до гидротермального типа месторождений осуществляется преимущественно с газовой фазой флюида. Вывод о повышенном содержании газообразного флюида в руде находит подтверждение в результатах геохимических и петрологических исследований. Присутствие значительной доли газов установлено для различных типов рудных месторождений.

Корреляция между рудной минерализацией и областями слабо интенсивной сейсмической записи отмечается в очень многих рудных районах, в частности, на Кольском полуострове. Поле отраженных волн в верхней части консолидированной коры, как и в других районах, характеризуется в основном слабой интенсивностью, присутствием хаотичных колебаний.

Этот вывод подтверждается отсутствием зональности на Кольском полуострове в районах, где нет осадочного чехла или его мощность крайне незначительна (до 10-15 м). Профиль EB-1 проходит с севера Кольского полуострова до Каспийского моря. Область слабоинтенсивной записи начинает непрерывно прослеживаться по профилю с увеличением расстояния от начала профиля, точнее с увеличением глубины залегания фундамента или с ростом мощности осадочного чехла (рис. 2).



Рис. 2. Опорный профиль 1 – ЕВ. Интервал профиля 410 – 750 км. Восточная часть Фенноскандинавского щита. Сейсмический образ коры и верхней части литосферной мантии. Мигрированный разрез МОГТ. Стрелкой обозначено появление на временном разрезе непрерывно прослеживаемых горизонтальных областей малоинтенсивной и интенсивной сейсмической записи (Глубинное строен..., 2010).

В работе (Кузин, 2019) было отмечено, что вероятным условием образования непрерывно прослеживаемой по профилю области служит наличие осадочных пород. Сопоставление рисунков 1 и 2 позволяет сделать вывод, что основным фактором образования областей слабоинтенсивной сейсмической записи с четкими границами на временном разрезе является присутствие толщи осадочных пород определенной мощности и незначительным проявлением дизьюнктивной тектоники. Этот вывод справедлив для древних структур земной коры (докембрийской, каледонской и герцинской складчатость), где флюидный поток значительно слабее по интенсивности, по сравнению с районами современной складчатости и её обрамления.

В районах современной альпийской складчатости картина интенсивности поля отраженных волн характеризуется контрастной картиной распределения вертикальной и горизонтальной зон и областей интенсивной и бледной сейсмической записи (Рис. 3). Сейсмический профиль MANAS проходит от г. Бишкека в Киргизии до района г. Кашгара в Китае в коридоре меридианов $75-76,5^{\circ}$ в. д. и по широте охватывает диапазон $39-42,4^{\circ}$ с. ш. На профиле выполнялись многоволновые сейсмические наблюдения с использованием взрывных источников по системе многократных перекрытий МОВ-ОГТ. Сейсмический разрез, представленный на рисунке 3, состоит из двух частей. Верхняя (приповерхностная) часть представлена сейсмотомографическим разрезом продольных волн. Значения часть разреза охватывает глубины до 80 км. Граница Мохоровичича залегает на интервале глубин от 47 км (ПК 0) до 65 км (ПК 139-140).

Гидротермальные равновесия и рудообразование

На временном разрезе (глубинный масштаб) в левой части профиля (ПК 10 - 110) на H = 5 - 12 км и H = 20 - 25 км с перерывами прослеживаются горизонтальные области слабоинтенсивной записи. Нижняя граница горизонтальной области слабоинтенсивной записи совпадает с границей K_1 . В правой части профиля между ПК 110 – 250 приблизительно с H = 4,5 - 10 км прослеживается мощная зона слабоинтенсивной сейсмической записи, она коррелируются с превышением в рельефе.

Вертикальные области интенсивной сейсмической записи в работе (Рыбин, 2010) были определены как области повышенной мутности. Эти области были идентифицированы как новые элементы Центрального Тянь-Шаня. Они соответствуют Аксайскому, Атбашинскому и Нарынскому неотектоническим прогибам в приповерхностной структуре коры, пронизывают всю кору и уходят в мантию. В прогибах в верхней части разреза вертикальные зоны интенсивной записи коррелируются с пониженными значениями скорости.

По данным магнитотеллурических зондирований (МТЗ) нижняя часть коры характеризуется относительно пониженным сопротивлением. Расслоенность коры по данным МТЗ характеризуется наличием горизонтальных (субгоризонтальных) проводящих слоев (пластин) в диапазоне глубин 20–60 км, за исключением зоны в центральной части профиля в районе Нарынской впадины, где отмечается сложная картина чередования резко дифференцированных по проводимости вертикальных структур, достигающих своими корнями глубин подошвы нижней коры и верхней мантии. Такая картина поведения сопротивления хорошо согласуется с горизонтальной и вертикальной флюидной зональностью земной коры (Кузин, 2019). Однако однозначного соответствия между сейсмической амплитудной зональностью и зональностью электросопротивления не наблюдается.



Рис. 3. Совмещенные сейсмотомографический (для верхних +5 ÷ -5 км) и временной (0 ÷ -80 км) разрезы вдоль профиля MANAS (Рыбин, 2010).

Наиболее существенным результатом, полученным на профиле MANAS, является вертикальная динамическая зональность поля отраженных волн. Ранее в основном только наклонные интенсивные отражения (сейсмические границы) секущие границу Мохоровичича и уходящие в верхнюю мантию были зафиксированы в различных районах Земли. Вертикальные зоны интенсивной сейсмической записи, имеющие продолжение в верхнюю мантию, могут рассматриваться как специфический элемент тектонического строения современных складчатых областей. При этом вертикальные зоны интенсивной и слабоинтенсивной записи без какого-либо изменения своей интенсивности пересекают границу смены фазового состояния воды и реологии минерального вещества. Аналогично, нет скачка в значениях отношения скорости продольной волны к скорости поперечной волны на границы коры и верхней мантии.

Другим существенным результатом является наблюдаемый вертикальный контакт областей интенсивных (ПК 225 - 250) и слабоинтенсивных (ПК 250 - 280) областей трассируемый через весь разрез до глубины более 80 км. Это отражает непосредственную взаимосвязь верхней мантии со поверхностными структурами земной коры Земли.

Заключение

Таким образом, для горно-складчатых орогенов и платформ сохраняется общая закономерность в горизонтальной зональности на фоне четкой вертикальной флюидной зональности. Нижняя часть консолидированной коры представлена интервалами разной протяженности динамически интенсивных отражений. Для более молодых по возрасту орогенов относительное количество областей интенсивной сейсмической записи больше чем для древних.

Анализ слабоинтенсивной записи в складчатых областях позволяет оценить возможные направления прогнозирования рудной минерализации. В рудной геологии газовая фаза флюида рассматривается, как специфический долгоживущий в геологическом времени след рудообразования. Рудные месторождения флюидного генезиса хорошо коррелируются с областями бледной сейсмической записи (Кузин, 2017). Это объясняется низкими значениями сейсмической контрастности зон гидротермально-метасоматических измененных и высокими рассеивающими свойствами пород по сравнению с неизменными породами. Скорости сейсмических волн, и соответственно коэффициенты отражения не значительно (10-15 %) отличают вмещающих пород. В статье (Кузин, 2019) было показано, что возможным фактором образования областей малоинтенсивной сейсмической записи может служить газовая дистилляция.

Из приведенных примеров слабоинтенсивной записи можно прийти к выводу, что, по-видимому, существует определенный критический уровень мощности осадочного чехла (без учета его литологического состава), начиная с которого может начаться процесс химического выветривания, вызванный экранированием теплового потока Земли. Следовательно, используя теоретические графики устойчивости различных типов рудной минерализации к выщелачиванию, с результатами геохимической съёмки и сравнения с областью бледной записи на сейсмическом разрезе можно сделать прогнозную оценку перспективности глубинных уровней соответствующих слабоинтенсивной записи, для поисков того или иного типа рудной минерализации.

Другим важным практическим выводом является перспективность глубинных поисковых исследований в горных и складчатых районах, где вероятность химического выветривания ниже, чем в прогибах и впадинах.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Фундаментальный базис инновационных технологий нефтяной и газовой промышленности (фундаментальные, поисковые и прикладные исследования)», № АААА-А19-119013190038-2).

- Глубинное строение, эволюция и полезные ископаемые раннедокембрийского фундамента Восточно-Европейской платформы: Интерпретация материалов по опорному профилю 1–ЕВ, профилям 4В и Татсейс: В 2 т. + комплект цветных приложений. М.: ГЕОКАРТ: ГЕОС, 2010. Выпуск 4. 408 с.
- Кузин А.М. Флюиды в классификации разрывных нарушений. Отображение фазового состава флюида в зонах разрывных нарушений в параметрах сейсмического поля. Часть 3 // Актуальные проблемы нефти и газа: Электрон. науч. журн. 2017. Вып. 1(16). – Режим доступа: <u>http://www.oilgasjournal.ru</u>
- Кузин А.М. О флюидной зональности консолидированной земной коры по данным наблюдений МОГТ-ГСЗ. Часть 1. Континентальная кора (газораспределение) // Актуальные проблемы нефти и газа. 2019. Вып. 1(24). <u>https://doi.org/10.29222/ipng.2078</u> 5712.2019-24.art2
- Петров А.В. Обработка данных гравиметрии по геотраверсу Уралсейс с использованием компьютерной технологии // Глубинное строение и геодинамика Южного Урала (проект Уралсейс). Монография. Тверь: Изд-во ГЕРС, 2001. С. 79-34.
- Сулейманов А.К., Берзин Р.Г., Давыдова Т.В., Жуков А.П. Обработка близвертикальных данных МОГТ-МОВ // Глубинное строение и геодинамика Южного Урала (проект Уралсейс). Монография. Тверь: Изд-во ГЕРС, 2001. С. 22-31.
- Фридман А.И. Природные газы рудных месторождений. М.: Недра, 1970, 192 с.

УДК 552.113

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕНИЙ В ПОРОДАХ ПРИКОНТАКТОВЫХ ФАЦИЙ СЫРОСТАНСКОГО ГРАНИТНОГО МАССИВА ПРИ ДАВЛЕНИИ 1 КБАР И ТЕМПЕРАТУРАХ 900 И 850°С Новикова А.С., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва (novikova-a-s@yandex.ru)

PHASE RELATIONSHIP MODELLING IN SYROSTAN MASSIVE NEAR-CONTACT ZONE BY 1 KBAR AND 900 AND 850°C

Novikova A.S., Alferyeva Ya.O., Gramenitskiy E.N.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (novikova-a-s@andex.ru)

Abstract. Diorite-tonalite-granite series from Syrostan massive were melted by the temperature 900°C and 850° C and pressure 1 kBar. Host rocks partial melting in research has shown that paragenetic mineral assemblage differs from nature ones. Newborn minerals composition in all rocks shifts towards SiO2-depleted minerals.

Keywords: Syrostan massive, granite and dolerite melting, experimental study, phase relationships, liquid phase relationships, variation in phase composition, granitization, magmatic replacement

Сыростанский массив – один из самых крупных массивов Тургоякско-Сыростанской габбродиорит-гранитного комплекса, к которому также относятся Тургоякский, Валежногорский и Атлянский массивы (Ферштатер и др., 2000). Все эти массивы имеют схожее строение и состав и расположены в зоне Главного Уральского глубинного разлома западнее гранитной оси в метабазитах и метаморфических породах уйташской и уреньгинской свит рифейского возраста (Макагонов и др., 2015).

По данным многих исследователей массив имеет сложное концентрически-зональное строение. Большую часть массива слагают биотитовые граниты, расположенные в центральной его части. На северном и юго-западном крае массива встречаются гранодиориты. На северо-восточном, восточном и южном крае массива расположены жильные граниты и плагиограниты, образующие зону, шириной до 3 км. (Макагонов и др.,2015).

По Pb-Pb методу датирования Монтеро определен приблизительный возраст пород массива – 327± 4 млн. лет - для гранитов и 333±3 млн. лет – для габбро и гранодиоритов (Монтеро и др., 1998).

В восточной части Сыростанского массива были обнаружены ксенолиты основных и средних пород нормальной щелочности в биотитовых гранитах. На контакте ксенолитов и биотитового гранита наблюдаются промежуточные по составу породы такие как диорит, биотит-амфиболовый и амфиболбиотитовый тоналит, повторяющие контуры ксенолитов. (Рис.1, Рис.2.)



Рис. 1. Ксенолиты тоналита и диорита в биотитовом граните.

Рис. 2. Зона контакта ксенолита диорита с биотитовым гранитом.

1 – диорит, 2 – Вt-Amph – тоналит, 3 – Amph-Вt-тоналит, 4 – биотитовый гранит.

Труды ВЕСЭМПГ-2020

При детальном изучении данных пород были установлены закономерности в изменении минерального и геохимического состава фаз: для пород характерен примерно одинаковый минеральный состав, при разном количественном соотношении фаз (Табл.1). При переходе от наиболее меланократовых к лейкократовым разностям наблюдается уменьшение содержания амфибола и плагиоклаза и слюды на фоне роста кварца (Рис.3), а также закономерное увеличение содержания SiO2, Na2O+ K2O и уменьшения TiO2, MgO и Fe2O3. Магнезиальность при этом меняется неравномерно. Общая тенденция направлена в сторону уменьшения магнезиальности пород с ростом содержания кремния, однако в центре колонки, в Amp-Bt –тоналите наблюдается минимум Mg#.

От диорита до биотитового амфиболита последовательно изменяется состав амфибола от эденитпаргаситового до тремолитового, а в плагиоклазе по мере роста SiO₂, закономерно уменьшается содержания An минала.



Диорит Bt-Amph тоналит Amph-Bt тоналит Биотитовый гранит Amph – amphibole; Bt-biotite; Pl-plagioclase; Q – quartz;



С целью установления механизма взаимодействия гранитного расплава с породами основного состава была поставлена серия экспериментов при T1=900°C и T2=850°C, давлении 1 кбар и содержании воды 10% от массы навески по плавлению пород, встреченных в приконтактовых частях массива, а именно диорита, Bt-Amph- и Amph-Bt – тоналита, Bt- гранита. Эксперименты были проведены на установке высокого газового давления («газовой бомбе») в ИЭМ РАН в г. Черноголовка. Длительность опыта в первом случае составила 3 суток, во втором – 5 дней. Закалка и ввод в режим проводились изобарически.

По результатам эксперимента в разных породах при вариации температурных режимов происходило частичное плавление образцов и интенсивное преобразование в минералах, в результате их переуравновешивания с новообразованным расплавом.

При частичном плавлении диорита как при 900, так и при 850 °С исчезает биотит, подплавляется плагиоклаз и образуется расплав (10-15%). (Табл.1)

В биотит-амфиболовом тоналите при достижении 900°С исчезает биотит и кварц, стабильными с новообразованным расплавом становятся плагиоклаз, амфибол и оливин. При понижении температуры на 50 °стабилен кварц, амфибол и плагиоклаз. (Табл.1)

Амфибол-биотитовый тоналит при 900 °С частично плавится. В нем исчезают кварц и биотит. Стабильными фазами становятся: оливин, амфибол и плагиоклаз. При 850 °С выделилось небольшое количество расплава (до 15%), произошло растворение крупных кристаллов плагиоклаза, образование небольших кристаллов плагиоклаза и амфибола и разложение больших кристаллов биотита (Табл.1).

В следующей породе – биотитовом граните – при 900 °С произошло разложение кристаллов амфибола, подплавление зерен плагиоклаза и кварца. При понижении температуры стабильным становится КПШ, сосуществующий с кварцем, амфиболом и плагиоклазом и расплавом нового состава (Табл.1).

Гидротермальные равновесия и рудообразование

Для всех продуктов экспериментов, по отношению к природным образцам, характерен более основной состав темноцветных минералов: состав амфибола в экспериментах смещается в сторону паргасита.

При изучении экспериментальных образцов были встречены фазы, не обнаруженные в исходной породе, такие как пироксен и оливин. Они образовались в результате частичного плавления основных меланократовых пород, таких как: биотит-амфиболовый тоналит и амфибол-биотитовый тоналит.

Оливин образовался в биотит-амфиболовом и амфибол-биотитовом тоналите при температуре 900°С. Пироксен образовался в кварц-актинолитовом сланце при температурах 850 и 900 °С. Образование таких фаз возможно при частичном плавлении породы и образовании кристаллических фаз с пониженным содержанием SiO2.

Новообразованный плагиоклаз при таких высоких температурах в разных образцах ведет себя неодинаково. Во всех меланократовых образцах, а также в биотитовом граните состав плагиоклаза смещается относительно состава природных образцов в сторону более An минала при 900 °C, а при 850 °C он близок по составу к плагиоклазу исходной породы. В лейкократовых разностях находятся в равновесии новообразованные кристаллы плагиоклаза и КПШ, отличающиеся от исходных повышенным содержанием Ort минала в андезине и Ab минала и санидине.

	Bt-диорит				Bt-Amph-тоналит							
Исходные	L,%	P1,%	Amp	Bt,%	L,%	P1,%	Amp	Bt,%	Q,%	Ol,%		
образцы			h,%				h,%					
	-	50	30	20	-	55	15	10	20	-		
900 C	15	45	40	-	45	40	15	-	-	10		
T=850 C	10	60	30	-	35	40	15	-	10	-		
	Amph-Bt-тоналит						Вt-гранит					
		A	mph-Bt	-тоналі	ИТ				Bt-rj	оанит		
Исходные	L,%	Ai Pl,%	mph-Bt Amp	-тонал Bt,%	ит Q,%	Ol,	L,%	Pl,%	Вt-г ј Q,%	ранит Bt,%	Kfs,	Amp
Исходные образцы	L,%	A: Pl,%	mph-Bt Amp h,%	-тонал Bt,%	ит Q,%	Ol, %	L,%	Pl,%	Bt-rj Q,%	ранит Bt,%	Kfs, %	Amp h,%
Исходные образцы	L,%	A: Pl,% 50	mph-Bt Amp h,% 10	-тонали Вt,% 20	ит Q,% 20	Ol, % -	L,%	Pl,% 30	Bt-rg Q,% 40	ранит Вt,% 10	Kfs, % 20	Amp h,%
Исходные образцы Т=900 С	L,% - 25	A Pl,% 50 40	Amp h,% 10 25	-тонал Вt,% 20 -	ит Q,% 20 -	Ol, % - 10	L,% - 65	Pl,% 30 10	Bt-rj Q,% 40 25	ранит Вt,% 10 -	Kfs, % 20 -	Amp h,%

Таблица 1. Сравнение фазовых взаимоотношений в исходных породах приконтактовых частей Сыростанского массива и в продуктах от их плавления

Заключение. При параметрах эксперимента все породы приконтактовых зон массива достигли условий субликвидуса. Состав новообразованных минералов во всех породах изменяется в сторону увеличения минералов, обедненных SiO2 по сравнению с исходным составом фаз: состав плагиоклазов смещается в сторону увеличения содержаний An компонента, а состав амфиболов меняется от тремолитового ряда в сторону образования эденит-паргаситового ряда. В результате проведения эксперимента образовались новые минеральные фазы основного состава: в тоналитах при 900°С появился оливин, а в биотитовом граните возник амфибол. Состав расплава при частичном плавлении пород в экспериментах становится более кислым относительно валового состава пород.

Проведенные эксперименты показали, что частичное плавление вмещающих пород не приводит к формированию парагенетических ассоциаций, описанных в природных образцах. Возможной причиной образования приконтактовой зональности пород массива Сыростан является магматическое замещение. Для экспериментального подтверждения этого утверждения требуется дальнейшая экспериментальная работа, моделирующая диффузионное и/или инфильтрационное взаимодействие гранитного расплава и вмещающих пород.

- Макагонов Е. П., Муфтахов В. А. Редноземельно-редкометалльная минерализация в поздних гранитах Сыростанского массива (Южный Урал), ЛИТОСФЕРА, 2015, № 2, с. 121–132.
- Монтеро П., Беа Ф., Ферштатер Г.Б. и др. Изотопное датерование Сыростанского гранитоидного массива: вклад в изучение истории развития зоны ГУГР, Тез. докл. научной конференции «Чтения А.Н. Заварицкого». Екатеринбург, 1998, С. 106-107.
- Ферштатер Г.Б., Шагалов Е.С., Беа Ф., Монтеро П. Тургоякско-Сыростанская группа гранитоидных массивов зоны Главного Уральского глубинного разлома. Сборник, посвященный памяти профессора Штейнберга «Магматические и метаморфические образования Урала и их металлогения», 2000, 129 с.
УДК 552.11

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БАЗАЛЬТОВОГО РАСПЛАВА ПРИ УМЕРЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ ВОДОРОДА (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ) Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Щеклеина М.Д.

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область (persikov@iem.ac.ru)

FEATURES OF BASALT MELT CRYSTALLIZATION AT MODERATE HYDROGEN PRESSURES (PRELIMINARY RESULTS)

Persikov E. S., Bukhtiyarov P. G., Shchekleina M.D.

D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (persikov@iem.ac.ru)

Abstract. Important problems of magma differentiation, the formation of native metals and ore formation processes in the earth's crust, are increasingly associated with the active participation of hydrogen. In this paper, new experimental data on the crystallization of basalt melts at high temperatures (1100-1250 °C) and hydrogen pressures (10-100 MPa) are obtained, which clarify the possible role of hydrogen in processes occurring in basalt melts in the earth's crust and during volcanism under highly reducing conditions ($f(O_2) = 10^{-14}$). In crystallization experiments, it was found that the compositions of crystals (olivines, clinopyroxenes and plagioclases) formed in the experiment on the crystallization of a melt of magnesium basalt under hydrogen pressure closely correspond to the compositions of crystals of lava flows of the Northern breakout of Tolbachik volcano in Kamchatka. This result can be considered as an experimental confirmation of the participation of hydrogen in the volcanic process.

Keywords: basaltic melt, hydrogen, pressures, temperature, native metal, crystallization, reducing conditions

Роль водорода, самого распространенного элемента нашей Галактики, в природных процессах чрезвычайно разнообразна и в последние годы привлекает все большее внимание петрологов и геохимиков. В том числе важные проблемы дифференциации магм, формирование самородных металлов и процессы рудообразования в земной коре, все чаще связываются с активным участием водорода (Bird et al., 1981; Рябов и др., 1985; Олейников и др., 1985; Маракушев, 1995; Левашов и Округин, 1984; и др.). Недавно нами были получены первые результаты по экспериментальному моделированию образования самородных металлов в земной коре при взаимодействии водорода с базальтовыми расплавами и по кинетике дифференциации базальтовой магмы под давлением водорода (Persikov et al., 2019). В настоящей работе получены новые экспериментальные данные по кристаллизации базальтовых расплавов при высоких температурах (1100-1250 °C) и давлениях водорода (10-100 МПа), которые проясняют возможную роль водорода в процессах, протекающих в базальтовых расплавах в земной коре и при вулканизме в сильно восстановительных условиях. Эксперименты проводились с помощью уникальной установки высокого газового давления. Этот аппарат оснащен оригинальным внутренним устройством (Persikov et al., 2019), что позволило проводить длительные эксперименты при таких высоких температурах, несмотря на высокую проникающую способность водорода. Были проведены два типа экспериментов при различных давлениях водорода: 1- моделирование перемещения базальтовой магмы из условий гипабиссальной фации в близ-поверхностные условия в изотермическом режиме, соответствующие вулканическому извержению (Рис. 1a); 2 – кристаллизация базальтовой магмы, перемещенной в близ-поверхностные условия, соответствующие вулканическому извержению (Рис. 16, с.). В обеих типов экспериментов было установлено, что, несмотря на высокий восстановительный потенциал системы H₂ – базальтовый расплав, реакции окисления водорода и полного восстановления оксидов Fe в расплаве не заканчиваются. В результате первоначально гомогенный базальтовый расплав становится гетерогенным (Таблица 1): H₂O образуется во флюидной фазе (изначально чистый водород); H₂O растворяется в базальтовых расплавах, а небольшие обособления металла ликвационной структуры образуются при температуре значительно меньшей (1250 °C), чем температура плавления металлических фаз (Fe, 1560 °C).

Гидротермальные равновесия и рудообразование



Рис. 1. Растровые микрофотографии в отраженных электронах продуктов закалки образцов после опытов по взаимодействию и кристаллизации базальтового расплава под давлением водорода.

(а) - опыт № 2128, эксперимент с расплавами исходного магнезиального базальта, P(H₂) = 100 МПа, Т =1250 °С, продолжительность опыта 1 час, затем снижение давления водорода до 10 МПа в изотермическом режиме, выдержка 1 час, а затем изобарическая закалка (белый цвет – металлический сплав Fe, темно серый цвет-базальтовое стекло, состав-см. Таблицу 1).

(б) – опыт № 2126, эксперимент по кристаллизации магнезиального базальта, P(H₂) = 100 МПа, T =1250 °C, продолжительность опыта 1 час, затем снижение давления водорода до 10 МПа в изотермическом режиме, выдержка 1 час, затем снижение температуры до 1100 °C в изобарическом режиме, выдержка 2 часа (кристаллизация) и затем изобарическая закалка (белый цвет – металлический сплав Fe, светло-серый цвет-остаточное стекло, состав-см. таблицу 1, черно-серый цвет- кристаллы: оливин, клинопироксен, плагиоклаз.

(с) - опыт № 2126, результат кристаллизации магнезиального базальтового расплава (2,5,7-оливины; 3,10,11,18,19,20-клинопироксены; 12,13,14 – плагиоклазы; 15,16,17 – стекло).

Для оценки величины фугитивности кислорода, соответствующей прекращению окислительновосстановительных реакций в расплавах в кристаллизационном эксперименте (№2126), использовали уравнение (1) и измеренные количества растворенной в расплаве H₂O (0.34 мас. %, Таблица 1). $f(O_2) = [f(H_2O) / ((f(H_2) \cdot exp(-\Delta Go(1)/RT))]^2$, (1)

В условиях эксперимента (1100°С/10 МПа) бинарный флюид (H₂O-H₂) близок к идеальному, так что f(i) =X(i)*P. Учитывая, что X(H₂O)+X(H₂) =1 и Δ Go(1, 1373K) = -343,6 кДж (Barin, 1995), решение уравнения (1) приводит к значению logf(O₂) = -14.1, т.е. имеем в опыте сильно восстановительные условия, примерно на порядок величины меньше чем буфер железо-вюстит.

В кристаллизационных экспериментах установлено, что составы кристаллов (оливинов, клинопироксенов и плагиоклазов), образующихся в эксперименте по кристаллизации расплава магнезиального базальта, близко соответствуют составам кристаллов лавовых потоков Северного прорыва вулкана Толбачик на Камчатке (Рис.2). Этот результат можно рассматривать как

экспериментальное подтверждение участия водорода в магматическом процессе, что также согласуется с составом вулканических газов, обнаруженных при извержении этого вулкана (Федотов и др., 1984).

Компонент	2128*	2126**	Состав исходного базальта***
SiO ₂	54.05	55.86	49.5
Al ₂ O ₃	14.79	16.75	13.18
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	3.18
FeO	4.32	6.79	6.85
MnO	0.16	0.15	0.15
MgO	9.26	3.41	9.98
CaO	12.36	9.68	12.34
Na ₂ O	2.65	3.34	2.18
K ₂ O	1.0	1.96	0.93
TiO ₂	1.17	1.26	1.01
P_2O_5	no	0.2	0.25
H_2O^-	0.3	0.3	0.29
NiO	0.07	0.07	no
Co ₃ O ₄	0.1	0.1	no
Sum	100.23	99.87	99.84
100NBO/T	74	44	83

Таблица 1. Химический состав (мас. %) и структурно-химический параметр (100NBO/T) исходного базальта и базальтового стекла (средний состав) после экспериментов под давлением водорода

Примечание: содержание воды определено методом Карл-Фишер титрования, содержание петрогенных компонентов определено на микрозонде (Persikov et al., 2019).

* - Опыт с расплавом магнезиального базальта: Р (H₂) = 100 МПа, Т =1250 °С, выдержка 1 час, затем снижение давления водорода до 10 МПа в изотермическом режиме, выдержка 1 час, а затем изобарическая закалка.

** - Опыт с расплавом магнезиального базальта: Р (H₂) = 100 МПа, Т =1250 °С, выдержка 1 час, затем снижение давления водорода до 10 МПа в изотермическом режиме, выдержка 1 час, затем снижение температуры до 1100 °С, выдержка 2 часа (кристаллизация) и затем изобарическая закалка.

*** - Магнезиальный базальт северного прорыва вулкана Толбачик, извержение 1975-1976, Камчатка (Федотов и др., 1984).



Рис. 2. Сравнение состава кристаллов, образовавшихся в эксперименте № 2126 (закрашенные символы), с составами природных минералов (открытые символы) из лавовых потоков магнезиального базальта северного прорыва большого Толбачинского извержения 1975-1976 гг., Камчатка (Федотов и др., 1984).

(a) - оливины, экспериментальные: Fo (max) = 86, Fo (min) = 65; природные: Fo (max) = 89, Fo (min) = 63;

(б) – клинопироксены (средние составы), экспериментальные: Wol =49.64, En = 42.31, Fs = 8.06; природные: Wol = 40.55, En = 45.16, Fs = 14.29;

(c) – плагиоклазы (средние составы) – экспериментальные: An = 62.24, Ab = 35.44, Or = 2.32; природные: An = 63.27, Ab = 33.77, Or = 2.97.

- Левашов В.К., Округин Б.В. (1984). Оценка физических условий формирования сегрегаций самородного железа в базальтовом расплаве. Геохимия и минералогия базитов и ультрабазитов Сибирской платформы. Якутск: ЯФ СО АН СССР, С. 54-62.
- Маракушев А.А. (1995) Природа самородного минералообразования. //ДАН, 341 (6), С. 807-812.
- Олейников Б.В., Округин А.В., Томшин М.Д. и др. (1985). Самородное металлообразование в платформенных базитах. Под ред. В.В. Ковальского. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 124 с.
- Рябов В.В., Павлов А.Л., Лопатин Г.Г. (1985). Самородное железо сибирских траппов. Новосибирск: Наука СО РАН, 167 с.
- Самородные металлы в изверженных породах (1985). Всесоюзная конференция. Тезисы докладов, часть 1. Под ред. Б.В. Олейникова. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 188 с.
- Федотов С.А. 1984. Большое трещинное Толбачинское извержение 1975-1976 г.г., Камчатка. М.: Наука, 637 с.
- Barin, I. (1995). Thermochemical Data of Pure Substances. Third Edition. VCH Publishers, Inc., New York, USA, 1885 p.
- Bird J.M., Goodrick C.A., Weathers M.S. (1981) Petrogenesis of Uiviaq iron, Disko Island, Greenland. //J. Geophys. Res., B 86 (12), P. 11787-11806.
- Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Aranovich L.Ya., Nekrasov A.N., Shaposhnikova O.Yu. (2019). Experimental modeling of formation of native metals (Fe,Ni,Co) in the earth's crust by the interaction of hydrogen with basaltic melts. //Geohemistry International, Vol. 57, No. 10, P. 1035–1044.

УДК 552.11

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФАЗ В ВЫСОКОФТОРИСТОЙ МОДЕЛЬНОЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ ПРИ ПОНИЖЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТ 700 ДО 400 °C И ДАВЛЕНИИ 1 КБАР

Русак А.А.¹, Щекина Т.И.², Алферьева Я.О.², Граменицкий Е.Н.², Зиновьева Н.Г.², Хвостиков В.А.³, Котельников А.Р.⁴

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва; ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва; ³Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Московская область; ⁴Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область (aleks7975@yandex.ru, t-shchekina@mail.ru).

FEATURES OF PHASE CRYSTALLIZATION IN A HIGH-FLUORINE MODEL GRANITE SYSTEM AT A TEMPERATURE DROP FROM 700 TO 400 °C AND A PRESSURE OF 1 KBAR Rusak A.A.¹, Shchekina T.I.², Alferyeva Ya.O.², Gramenitskiy E.N.², Zinovieva N.G.², Khvostikov V.A.³, Kotelnikov A.R.⁴

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow; ²M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow; ³Institute of problems of technology of microelectronics and special-purity materials RAS, Chernogolovka, Moscow district; ⁴D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district (aleks7975@yandex.ru; t-shchekina@mail.ru)

Abstract. A series of experiments was performed in a high-fluorine model granite system Si-Al-Na-K-Li-F-O-H at temperatures of 700, 600, 550, 500 and 400 °C and a pressure of 1 kbar. The experiments were carried out on a high gas pressure unit at the Institute of experimental mineralogy of Russian Academy of Sciences. It is shown that when the temperature decreases, the phase relations in the system change. At T=800 °C and P=1 and 2 kbar, the equilibrium phases are aluminosilicate (L) and aluminofluoride salt (LF) melts and an aqueous fluid (Fl) with a water content of ~10 wt.%. When the temperature drops to 700 °C, the salt melt partially crystallizes to form large crystals of aluminofluorides (cryolite - Crl and cryolitionite), which practically do not contain REE. At a temperature of 600 °C and a pressure of 1 kbar, quartz (Qtz) crystallizes from the aluminosilicate melt and the equilibrium becomes the following in particular L+LF+Crl+Qtz. The residual salt melt that concentrated most REE is preserved up to T=500 °C and P=1 kbar. At a temperature of 500 °C and a pressure of 1 kbar, quartz and fluorine-containing aluminosilicate crystallize from the aluminosilicate melt, which is comparable in appearance and chemical composition to polylithionite. Experiments were also performed at 400 °C and 1 kbar. According to preliminary data, the products of experiments still contain aluminosilicate glass, which, apparently, is in a metastable state.

Keywords: granite system, rare earth elements, fluorine, temperature, pressure, aluminosilicate, aluminofluoride, salt melts, water content, pressure effect, temperature effect

Целью данной работы было изучить последовательность кристаллизации фаз в высокофтористой модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H при понижении температуры от 700 до 400 °C и давлении 1 кбар и при разном содержании воды.

Составы твердой шихты для опытов задавались, исходя из состава алюмосиликатного расплава с определенными соотношениями Si, Al, Na+K+Li и фторидной солевой фазы (криолита) в количестве, достаточном для насыщения ею алюмосиликатного расплава. Исходный состав силикатного расплава отвечал гранитной эвтектике системы кварц-альбит-ортоклаз при температуре 690 °C и давлении 1 кбар H₂O при содержании 1 мас. % F (Manning, 1981) и 1,5 мас. % Li.

Для приготовления исходных составов для опытов при T = 700, 550, 500 и 400 °C и P = 1 кбар использовались следующие реактивы: высушенный гель SiO₂, LiF, K₂SiF₆, NaF, AlF₃, Al₂SiO₅, Al₂O₃ и дистиллированная вода. Редкоземельные элементы (P3Э) La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu, а также иттрий (Y) и скандий (Sc) вводились в виде оксидов по 0,5 мас. % элемента. В опыты добавлялось от 10 до 50 мас. % дистиллированной воды в зависимости от массы навески. Для опытов, поставленных при температуре 600 °C и давлении 1 кбар, оксиды редкоземельных элементов вводились в систему определенными парами, чтобы на приборе не происходило перекрывание пиков P3Э (1) Y₂O₃, La₂O₃; (2) Sm₂O₃, Gd₂O₃, Tb₂O₃; (3) CeO₂, Eu₂O₃ и Ho₂O₃; (4) Dy₂O₃; (5) Pr₂O₃, Lu₂O₃, Sc₂O₃; (6) Er₂O₃, Yb₂O₃; (7) Nd₂O₃, Tm₂O₃; (8) Sc₂O₃, Gd₂O₃ в количествах по 2 мас. % элемента от массы навески.

Гидротермальные равновесия и рудообразование

Соотношения реактивов были подобраны таким образом, чтобы ожидаемый в продуктах опытов алюмосиликатный расплав, был близок к составам высокоэволюционированных Li-F и криолитсодержащих гранитов. Исходные вещества тщательно перемешивались в яшмовой ступке в атмосфере спирта и помещались в платиновые ампулы, куда вводили дистиллированную воду. Размер ампул в длину составлял до 25 мм, внешний диаметр - 3 мм, толщина стенок – 0,2 мм.

Эксперименты проводились на установке высокого газового давления («газовой бомбе») в институте экспериментальной минералогии РАН в Черноголовке (ИЭМ РАН). Точность контроля и регулировки температуры составляла ±5 °C; давления ±50 бар. Для каждой ампулы проводился контроль массы до и после проведения опыта. Опыт считался удачным, если расхождение массы было не больше 0,001г. Продукты эксперимента исследовались на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV (Япония) с энерго-дисперсионным INCA Energy-350 и кристалл-дифракционным INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) спектрометром в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии МГУ. Ускоряющее напряжение составляло 20 кэВ при токе 0,7 нА. Главные и редкоземельные элементы в силикатных стеклах изучались на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8230 (Япония). Для предотвращения разрушения стекол анализы проводили в режиме расфокусированного пучка (до 10 мкм) при ускоряющем напряжении 10 кВ и силе тока 10 нА. Анализ РЗЭ проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 30 нА. Концентрации редкоземельных элементов, иттрия, скандия и лития определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICP MS с двойной фокусировкой Element-2 в лаборатории экспериментальной геохимии кафедры геохимии геологического факультета МГУ. В связи с малым количеством анализируемого вещества концентрации пересчитывали на содержание в фазах алюминия, заблаговременно определенные микрозондовым анализом.

В результате проведенных экспериментов при уменьшении температуры от 700 до 400 °C и давлении 1 кбар изменяются фазовые отношения в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H, но при всех параметрах образуется алюмосиликатный расплав, вплоть до 400 °C.

При изучении продуктов опытов на электронном микроскопе при 700 °С главными фазами являлись алюмосиликатный расплав (L), в него погружены солевые глобули (LF) щелочно-алюмофторидного состава, кристаллы криолитионитовой стехиометрии до 100 мкм в поперечнике (рис. 1), а также водный флюид (Русак и др., 2019). Солевой расплав при закалке кристаллизуется и образует полифазный агрегат кристаллов Li-Na-K - алюмофторидов. Солевые глобули, помимо щелочных алюмофторидов богаты фторидами РЗЭ, иттрия и скандия.



Рис.1. Солевые глобули (LF) диаметром до 150 мкм, в центре которых образовались кристаллы алюмофторидной фазы (подобной Li-содержащему криолиту), окруженные закаленным солевым расплавом с редкоземельными фторидами, расположенными в краевой части глобулей на границе с алюмосиликатным расплавом (L). REE – редкоземельные элементы, Sc и Y.

Полученные результаты опытов, проведенные при 700 °С, показывают, что при уменьшении температуры от 800 до 700 °С система приближается к субсолидусу, так как помимо алюмосиликатного и солевого расплавов и водного флюида присутствуют ещё и кристаллы Li-содержащего криолита.

При снижении температуры до 600 °С равновесными фазами являлись алюмосиликатный расплав, кварц. алюмофторидный солевой расплав и Li-K-Na – криолитовая фаза, которая кристаллизовалась из солевого расплава. Размер кристаллов криолита достигал 100-180 мкм (Рис. 2). Из солевого расплава также кристаллизовались соединения типа LiF - грайсит, ScF₃, YF₃ и другие фториды редких земель. Реальным составом фторидного расплава (исключая водную составляющую) в условиях эксперимента является валовой состав всей смеси закалочных фаз. Главными продуктами кристаллизации в экспериментах при 600 °C и 1 кбар в разных опытах являлись кварц, криолит и щелочной фторсодержащий силикатный минерал, близкий по составу полилитиониту (Рис. 3), образующий кайму вокруг глобулей солевой фазы шириной около 150 – 200 мкм. Их кристаллизация, особенно, кварца, говорит о приближении к субсолидусу системы.





Рис. 2. Криолит (Crl) (100-150 мкм), кристаллизовавшийся из солевого расплава (LF); кварц (Qtz) (до 600 мкм), кристаллизовавшийся из алюмосиликатного расплава (L).



При уменьшении температуры до 500 °С и при давлении 1 кбар и при содержании воды 10 мас. % продолжаются процессы кристаллизации. При данной температуре в равновесии находятся алюмосиликатный и алюмофторидный расплавы и водный флюид. Из силикатного расплава кристаллизуется кварц, достигающий 100 мкм в поперечнике. Нередко внутри них образуются кристаллы Na-K криолита, что говорит о совместной кристаллизации кварца и Na-K алюмофторидов. Внутри глобулей кристаллизуются крупные кристаллы алюмофторидов (криолит) до 90 мкм. Незакристаллизовавшийся солевой расплав, концентрирующий в себе редкоземельные элементы, сохраняется в крупных глобулях вплоть до 500 °С (рис. 4). Таким образом, это может служить доказательством возможного существования расплава солевой фазы при довольно низких температурах при формировании крупных криолитсодержащих гранитных массивов, содержащих РЗЭ.



Рис. 4. Крупные кристаллы криолита (Crl) до 90 мкм в незакристаллизованном солевом расплаве (LF), концентрировавшим РЗЭ, и алюмосиликатное стекло (L), которые разделяет калиевый фторсодержащий алюмосиликат (F-сод.K-AlSil), размер удлиненных кристаллов которого достигает 100 мкм в длину (T=500 °C).

Между солевым и алюмосиликатным расплавом во всех экспериментах данной серии, начиная с температуры 600 °C, образуется кайма, по составу отвечающая щелочному фторсодержащему силикату. При T = 500 °C образовались крупные удлиненные кристаллы до 100 мкм в длину (рис. 4). По предварительным данным, состав отвечает слюде, полилитиониту KLi₂AlSi₄O₁₀F₂, который образуется при низких температурах в пегматитах (к примеру, Ловозерского массива).

Редкоземельные элементы при закалке солевого расплава образуют фториды состава LnF₃ или комплексные фториды со щелочными элементами и часто образуются в глобулях солевого расплава на контакте с силикатным расплавом.

Также были поставлены опыты при 400 °C и 1 кбар. При изучении образцов под бинокуляром можно сказать, что в продуктах

Гидротермальные равновесия и рудообразование

опытов еще сохраняется алюмосиликатное стекло, которое, по-видимому, находится в метастабильным состоянии.

Подводя итог, нужно сказать, что при снижении температуры от 700 до 400 °C высокофтористая модельная гранитная система Si-Al-Na-K-Li-F-O-H приближается к солидусу с образованием типичного парагенезиса минералов криолитсодержащх гранитов. При проведении экспериментов мы подходили к равновесию «сверху» от 800 °C к заданной температуре, что является единственно возможным при использовании в качестве исходных веществ химических реактивов, а не предварительно приготовленных стекол. Вероятно, что лишь частичная кристаллизация силикатного расплава вплоть до 400 °C является следствием переохлаждения вязкого расплава в опытах и его метастабильного состояния. В то же время нам удалось проследить особенности кристаллизации богатых фтором гранитных расплавов, являющихся близкими аналогами криолитсодержащих гранитов, подобных формирующим редкометальные месторождения Ивигтут, Улуг-Танзек, Катугин и др., в которых криолит образует массивные скопления и для которых характерно присутствие Li слюд, подобных той слюде, которая у нас образовалась в экспериментах при 600 и 500 °C.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-05-0089.

- Русак А.А., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О., Котельников А.Р., Бычков А.Ю. Влияние давления, температуры и водного флюида на фазовые отношения в гранитной системе. //Сборник материалов «Новое в познании процессов рудообразования: Девятая Российская молодёжная научно-практическая Школа с международным участием», 2019, с. 324-326.
- Manning D. The effect of Fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb. //Contrib. Mineral. Petr. 1981. V. 76. Pp. 206-215.

УДК 550.89

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ЛОПАРИТА В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Сук Н.И., Котельников А.Р., Вирюс А.А.

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область (sukni@iem.ac.ru; kotelnik@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL STUDIES OF LOPARITE SOLUBILITY IN SILICATE MELTS Suk N.I., Kotelnikov A.R., Viryus A.A.

D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (sukni@iem.ac.ru; kotelnik@iem.ac.ru)

Abstract. The solubility of loparite in aluminosilicate melts of various compositions was experimentally studied at T=1200 and 1000°C and P=2 kbar in dry conditions and in the presence of 10 wt.% H₂O. The experiments were carried out on a high gas pressure vessel. The duration of the experiments was 1 day. The starting material was synthetic glass of malignite, urtite, and eutectic albite-nepheline composition, previously melted at T=1450°C in a furnace with chromite-lanthanum heaters in platinum crucibles for 2 hours, as well as the natural loparite of the Lovozero massif. The composition of the samples after the experiments was determined by the method of electron probe x-ray spectral analysis.

It was established that the solubility of loparite depends on the composition of the aluminosilicate melt (Ca/(Na + K), (Na + K)/Al). The partition coefficients of a number of elements between the silicate melt and loparite crystals ($K_i = C_i^{melt}/C_i^{lop}$) are estimated.

Keywords: silicate melt, loparite, solubility, experiment

Растворимость лопарита в алюмосиликатных расплавах различного состава экспериментально изучалась при T=1200 и 1000°C и P=2 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас.% H₂O. Исходным материалом служили искусственные стекла малиньитового, уртитового и эвтектического альбитнефелинового состава, предварительно наплавленные при T=1450°C в печи с хромит-лантановыми нагревателями в платиновых тиглях в течение 2 час., а также природный лопарит Ловозерского массива. Составы образцов после экспериментов определялись на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Чехия), оснащенном энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave) рентгеновскими спектрометрами (Англия, Оксфорд). Использовалась программа качественного и количественного анализа INCA Energy 450. Анализ образцов выполняли с использованием как энергодисперсионного (на основные породообразующие элементы), так и кристалл-дифракционного (на Sr, Nb, La, Ce, Nd) спектрометров.

В процессе опытов алюмосиликатный расплав насыщался элементами, характерными для лопарита. При этом в малиньитовом расплаве наблюдалось образование на кристаллах лопарита каемок, отличающихся по составу от лопарита (Рис. 1). В каймах уменьшаются содержания Na₂O, SrO, Nb₂O₅, в меньшей степени TiO₂. За счет этого увеличиваются относительные содержания редкоземельных элементов. Это свидетельствует о том, что из лопарита в шелочной расплав Ti, Na, Sr, Nb мигрируют легче, чем REE. В водосодержащих системах кайма выражена лучше, чем в сухих системах. Об этом также свидетельствуют и оценки коэффициентов разделения элементов между кристаллами лопарита и расплавом (Ci^{melt}/Ci^{lop}, где С – концентрации оксидов в мас.%). В расплаве малиньитового и альбит-нефелинового состава при T=1000°C и P=2 кбар средние значения коэффициентов разделения для TiO₂ и SrO практически одинаковы: соответственно 0.065 и 0.311 (в расплаве малиньитового состава) и 0.065 и 0.316 (в расплаве альбит-нефелинового состава). Для Nb₂O₅, La₂O₃, Ce₂O₃ и Nd₂O₃ средние значения коэффициентов разделения значительно меньше в соответствующим составу альбит-нефелиновой экспериментах с расплавом, эвтектики: $K_{Nb205}=0.037(0.079), K_{La203}=0.023(0.044), K_{Ce203}=0.022(0.042), K_{Nd203}=0.021(0.052).$ B скобках приводятся значения для экспериментов с расплавом малиньитового состава. При T=1200°C и P=2 кбар наблюдается аналогичная закономерность. Средние значения коэффициентов разделения уменьшаются в расплавах, отвечающих составу альбит-нефелиновой эвтектики: Ктю2=0.068(0.097), $K_{srO}=0.107(0.116) K_{Nb2O5}=0.050(0.086), K_{La2O3}=0.005(0.013), K_{Ce2O3}=0.021(0.048), K_{Nd2O3}=0.015(0.040). B$ скобках приводятся значения для экспериментов с расплавом малиньитового состава.

Гидротермальные равновесия и рудообразование

В расплаве, по составу отвечающем альбит-нефелиновой эвтектике, наблюдалось образование кристаллов титаносиликатов редких земель (Рис. 2), а в водосодержащих системах – иногда и титанониобатов редких земель, нарастающих на кристаллы лопарита.

По-видимому, образование таких кристаллов, а также каемок вокруг зерен лопарита может свидетельствовать об инконгруэнтном растворении лопарита в расплавах.

Растворимость лопарита можно оценить путем определения суммы оксидов редких земель $(La_2O_3, Ce_2O_3, Nd_2O_3)$ и оксидов элементов, присущих только лопариту (TiO_2, Nb_2O_5, SrO) в стекле, полученном в результате проведения эксперимента. Присутствие воды на растворимость лопарита влияния практически не оказывало. Установлено, что растворимость лопарита зависит от состава алюмосиликатного расплава (Puc. 3): она возрастает с ростом агпаитности расплава ((Na+K)/AI) и с увеличением отношения Ca/(Na+K). По проведенным оценкам растворимость лопарита в расплаве малиньитового состава при T=1000°C и P=2 кбар в среднем составляет ~ 6 мас.%, в расплаве, соответствующем составу уртита ~ 3.7 мас.%., а при T=1200 и P=2 кбар в расплаве малиньитового состава ~ 6.34 мас.% и в расплаве, соответствующем составу альбит-нефелиновой эвтектики ~ 4.35 мас.%.



Рис. 1. Каймы, образованные на кристаллах лопарита в экспериментах с малиньитовым расплавом при T=1200°C и P=2 кбар.



Рис. 2. Образование кристаллов титаносиликатов редких земель вокруг зерен лопарита в расплаве, отвечающем составу альбит-нефелиновой эвтектики при T=1200°C и P=2 кбар.

Таких значений растворимости недостаточно для объяснения содержания лопарита в малиньитовом горизонте, к которому приурочены богатые лопаритовые руды Ловозерского щелочного массива. Содержание лопарита в малиньите достигает 20-25%. Полученные данные могут объяснять присутствие в породах акцессорного лопарита.

В водосодержащих системах постоянно наблюдалось образование эмульсии, выражающейся в присутствии мелких капелек, обогащенных элементами, характерными для лопарита. По-видимому, это является проявлением титанатно-силикатной жидкостной несмесимости, которая была получена ранее (Сук, 2007, 2012) в водосодержащих алюмосиликатных системах, содержащих рудные элементы (Ti, Nb, Sr, REE). Наличие эмульсии затрудняло проведение анализа стекол, составы которых определялись в наиболее чистых участках расплава.



Рис. 3. Зависимость растворимости лопарита от Ca/(Na+K) алюмосиликатного расплава (a) и от агпаитности ((Na+K)/Al) алюмосиликатного расплава.

Sum RE= Ti+Nb+Sr+La+Ce+Nd, форм. ед. 1 – T=1000°C, 2 кбар; 2 – T=1200°C, 2 кбар. Форм. ед. – формульные единицы, полученные при пересчете анализа силикатного расплава на 50 атомов кислорода

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что богатые лопаритовые руды не могут образоваться путем прямой кристаллизации лопарита из расплава. Их образование можно объяснить только возникновением титанатно-силикатной несмесимости, в результате которой магматический расплав значительно обогащается рудными компонентами.

Работа выполнена при поддержке программы АААА-А18-118020590151-3.

- Сук Н.И. Экспериментальное исследование щелочных магматических алюмосиликатных систем в связи с генезисом редкоземельно-ниобиевых лопаритовых месторождений. //Докл. АН. 2007. Т. 414. № 2. С. 249-252.
- Сук Н. И. Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических алюмосиликатных системах, содержащих Ti, Nb, Sr, REE и Zr (эксперимент). //Петрология. 2012. Т. 20. № 2. С. 156–165.

УДК 553.065.1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОГО МЕТАСОМАТОЗА В УСЛОВИЯХ ГРАДИЕНТА ДАВЛЕНИЯ ПРИ 750°С

Ходоревская Л.И.

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область (khodorevskaya@mail.ru)

EXPERIMENTAL MODELLING OF ALKALINE METASOMATISM UNDER PRESSURE GRADIENT CONDITIONS AT 750°C

Khodorevskaya L.I.

D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (khodorevskaya@mail.ru)

Abstract. Compositions and specifity of formation of metasomatic minerals at conditions of Si, Ca and Mg transportation by alkaline solutions were studied. Gradients of temperature and pressure were created in an ampulla at external T=750 °C and P=500 MPa. At these conditions and presence of fluid H₂O-Na₂CO₃ ($X_{Na2CO3} = 0.07$), diopside was dissoluted and then solutes were transported to and precipitated on amphibolite. This resulted in formation of alkaline asociations of Na-Ca amphibole, similar to cataphorite, aegirine, aegirine-augite, nepheline on the amphibolite surface. It was shown previously, the aegirine and nepheline are not formed at less content of the salt in the fluid ($X_{Na2CO3} = 0.035$). Accordingly, appearance of the aegirine and nepheline evidents increasing of fluid alkalinity, in particular, increasing X_{Na2CO3} to values exceeding 0.05.

Keywords: aegirine-augite, amphibole, katophorite, nepheline, alkali alteration, fluid

Разнообразие щелочных метасоматитов от фенитов, связанных с плутоническими щелочными комплексами и карбонатитами до низкотемпературных щелочных пород, в значительной степени определяется наличием фильтрующихся по зонам циркуляции флюидов. Поэтому изучение составов флюидной фазы позволяет определять условия флюидной мобилизации и транспорта крупноионных литофильных (LILE), высокозарядных (HFSE) и редкоземельных (REE) элементов, характерных для щелочных пород.

Генезис щелочных метасоматитов в значительной степени связан с режимом Na. Активность Na в щелочных флюидах играет, важное значение, определяя развитие таких минералов щелочных метасоматитов как альбит, эгирин, Ca-Na и Na- амфиболы. Данные минералы являются важными признаками при поисках карбонатитов, иногда щелочные метасоматиты сами содержат редкометальную (Nb, Zr, REE) минерализацию (Савельева и др. 2017; Корчак, 2008; Melgarejo et al., 2012; Chakhmouradian et al., 2015 и др.). Экспериментальные исследования фазовых отношений определяют ведущую роль лигандов F⁻, Cl⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ во флюидах при переносе HFSE и REE в условиях контактового метасоматоза (Арзамасцев и др.2011;). Кроме того, при щелочном метасоматозе огромное значение имеют углекисло-натровые флюиды (Кушев 1972; Савельева и др., 2018; и др.).

В исследованиях (Ходоревская, 2019а) изложены результаты моделирования по переносу петрогенных компонентов флюидом Na₂CO₃-H₂O (X_{Na2CO3} =0.035) при внешних задаваемых параметрах T=750°C, P=500 МПа в условиях градиента *P-T*, создаваемого внутри ампулы. Источником переносимых петрогенных элементов в опытах служил диопсид. Во время экспериментов в градиентных условиях проходило частичное растворение диопсида. Растворенные вещества частично оставались в растворе, частично осаждались на подложке в виде каймы амфибола. Новообразованный амфибол представлял собой Mg-катафорит (Mg-*Ktp*, Leake et al., 1997) с железистостью *f* = 0.05 - 0. 27. Однако в природных щелочных метасоматитах наряду с натриево-кальциевыми и натриевыми амфиболами, как правило, фиксируются щелочные пироксены, которые в представленных экспериментах не были получены. Это, по-видимому, объясняется низкой концентрацией соли Na₂CO₃ во флюиде. Поэтому настоящая работа является продолжением исследований, проводимых в градиентных условиях при 750°C при более высоких концентрациях соли во флюидах (X_{Na2CO3} =0.07).

В экспериментах воспроизводился направленный поток раствора, содержащего Ca, Mg, Fe, Si в градиентных условиях. Источником данных элементов служил диопсид ($Di_{\text{исх.}}$), который помещался на дно ампулы. Заливался раствор Na₂CO₃ (0.05-0.07 мл). Затем в ампулу плотно вставлялся цилиндрический образец амфиболита, изготовленный под внутренний диаметр ампулы. Вынесенные

из диопсида элементы переосаждались на подложке, представленной амфиболитом. Расстояние между Di_{исх} и амфиболитом составляло 15-20 мм, и их взаимодействие осуществлялось только через флюидную фазу (рис.1). Сверху на амфиболит помещалась толстостенная микрокамера. Во время опытов внешнее давление 5 кбар передавалась в нижнюю часть ампулы, вследствие ее тонких стенок. В верхней части ампулы из-за толстых стенок микрокамеры первоначальное давление = 1 атм. Перепад давления вдоль ампулы приводил к направленному потоку раствора между стенками ампулы и образцом, по трещинам в образце и т.д. до выравнивания давления вверху и внизу ампулы. Этот же перепад давления приводил к небольшому неконтролируемому градиенту температур вдоль ампулы (дроссельный эффект). Вследствие создаваемых градиентных условий растворенные компоненты диопсида переносились флюидной фазой и частично переосаждались на подложке - гранатовом амфиболите (рис. 1). В его состав входили обильные порфиробласты граната размером до 2 мм, плагиоклаз (Ал₂₀), биотит, кварц, акцессорный ильменит и амфибол – ферропаргасит. Часть растворенных элементов оставалась в растворе, проникая вместе с ним в верхнюю часть ампулы. После опытов отобрать и проанализировать раствор не представлялось возможным из-за его малого количества и неравномерного распределения вдоль образца. Летучесть кислорода в опытах не контролировалась в силу сложной методики заполнения ампул. Продолжительность опытов составляла 240 ч.

После экспериментов ампулы вскрывались, твердая навеска извлекалась из ампулы, помещалась в контейнер, заливалась эпоксидным клеем, полировалась и анализировалась. Составы минеральных фаз и закалочных расплавов изучались методом локального рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа «CamScan MV 2300», оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром с полупроводниковым Si(Li) детектором с программным обеспечением «INCA Energy». Изображения поверхности исследуемых образцов получены с применением детектора вторичных электронов.

После опытов в отдельных участках края *Grt*-амфиболита, обращенного к флюиду, отмечались новообразованные минералы в виде сплошной или прерывистой каймы (рис.1). Мощность подобной каймы варьировала от 0 до >500 мкм. Более детально новообразованные минералы в кайме показаны на рис.2.



Рис. 1. Схема опыта. Стрелками показано направление переноса элементов флюидом от диопсида до *Grt*-амфиболита.



Рис. 2. Кайма новообразованных минералов. Черной линией выделены узкие каемки эгирина и эгирин-авгита по краям амфибола (*Px*).

Гидротермальные равновесия и рудообразование

В краевой части амфиболита, обращенной к флюиду, отмечается прерывистая каемка нефелина с избытком SiO₂ до 0.22 ф.ед.. и примесью FeO до 0.05 ф.ед (*Ne* на рис. 2). Как в середине образца, так и в зоне контакта с флюидом отмечается плагиоклаз близкого состава (An_{20}). Очевидно, кислый плагиоклаз из амфиболита остается стабильным в зоне контакта.

Амфиболы, слагающие *Grt* амфиболит, были представлены гастингситом с железистостью f = 0.55 (*Hs* на рис.2). После опытов в зоне контакта с флюидом *Hs* сохранялись, от центра к краям зерен возрастала железистость до значений f = 0.62. По краям *Hs* образовывались узкие, 10 мкм, хорошо выраженные каймы новообразованного пироксена (на рис. 2 каймы *Px* выделены черной линией). По составу клинопироксен отвечает эгирину (*Aeg*), эгирин-авгиту (рис.3). В минерале отмечено высокое содержание FeO $\approx 22-25$ мас.% и TiO₂, достигающее первых процентов. Железистость минерала варьирует в интервале f = 0.70-0.80.



Рис. 3. Составы пироксенов, образующиеся в опытах. *Aeg* – эгирин, *Jd* – жадеит, *Aug* – авгит.



Рис. 4. Соотношение (Si + Na + K) - (Al(VI) + Ca) в амфиболах. 1 - 2 – соответственно опыты при X_{Na2CO3} =0.035 и X_{Na2CO3} =0.07 во флюиде; 3 – опыты при X_{NaCI} =0-0.45 (Ходоревская, 2019; 4 – данные (Савельева и др., 2017; 5 – конечные члены амфиболов по (Leake *et al.*, 1997).

Состав частично сохранившегося граната (*Grt* на рис. 2) от центра к краям зерен обогащается альмандиновой составляющей, меняясь от $Grs_{13}Alm_{68}Prp_9Sps_7$ до $Grs_{12}Alm_{75}Prp_8Sps_7$.

По краям граната образуется широкая кайма ≈ 50 мкм (*Кtp* на рис. 2) . Пересчет химического состава данного минерала на формулу амфибола отвечает значениям (Na_{0.6-0.9}K_{0.1}Ca_{0.05})(Mg_{2.4-2.6}Fe_{0.2}Ti_{0.1}Al_{0.2})(Si_{2.8}Al_{1.2}O₁₀) (OH)₂. По составу и соотношению катионов данный минерал более всего приближается к натриево-кальциевым амфиболам - катафоритам (рис. 4). Однако содержание Na в минерале выше, чем в катафоритах. Возможно, завышенные содержания Na в данном минерале можно объяснить избытком флюида по отношению к навеске и высокими концентрациями Na во флюиде. Видимо Na в составе пленочных растворов адсорбируется на поверхности минерала.

Соотношения (Al^{VI}+Ca) – (Si+Na+K) в амфиболах, полученных как при $X_{Na2CO3}=0.035$ и $X_{Na2CO3}=0.07$ во флюиде близки (рис. 4). Однако новообразованные амфиболы, полученные в более соленых флюидах, характеризуются гораздо более высокой железистостью (f = 0.80).

Треугольниками на рис.4 показаны составы амфиболов, образующиеся при варьирующих содержаниях NaCl во флюиде (Ходоревская, 2019б). Можно видеть, что именно нарастающая щелочность флюида играет определяющее значение в изменении состава амфиболов. Близнейтральные растворы (H₂O, H₂O-NaCl) определяют появление эденитов и паргасит-гастигситов. Возрастающая щелочность растворов (X_{Na2CO3}≈ 0.03-0.1) приводит к появлению катафоритов. При более высокой щелочности, видимо, образуются рибекиты и арфведсониты.

Таким образом, в экспериментах было получено, что при наличии Na₂CO₃ в составе флюидной фазы формируются минералы, характерные для щелочных метасоматитов. При относительно

невысоких концентрациях соли ($X_{Na2CO3} = 0.035$) образуется Na-Ca амфибол – катафорит с f = 0.05-27. При увеличении солености флюидов ($X_{Na2CO3} = 0.07$) наряду с катафоритом образуется эгирин, эгиринавгит, нефелин. Новообразованные эгирин и катафорит характеризуются высокой и практически одинаковой железистостью (f = 0.80).

Представленные экспериментальные исследования, а также данные (Ходоревская, 2019б) показывают, что в условиях градиента T-P параметров происходит вынос элементов, зависящий от состава флюидной фазы, в том числе ее анионной составляющей. Существенно водный флюид, а также невысокие концентрации хлоридов (H⁺, Na⁺, K⁺) способствует выносу Ca, Fe, Mg из вмещающих пород. При увеличении содержания NaCl в составе флюида ($X_{NACl} \approx 0.1$) из вмещающих пород выносятся Fe и Mg, Ca ведет себя как инертный компонент. Существенно водные флюиды с небольшими добавками солей ответственны за формирование базификатов при процессах гранитизации. Высокая железистость темноцветных минералов и обилие магнетита и гематита в базификатах объясняются преимущественным выносом железа из вмещающих пород SiO₂ и CaO (Ходоревская, 2019) в меньшей степени Fe и инертности Mg. Таким образом, появление карбонатитов без видимой связи с сериями щелочно-основных магматитов можно объяснить наличием углекисло-натровых флюидов, обеспечивающих вынос Ca из вмещающих пород и его переотложение в карбонаты.

Работа выполнена в ИЭМ РАН по теме НИР АААА-А18-118020590148-3.

- Арзамасцев А. А., Арзамасцева Л. В., Зарайский Г.П. Контактовое взаимодействие агпаитовых магм с гнейсами фундамента: на примере Хибинского и Ловозерского массивов // Петрология, 2011, том 19, № 2. С. 115–139.
- Корчак Ю.А. Минералогия пород ловозерской свиты и продуктов их контактово-метасоматического преобразования в щелочных массивах: Автореф. дис. ... к.г.-м.н. СПб., 2008, 18 с.
- Савельева В.Б., Базарова Е.П., Шарыгин В.В., Карманов Н.С., Канакин С.В. Метасоматиты Онгуренского карбонатитового комплекса (Западное Прибайкалье): геохимия и состав акцессорных минералов //Геология рудных месторождений. 2017. Т. 59. № 4. С. 319–346.
- Кушев В.Г. Щелочные метасоматиты докембрия. Л.: Недра, 1972. 190 с
- Ходоревская Л.И. Экспериментальное изучение взаимодействия диопсида с флюидом H₂O-Na₂CO₃ в условиях градиента давления при 750°С. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2019). 2019а. С. 122-125.
- Ходоревская Л.И. Гранитизация и высокотемпературный метасоматоз в породах основного состава: сопоставление экспериментальных и природных данных// Петрология. 2019б. Т. 27, № 5. С. 557-576.
- Chakhmouradian A.R., Reguir E.P., Kressal R.D. et al. Carbonatite-hosted niobium deposit at Aley, northern British Columbia (Canada): mineralogy, geochemistry and petrogenesis// Ore. Geol. Rev. 2015. V. 64. P. 642–666.
- Melgarejo J.C., Costanzo A., Bambi A.C.J.M. et al. Subsolidus processes as a key factor on the distribution of Nb species in plutonic carbonatites: The Tchivira case, Angola //Lithos. 2012. V. 152. P. 187–201.

УДК 550.42

О РАСТВОРИМОСТИ ФЕРРОТАПИОЛИТА И Nb/Ta ОТНОШЕНИЯХ В МОДЕЛЬНЫХ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ, СУБГЛИНОЗЕМИСТЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ГРАНИТОИДНЫХ РАСПЛАВАХ Чевычелов В.Ю.

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область (chev@iem.ac.ru)

ON THE SOLUBILITY OF FERROTAPIOLITE AND Nb/Ta RATIOS IN MODEL HIGH-ALUMINOUS, SUBALUMINOUS AND ALKALINE GRANITOID MELTS Chevychelov V.Yu.

D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, Moscow district (chev@iem.ac.ru)

Abstract. The experiments were conducted in internally heated pressure vessels (IHPV) at T = 650, 750 and 850° C, P = 100 MPa and run duration from 5 to 10 days. The alkalinity-aluminous content of a granitoid melt has a noticeably less influence on the solubility of ferrotapiolite compared with the solubility of other Ta-Nb minerals studied by us. Although the general form of the dependence remains the same: for example, the maximum contents of Ta and Nb (up to 2.5 and 0.27 wt.%, respectively) were obtained in alkaline compositions with A/CNK =0.7, the contents of these metals decrease (to 0.6 and 0.08 wt.%, respectively) in subaluminous melts (A/CNK =1.1 -1.3) and then slightly change in high-aluminous melts (A/CNK =1.6 -1.9), increasing to 0.76% for Ta and decreasing to 0.04% for Nb. At 850°C, the positive effect of temperature on the solubility of ferrotapiolite is markedly expressed in alkaline melts. When replacing the contents of Ta and Nb in the melt with their partition coefficients between the melt and ferrotapiolite $(^{melt/mineral}D)$, we neutralize the differences in the contents of Ta and Nb in the mineral. In this case, the behavior of these two elements practically coincides within the limits of the given errors. The Nb/Ta ratios in the melt at dissolution of ferrotapiolite is significantly lower than at dissolution of tantalite and columbite and is quite close to the magnitude of these ratios at dissolution of microlite. In a first approximation, this correlates with the Nb/Ta ratios in the concerned minerals. It should be noted that in high-aluminous melts (A/CNK = 1.6-1.7), the Nb/Ta ratios in the melt at the dissolution of ferrotapiolite, microlite, and tantalite converge.

Keywords: solubility, ferrotapiolite, experiment, aluminosilicate melts, granitoids, niobium, tantalum

Из гелевых смесей были наплавлены исходные водонасыщенные модельные стекла состава SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-K₂O с добавками 0.5 мас.% CaO и 1 мас.% LiF. В экспериментах были использованы стекла трех составов, отличающиеся по показателю насыщения алюминием (мол. Al₂O₃/(CaO+Na₂O+K₂O) =(A/CNK)), соответственно около 0.64 (щелочной состав), 1.10 (субглиноземистый состав) и 1.70 (высокоглиноземистый состав). Также использовали природный минерал ферротапиолит (Sapucaia do Norte, Galileia, Minas Gerais, Бразилия, любезно предоставленный И.В. Пековым) следующего состава (в мас.%): 13.5±0.5 FeO, 6.7±0.6 Nb₂O₅, 77.3±2.3 Ta₂O₅, 1.3±0.5 SnO₂, 0.5±0.3 TiO₂ и 0.7±0.2 MnO. При подготовке экспериментов порошок модельного алюмосиликатного стекла засыпали в Pt ампулу, в центр помещали небольшие кусочки кристаллического минерала (от одного до четырех), добавляли избыток 0.1 н раствора HF (16 -21 мас.%) и заваривали. Эксперименты были проведены в сосуде высокого газового давления (IHPV) при T =650, 750 и 850°C, P =100 МПа и длительности от 5 до 10 суток в зависимости от температуры. Условия проведения экспериментов и условия анализа полученных продуктов подробно описаны в работе (Чевычелов и др., 2019).

В результате проведенных экспериментов установлена устойчивость ферротапиолита при его растворении в высокоглиноземистых гранитоидных расплавах во всем исследованном диапазоне температуры. В то же время в щелочном и субглиноземистом расплавах при всех температурах по поверхности минерала образуется тонкая кайма, мощностью не более 5-10 мкм (рис. 1). Кайма имеет состав близкий к микролиту (в мас.%): 3.3 F, 4.9 Na₂O, 11.1 CaO, 6.1 Nb₂O₅ и 72.1 Ta₂O₅, кроме этого она может содержать до 2.6 FeO, а при 650°C - также до 5.4 SiO₂ и до 0.8 SnO₂. При T = 750, 850°C гранитоидные стекла после экспериментов являются аморфными и гомогенными. В высокоглиноземистом стекле встречены отдельные игольчатые кристаллы силлиманита-муллита размером приблизительно 1 ×20 мкм. При 650°C после экспериментов наблюдалась значительная

раскристаллизация стекол с образованием альбита, калиевого полевого шпата, кварца и слюды. Максимальная степень раскристаллизации наблюдалась в субглиноземистом составе (местами до 60-90 мас.% кристаллов), минимальная – в щелочном составе (до 20-35 мас.%) и промежуточная - в высокоглиноземистом составе (до 60-65 мас.%). Для проведения анализов химического состава мы, по возможности, выбирали чистые нераскристаллизованные участки стекла.



Рис. 1. Кайма, образующаяся на поверхности зерна ферротапиолита, при его растворении в щелочном гранитоидном расплаве (мол. A/CNK =0.67) при *T* =750°C и *P* =100 МПа.

Щелочность-глиноземистость гранитоидного расплава оказывает на величину растворимости ферротапиолита заметно меньшее влияние по сравнению с растворимостью других исследованных нами тантало-ниобатов (рис. 2). Хотя общий вид зависимости сохраняется прежним: так максимальные содержания Та и Nb, до 2.5 и 0.27 мас.%, соответственно, получены в щелочных составах, имеющих A/CNK около 0.7, содержания этих металлов уменьшаются до 0.6 и 0.08 мас.%, соответственно, в расплавах субглиноземистого состава (A/CNK =1.1 -1.3) и затем слабо изменяются в высокоглиноземистых расплавах (A/CNK =1.6 -1.9), увеличиваясь до 0.76 % для Та и уменьшаясь до 0.04 % для Nb. При 850°С положительное влияние температуры на растворимость ферротапиолита заметно выражено в щелочных расплавах. С увеличением содержания глинозема в расплаве температурное влияние уменьшается. Между температурой 750 и 650°C в пределах погрешности не наблюдается различий в растворимости ферротапиолита. При подобном друг другу виде зависимостей на графике, содержания Та (2.5 -0.24 мас.%) в расплавах заметно выше содержаний Nb (0.27 -0.01 %), что объясняется разницей в содержании этих металлов в минерале. При замене содержаний Та и Nb в расплаве на их коэффициенты распределения между расплавом и ферротапиолитом (^{mel/mineral}D) мы нивелируем различия в содержаниях Та и Nb в минерале. В этом случае (Рис. 3) поведение этих двух элементов практически совпадает в пределах приведенных погрешностей.

Сопоставление полученных данных по растворимости ферротапиолита в гранитоидных расплавах с более ранними нашими результатами по растворению в подобных условиях колумбита (Чевычелов и др., 2010; Чевычелов, 2013), танталита (Чевычелов, 2016) и микролита (Чевычелов и др., 2019) показывает (Рис. 4), что для ферротапиолита зависимость коэффициентов распределения Та близка с приведенной на графике зависимостью для микролита в поле щелочных и субглиноземистых расплавов и расположена заметно ниже линий зависимостей для колумбита и танталита. Можно предположить, что близость этих зависимостей для ферротапиолита (сингония тетрагональная) и

Гидротермальные равновесия и рудообразование

микролита (сингония кубическая) связана с подобием связей и расположения Та в их кристаллических структурах и их отличием от положения Та в кристаллической структуре колумбита-танталита (сингония ромбическая). В высокоглиноземистых расплавах (A/CNK ≥1.6 -1.7) коэффициенты распределения Та для всех четырех минералов на графике сближаются.



Рис. 2. Зависимости содержаний Та и Nb при растворении ферротапиолита в гранитоидных расплавах с различной щелочностью-глиноземистостью при *T*=650-750-850°С и *P*=100 МПа.



Рис. 3. Зависимости коэффициентов распределения Та и Nb между гранитоидным расплавом и ферротапиолитом ($^{melt/mineral}D$) при его растворении в расплавах с различной щелочностьюглиноземистостью при $T = 650-750-850^{\circ}$ С и P = 100 МПа.

Nb/Ta отношения в расплаве при растворении ферротапиолита значительно ниже, чем при растворении танталита и колумбита и довольно близки к величине этих отношений при растворении микролита (Рис. 5). В первом приближении это коррелирует с величиной Nb/Ta отношений в рассматриваемых минералах. Следует отметить, что в высокоглиноземистых расплавах (A/CNK =1.6-1.7) Nb/Ta отношения в расплаве при растворении ферротапиолита, микролита и танталита сближаются.



Рис. 4. Зависимости коэффициентов распределения Та (^{melt/mineral}*D*) при растворении ферротапиолита в расплавах с различной щелочностью-глиноземистостью. Для сравнения приведены наши ранее полученные данные по растворению колумбита, танталита и микролита.



Рис. 5. Nb/Ta отношения в алюмосиликатных расплавах с различной щелочностью-глиноземистостью при растворении в них ферротапиолита. Для сопоставления приведены наши ранее полученные данные по растворению колумбита, танталита и микролита.

Автор благодарен И.В. Пекову за любезно предоставленные образцы ферротапиолита. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-05-01001А.

- Чевычелов В.Ю. Распределение летучих, породообразующих и рудных компонентов в магматических системах: экспериментальные исследования. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. 2013. Москва. 62 с.
- Чевычелов В.Ю. Экспериментальное исследование растворения колумбита и танталита-колумбита в водонасыщенных гранитоидных расплавах // В сб.: Софийская инициатива «Сохранение минерального разнообразия». VIII Международный Симпозиум «Минеральное разнообразие – исследование и сохранение». Национальный музей «Земля и люди». София. Болгария. 2016. С. 22-34. ISSN - 1313-9231.
- Чевычелов В.Ю., Бородулин Г.П., Зарайский Г.П. Растворимость колумбита (Mn,Fe)(Nb,Ta)₂O₆ в гранитоидных и щелочных расплавах при 650-850°С и 30-400 МПа: экспериментальные исследования // Геохимия. 2010. № 5. С. 485-495.
- Чевычелов В.Ю., Вирюс А.А., Шаповалов Ю.Б. Растворение пирохлора и микролита в щелочных, субглиноземистых и высокоглиноземистых гранитоидных расплавах // Доклады Академии Наук, серия Геохимия. 2019. Т. 489. № 6. С. 626-630.

УДК 550.42

РАСТВОРИМОСТЬ ИЛЬМЕНОРУТИЛА В МОДЕЛЬНЫХ ГРАНИТОИДНЫХ РАСПЛАВАХ С РАЗЛИЧНОЙ ЩЕЛОЧНОСТЬЮ – ГЛИНОЗЕМИСТОСТЬЮ

Чевычелов В.Ю., Вирюс А.А.

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область (chev@iem.ac.ru)

SOLUBILITY OF ILMENORUTILE IN MODEL GRANITOID MELTS AT VARIOUS ALKALINITY-ALUMINA Charachelery V. Ne. Viewer A. A

Chevychelov V.Yu., Viryus A.A.

D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (chev@iem.ac.ru)

Abstract. The experiments were conducted in internally heated pressure vessels (IHPV) at T = 650, 750 and 850° C, P = 100 MPa and run duration from 5 to 10 days. The maximal influence on ilmenorutile dissolution in granitoid melts is exerted by the alkalinity-aluminous content of the melt. Thus, the highest Nb contents (up to 1.2 wt.%) were obtained in alkaline melts (aluminium saturation index, mol. Al₂O₃/(CaO+Na₂O+K₂O) =A/CNK =0.7-0.6), the Nb contents were decreased to ≈ 0.2 -0.1 wt.% in subaluminous melts (A/CNK =1.1) and then still decrease to $\approx 0.1 - 0.02$ wt.% in high-aluminous melts (A/CNK = 1.6 - 1.9). An temperature increase has a noticeable positive effect on the Nb content in alkaline melts, but in subaluminous and high-aluminous melts, the highest Nb contents were obtained at $T = 750^{\circ}$ C, and they decrease both at 850 and 650°C. The Ti contents at dissolution of ilmenorutile in the same melts change like Nb. When replacing the contents of Nb and Ti in the melt with their partition coefficients between the melt and ilmenorutile $(^{melt/mineral}D)$, we neutralize the differences in the contents of Nb and Ti in the mineral. In this case, the behavior of these two elements practically coincides within the limits of the given errors. A comparison of the data on the solubility of ilmenorutile in granitoid melts with our earlier results on the dissolution of columbite, tantalite and pyrochlore at similar conditions shows that the dependence of the Nb partition coefficients of ilmenorutile falls into the field formed by such dependences for columbite and tantalite. Only in the high-aluminous melt a slightly higher $^{\text{melt/mineral}}D_{\text{Nb}}$ coefficient of ilmenorutile was obtained.

Keywords: solubility, ilmenorutile, experiment, aluminosilicate melts, granitoids, niobium, titanium

Из гелевых смесей были наплавлены исходные водонасыщенные модельные стекла состава SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-K₂O с добавками 0.5 мас.% CaO и 1 мас.% LiF. В экспериментах были использованы стекла трех составов, отличающиеся по показателю насыщения алюминием (мол. Al₂O₃/(CaO+Na₂O+K₂O) = (A/CNK)), соответственно около 0.64 (щелочной состав), 1.10 (субглиноземистый состав) и 1.70 (высокоглиноземистый состав). Также использовали природный минерал ильменорутил (д. Селянкина, Ильменские горы Южный Урал, любезно предоставленный И.В. Пековым) следующего состава (в мас.%): 77.6±1.8 TiO₂, 7.6±0.7 Fe₂O₃ и 14.8±0.9 Nb₂O₅. При подготовке экспериментов порошок модельного алюмосиликатного стекла засыпали в Pt ампулу, в центр помещали один достаточно крупный обломок кристаллического минерала, добавляли избыток 0.1 н раствора HF (от 16 до 22 мас.%) и заваривали. Эксперименты были проведены в сосуде высокого газового давления (IHPV) при T = 650, 750 и 850°C, P = 100 МПа и длительности от 5 до 10 суток в зависимости от температуры. Условия проведения экспериментов и условия анализа полученных продуктов подробно описаны в работе (Чевычелов и др., 2019).

В результате проведенных экспериментов установлена устойчивость ильменорутила при его растворении в субглиноземистых и высокоглиноземистых гранитоидных расплавах во всем исследованном диапазоне температуры. В то же время в щелочном расплаве при 850°C по поверхности минерала образуется кайма, около 20 мкм мощностью (Рис. 1), в составе которой появляются 3.4 мас.% SiO₂, 0.8 % Al₂O₃, 0.3 % K₂O и уменьшаются содержания Nb₂O₅ (до 9.7 %) и Fe₂O₃ (до 5.1 %). При 750°C в щелочном расплаве поверхность ильменорутила была покрыта тонкой 10-20 мкм каймой, состоящей из титанита (в мас.%): 2.4 Na₂O, 23.4 CaO, 38.1 TiO₂, 6.8 Nb₂O₅ и 29.3 SiO₂. При *T* =750, 850°C гранитоидные стекла после экспериментов являются аморфными и гомогенными. В высокоглиноземистом стекле встречены отдельные игольчатые кристаллы силлиманита-муллита размером приблизительно 1×20 мкм. При 650°C после экспериментов наблюдалась значительная

раскристаллизация стекол с образованием альбита, калиевого полевого шпата, кварца и слюды. Максимальная степень раскристаллизации наблюдалась в субглиноземистом составе (местами до 90-95 мас.% кристаллов), минимальная – в высокоглиноземистом составе (до 35-40 мас.%) и промежуточная - в щелочном составе (до 40-65 мас.%). Для проведения анализов химического состава мы, по возможности, выбирали чистые нераскристаллизованные участки стекол.

Наибольшее влияние на растворимость ильменорутила в гранитоидных расплавах оказывает щелочность-глиноземистость расплава (Рис. 2). Так максимальные содержания Nb (до 1.2 мас.%) получены в щелочных составах, имеющих показатель насыщения алюминием A/CNK около 0.7 -0.6, содержания Nb уменьшаются до 0.2 -0.1 мас.% в расплавах субглиноземистого состава (A/CNK =1.1) и затем еще уменьшаются до 0.1 -0.02 мас.% в высокоглиноземистых расплавах (A/CNK около 1.6 - 1.9). Увеличение температуры оказывает заметное положительное влияние на содержания Nb в щелочных расплавах, а в субглиноземистых и высокоглиноземистых расплавах наиболее высокие содержания Nb получены при $T = 750^{\circ}$ С, и они уменьшаются как при 850, так и при 650°С. Содержания Ti при растворении ильменорутила в этих же расплавах изменяются подобно Nb. Вследствие более высокого содержания Ti в ильменорутиле, абсолютные величины содержаний Ti в расплавах существенно выше, чем Nb (2.7 -1.6 мас.% в щелочных составах, 0.6 -0.5 % в субглиноземистых и 0.8 -0.2 % в высокоглиноземистых). При замене содержаний Nb и Ti в расплаве на их коэффициенты распределения между расплавом и ильменорутилом (^{melt/mineral}D) мы нивелируем различия в содержаниях Nb и Ti в минерале. В этом случае (Рис. 3) поведение этих двух элементов практически совпадает в пределах приведенных погрешностей.



Рис. 1. Кайма, образующаяся на поверхности зерна ильменорутила, при его растворении в щелочном гранитоидном расплаве (мол. A/CNK =0.72) при *T* =850°C и *P* =100 МПа.



Рис. 2. Зависимости содержаний Nb и Ti при растворении ильменорутила в гранитоидных расплавах с различной щелочностью-глиноземистостью при *T*=650-750-850°C и *P*=100 МПа.



Рис. 3. Зависимости коэффициентов распределения Nb и Ti между гранитоидным расплавом и ильменорутилом ($^{melt/mineral}D$) при его растворении в расплавах с различной щелочностью-глиноземистостью при $T = 650-750-850^{\circ}$ С и P = 100 МПа.

Сопоставление полученных данных по растворимости ильменорутила в гранитоидных расплавах с более ранними нашими результатами по растворению в подобных условиях колумбита (Чевычелов и др., 2010; Чевычелов, 2013), танталита (Чевычелов, 2016) и пирохлора (Чевычелов и др., 2019) показывает (рис. 4), что для ильменорутила зависимость коэффициентов распределения Nb попадает на приведенном графике в поле, образованное такими зависимостями для колумбита и танталита. Лишь в высокоглиноземистом расплаве для ильменорутила получен несколько более высокий коэффициент melt/mineral D_{Nb} . В то же время вид и положение на графике такой зависимости для пирохлора заметно отличается от остальных. Для пирохлора величины коэффициентов melt/mineral D_{Nb} в расплавах близких по щелочности-глиноземистости заметно ниже, чем для других рассматриваемых минералов. Исключение представляет высокоглиноземистый расплав: при растворении пирохлора коэффициент распределения Nb в нем повышается относительно субглиноземистого, а при растворении остальных минералов. Исключения Nb в кристаллических структурах ильменорутила (сингония тетрагональная) и колумбита-танталита (сингония ромбическая).



Рис. 4. Зависимости коэффициентов распределения Nb (^{melt/mineral}*D*) при растворении ильменорутила в расплавах с различной щелочностью-глиноземистостью. Для сравнения приведены наши ранее полученные данные по растворению колумбита, танталита и пирохлора.

Авторы благодарны И.В. Пекову за любезно предоставленные образцы ильменорутила. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-05-01001А.

- Чевычелов В.Ю. Распределение летучих, породообразующих и рудных компонентов в магматических системах: экспериментальные исследования. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. 2013. Москва. 62 с.
- Чевычелов В.Ю. Экспериментальное исследование растворения колумбита и танталита-колумбита в водонасыщенных гранитоидных расплавах //В сб.: Софийская инициатива «Сохранение минерального разнообразия». VIII Международный Симпозиум «Минеральное разнообразие – исследование и сохранение». Национальный музей «Земля и люди». София. Болгария. 2016. с. 22-34. ISSN - 1313-9231.
- Чевычелов В.Ю., Бородулин Г.П., Зарайский Г.П. Растворимость колумбита (Mn,Fe)(Nb,Ta)₂O₆ в гранитоидных и щелочных расплавах при 650-850°С и 30-400 МПа: экспериментальные исследования //Геохимия. 2010. № 5. с. 485-495.
- Чевычелов В.Ю., Вирюс А.А., Шаповалов Ю.Б. Растворение пирохлора и микролита в щелочных, субглиноземистых и высокоглиноземистых гранитоидных расплавах // Доклады Академии Наук, серия Геохимия. 2019. Т. 489. № 6. с. 626-630.

УДК 552.11, 550.42

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СКАНДИЯ МЕЖДУ СИЛИКАТНЫМ И СОЛЕВЫМ РАСПЛАВАМИ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ФАЗАМИ В СИСТЕМЕ Si-Al-Na-K-Li-F-O-H ПРИ 800°- 500 °C И 1 КБАР

Щекина Т.И.¹, Зиновьева Н.Г.¹, Русак А.А.², Хвостиков А.А.³, Граменицкий Е.Н.¹, Алферьева Я.О.¹, Котельников А.Р.⁴

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва; ²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва; ³Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Московская область; ⁴ Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область (t-shchekina@mail.ru; aleks7975@yandex.ru)

PARTICULARITIES OF SCANDIUM DISTRIBUTION BETWEEN SILICATE AND SALT MELTS AND CRYSTAL PHASES IN THE Si-Al-Na-K-Li-F-O-H SYSTEM AT 800⁰-500⁰C AND 1 K6AP Shchekina T.I.¹, Zinovieva N.G.¹, Rusak A.A.², Khvostikov V.A.³, Gramenitskiy E.N.¹, Alferyeva Ya.O.¹, Kotelnikov A.R.⁴

¹M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow; ²V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow; ³Institute of problems of technology of microelectronics and special-purity materials RAS, Chernogolovka, Moscow district; ⁴D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (t-shchekina@mail.ru; aleks7975@yandex.ru)

Abstract. The distribution of Sc in the Si-Al-Na-KFOH model granite system between aluminosilicate and LiKNa-aluminofluoride (salt) melts is studied at temperatures $800^{\circ0}-600^{\circ}$ C and pressure 1 kbar. It is shown that in the range of $800^{\circ} - 700^{\circ}$ C scandium accumulates along with rare-earth elements in salt melt with high distribution ratios >> 1. With a further decrease in temperature to 500° C, along with silicate (supercooled) and salt melts, crystalline phases are formed in the system - quartz, K-Na – aluminofluorides of the cryolite-elpasolite series and Li-containing polylithionite. It was found that scandium is included not only in the composition of silicate and salt melts, but also in aluminofluorides and mica. The Sc partition coefficient between aluminofluorides - close to 5; between REE fluorides and silicate melt - 1-2, between mica and melt - 20. The highest partition coefficients of about 40 are observed between potassium and scandium rich fluoride and silicate melt. In all the mentioned crystalline phases of scandium, aluminum is apparently isomorphically replaced. This feature of scandium sharply distinguishes it from rare-earth elements and yttrium, which practically do not form part of cryolite-like phases and mica, and in the system under study only form their own fluoride phases of the LnF3 type, sometimes containing alkaline elements.

Keywords: distribution, rare-earth elements, scandium, lithium, silicate and aluminofluoride salt melts

В предшествующих работах (Граменицкий и др., 2005; Щекина и др., 2013) было показано, что в гранитной системе с предельными содержаниями фтора при температурах 700-800°С образуются два несмешивающихся расплава – силикатный и солевой (щелочноалюмофторидный). Целью работы было установление условий и порядка кристаллизации этих расплавов и распределения редкоземельных элементов, иттрия и скандия между образующимися фазами при понижении температуры системы от ликвидуса до солидуса (от 800 до 500 °С) при давлении 1 кбар. Ранее было также обнаружено, что в интервале 800°С - 700°С скандий наряду с редкоземельными элементами накапливается в солевом расплаве с высокими коэффициентами разделения >>1. При более низких температурах распределение этих элементов не было изучено. Поведение Sc по сравнению с REE и Y характеризуется рядом особенностей (Щекина, Граменицкий, 2008; Shchekina et al., 2003), на которых концентрируется внимание в данной работе.

Техника и методика эксперимента. Аналитические методы

Исходные материалы. В качестве исходной шихты использовалась силикатно-солевая смесь реактивов, отвечающих составу А-40/11. Это состав алюмосиликатного расплава в области гранитной эвтектики, насыщенный водой и содержащий 1% F. К этому силикатному составу добавляли алюмофторидную составляющую (отвечавшую по стехиометрии соединению (Na,K,Li)₃AlF₆ в количестве, достаточном для насыщения ею алюмосиликатного расплава и выделения обособленной алюмофторидной фазы (Табл. 1).

Таблица 1. Исходный состав силикатно-солевой смеси (на 100%) – опорного состава А-40/11 для всех серий опытов (ат. %)

Si	Al	Na	Κ	Li	F	0	Sum
17,24	6,92	5,07	3,84	4,46	21,82	40,65	100

Для статьи выбраны те опыты, в которых содержание воды в системе составляло около 10 мас.%. В качестве исходных материалов для приготовления шихты использовались следующие реактивы и соединения: высушенный гель SiO₂, NaF, LiF, AlF₃, Al₂O₃, K₂SiF₆. Редкоземельные элементы La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, а также Y и Sc вводились в систему в виде оксидов количестве 0,5-2 мас.% элемента.

Аппаратура и методика экспериментов. Опыты проводились на установке высокого газового давления с внутренним нагревом при температуре 500-800°С и давлении 1 кбар. Погрешность измерения температуры составляла ±5°С, давления ±10 бар. Летучесть кислорода в опытах отвечала создаваемой буфером NNO+3,5. Длительность опытов составляла 7 суток. В качестве контейнеров для вещества опытов использовали платиновые ампулы диаметром 3 мм, с толщиной стенки 0,2 мм. Опыты проводились следующим образом. В опытах при 500-600°С использовался подход к равновесию «сверху». Ампулы с веществом нагревались до 800°С и давлении 1 кбар, выдерживались 3 суток и затем в течение 8 часов медленно охлаждались до заданной температуры. Затем они выдерживались 3 суток при 600, 550 или 500°С и закаливались. Скорость закалки на установке составляла 150-200 градусов в минуту.

Методы электронной микроскопии и микрозондового анализа. Изучение структуры образцов, морфологии фаз, фазовых отношений и химического состава твердых продуктов опытов проводили в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ. Электронные изображения получены в режиме отраженных электронов (BSE). Анализы главных элементов и фтора в фазах проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV (Япония) с энерго-дисперсионным Oxford X-Max^N и кристалл-дифракционным INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) спектрометрами. Условия съемки: напряжение 20 kV, ток 0,7 пА. Точность оценки главных элементов в составе синтезированных фаз составляла 2 – 5 отн.%. Приборная погрешность при измерении фтора составила $\pm 1\%$ от концентрации элемента.

В ряде образцов главные и редкоземельные элементы в силикатных стеклах изучались с помощью электронно-зондового микроанализатора Superprobe JXA-8230 (Япония). Для предотвращения разрушения стекол анализы проводили в режиме расфокусированного пучка (до 10 μ m) при ускоряющем напряжении 10 кВ и силе тока 10 нА. При времени измерения интенсивности пика и фона (30/15 сек) дисперсия измерения Si, Al и O составляла 0,8 отн.%, K – 1,5 отн.%, Na – 2 отн.%, а F – 2 отн.%. Анализ редкоземельных элементов проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 30 пА. Время накопления для различных редкоземельных элементов подбиралось таким образом, чтобы предел их обнаружения не превышал 0,01%.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией. Определение редкоземельных элементов, Li, Sc и Y в алюмосиликатном стекле и в солевой фазе в полированных образцах проводили также методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляции в Аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (АСИЦ ИПТМ РАН). Измерения проводили на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой X Series II (Thermo Scientific, США) с приставкой для лазерной абляции UP266 MACRO (New Wave Research, США). Условия ее работы: длина волны лазера 266 нм, частота повторения импульсов 10 Гц, энергия импульса 3 мДж, длительность импульса 4 нс, диаметр кратера 60 мкм. Время одного измерения составляло 10 с. Внешнюю калибровку проводили с помощью стандартных образцов силикатного стекла NIST SRM-610 ÷ 616. В качестве внутреннего стандарта использовали кремний. Кроме того,

Гидротермальные равновесия и рудообразование

проводили дополнительную коррекцию матрицы, учитывая, что элементы основы фазы стекла находятся в ней в форме оксидов, а солевой фазы – в виде фторидов. Пределы определения элементов, найденные с использованием 3σ -критерия (с доверительной вероятностью P=0,95), для P3Э составляют от 1×10^{-7} до 1×10^{-6} мас.%; относительно высокий предел для Sc 2×10^{-4} мас.% обусловлен полиатомными интерференциями: ⁴⁵Sc (²⁸Si¹⁷OH, ²⁹Si¹⁶O).

Результаты экспериментов

Фазовый состав материала опытов, проведенных при 800, 750 и 700 °С, представлен закаленным в виде стекла алюмосиликатным расплавом (L) и солевым расплавом (LF), представленным глобулями, закристаллизовавшимися при закалке и сложенными агрегатом щелочных алюмофторидов (Na, K и Li) и фторидов редкоземельных элементов, иттрия и скандия (Табл.2). В интервале 800 -700 °С в стекле не образуется никаких кристаллических фаз. В крупных глобулях солевой фазы при 700 °С начинает кристаллизоваться KNa алюмофторид (FP1), подобный по стехиометрии криолиту. Он образует кристаллы изометричной, часто округлой формы, размером в сечении от 20 ло 100 мкм (Рис. 1а, б). которые занимают более 1/2 объема глобуля. По составу они однородны с существенным преобладанием Na над К (Табл. 2, FP 1). В них наблюдается небольшое содержание Sc (около 1 мас.%). Остальную часть пространства глобуля занимает расплав (LF), который окружает кристаллы, проникает между ними и располагается вдоль границы с силикатным стеклом. По-видимому, этот остаточный расплав был довольно подвижным (Рис. 1б). Он состоит из многочисленных закалочных фторидных фаз редкоземельных элементов в ассоциации с фторидами щелочных элементов -Na, К и Li. По мере понижения температуры от 700 до 500°С кристаллы алюмофторидов щелочей занимают все больший объем в пределах солевых глобулей (Рис. 1a, б). Начиная с 600°С к существенно натриевым алюмофторидам добавляются подобные фазы (FP2), но с большим содержанием К (K>>Na). Они обычно обогащены Sc (FP2). Кроме того, появляются фторидные фазы, в которых содержатся Na и K, а главным трехвалентным катионом является Sc (FP3) (Табл. 2, FP3), выступающим в роли Al. В этой фазе содержится около 5 мас.% Sc. Редкоземельные элементы и иттрий образуют, как правило фториды типа LnF₃ или щелочные редкоземельные фториды (FP4) (Табл. 2). В этих фазах Sc содержится лишь около 1%. Фазы REE вплоть до 500°C остаются в пределах объема глобулей в ассоциации с фторидами щелочей, кристаллизуясь вместе с ними из остаточного солевого расплава в последнюю очередь. В нем увеличивается количество редкоземельных фаз, о чем можно судить по электронным фотографиям, а именно, обилию светлых выделений фторидов REE различной формы. Коэффициенты разделения Sc между вышеуказанными фазами (LF, FP) и L можно видеть в табл. 2. Для Sc они всегда выше 1, т.е. Sc распределяется в пользу тех или иных фторидных фаз по сравнению с силикатным расплавом.



Рис. 1а. Глобули солевого расплава (600⁰C), погруженные в алюмосиликатное стекло.



Рис. 16. Кристаллы алюмофторида Na (темносерого цвета в BSE) и остаточный солевой расплав (светло-серого цвета в BSE), богатый REE, Sc, Y в пределах границ солевого глобуля.

В алюмосиликатном стекле при понижении температуры ниже 700°С кристаллизуется кварц и 2 вида алюмофторидов, обогащенные Na (FP1) и богатые К (FP2). Они кристаллизуются в виде округлых или идиоморфных кристаллов размером в сечении до 20 мкм. Иногда они наблюдаются внутри крупных зерен кварца, что свидетельствует об их одновременной кристаллизации. Такие взаимоотношения кварца с криолитом встречаются в криолитсодержащих гранитах.

Т °С, №оп.	Фазы, Кр	Si	Al	Na	Κ	Mg	Ca	Li	F	0	Sc	∑REE	Сумма
	Исх.сост.	19,99	7,73	4,83	6,20	н.о.	н.о.	1,30	17,16	35,86	0,42	6,52	100,0
800°C	L(4)	26,45	7,27	3,06	7,22	н.о.	н.о.	0,47	17,27	38,16	0,01	0,08	100,0
777^{1}	LF(4)	0,65	8,89	16,97	6,34	н.о.	н.о.	4,87	55,53	3,12	0,21	3,42	100,0
	Kp(LF/L)	0,02	1,22	5,55	0,88	н.о.	н.о.	10,25	3,22	0,08	17,19	41,61	
700%	L (3)	27,80	7,73	2,41	7,45	н.о.	н.о.	0,41	9,27	43,65	0,06	1,21	100,0
820^{1}	LF (3)	0,32	9,43	15,72	6,32	н.о.	н.о.	1,25	55,79	3,25	0,30	7,63	100,0
020	Kd (LF/L)	0,01	1,22	6,51	0,85	н.о.	н.о.	3,04	6,02	0,07	4,63	6,30	
	L (3)	28,09	7,39	2,19	7,32	0,00	0,00	н.о.	9,55	44,45	0,49	0,53	100,0
600°C	LF (2)	0,22	3,07	9,77	4,77	0,33	0,51	н.о.	49,06	3,57	13,10	15,61	100,0
871^2	Kd LF/L	0,01	0,42	4,46	0,65	н.о.	н.о.	н.о.	5,14	0,08	26,78	59,36	
	FP1 (2)	0,04	13,46	22,42	2,04	0,00	0,06	н.о.	60,87	0,38	0,47	0,25	100,0
	Kd(FP1/L)	0,00	1,82	10,23	0,28	н.о.	н.о.	н.о.	6,38	0,01	0,96	0,72	
	FP 3 Sc (2)	0,00	0,00	0,32	11,15	0,33	0,12	н.о.	38,99	1,30	19,39	28,41	100,0
	Kd(FP3/L)	0,00	0,00	0,15	1,52	н.о.	н.о.	н.о.	4,08	0,03	39,64	83,88	
	FP4REE(2)	0,00	0,00	3,72	1,45	0,00	1,20	н.о.	28,94	0,38	1,14	63,18	100,0
	Kd(FP4/L)	0,00	0,00	1,70	0,20	н.о.	н.о.	н.о.	3,03	0,01	2,33	119,2	
	L(7)	31,77	7,22	1,52	6,03	0,00	0,01	0,79	5,80	46,86	0,09	0,01	100,10
500°C	FP1 (9)	0,02	14,14	24,18	3,42	0,02	0,07	1,63	56,23	н.о.	0,34	0,04	100,1
890 ³	Kd (FP1/L)	0,00	1,96	15,88	0,57	3,61	10,30	2,08	9,70	н.о.	3,89	3,78	
	FP2 (8)	0,10	6,95	9,23	29,85	0,01	0,04	2,84	45,41	н.о.	5,58	0,04	100,0
	Kd (FP2/L)	0,00	0,96	6,06	4,95	1,34	6,81	3,61	7,83	н.о.	63,80	3,76	
	Pol ⁴⁻ (4)	27,23	6,22	0,05	10,04	0,02	0,04	4,87	9,05	40,68	1,80	0,02	100,0
	Kd (Pol/L)	0,86	0,86	0,03	1,66	3,76	5,63	6,19	1,56	0,87	20,59	1,40	
Ат.%	Pol (4)	18,57	4,41	0,04	4,92	0,01	0,02	13,42	9,12	48,71	0,77	0,00	100,0

Таблица 2. Средние алюмосиликатного (L) и солевого (LF) расплавов и составы фторидных кристаллических фаз (FP) в опытах, проведенных при 500-800°С и 1 кбар (мас.%)

Примечания к таблице. Определения состава выполнены: 1- главные элементы с помощью микрозонда INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., REE, Sc - метода лазерной абляции; 2 - с помощью микрозонда INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd.; 3 – с помощью электронно-зондового микроанализатора Superprobe JXA-8230. 4 – предположительно, полилитионит. Содержание Li оценено по разности в сумме анализа.

Обнаружено, что скандий содержится практически во всех фторсодержащих фазах, кристаллизующихся в системе, обладая способностью к адаптации к структурам различных минералов. Он входит не только в состав силикатного и, особенно, солевого расплавов, но и в алюмофториды и слюды. Коэффициент разделения Sc между алюмофторидным и силикатным расплавом составляет около 5-15, между Na-алюмофторидами и расплавом около 0,5; Na-K алюмофторидами – близко к 5; между REE фторидамии и силикатным расплавом – 1-2, между слюдой и расплавом - 20. Наибольшие коэффициенты разделения около 40 наблюдаются между богатым калием и скандием фторидом и силикатным расплавом. В упомянутых кристаллических фазах алюминий, по-видимому, изоморфно замещается скандием. Эта особенность скандия резко отличает его от редкоземельных элементов и иттрия, которые практически не входят в состав криолитоподобных фаз и слюд, а образуют в изучаемой системе только собственные фторидные фазы типа LnF₃ или фториды, содержащие щелочные элементы, типа гагаринита.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-05-0089.

Литература

Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. (2005) Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М.: ГЕОС. 186 с.

Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О. (2013). Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения.//Петрология **21** (5), 499–516.

УДК 550.41

РАСТВОРЕНИЕ КВАРЦА В ВОДЯНОМ ПАРЕ И ДИСТИЛЛЯЦИЯ РАСТВОРА В СИСТЕМЕ КВАРЦ-ВОДА-ПАР ПРИ 300°С

Алексеев В.А., Бурмистров А.А., Громяк И.Н.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (alekseyev-v@geokhi.ru)

QUARTZ DISSOLUTION IN WATER VAPOR AND SOLUTION DISTILLATION IN QUARTZ–WATER–VAPOR SYSTEM AT 300°C

Alekseyev V.A., Burmistrov A.A., Gromiak I.N.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (alekseyev-v@geokhi.ru)

Abstract. Experiments were performed with quartz crystals and water at 300°C and small temperature gradients. In experiments where the crystal was located in vapor phase, the rate constant of quartz dissolution for vapor was measured for the first time, which was 630 times less than for water. Calculations have shown that the time to reach the equilibrium of quartz with water and vapor is equally short (2-3 days), but the subsequent quartz recrystallization in vapor is 2 orders of magnitude slower than in water. When the crystal was located in both water and vapor, the dissolution of stable quartz in water led to the deposition of metastable opal on the quartz in vapor. This unusual phenomenon is caused by changes in properties of fluid when its size decreases, i.e. it belongs to the field of nanogeochemistry. In particular, it is explained by distillation caused by the predominant evaporation of a thin layer of solution on quartz. Evaporation increased in the presence of grooves and rough surfaces. The process was 3.5 orders of magnitude faster than recrystallization, since the system was further from equilibrium. Distillation can be the cause of asymmetry of natural crystallization cavities, lower parts of which were dissolved, and minerals were deposited onto upper parts.

Keywords: quartz, opal, transformation, water-vapor interface, distillation

Кварц (α-кварц) стабилен по крайней мере до 573°С и 20 кбар (Dove, 1995). Опал образуется из пересыщенных растворов в области стабильности кварца, т.е. является метастабильным минералом и со временем превращается в кварц (Bettermann, Liebau, 1975). Недавно мы обнаружили обратное превращение кварца в опал, вызванное дистилляцией раствора (Алексеев, Медведева, 2018). В данной работе мы попытались выполнить подобное превращение в более реальных для природы условиях, заменив платиновую стенку самим кристаллом кварца. Это может послужить убедительным доказательством, что наблюдаемый феномен не является исключительно экспериментальным артефактом.

В опытах использовалась бидистиллированная вода и природные кристаллы кварца, которые очищались от примесей многократным кипячением в HCl и H₂O. В автоклавах кристаллы фиксировались проволочными хомутами в нужном положении (рис. 1). Автоклавы каждой серии прогревались парами друг на друге при 300±2°C. На поверхности нижнего и верхнего автоклава температура снизу-вверх слегка повышалась и понижалась: 0.15 и -0.08 °/см соответственно (Алексеев, Медведева, 2018). После опытов, автоклавы закаливались, растворы фильтровались и анализировались на Si (АЭС-ИСП). Новообразованный кремнезем изучался с помощью эндоскопа, рентгеновской дифракции, оптического и сканирующего электронного микроскопа. Новым для подобного рода исследований было 3d-сканирование кристаллов. Измеренные концентрации SiO₂ в закалочных растворов конденсатом при закалке (Verma, 2000).

Серия I. Несмотря на большую длительность опытов, концентрации кремнезема в воде (m_w) (табл. 1) были ниже растворимости кварца 10.6 ммоль/кг (Plyasunov, 2012). Потеря массы верхних кристаллов (в паре) была незначительной, а для нижних кристаллов она была больше и превышала массу растворенного кремнезема (M_1) . Это объясняется отложением твердого кремнезема (M_2) на стенки автоклавов на уровне поверхности воды. Согласно рентгеновской дифракции, этот кремнезем является кристобалит-



Рис. 1. Положение кристаллов кварца в автоклавах в сериях опытов I, II, III.

тридимитовым опалом. Кроме того, опал отложился на одной из граней нижнего кристалла выше уровня воды (рис. 2).

Таблица 1. Условия и результаты опытов с водой (6 г) и кристаллами кварца при 300°С:											
положение автоклава в печи и кристалла в автоклаве, масса кристалла (<i>M_к</i>), время прогрева											
(t), концентрация кремнезема в воде (m_w) , потеря массы кристалла (ΔM_{κ}) , масса кремнезема											
в растворе (M_1) и в новой твердой фазе (M_2) , площадь поверхности кристалла (S) и его											
объем (V).											
Положение М _к			t	m_w	Балан	с масс к	S	V			
авто-	крис-	Г	сут	ммоль/кг	$\Delta M_{ m K}$	M_1	M_2	Σ	см ²	см ³	
клава	талла										
Серия I: в автоклаве два кристалла кварца, вверху и внизу											
Peny	верх	7.028	42	8.25	-0.8	3.0	0.0	13.2			
верх	НИЗ	8.552	72		-24.4	5.0	7.0	-13.2			
низ	верх	6.428	42	6.29	-1.1	22	9.0	-8.2			
	НИЗ	7.850	-72		-18.3	2.2					
		Ce	рия II: в	автоклаве с	один кри	сталл ке	арца вни	изу			
верх	НИЗ	7.049	77	7.87	-2.1	2.0	0	-0.1	14.38	2.671	
НИЗ	НИЗ	4.524	77	7.37	-6.0	1.9	4.0	-0.1	11.38	1.723	
Серия III: в автоклаве один кристалл кварца вверху											
верх	верх	7.849	77	5.98	-0.9	1.5	0	0.6	16.19	2.987	
НИЗ	верх	8.260	77	2.29	-0.8	0.6	0^*	-0.2	16.33	3.143	
верх	верх	7.348	7.9	0.661	0.1	0.2	0	0.3	15.93	2.796	
НИЗ	верх	7.202	7.9	0.630	-1.4	0.2	0	-1.2	15.78	2.753	
* на стенке у границы вода-пар есть тонкое белое кольцо (доли мг)											

Серия II. Раствор остался недосыщенным относительно кварца несмотря на увеличение длительности опытов по сравнению с серией I (табл. 1). Создание шероховатой поверхности кварца изменило механизм отложения опала, который образовал ободок в средней части кристалла, где находилась граница вода-пар (рис. 3).



Рис. 2. СЭМ-фото кристалла кварца (Qz) с отложившимся на нем опалом (Opl) в серии I. Пунктиром показана граница вода-пар. Стрелка показывает канавку, по которой поднимался раствор.



Рис. 3. Диаграмма отклонений размеров между совмещенными 3d-моделями кристалла кварца, полученными до и после взаимодействия кварца с водой (серия II). Светлый ободок показывает локальное увеличение размеров кристалла до 0.1 мм вследствие отложения опала на кварце у границы вода–пар.

Серия III. В трех опытах, где опал не образовался, измерена константа скорости растворения кварца в насыщенном водяном паре. При этом использовалось уравнение скорости растворения кварца в воде (Rimstidt, Barnes, 1980):

$$k_{v} = -m_{w,eq}M_{w}\ln(1 - m_{w}/m_{w,eq})/(St), \qquad (1)$$

где m_w и $m_{w,eq}$ – фактическая и равновесная концентрация кремнезема в воде, t –время, S – площадь поверхности кварца, k_v – константа скорости растворения кварца в паре, M_w – масса воды.

Применимость уравнения (1) к растворению кварца в паре обоснована двумя обстоятельствами (Plyasunov, 2012): 1) в воде и паре кремнезем представлен частицами одного вида Si(OH)₄⁰, 2) низкое равновесное отношение $\kappa = m_v/m_w = 0.0047$ означает, что почти весь кремнезем, перешедший из кварца в пар, затем переходил в воду и накапливался там. Вычисления при $M_w = 0.0043$ кг, $m_{w,eq} = 0.0106$ моль/кг, m_w , t, S из табл. 1 дали $k_v = 2.7 \times 10^{-9}$ моль м⁻² с⁻¹, что меньше такой же константы для воды в 630 раз (Tester et al., 1994). Учитывая, что $m_v/m_{v,eq} = m_w/m_{w,eq}$, дифференциальное уравнение скорости растворения кварца в паре имеет вид:

$$r = dn / (Sdt) = k_{\nu}(1 - m_{w} / m_{w,eq}), \qquad (2)$$

где *n* – количество растворенных молей минерала. Расчетная зависимость *r* от степени насыщения раствора хорошо согласуется с экспериментальными значениями *r*, полученными вблизи равновесия и вдали от него (рис. 4), что подтверждает одинаковый вид уравнения для воды и пара.

Традиционный подход. Для вычисления времени достижения равновесия кварц-вода и кварцпар используем уравнение (1) в виде:

$$t = -[m_{eq}M / (kS)]\ln(1 - m / m_{eq})$$
(3)

где все величины относятся или к воде, или к пару. Полагаем, что равновесие достигнуто, если $m = 0.99m_{eq}$. В расчетах будем придерживаться схемы опытов серии II (табл. 1, рис. 1), когда одна половина кристалла ($S = 6.4 \text{ см}^2$) растворялась в воде (M = 4.3 г), а другая в паре (M = 1.7 г). Расчеты дали близкие значения t для воды и пара, равные 2.2 и 2.7 сут соответственно. Такая близость объясняется тем, что меньшее значение k для пара в знаменателе компенсируется меньшими значениями m_{eq} и M в числителе.

После достижения состояния, близкого к равновесию, должна начаться перекристаллизация кварца, если существует хотя бы небольшой температурный градиент. Смоделируем этот процесс для серии II, когда граница вода-пар имеет температуру 300°С, а температура низа и верха кристалла (T_1 и T_2) равна 300+0.24 и 300-0.24 °С в верхнем автоклаве, 300-0.45 и 300+0.45 °С в нижнем. Скорость перекристаллизации равна скорости растворения (осаждения) кварца в воде (слева) или в паре (справа): $r = k_w S_w (1 - m_w / m_{w,eq}) = -k_v S_v (1 - m_v / m_{v,eq}).$ (4)



Рис. 4. Скорость растворения кварца в водяном паре (*r*) в зависимости от степени насыщения пара кремнеземом (m/m_{eq}). Линия – расчет по уравнению (2) при $k_v = 2.7$ нмоль м⁻² с⁻¹, значки – экспериментальные данные (серия III).



Рис. 5. Скорость растворения кварца r при его перекристаллизации в зависимости от разности температур (ΔT) между верхом и низом кристалла кварца для водной, паровой и водно-паровой среды. Линии – расчет по уравнению (4), значки – опыты по превращению кварца в опал (серии I и II).

Дистилляция раствора. Альтернативный подход основан на изменении свойств частиц и флюидов при уменьшении их размеров, когда вклад поверхностной энергии становится заметным (Алексеев, 2019). В частности, тонкая (менее 100 нм) пленка жидкости на краю мениска становится более теплопроводной, чем в объеме, что обеспечивает ее более высокую скорость испарения (Plawsky et al., 2008). В закрытой системе с гидрофильными стенками это может приводить к самопроизвольной дистилляции раствора, которая означает постепенную замену раствора на конденсат (Алексеев и др., 2018). Пересыщение, необходимое для осаждения опала, достигалось в результате испарения раствора в пленке. Под действием капиллярных сил пленка раствора способна подниматься по канавкам и шероховатой поверхности (Bico et al., 2002), увеличивая площадь испарения и, соответственно, скорость дистилляции (Alekseyev et al., 2019). Например, естественная канавка на кварце (стрелка на рис. 2) способствовала быстрому подъему раствора, который растекался по грани и испарялся, отлагая опал в виде рассеянных натечных форм. Компактное отложение опала наблюдалось на шероховатой поверхности, которая обеспечивала высокую скорость испарения (рис. 3).

В природе часто наблюдается асимметрия кристаллизационных полостей (крупные кристаллы вверху), которая объясняется ростом верхних кристаллов за счет растворения нижних (Асхабов, 1993). Дистилляция раствора может быть тем механизмом, который вызывает эту перекристаллизацию. Отличительной ее особенностью является возобновление растворяющей способности раствора. Поэтому полость имеет способность мигрировать вниз из-за постоянного растворения ее дна. В результате небольшой объем раствора может вызвать фазовые превращения в большом объеме породы.

- Алексеев В.А. (2019) Наночастицы и нанофлюиды при взаимодействиях вода-порода. *Геохимия* (4), 343-355.
- Алексеев В.А., Медведева Л.С. (2018) Распределение кремнезема в системе кварц-вода-пар в зависимости от температурного градиента. *Геохимия* (2), 147–159.
- Алексеев В.А., Медведева Л.С., Балашов В.Н., Бурмистров А.А., Громяк И.Н. (2018) Экспериментальное исследование неравновесного переноса кремнезема из жидкой воды в паровую фазу. *Геохимия* (7), 605-615.
- Асхабов А.М. (1993) Кристаллогенезис и эволюция системы «кристалл-среда». Санкт-Петербург: Наука, 154 с.
- Alekseyev V., Balashov V., Medvedeva L., Opolchentsev A. (2019) Spontaneous distillation of silica-bearing solution in closed system with rough walls. *E3S Web of Conferences* **98**, 04001.
- Bettermann P., Liebau F. (1975) The transformation of amorphous silica to crystalline silica under hydrothermal conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **53**, 25-36.
- Bico J., Thiele U., and Quéré D. (2002) Wetting of textured surfaces. Colloids and Surfaces A 206, 41-46.
- Dove P.M. (1995) Kinetic and thermodynamic controls on silica reactivity in weathering environments. *Rev. Mineral.* **31**, 235-290.
- Plawsky, J.L., Ojha, M., Chatterjee, A., Wayner Jr., P.C. (2008) Review of the effects of surface topography, surface chemistry, and fluid physics on evaporation at the contact line. *Chem. Engin. Commun.* 196, 658–696.
- Plyasunov A.V. (2012). Thermodynamics of Si(OH)₄ in the vapor phase of water: Henry's and vapor–liquid distribution constants, fugacity and cross virial coefficients. *Geochim. Cosmochim. Acta* **77**, 215–231.
- Rimstidt J.D., Barnes H.L. (1980). The kinetics of silica-water reactions // Geochim. Cosmochim. Acta 44 (11), 1683–1699.
- Tester J.W., Worley W.G., Robinson B.A., et al. (1994) Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 25 to 625°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** (11), 2407–2420.
- Verma M.P. (2000) Chemical thermodynamics of silica: a critique on its geothermometer. *Geothermics* 29, 323–346.

УДК 548.52:549.07:552.553.061.3.578.2

НОВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ФАЗОВЫМ ПРЕВРАЩЕНИЯМ И СОСТОЯНИЯМ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОДНО-УГЛЕВОДОРОДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КВАРЦЕ

Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Голунова М.А., Сеткова Т.В., Бубликова Т.М. Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область (balvlad@iem.ac.ru)

NEW EXPERIMENTAL DATA ON PHASE TRANSFORMATIONS AND STATES OF SYNTHETIC WATER-HYDROCARBON INCLUSIONS IN QUARTZ

Balitsky V.S., Balitskaya L.V., Golunova M.A., Setkova T.V., Bublikova T.M. D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (balvlad@iem.ac.ru)

Abstract. A new series of experiments was carried out on the interaction of aqueous solutions with oil and various bituminous rocks in the temperature range of 240-670 °C and pressures of 5-150 MPa. Simultaneously, in the same experiments, quartz was grown with fluid, mainly water-hydrocarbon inclusions. As a result of studying these inclusions by methods of thermobarogeochemistry, a variety of phase compositions and states of water-hydrocarbon fluids, including their homogeneous states, were established. This confirms the opinion that water-hydrocarbon fluids are found on depths of 20-25 km in a homogeneous state.

Keywords: water-hydrocarbon inclusions, oil, quartz synthesis, oil phase composition, phase transformations, supercritical fluids, thermobarogeochemistry

Введение. Гидротермальные растворы в земных недрах практически всегда контактируют и взаимодействуют с сырой нефтью. Характер подобных взаимодействий при повышенных и высоких температурах и давлениях до сих пор изучен недостаточно. Особенно это относится к фазовому составу и состояниям нефти, находящейся на глубинах более 5–10 км при температурах 150–290 °С и давлениях десятки мегапаскалей. Дальнейшее увеличение глубин при поисках, разведке и добыче нефти еще более усложнит прогнозы относительно ее фазового состава и особенно состояний в земных недрах. Очевидно также, что без этих данных невозможно решение ряда вопросов генезиса нефти и ее вторичной восполняемости в отработанных месторождениях. Представляется, что перспективными в данном случае могут быть моделирующие экспериментальные исследования, основанные на визуализации процессов, происходящих при нагревании и охлаждении синтетических водно-углеводородных включений в кварце, выращенном одновременно с осуществлением взаимодействия нефти с гидротермальными растворами.

Подходы, методы, оборудование и материалы. В представленном докладе приводятся обобщенные экспериментальные данные по установлению фазового состава и состояний нефти в синтетических водно-углеводородных включениях, образованных в кварце, выращенном в гидротермальных, в том числе суб- и сверхкритических растворах при температурах 240 - 550 °C (одиночные опыты – до 700 °C) и давлениях насыщенного пара и выше (до 150 МПа). Преимущество выбранного подхода состоит в возможности непосредственного (*in situ*) определения как фазового состав, так и состояний водно-нефтяных систем при повышенных и высоких температурах и давлениях. Изучение флюидных включений проводят с использованием методов современной термобарогеохимии (Ермаков, Долгов, 1979; Реддер, 1987), причем наиболее информативными среди них являются микротермометрия, обычная и флуоресцентная микроскопия, локальная, в том числе высокотемпературная (до 400 °C) Фурье ИК- и Раман-спектроскопия, а также газожидкостная хроматография (Балицкий, 2013; Balitsky, 2011).

Опыты проводили в основном с сырой нефтью Бавлинского месторождения (Татарстан). Нефть подвергали термообработке в автоклавах объемом от 30 до 280 мл, изготовленных из жаропрочной нержавеющей стали и Cr–Ni сплава, рассчитанных на работу при температурах до 500 и 700 °C и давлениях до 100 и 150 МПа соответственно. Нагревание автоклавов проводили в шахтных электропечах. Контроль и регулирование температуры осуществляли с помощью стандартных термоизмерительных приборов (TYP 01 T4, TYP R3, Thermodat-25M1). Точность измерения температуры составляла $\pm 3^{\circ}$ С. Давление оценивали по PVT диаграммам для исходных водных растворов (Самойлович, 1969). Автоклавы вначале загружали кварцевой шихтой и затравочными ZY-и ZX-пластинками толщиной $2\div4$ мм, шириной $4\div8$ мм и длиной $140\div200$ мм, затем заливали их одним

из исходных водных растворов (3, 5 и 10 мас. % NaHCO₃ или 0.5, 2 и 4 мас. % Na₂CO₃) и далее – сырой нефтью. Необходимое давление задавали коэффициентами заполнения растворов. Объем залитой нефти изменяли от десятых долей до 70 – 85 объемных % по отношению к объему залитого водного раствора. Продолжительность опытов составляла в основном 20–30 суток, но в ряде контрольных опытов она уменьшалась до нескольких суток или, наоборот, возрастала до 100–200 суток. Подробно подготовка оборудования и материалов для опытов рассмотрена в более ранних наших публикациях (Балицкий, 2013; Balitsky, 2011). Примеры синтетических водно-углеводородных включений в кристаллах кварца показаны на фотографиях (Рис. 1).

Результаты исследований. Основные результаты по выяснению фазового состава и состоянию включений при повышенных и высоких температурах и давлениях демонстрируются на микротермограммах (Рис. 2–4), составленных на основе видеофильмов, снятых в высокотемпературных камерах.



Рис. 1. Морфология и фазовый состав водно-углеводородных включений в кварце, выращенном при относительно невысоких (240/310 °C) температурах и давлениях (5–12 МПа) в гетерогенных слабощелочных водных растворах (3, 5 и 10 мас. % NaHCO₃) в присутствии нефти (2 – 50 об. %). Здесь и ниже фазы: L1 – водный раствор, L2 – жидкие УВ, G – газовые УВ (в основном метан).



Рис. 2. Фрагмент микротермограммы существенно нефтяного включения в синтетическом кварце, выращенном при взаимодействии нефти с гидротермальным раствором. Соотношение фаз во включении при комнатных условиях характеризуется неравенством L2>G>L1. При нагревании включений вначале при 340 °C исчезает газовая фаза и включение становится двухфазным с соотношением фаз L2>>L1. Затем при 350 °C водная фаза L1 полностью растворилась в нефти L2 с переходом включения в гомогенное состояние. При охлаждении происходит последовательное восстановление всех исчезнувших фаз и их состояний.



Рис. 3. Обратимое изменение фазового состава и состояний высокотемпературного водноуглеводородного включения в интервале температур 23 °С---382 °С---25 °С. Объемное соотношение фаз при обычных условиях – L1>G≈L2>>SB (где SB – твердые битумы, доля которых во всем интервале температур практически не изменяется). Жидкие УВ растворяются полностью по мере нагревания включения до 306 °С с переходом его в двухфазное газово-жидкое (L1≈G) состояние. При 382 °С исчезает газовая (в основном метановая) фаза с переходом включения в гомогенное состояние. Охлаждение включения полностью возвращает его к промежуточным и исходному фазовым составам и состояниям.

Неожиданный и интересный результат был получен после повторной автоклавной термообработки включений в течение 15 суток при различных температурах. После обработки при 300° С фазовый состав и объемные соотношения фаз во включениях остаются без изменений. Однако, при 320° С в них появляются метан, CO₂ и остаточные твердые битумы. Возрастает также доля легких фракций. Повышение температуры до 350 и 380° С приводит к постепенному исчезновению жидких УВ и водной фазы с одновременным увеличением доли метана, углекислоты и твердых битумов. Это отчетливо прослеживается во многих опытах. Более того, в опытах при температурах 450–500 °С и давлении 100–120 МПа в подобных включениях отмечается полное исчезновение жидких УВ с превращением их в твердые битумы и метан, а при 670°С, согласно спектрам комбинационного рассеяния, твердые битумы уступают место кристаллическому графиту.



Рис. 4. Изменение фазового состава и состояния высокотемпературного водно-УВ включения с объемным соотношением фаз L1>G>L2>>SB при его нагревании и охлаждении.. Фаза твердых битумов (SB) сохраняется практически без изменений во всем интервале температур. Ниже 100 °С – изменения незначительные и до 322 °С включение сохраняет трезфазное (с учетом фазы SB – четырехфазное) состояние. При 322 °С исчезает (растворяется) фаза жидких УВ и флюид переходит в двухфазное газово жидкое состояние. Дальнейшее повышение температуры до 385 °С приводит к полной гомогенизации флюида с исчезновением газовой (в основном метановой) фазы.

Заключение. Анализ микротермограмм с определением фазового состава и состояний захваченных включений убедительно доказывает существование в земных недрах различных типов водно-углеводородных флюидов. Основными из них являются:

- гетерогенные трехфазные флюиды с объемными соотношениями фаз: L1>G>>L2;

– гетерогенные двухфазные жидкие водно-углеводородные флюиды с соотношением фаз L2>>L1 с полностью растворенной газовой фазой G;

– гомогенные жидкие преимущественно водные флюиды L1_{гом} с полностью растворенными газовыми и жидкими УВ;

- гомогенные газовые флюиды G_{гом} с полностью растворенными фазами жидких УВ и воды;

– гомогенные жидкие углеводородные флюиды L2_{гом} с полностью растворенными водной (L1) и газовой (УВ) фазами.

Работа выполнена в ИЭМ РАН, тема НИР АААА-А18-118020590150-6.

- Балицкий В.С., Бондаренко Г.В., Пиронон Ж., Пентелей С.В., Балицкая Л.В., Голунова М.А., Бубликова Т.М. О причинах вертикальной зональности распределения углеводородов в недрах земли: экспериментальные доказательства крекинга сырой нефти в высокотемпературных водноуглеродных флюидах // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. Т. 8. № 2. 2013. С. 39-60.
- Ермаков Н.П., Долгов Ю.А. Термобарогеохимия. Изд-во Недра, М.1979, 271 с.
- Реддер Э. Флюидные включения. Природа включений и методы их исследования. Том 1. М.: Мир. 1987. 560 с.
- Самойлович Л.А. Зависимость между давлением, температурой и плотностьюводно-солевых растворов (справочное пособие). М.: Недра. 1969. 48 с.
- Balitsky, V. S.; Penteley, S. V.; Balitskaya, L. V.; Novikova, M. A.; Bublikova, T. M. Visual In-Situ Monitoring of the Behavior and Phase States of Water-Hydrocarbon Inclusions at High Temperatures and Pressures // Petrology. 2011. V. 19. Iss. 7. P. 653-674.

УДК 550.42

МИНЕРАЛЬНО-КОМПОНЕНТНАЯ МОДЕЛЬ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ СУРГУТСКОГО СВОДА (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)

Бугаев И.А.², Бычков А.Ю.¹, Калмыков Г.А.¹, Калмыков А.Г.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва; ²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (Iliabougaev@gmail.com)

MINERAL-COMPONENT MODEL OF BAZHENOV FORMATION OF SURGUT ARCH (WESTERN SIBERIA)

Bugaev I.A.², Bychkov A.Y.¹, Kalmykov G.A.¹, Kalmykov A.G.¹

¹*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow;* ²*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS (Iliabougaev@gmail.com)*

Abstract. The mineral component of the Bazhenov formation of the Surgut arch is studied. The mineral composition and content of the main components are determined in the core of the well. Mineral sampels was studied using x-ray fluorescence and x-ray phase analysis. Organic matter was investigated by Rock-Eval method. The calculation of the mineral component model makes it possible to fairly objectively assess the ratio of the main rock-forming factors, and to obtain forecast resources on the studied area during the development of the Deposit. Additionally, the model can be used to build petrophysical core-GIS dependencies.

Keywords: oil source rocks, Bazhenov formation, kerogen, shale oil, hydrothermal condition

Уже несколько десятков лет баженовская свита изучается многими учеными в нашей стране и зарубежом. Чем больше изучается баженовская свита, тем больше возникает интересных и пока волнующих вопросов. Кроме восстановления условий образования, вторичного изменения пород в диагенезе и катагенезе, и изучение степени катагенетической преобразованности нефтематеринских пород и ряда других важных фундаментальных и прикладных задач, необходимо изучить и вещественный состав пород изучаемого объекта. Такая информация о вещественном составе пород важна при разработке залежей, в частности при выборе методов интенсификации добычи. В основу расчета построения минерально-компонентной модели отложений баженовской свиты легли данных минеральных, геохимических, элементных исследований вещества.

Отложения баженовской свиты (J₃-K₁) распространены на всей территории Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна на глубинах 2500-3000 м, имеют незначительную мощность (до 30 м), подстилаются абалакской свитой и перекрываются неокомской толщей. Кероген-глинисто-карбонатно-кремнистые породы баженовской свиты по количеству породообразующих компонентов разделяются на несколько литофизических типов: глинисто-кремнистые; карбонатно-кремнистые; карбонатно-кремнистых, глинисто-кремнистых, глинисто-кремнистых, кремнистых, глинисто-кремнистых и карбонатно-кремнистых пород; кремнисто-радиоляритовые; керогено-глинисто-кремнистые породы (Балушкина, 2009; Балушкина и др., 2013).

Для исследования минерально-компонентной модели были отобраны образцы баженовской свиты Сургутского свода по четырем скважинах 306П Южно-Ягунская, 322Р Дружная, 70Р Повховская, 187П Новоортьягунская (Рис.1). По ним проведен литолого-фациальной анализ основных типов пород, в который входит следующие этапы:

- расчеленение разрезов на пропластки;

- описание колонок керна с выбором точек отбора образцов для дальнейшего геохимического и литологического анализа;

- проведение геохимического и литологического анализа.


Рис. 1. Расположение скважин 306-Ягунская, 322-Дружная, 187-Новоортьягунская, 70-Повховская.

Преимущественно породы в исследуемых скважинах представлены глинисто-кремнистыми отложениями фоновой седиментации эпиконтинентального морского бассейна.

Породы БС характеризуются сложным литологическим и петрографическим составом, что не дает точной информации о количественных взаимоотношениях компонентов пород. В связи с высокой концентрацией органического вещества точное определения содержания кремнезем и глинистые минералов является трудной задачей, так как ОВ, образует с другими компонентами органоминеральные комплексы. Кероген, по мимо вхождения, как один из главных компонентов породы, также образует срастания с минеральными фазами, что ограничения на возможности рентгенофазового анализа, который обычно используется для определения минерального состава пород. Для решения этой задачи применяется рентгено-флуоресцентный анализ, который дает соотношение оксидов основных элементов, содержащихся в породе (Розен О.М., и др., 1984). Для определения доля углерода в керогене, типа OB и степени катагенеза пород используется пиролиз по методу Rock-Eval (Рис. 2). Так как кероген содержит, помимо углерода, еще водород, серу, азот и кислород и разница между Сорг и керогеном может доходить до 20%, то принципиально важным является определить содержанием керогена с достаточной точностью. Для этого образцы очищают от минеральной матрицы породы, воздействуя на них кислотами, дальше производят измерения на пиролизаторе, до очищения и после и результат измерения пересчитывается в содержание керогена через известную зависимость доли Сорг в керогене в зависимости от стадии катагенеза, определяемой через Тмах. Для определения основных минеральных фаз используется рентгенофазовый анализ (Баженова О.К. и др., 2000 г.).

В геохимическом строении пород баженовской свиты выделяют основные породообразующих компоненты:

- глинистые минералы. Глинистые минералы включают в себя смешаннослойные минералы ряда иллит-смектит с соотношением пакетов 85:15 - 65:35, гидрослюды, каолинит и хлорит. В целом, эти минералы отвечают терригенной компоненте, но их состав подвергается изменениям в результате биоконцентрирования и адсорбции из морской воды. Важнейшими главными компонентами этих минералов, помимо кремния, являются Al₂O₃, K₂O, Na₂O;

- карбонатные минералы. Основные карбонаты, определенные рентгенофазовым анализом – кальцит, доломит и сидерит. Соответственно, наблюдается четкая корреляция концентрации кальция и содержания карбонатных минералов. Это позволяет проводить пересчет количественно-минерального состава породы, используя данные рентгено-флуоресцентного анализа;

- сульфидные минералы пирит и марказит;

- органическое вещество. Оценка содержания органического вещества может быть сделана по содержанию общего органического углерода (ТОС). Корреляции концентрации микроэлементов с содержанием органического вещества имеют большую дисперсию, но позволяют различить геохимические особенности пород Баженовской и Абалакской свит;



Рис. 2. Структура исследования и построения минерально-компонентной модели.

Расчет минерально-компонентный модели позволяет выявить закономерности строения разреза баженовской свиты, более подробно провести разделение пород по литологическому типу, выявить смену литологического типа, выделить в них, пачки, слои и пропластки, структурные элементы.

Расчет минерально-компонентный модели позволяет увидеть региональное распределение минералов и компонентов по всему исследуемой территории.

Расчет минерально-компонентный модели дает возможность достаточно объективной оценки соотношения основных породообразующих компонентов (кремнистой, карбонатной, глинистой составляющих и OB) и выявления закономерностей их распределения по разрезу, определить преимущественное концентрирование конкретного элемента в минеральной матрице породы, и возможность получить прогнозные ресурсы на исследуемой площади при разработке месторождения. Также полученная модель может использоваться для построения петрофизических зависимостей керн-ГИС и расчете минерально-компонентной модели пород по комплексу ГИС.

Литература

Баженова О.К., Бурлин Ю.К. и др. Геология и геохимия нефти и газа Москва – 2000 г., 384 стр.

- Балушкина Н.С., Калмыков Г.А., Кирюхина Т.А., Коробова Н.И., Корост Д.В., Соболева Е.В., Ступакова А.В., Фадеева Н.П., Хамидуллин Р.А., Шарданова Т.А. Закономерности строения баженовского горизонта и верхов Абалакской свиты в связи с перспективами добычи нефти из них. // Геология нефти и газа 2013 № 3, С. 48-61.
- Калмыков Г.А., Балушкина Н.С. Модель нефтенасыщенности порового пространства пород баженовской свиты Западной Сибири и ее использование для оценки ресурсного потенциала. М.: ГЕОС, 2017, 247 с.
- Розен О.М., Нистаров Ю.А. Определение минерального состава осадочных пород по химическим анализам // Сов. Геология, 1984, №3, С. 76-83.

УДК 666.189.242

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ Коноплева И.В.¹, Катасонова О.Н.¹, Собина Е.П.²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва; ²Уральский научноисследовательский институт метрологии (филиал ВНИИМ им. Менделеева), Екатеринбург (konopleva@geokhi.ru)

LEACHING OF BOROSILICATE GLASS UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS Konopleva I.V.¹, Katasonova O.N.¹, Sobina E.P.²

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow; Ural Scientific Research Institute of Metrology (branch of D.I. Mendeleyev Institute for Metrology), Ekaterinburg (konopleva@geokhi.ru)

Abstract. The process of action of water and water vapor on borosilicate glass (wt. % of B_2O_3) at increased pressure and temperature was studied. The experiment was conducted in an autoclave partially filled with water. The lower part of the glass was in contact with water and the upper part was in contact with steam. After isothermal exposure at 300°C during 1-7 days the glass was taken out of the autoclave, cut across the water-vapour interface. Both parts of the tube were porous. Glass material, formed as a result of hydrothermobaric action, lost its transparency and increased in volume. By methods of scanning electron microscopy and mercury porometry it was established that the formed glass material has in its body a network of smallest through pores of macro dimension (3-10 μ m). It is shown that the pore distribution by size and porosity of the formed glass material is determined by the choice of glass content, acting agent (water or water vapor) and the duration of exposure.

Keywords: borosilicate glass, steam hydration, leaching, porous glass

Известно, что в боросиликатном стекле содержится значительное количество кремнезема (SiO2) и оксида бора ($B_2O_3 > 8\%$), являющимися сеткообразователями в структуре стекла, и обычно оно состоят из 70-80 мас.% SiO₂, 7-13 мас.% B_2O_3 , 4-8 мас.% Na₂O или K₂O и 2-8 мас.% Al₂O₃. Стекло, содержащее 7-13 мас. % B_2O_3 , относится к классу боросиликатных стекол с низким содержанием боратов, отличается химической инертностью и слабо выщелачивается (Hassanuzaman et al., 2016). Стекло с высоким (≥ 26 мас. %) содержанием оксида бора при определенной термической обработке способно образовывать двухфазные системы, где одна из фаз обогащена водо- и кислоторастворимыми компонентами, состоящими из оксидов натрия и бора. В результате выщелачивании водо-и кислоторастворимой фазы получают пористое стекло (Elmer, 1992; Kotani et al., 2013; Пиянзина и др., 2017). Стекло, содержащее 15–25 мас.% B₂O₃, относится к классу боросиликатных стекол с высоким содержание боратов и занимают промежуточное положение по устойчивости к выщелачиванию. Целью настоящей работе было изучение возможности получения пористого стекла на основе боросиликатного стекла этого класса.

Материалы и методы. В стальной автоклав помещалась трубка, изготовленная из промышленного стекла марки C-52-1 известного состава: SiO₂-72.8; B₂O₃-17.4; Al₂O₃-2.2; Na₂O-4.5; K₂O-3.0 (мас.%) с толщиной стекла 1 мм и длиной чуть меньше глубины автоклава и дистиллированная вода (коэффициент заполнения K_{зап}~1/3). Величина К_{зап} подбиралась так, чтобы при температуре опыта одна половина трубки (нижняя часть) находилась в воде, а другая (верхняя часть) в паре. Автоклав герметично закрывался, прогревался в электропечи при 300°C и 8.6 МПа (давление насыщенного водяного пара) в течение 1-7 суток, а затем остывал в выключенной печи. Трубка, извлеченная из автоклава, разрезалась поперек по границе раздела вода-пар. Обе части трубки были пористыми. Методом электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп JMS-6700F, JEOL) исследована структура пористого материала. Методом ртутной порометрии (порометры Pascal 140, Pascal 440, Thermo) определялось распределение пор по размерам в образцах пористого стекла. Измерения проводили при давлении в интервале от 0 до 400 МПа.

Результаты и обсуждение. Процесс воздействия воды на боросиликатное стекло описывается сложным механизмом, включающим диффузию молекул воды в свободные полости, имеющиеся в структуре стекла, ионный обмен между щелочными катионами стекла и ионами гидроксония H₃O⁺, и гидролиз оксидов–сеткообразователей. (Tsong et al., 1981; Bunker, 1994; Ferrand et al., 2006). Взаимодействие воды со стеклом приводит к переходу в раствор ионов Na⁺, K⁺, растворению B₂O₃,

Гидротермальные равновесия и рудообразование

частично SiO₂ и формированию пористой высококремнистой структуры. Скорость проникновения воды превышает скорость растворения силикатной составляющей, гидратация поверхностного слоя приводит к его «распуханию», что вызывает растягивающие напряжения в структуре стекла и возникновение микротрещин в соседних областях неповрежденного стекла. Молекулы воды проникают в микротрещины, в результате чего начинается формирование пор и, с течением времени, поры все дальше продвигаются вглубь объема стекла, образуя сквозные каналы.

Процесс воздействия воды и пара на стекло проходил при температуре на 300°С и давлении 8.6 МПа. В результате гидротермальной обработки при повышенном давлении стекла получили новый стекломатериал, пронизанный сетью мельчайших сквозных пор. Полученный материал, изначально оптически прозрачный, приобрел матово-молочный вид и увеличился в объеме. На рис. 1 представлена



Рис. 1. Образец стеклянной трубки после гидротермального воздействия водой в автоклаве при 300° С в течение 1 суток.

пористая трубка, полученный в результате термической обработки водой стеклянной трубки.

Объем пористой стекломассы, произведенной в результате контакта с водой в течение 1 суток, превышал объем исходного стекла - в 2.25 раза, а под воздействием пара – в 1.8 раза. С течением времени (на 3 и 7-е сутки) наблюдалось снижение объема стекломассы, особенно выраженное при воздействии пара (Рис. обусловлено разными различие 2). Такое механизмами воздействия воды и пара на стекло. При взаимодействии с водой происходит гидратация поверхностного слоя стекла, ионный обмен с катионами-модификаторами, гидролиз оксилов: SiO₂ И B_2O_3 с последующим взаимодействия выщелачиванием продуктов стекла с водой во внешний раствор. При происходит воздействии пара гидратация поверхностного слоя И гидролиз оксидов сеткообразователей без выхода продуктов

гидролиза вовне. Такой процесс со временем приводит к механическому разрушению поверхностного слоя, что и наблюдалось в виде выпавшего осадка кремнезема на 3 и 7-е сутки.

Методом электронной микроскопии исследована структура полученного пористого материала (Рис. 3). На изображении хорошо различимы поры диаметром от 3 до 9 мкм. Как следует из анализа микрофотографии, торцевая часть образца представляет собой объемную массу, пронизанную многочисленными макропорами.



Рис. 2. Отношение объема полученной стекломассы к объему исходного стекла при взаимодействии: (а) с водой, (б) с паром при 300°С в течение 1, 3 и 7 суток.



Рис. 3. ЭМ-изображение внутреннего среза образца стекломатериала, полученного при контакте стекла с водой в автоклаве при $T = 300^{\circ}$ С в течение 24 час.

Результаты измерения размера пор методом электронной микроскопии хорошо согласуются с данными, полученными при использовании ртутных порометров. В таблице 1 приведены характеристики пористого стекла, полученного в результате обработки стеклянных трубок в разных режимах. Пористость (П), как известно, влияет на механическую прочность материала. Воздействие воды и насыщенного водяного пара по-разному влияли на пористость опытных образцов. Стекломатериал, полученный при выщелачивании водой получается более пористым (П $\geq 60\%$) и механически менее прочным по сравнению с воздействием водяным паром ($27 \leq \Pi \leq 47\%$).

Таблица 1. Пористость и преобладающие размеры пор в образцах пористого стекла, полученного при изотермической выдержке (T=300°C) в автоклаве под воздействием воды и пара под давлением 8.6 МПа

Название образца	Время воздействия,	Преобладающие размеры пор, мкм	Пористость, %				
Воздействие водой							
Мв1	1	3.6	64				
МвЗ	3	3.76; 4.45	60				
Мв7	7	7.21; 9.96	68				
Воздействие паром							
Mp1	1	3.66	47				
Mp3	3	6.34	36				
Mp7	7	6.94	27				

Метод ртутной порометрии показал, что стекломатериал, полученный в результате обработки паром, характеризуется меньшим разбросом пор по размерам, чем материал, полученный в результате обработки водой, что демонстрируют кривые распределения пор в опытных образцах (Рис. 4).



Диаметр пор, нм

Рис.4. Распределение пор по размерам в образцах стекломатериала, полученных при контакте исходного стекла с водой (а) и паром (б) в автоклаве при T = 300°C в течение 1 суток.

При воздействии паром на выражена явная тенденция к снижению пористости стекла с уменьшением объема образца с течением времени (Рис. 5). Это можно объяснить тем, что пористость неравномерна в объеме стекла, и наиболее пористая внешняя часть стекла разрушается («отшелушивается»).



Рис. 5. Корреляция между величиной пористости и объемом образца пористого стекла, нормированного к объему стекломассы, образованной через 1 сутки под действием пара.

Заключение. В результате воздействия воды и водяного пара при Т=300°С и давлении 8.6 МПа на щелочноборосиликатное стекло состава: SiO2-72.8; B2O3-17.4; Al2O3-2.2; Na2O-4.5; K2O-3.0 (мас.%) было получено пористое стекло. Образовавшийся стекломатериал имел в своем в объеме сеть мельчайших сквозных пор с размером в диапазоне 3-10 мкм, утратил прозрачность, приобрел матово-молочный вид и увеличился в объеме. Стекломатериал, полученный при контакте с водяным паром, отличался узким разбросом пор по размерам в образце. Пористость полученного стекломатериала зависела от агента (вода или продолжительности водяной пар) И воздействия. Стекломатериал, полученный при выщелачивании водой получается более пористым (П > 60%) и механически менее прочным по сравнению с воздействием водяным паром ($27 \le \Pi \le 47\%$).

Наблюдалось снижение объема стекломассы с течением времени (на 3 и 7-е сутки), особенно выраженное при воздействии пара. Такое различие обусловлено разными механизмами воздействия воды и пара на стекло. При взаимодействии с водой происходит гидратация поверхностного слоя стекла, ионный обмен с катионамимодификаторами, гидролиз оксидов: SiO2 и B2O3 с последующим выщелачиванием продуктов взаимодействия стекла с водой в жидкую фазу. При воздействии пара происходит гидратация поверхностного слоя и гидролиз оксидов сеткообразователей без выхода продуктов гидролиза вовне. Такой процесс со временем приводит к механическому разрушению поверхностного слоя.

Изделия из пористого стекла, полученные в гидротермальных условиях при повышенных температуре и давлении, могут быть использованы в виде фильтрующих элементов в промышленных и лабораторных установках.

Литература

- Bunker B.C. (1994) Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. //J. Non-Cryst. Solids, 179, 300 308.
- Hassanuzaman M., Rafferty A., Sajjia M., Olabi A.-G. (2016) Properties of Glass Materials. In book: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier Inc. p. 1-12.
- Elmer T.H. (1992) Porous and Reconstructed Glasses. In book: Engineered Materials Handbook, v. 4, Ceramic and Glasses. ASM International. P. 427-432.

Kotani Y., Zhang Z., Takashima K. Method of producing porous glass, US patent 2013/0045853, Feb. 2013.

- Ferrand K., Abdelouas A., Grambow B. (2006) Water diffusion in the simulated French nuclear waste glass SON 68 contacting silica rich solutions: Experimental and modeling. J. Nuclear Materials. 355 (3), 54-67.
- Tsong I.S.T, Houser S.A., White W.B., Wintenberg A.L., Miller P.D., Moak C.D. (1981) Evidence for interdiffusion of hydronium and alkali ions in leached glasses. //Applied Physics Letters. 39, 669-670.
- Пиянзина К.И., Шахгильдян Г.Ю., Степко А.А., Натыров А.Н., Сигаев В.Н. (2017) Получение и функционализация нанопористого стекла с контролируемым размером пор для твердофазного синтеза олигонуклеотидов. //Успехи в химии и химической технологии. т. XXXI, № 3, С. 93-95.

УДК: 550.8.014

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОВЕДЕНИЕ Та И Nb ПРИ РАСТВОРЕНИИ ПИРОХЛОРА, ТАНТАЛИТА, Та₂O₅ И Nb₂O₅ В РАСТВОРАХ (HF+HCl) Коржинская В.С., Котова Н.П.

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область (vkor@iem.ac.ru, kotova@iem.ac.ru)

TEMPERATURE EFFECT ON THE BEHAVIOR OF Ta AND Nb DURING THE DISSOLUTION OF PYROCHLORE, TANTALITE, β - Ta₂O₅ AND β - Nb₂O₅ IN (HF+HCl) SOLUTIONS Korzhinskaya V.S., Kotoba N.P.

D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (vkor@iem.ac.ru, kotova@iem.ac.ru)

Abstract. The solubilities of tantalum and niobium oxides, as well as the natural minerals of pyrochlore $(Ca,Na)_2(Nb,Ta)_2O_6(O,OH,F)$ and tantalite $(Mn,Fe)(Ta,Nb)_2O_6$ in (HF+HCl) mixed fluids were experimentally studied. The data obtained made it possible to estimate the equilibrium contents of niobium and tantalum in (HF+HCl) solutions at 300 - 550 °C and 100 MPa in the presence of Co-CoO oxygen buffer. The initial HF concentration varied from 0.01m to 2 m, and the HCl concentration remained constant at 0.5 m. The effect of temperature on the solubility of Ta and Nb oxides, as well as pyrochlore and tantalite minerals, has been established. A comparative analysis of the equilibrium contents of Nb and Ta is carried out.

Keywords: experiment, tantalite, pyrochlore, tantalum and niobium oxides, solubility, mixed fluoride-chloride solutions

Получены температурные зависимости равновесных содержаний Та и Nb при растворении оксидов ниобия (β-Nb₂O₅) и тантала (β-Ta₂O₅), а также природных минералов пирохлора (Ca, $Na)_2(Nb,Ta)_2O_6(O, OH, F)$ и танталита (Mn, Fe)₂(Ta,Nb)₂O₆ в смешанных растворах (HF+HCl) при 300-550°С и 1000 бар (буфер Со-СоО). Исходная концентрация НF изменялась от 0.01 m до 2 m, а концентрация HCl оставалась постоянной и составляла 0.5 m. Опыты проводились на гидротермальной установке высокого давления в заваренных платиновых пробирках с применением ампульной методики. Закалочный раствор анализировали ICP/MS и ICP/AES (масс-спектральный и атомноэмиссионный) методом на ряд элементов (Nb, Ta, Na, Ca, Mn, Fe, Ti и др.). Твердую навеску анализировали рентгенофазовым и микрозондовым методами. Для проведения экспериментов брали предварительно очищенные гидротермальной перекристаллизацией химические реактивы оксида тантала Ta₂O₅ и ниобия Nb₂O₅ а также монокристаллы пирохлора - из кор выветривания карбонатитового месторождения Татарка (состав по микрозондовским определениям: Na₂O-7,61%; СаО-14,28%; Nb₂O₅-71,61%; F-5,18%; TiO₂-0,83%; Ta₂O₅≤1% вес.) и танталита - из кварц-амазонитслюдистых пегматоидов Этыкинского танталового месторождения, имеющие следующий состав по данным анализа на электронном микрозонде CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM): Nb₂O₅ 58.99%, Ta₂O₅-17.70%, MnO-13.51%, FeO-4.42%, TiO₂-2.59%, SnO₂-1.54%, WO₃-1.24% (среднее из семи анализов). В экспериментах использовали вырезанные из них фрагменты величиной около 2 - 3 мм и весом 0.1-0.2 г. Кристаллы предварительно обрабатывали 0.1 М раствором HF, промывали водой и сушили. Длительность опытов составляла 15-30 суток.

Результаты экспериментов по растворимости танталита в (HF+HCl) растворах при 300-550°С и 1000 бар (буфер Co-CoO) представлены на рис. 1а, б. Анализ полученных данных показал, что для низких концентраций фторидов: (0.01m HF+0.5 mHCl) и (0.1m HF+0.5 m HCl), равновесное содержание тантала (Рис. 1а) при 300, 500 и 550°С не превышает значения 10^{-7} моль/кг H₂O, а при 400°С m_{Ta} еще ниже. В области высоких концентраций HF: (2mHF+0.5mHCl) содержание Ta в растворе уже при 300°С возрастает до n^*10^{-4} моль/кг H₂O, а при 500 °C достигает величины n^*10^{-2} моль/ кг H₂O. При 550 °C для всех выбранных концентраций (mHF+0.5mHCl) содержание тантала составляет n^*10^{-7} моль/кг H₂O, что связано с образованием в растворе твердой фазы Mn₂TaO₃. На рис. 16 показана температурная зависимость содержания ниобия при растворении танталита. Для растворов (0.01mHF+0.5mHCl) и (0.1mHF+0.5mHCl) температурная зависимость имеет такой же вид, как и для тантала, но содержание ниобия на 2 порядка выше. Для раствора (1mHF+0.5mHCl) наблюдается обратная температурная зависимость: с ростом температуры содержание ниобия уменьшается, а для (2mHF+0.5mHCl) раствора она мало заметна. При этом содержание ниобия имеет максимальное значение – n^*10^{-1} моль/кг H₂O.





Рис. 1а. Температурная зависимость равновесного содержания тантала при растворении танталита в (mHF+0.5mHCl) растворах (буфер CO-CoO).

Рис. 16. Температурная зависимость равновесного содержания ниобия при растворении танталита в (mHF+0.5mHCl) растворах (буфер CO-CoO).

На рис. 2 представлена температурная зависимость равновесного содержания тантала при растворении Ta_2O_5 и танталита в (0.1mHF+0.5mHCl) и (1mHF+0.5mHCl) растворах. Для Ta_2O_5 содержание тантала в обоих растворах на порядок выше, чем для танталита. Но при этом с ростом температуры содержание тантала практически не зависит от температуры. Сравнение результатов экспериментов по растворимости оксида тантала и природного танталита в смешанных растворах (HF + HCl) ранее показало (Korzhinskaya, Kotova; 2017), что при низких концентрациях фторидов (0.01m HF+0.5mHCl) растворимости оксида тантала и танталита совпадают. Но с ростом концентрации HF равновесное содержание Та для Ta_2O_5 резко возрастает и в растворе (2 m HF +0.5 m HCl) достигает значений 10^{-2} моль/кг H₂O, что на 4 порядка выше по сравнению с танталитом.

При растворении Nb₂O₅ в растворе (0.1mHF+0.5mHCl) при 300°С (Рис. 3а) содержание ниобия на 1,5 порядка выше, чем у пирохлора. Изменение температуры не оказывает существенного влияния на растворимость оксида ниобия в растворах, а для пирохлора и танталита наблюдается положительная температурная зависимость.



Рис. 2. Температурная зависимость равновесного содержания тантала при растворении Ta₂O₅, и танталита в (0.1mHF+0.5mHCl) и (1mHF+0.5mHCl) растворах.



Рис. За. Температурная зависимость равновесного содержания ниобия при растворении Nb₂O₅, пирохлора и танталита в (0.1mHF+0.5mHCl) растворе.



Рис. 36. Температурная зависимость равновесного содержания ниобия при растворении Nb₂O₅, пирохлора и танталита в (1mHF+0.5mHCl) растворе.

В растворах с высоким содержанием F-иона (1mHF+0.5mHCl) (Рис. 36) растворимость оксида ниобия повышается на 1,5 порядка и составляет n*10⁻² моль/кг H₂O, что практически совпадает с содержанием ниобия при растворении пирохлора при тех же условиях. (Коржинская, Котова, 2016). Рост температуры не оказывает заметного влияния на изменение растворимости минералов.

Экспериментальные результаты показали, что концентрации Та и Nb, полученные при изучении растворимости пирохлора, танталита, оксидов Та и Nb в смешанных флюидах (HF+HCl) достаточны для реального массопереноса тантала и ниобия гидротермальными растворами.

Работа выполнена при поддержке темы АААА-А18-118020590151-3 и гранта РФФИ:15-05-03393.

Литература

- Коржинская В.С., Котова Н.П. Экспериментальное изучение влияния состава флюида (HF + HCl) на поведение ниобия при растворении пирохлора и оксида ниобия при T = 550°C, P = 1000 бар (буфер Co-CoO). В кн.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19–20 апреля 2016 года. М: ГЕОХИ РАН, с.с. 132 134. http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared Documents/ 2016/Труды ВЕСЭМПГ-2016.pdf
- Korzhinskaya V.S., Kotova N.P. Behavior of niobium and tantalum oxides, pyrochlore and tantalite in mixed aqueous solutions (HF + HCl) at T = 550°C and P = 1000 bar// Experiment in Geosciences, 2017, Volume 23, N 1, p.p.110-111.

УДК 550.89

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ЦИРКОНА И ГАФНОНА В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Котельников А.Р., Коржинская В.С., Сук Н.И., Ван К.В.

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область (kotelnik@iem.ac.ru; vkor@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF ZIRCON AND HAFNON SOLUBILITY IN SILICATE MELTS Kotelnikov A.R., Korzhinskaya V.S., Suk N.I., Van K.V.

D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (kotelnik@iem.ac.ru; vkor@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru)

Abstract. The solubility of zircon and hafnon in an aluminosilicate melt at temperatures of 800 and 1000°C, P 2 kbar in the presence of water or a 1M KF solution has been studied. The duration of the experiments was 5 days for 1000°C and 14 days for 800°C. In the experiments we used zircon (ZrSiO₄), hafnon (HfSiO₄) and granite (Orlovka deposit, well 42). The influence of Kagp ((Na+K)/Al) on the solubility of zircon and hafnon in an aluminosilicate melt in the presence of water was established: with an increase in Kagp from 0.8 to 2.08, the ZrO₂ content in the glass increases on average from 0.2 wt.% to 6.54 wt.%. For hafnon, with an increase in Kagp (from 1.04 to 1.86), the HfO₂ content in the glass increases on average from 2.04 to 6.72 wt.%. It was noted that the Kagp of the melt has a stronger effect on the solubility of zircon and hafnon than the temperature and the presence of fluorine.

Keywords: silicate melt, zircon, hafnon, solubility, experiment

Методика экспериментов

Растворимость циркона и гафнона в алюмосиликатном расплаве экспериментально изучалась при T=800-1000°C и P=2 кбар на установке высокого газового давления (УВГД10000) в присутствии воды или раствора 1М КF. Продолжительность экспериментов составляла 14 суток для 800°С и 5 суток – для 1000°. В опытах использовали синтезированные в гидротермальных условиях циркон, гафион, а также гранит (месторождение Орловка, скв. 42) следующего состава (мас.%): SiO₂ - 72.10%; TiO₂ -0.01%; Al₂O₃ - 16.14\%; Fe₂O₃ - 0.68%; MnO - 0.09\%; CaO - 0.30\%; MgO - 0.01\%; Na₂O - 5.17\%; K₂O - 0.01\%; Na₂O 4.28%; P₂O₅ – 0.02%; F – 0.32%; H₂O – 0.18%, который предварительно плавили при атмосферном давлении и температуре 980°С. Для выяснения влияния агпаитности на растворимость циркона и гафнона были подготовлены предварительно наплавленные алюмосиликатные стекла с различным коэффициентом агпаитности K_{agp}=(Na+K)/Al: от 0.80 до 2.5. Опыты проводили в платиновых ампулах 5х0.1х50 мм, в которые загружали около 50 мг гранитного стекла, 5 мг кристаллов циркона или гафнона. В ампулы заливали определенное количество воды или раствора 1 М КF. Ампулы герметично заваривались и помещались в "газовую" бомбу для проведения эксперимента. Составы всех образцов после экспериментов определялись методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа (ЭЗРСА) с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+.

Растворимость циркона и гафнона в алюмосиликатном расплаве при T = 1000°C, P = 2 кбар

Ранее нами для оценки растворимости циркона в алюмосиликатном расплаве использовалась методика измерения диффузионного профиля содержания ZrO₂ в закалочном стекле от границы кристалла циркона (Котельников и др., 2019). На рис. 1 представлен пример измеренного профиля диффузионного распределения ZrO₂ при растворении циркона в гранитном расплаве в присутствии 1 М КF. Видно, что на расстоянии ~ 200 мкм от кристалла циркона содержания ZrO₂ в стекле остаются постоянными, а затем начинают уменьшаться. Это дает основание принимать эти максимальные значения за растворимость ZrO₂ в расплаве. По аналогичной методике изучалась и растворимость гафнона в алюмосиликатном расплаве.

В таблице 1 представлены результаты опытов по растворимости циркона и гафнона в расплаве с разной агпаитностью при T=1000°C, P=200 MPa, а на рис. 2 показана зависимость растворимости минералов циркона и гафнона в воде от агпаитности.



Рис. 1. Пример измеренного профиля диффузионного распределения ZrO₂ при растворении циркона в гранитном расплаве с 1 М КF (K_{agp} =0.80, T=1000°C, P=2 кбар).



Рис. 2. Зависимость растворимости циркона и гафнона в алюмосиликатном расплаве в присутствии воды от агпаитности (K_{agp} = (Na+K)/Al).

Выявлена зависимость растворимости циркона в расплаве в воде от агпаитности: с ростом K_{agp} от 0.8 до 2.08 содержания ZrO₂ в стекле возрастают в среднем от 0.2 мас.% до 6.31 мас.%. Состав стекла в мас.% следующий: Na₂O – 4.65%; Al₂O₃ – 15.52%; SiO₂ – 65.51%; K₂O – 4.55%; CaO – 0.16%; TiO₂ – 0.40%; F – 0.95% (K_{agp} = 0.81). Для гафнона растворимость в воде несколько выше: с ростом K_{agp} от 0.88 до 1.87 содержания HfO₂ в стекле возрастают в среднем от 0.90 мас.% до 6.72 мас.%. Состав стекла для гафнона в мас.% следующий: Na₂O – 4.51%; Al₂O₃ – 14.04%; SiO₂ – 64.59%; K₂O – 4.56%; CaO – 0.08%; TiO₂ – 0.06% (K_{agp} = 0.88).

В опытах с раствором 1М KF состав стекла при растворении циркона менялся в сторону увеличения щелочности и содержания фтора: $Na_2O - 3.95\%$; $Al_2O_3 - 11.51\%$; $SiO_2 - 57.05\%$; $K_2O - 10.82\%$; MnO - 0.50%; F - 2.56% ($K_{agp} = 1.58$). Растворимость ZrO₂ в стекле составляет при данных условиях 3.43%. Коэффициент агпаитности увеличился в 2 раза: от 0.81 до 1.58, что привело к увеличению растворимости ZrO₂ минимум в 10 раз. В опытах по растворимости гафнона состав стекла менялся в сторону увеличения щелочности и содержания фтора: $Na_2O - 3.19\%$; $Al_2O_3 - 11.82\%$; $SiO_2 - 57.11\%$; $K_2O - 13.04\%$; MnO - 0.14%; F - 2.24% ($K_{agp} = 1.64$). Растворимость HfO₂ в стекле составляет при данных условиях 4.65%. Коэффициент агпаитности увеличился в 2 раза: от 0.81 до 1.64, что привело к увеличению растворимости HfO₂ от 0.9 до 4.65 мас.% HfO₂.

№ опыта	Навеска, мг	Раствор, мг	ZrO ₂ /HfO ₂ , мас.%	Kagp до/оп	Kagp п/оп
Zrc-3	46.07 гранит+4.74 Zrc	H ₂ O-49.48	0.19	0.81	0.80
Zrc-6	49.75 гранит+5.33 Zrc	H ₂ O-14.90	0.56	0.95	0.98
Zrc-7	50.23 гранит+5.70 Zrc	H ₂ O-14.94	0.66	1.09	1.02
Zrc-8	51.13 гранит+5.53 Zrc	H ₂ O-15.10	3.172	1.19	1.3
Zrc-9	51.88 гранит+6.12 Zrc	H ₂ O-14.94	3.17	1.51	1.33
Zrc-10	50.34 гранит+5.60 Zrc	H ₂ O-49.57	5.80	2.0	1.85
Zrc-11	44.21 гранит+4.33 Zrc	H ₂ O-50.15	6.21	2.3	2.0
Zrc-12	47.03 гранит+5.84 Zrc	H ₂ O-50.13	6.31	2.5	2.08
Zrc-2	67.78 гранит+5.83 Zrc	1MKF-107.71	3.43	0.81	1.55
Hfn-1	45.94 (гранит+Hfn)	H ₂ O-52.99	0.90	0.95	0.88
Hfn-2	53.75 (гранит+Hfn)	H ₂ O-52.99	2.04	1.09	1.038
Hfn-3	50.44 (гранит+Hfn)	H ₂ O-52.99	2.44	1.19	1.033
Hfn-4	50.985 гранит+Hfn)	H ₂ O-52.99	4.36	1.25	1.23
Hfn-5	50.99 (гранит+Hfn)	H ₂ O-52.99	6.17	1.51	1.40
Hfn-6	50.62 гранит+4.65 Нfn	$H_2O-50.58$	6.22	2.00	1.63
Hfn-8	46.22 гранит+5.26 Нfn	H ₂ O-49.93	6.72	2.05	1.87
Hfn-9	48.93 гранит+4.36 Нfn	1mKF-106.6	4.65	0.81	1.64

Таблица 1. Опыты по растворимости циркона и гафнона в расплаве с разной агпаитностью при T=1000°C, P=2 кбар

Растворимость циркона и гафнона в алюмосиликатном расплаве при T= 800°C, P=2 кбар

В таблице 2 представлены результаты опытов по растворимости циркона и гафнона в расплаве с разной агпаитностью при T=800°C, P=2 кбар, а на рис. З показана зависимость растворимости минералов циркона и гафнона в воде от агпаитности. Тут же показана растворимость циркона в 1М КF растворе, которая составляет 7.81 мас.%, при этом агпаитность возрастает от 0.81 до 1.93. Растворимость гафнона для гранита с агпаитностью 0.81 на порядок выше, чем растворимость циркона. А с ростом агпаитности (K_{agp} = (Na+K)/Al) она растет до 10 мас.% (K_{agp}=1.84), что выше, чем при такой же агпаитности для 1000°C (6.72%).

В результате проведенных исследований по растворимости циркона и гафнона в алюмосиликатном расплаве установлено, что агпаитность расплава оказывает более сильное влияние на растворимость этих минералов, чем температура и присутствие фтора.

Таблица 2. Опыты по растворимости циркона и гафнона в расплаве с разной агпаитностью при T=800°C, P = 2 кбар

№ опыта	Навеска, мг	Раствор, мг	ZrO ₂ /HfO ₂ , mac.%	Kagp до/оп	Kagp п/оп
Zrc-14	50.39 гранит+3.88 Zrc	H ₂ O - 50.05	0.26	0.95	0.95
Zrc-15	50.50 гранит+5.22 Zrc	H ₂ O - 50.32	0.55	1.19	1.17
Zrc-16	46.95 гранит+5.38 Zrc	H ₂ O - 50.22	1.58	1.51	1.43
Zrc-17	52.11 гранит+4.45 Zrc	H2O - 50.37	3.87	2.00	1.73
Zrc-13	51.49 гранит+4.48 Zrc	1mKF-58.97	7.81	0.81	1.93
Hfn-10	51.00 гранит+4.36 Нfn	H2O - 50.03	0.92	0.95	0.954
Hfn-11	50.53 гранит+4.27 Нfn	H2O - 50.53	2.65	1.19	1.14
Hfn-12	52.42 гранит+4.00 Hfn	H2O - 49.93	4.86	1.51	1.375
Hfn-13	51.12 гранит+4.16 Нfn	H2O - 49.85	9.96	2.00	1.84
Hfn-14	50.77 гранит+4.00 Hfn	H2O - 49.78	4.50	2.50	1.785



Рис. 3. Зависимость растворимости циркона и гафнона в алюмосиликатном расплаве в присутствии воды от агпаитности (K_{agp} = (Na+K)/Al).

Работа выполнена при поддержке программы АААА-А18-118020590151-3.

Литература

Котельников А.Р., Коржинская В.С., Сук Н.И., Ван К.В., Вирюс А.А. Экспериментальные исследования растворимости циркона и лопарита в силикатных расплавах. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 16-17 апреля 2019 года. ГЕОХИ РАН. Москва. 2019. С. 108-110.

УДК 550.89

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ФЕНАКИТА В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Котельников А.Р.¹, Сук Н.И.¹, Дамдинов Б.Б.², Дамдинова Л.Б.², Хубанов В.Б.²

¹Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область, ²Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Республика Бурятия (kotelnik@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru, damdinov@mail.ru)

EXPERIMENTAL STUDIES OF PHENAKITE SOLUBILITY IN SILICATE MELTS Kotelnikov A.R.¹, Suk N.I.¹, Damdinov B.B.², Damdinova L.B.², Khubanov V.B.²

¹D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, ²Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, The Republic of Buryatia (kotelnik@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru, damdinov@mail.ru)

Abstract. The solubility of phenakite in aluminosilicate melts of various compositions was experimentally studied at T=1000 °C and P=1 kbar in dry conditions and in the presence of 10 wt.% H₂O. The experiments were carried out on a high gas pressure vessel. The duration of the experiments was 5 days. The initial material was pre-fused glass of granite composition with different againticity (1-1.5), as well as natural phenakite. The composition of the samples after the experiments was determined by the method of electron probe x-ray spectral analysis, the beryllium content was determined by laser ablation.

It was found that the solubility of phenakite depends on the composition of the aluminosilicate melt, increasing with increasing agapaticity ((Na + K)/Al).

Keywords: silicate melt, phenakite, solubility, experiment

Бериллий входит в число важнейших редких элементов (таких как Nb, Ta, Mo, W, Sn и др.), необходимых для промышленности высоких технологий (ядерная энергетика, металлургия, машиностроение). Геохимически бериллий связан с гранитами, в частности с разностями литийфтористых гранитов, щелочных гранитов и пегматитов. Проблемы генезиса бериллиевых минералов в процессах эволюции флюидно-магматических систем привлекают внимание многих исследователей. Однако экспериментальные данные по растворимости бериллия в гранитных расплавах практически полностью отсутствуют. Скорее всего, это связано с аналитическими проблемами, а также с высокой токсичностью соединений бериллия. Тем не менее, развитие современных методов анализа и методов экспериментальных исследований, позволило нам приступить к исследованию растворимости фенакита (Be₂SiO₄) в гранитных расплавах с различными значениями коэффициентов агпаитности (K_{agp} = (Na+K)/Al).

Растворимость фенакита в алюмосиликатных расплавах различного состава экспериментально изучалась при T=1000°C и P=1 кбар в сухих условиях и в присутствии воды. Эксперименты проводились на установке высокого газового давления. Исходным материалом служили предварительно наплавленные стекла гранитного состава с различной агпаитностью (1, 1.2, 1.5), а также природный фенакит. Опыты проводились в заваренных платиновых ампулах диаметром 3 мм, куда помещалась навеска (70 мг гранитного стекла + 14 мг фенакита) и при необходимости заливалась вода (7 мкл). Продолжительность опытов составляла 5 суток, затем осуществлялась изобарическая закалка. Составы полученных образцов определялись на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Чехия), оснащенном энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристаллдифракционным (INCA wave) рентгеновскими спектрометрами (Англия, Оксфорд). Использовалась программа качественного и количественного анализа INCA Energy 450. Содержания бериллия определяли методом лазерной абляции в сочетании с ICP MS.

В результате экспериментов получено стекло с кристаллами фенакита. Состав стекла определялся вблизи кристаллов и представлен в табл. 1. Анализы в табл. 1 приведены к 100 мас. %.

Установлено, что растворимость фенакита зависит от состава алюмосиликатного расплава (рис. 1), возрастая с увеличением его агпаитности ((Na+K)/Al). При этом коэффициент агпаитности в водосодержащих системах немного уменьшается по сравнению с исходным значением, что можно объяснить частичным растворением щелочей во флюиде. Полученные данные показывают, что растворимость фенакита в стекле в присутствии водного флюида выше, чем в сухих условиях. На основании полученных данных рассчитаны линейные зависимости растворимости фенакита от K_{agp}:

В водосодержащих расплавах растворимость BeO примерно в два раза выше, чем в сухих. Кроме того, зависимость растворимости от щелочности алюмосиликатного расплава в водосодержащих расплавах в ~1.6 раза выше, чем в сухих. Этот факт свидетельствует в пользу модели концентрирования бериллия в остаточных щелочных водосодержащих расплавах. Эти расплавы образуются при явлениях гетерогенизации во флюидно-магматических системах, связанных с декомпрессией при эволюции гранитных расплавов.

Таблица 1. Составы экспериментальных стекол, полученных при T=1000°С и P=1 кбар (составы приведены к 100 мас.%)

	В присутствии Н ₂ О			Сухие условия		
№ обр.	7286	7287	7288	7289	7290	7291
SiO ₂	72.32	71.31	71.17	71.91	70.63	69.80
Al_2O_3	14.75	13.80	12.96	15.31	14.88	13.23
Na ₂ O	5.50	5.68	6.48	5.96	6.91	7.72
K ₂ O	5.06	5.63	6.50	5.23	5.74	6.84
CaO	0.47	1.52	0.42	0.57	0.36	0.62
FeO	0.32	0.20	0.18	0.35	0.42	0.48
BeO	1.58	1.86	2.28	0.67	1.05	1.30
Сумма	100.00	100.00	99.99	100.00	99.99	99.99
K _{agp}	0.98	1.12	1.36	1.01	1.18	1.52



Рис. 1. Зависимость содержания BeO (мас. %) от агпаитности алюмосиликатного расплава (Na+K)/Al. 1 – эксперименты, проведенные в присутствии водного флюида, 2 – эксперименты, проведенные в сухих условиях.

Работа выполнена при поддержке программы АААА-А18-118020590151-3.

УДК 550.4.02

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В КВАРЦЕ: ПРОВЕРКА НА АДЕКВАТНОСТЬ ЗАХВАТА РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ Котельников А.Р.¹, Дамдинов Б.Б.², Дамдинова Л.Б.², Брянский Н.В.³, Ахмеджанова Г.М.¹, Сук Н.И.¹

¹Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область, ²Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Республика Бурятия; ³Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск (kotelnik@iem.ac.ru, damdinov@mail.ru, trdigron@yandex.ru)

SYNTHETIC FLUID INCLUSIONS IN QUARTZ: A CHECK FOR THE ADEQUACY OF CAPTURE OF ORE ELEMENTS

Kotelnikov A.R.¹, Damdinov B.B.², Damdinova L.B.², Bryanskiy N.V.³, Akhmedzhanova G.M.¹, Suk N.I.¹

¹D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district; ²Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, The Republic of Buryatia; ³A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk (kotelnik@iem.ac.ru, damdinov@mail.ru, trdigron@yandex.ru).

Abstract. The synthesis of fluid inclusions in quartz under hydrothermal conditions at 650°C and 2 kbar was carried out. PT parameters were selected so that the fluid was in a homogeneous state during the experiment. The experiments were carried out by the method of capturing the fluid phase when healing cracks in specially prepared columns of quartz. The initial composition of the solutions was specified by mixtures of 1 M KCl \pm (1 M NaCl) \pm (0.1 M CuSO₄) \pm (0.1 M ZnCl₂) \pm (0.1 M Ni (NO₃)₂) \pm (0.1 M Zn (NO₃)₂) taken in certain quantities. In the initial solutions, the Cu/K, Zn/K, and Ni/K ratios varied from 0.017 to 0.019. According to preliminary data on the analysis of synthetic fluid inclusions by laser ablation, it was shown that the ratio Cu/K, Zn/K, Ni/K in the captured fluid portions varied from 0.015 to 0.024, which is close to the values specified in the initial solutions.

Keywords: fluid, synthetic fluid inclusions, hydrothermal conditions, ore elements

Изучение флюидных включений (ФВ) в минералах поставляет неоценимую по своему значению информацию о ТРХ-условиях минерало- и петрогенеза. Одним из основных вопросов при исследовании ФВ является адекватность захвата минералообразующего флюида: то есть насколько состав и фазовые соотношения при микротермометрическом исследовании флюида в изучаемом включении будут отражать реальные значения. Обзор экспериментальных исследований по проблеме адекватности захвата ФВ приведен в работе (Котельникова, 2001). Можно отметить, что экспериментально доказана адекватность захвата для включений систем: вода; вода – соль; вода – углекислота и вода – соль – углекислота. Более сложным вопросом являются постзахватные изменения включений под воздействием варьирования ТРХ-параметров. Было показано, что составы ФВ могут меняться при изменении температуры и давления. Тем не менее, тщательное исследование ФВ в природных парагенезисах позволяет достоверно изучать эволюцию геологических процессов. Экспериментальные исследования бинарных систем H₂O – NaCl; H₂O – CO₂ и тройной системы H₂O – CO₂ – NaCl проводили различными методами: (1) PVT – исследований; (2) пробоотбора; (3) синтетических флюидных включений. Зная свойства флюидов системы H₂O – CO₂ – NaCl мы можем: 1) изучая флюидные включения методом крио- и термометрии оценивать соленость флюида, его плотность, различными методами оценивать составы газовой и солевой компоненты; 2) в сочетании с анализом парагенезисов и расчетами равновесий минерал – флюид можно определять ТР-параметры процессов петро- и минералогенеза, рассчитать составы газовой фазы; 3) на основании полученных данных оценить эволюцию ТРХ-параметров различных геологических процессов. Развитие современных методов исследования ФВ методом лазерной абляции (вскрытие включений и испарение содержимого) и ICP MS анализа, ввиду его высокой чувствительности позволяет определять содержания рудных компонентов. Однако экспериментальная проверка данного метода еще не проводилась. С этой целью мы решили синтезировать искусственные ФВ в кварце в системе вода – соль (с добавками различных рудных элементов). При этом для лучшей достоверности и интерпретации полученных результатов синтез ФВ должен был проводиться из гомогенного флюида.

Для этого был проведен синтез флюидных включений в кварце в гидротермальных условиях при 650°С и давлении 2 кбар. РТ-параметры были подобраны так, чтобы флюид системы H₂O – KCl в

процессе опыта находился в гомогенном состоянии. Опыты проводили методом захвата флюидной фазы при залечивании трещин в специально подготовленных столбиках кварца. Размеры столбиков составляли ~5х4х20 мм, масса варьировала от 400 до 1500 мГ. Исходный состав растворов задавали смесями 1M KCl \pm (1M NaCl) \pm (0.1M CuSO₄) \pm (0.1M ZnCl₂) \pm (0.1M Ni(NO₃)₂) \pm (0.1M Zn(NO₃)₂), взятыми в определенных количествах. В исходных растворах отношения Cu/K, Zn/K, Ni/K варьировали от 0.017 до 0.019. Опыты проводили в золотых ампулах диаметром 5 мм, с толщиной стенок 0.2 мм. Для лучшего залечивания трещин в ампулы добавляли аморфный SiO₂ в количестве 10 мас.% от массы кварцевых столбиков. Продолжительность опытов составляла до 20 суток. После опытов столбики кварца полировали и исследовали методами микротермометрии на установке "Linkam". Показано, что плотность включений соответствует РТ-параметрам проведения опытов. Состав включений изучался методом лазерной абляции с последующим анализом паровой фазы на масс-спектрометре. Также выполняли анализ конечных растворов (после опытов) на содержания Na, K, Cu, Zn, Ni методом атомной абсорбции на приборе «Квант».

По предварительным данным анализа синтетических флюидных включений методом лазерной абляции показано, что соотношение Cu/K, Zn/K, Ni/K в захваченных порциях флюида варьировали от 0.015 до 0.024, что близко к заданным в исходных растворах.

Работа выполнена при поддержке программы АААА-А18-118020590151-3.

Литература

Котельникова З.А. Синтетические и природные флюидные включения как основа моделирования режима летучих при петрогенезе. Автореферат докт. диссер. Москва. 2001. 42 с.

УДК 550.89:553.062 ФЛЮИДЫ В РАВНОВЕСИИ С СИЛИКАТНЫМ ВЕЩЕСТВОМ И ПРОБЛЕМЫ РУДОГЕНЕНЗА

Котельников А.Р.¹, Сук Н.И.¹, Котельникова З.А.^{1,2}, Коржинская В.С.¹

¹Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область, ²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва (kotelnik@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ac.ru)

FLUIDS IN EQUILIBRIUM WITH SILICATE SUBSTANCE AND PROBLEMS OF ORE GENESIS Kotelnikov A.R.¹, Suk N.I.¹, Kotelnikova Z.A.^{1,2}, Korzhinskaya V.S.¹

¹D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, ²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, RAS, Moscow (kotelnik@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ac.ru)

Abstract. The interaction of silicate substances with salt solutions at 650-850°C and 1 kbar has been experimentally shown. Changing the pH and chemical composition of the solution is interpreted from the perspective of heterogenization of water-salt systems according to the type: (1) homogeneous fluid \rightarrow steam + liquid and (2) homogeneous fluid \rightarrow liquid 1 + liquid 2. Due to hydrolysis by a reaction of the type: NaCl + H₂O \leftrightarrow NaOH↓ + HCl↑ alkaline and acid components are formed. At the same time, an interphase distribution of acidic and alkaline hydrolysis products occurs, while alkaline components enrich the denser phase, while acidic components go into a less dense phase. This results in alkaline silicate melts enriched in water and salt components. Alkaline silicate melts formed during fluid heterogenization can extract ore elements (Ta, Nb) from host rocks and transport them to the apical parts of lithium fluoride granite bodies. Our proposed model of the post-magmatic process with the participation of a heterogenizing fluid allows us to understand the formation of ore differences of granite rocks – apogranites.

Keywords: fluid, equilibrium, fluid-magmatic systems, fluid inclusions, ore genesis

Роль флюидов в эндогенных процессах исключительно высока, это: (1) перенос тепла и вещества в процессах петрогенеза; (2) участие в минеральных реакциях; (3) концентрирование рудного вещества; (4) флюидно-магматическое взаимодействие.

Флюид – надкритический водный раствор, в котором отсутствует ближний порядок в расположении молекул (как в газе), в то же время плотность его высокая (как у жидкости). Кроме того, флюид практически несжимаем (как жидкость). Флюид – это особое надкритическое состояние вещества. Поле стабильности флюида чрезвычайно высоко: по температуре от первых градусов К – до 10⁸ °K (учитывая звездное вещество); по давлению от 0.0001 – 10³ кбар.

Мы можем классифицировать флюиды по их взаимодействию с силикатными (или алюмосиликатными) фазами. По этому признаку выделяются три группы: (1) нейтральные (такие газы как азот, гелий и другие нейтральные газы); (2) низко активные (вода, углекислота, их смеси и некоторые водно-солевые системы); (3) активные флюиды (водные растворы солей I и II типа).

Рассмотрим, как флюиды взаимодействуют с твердыми веществами.

(1) Нейтральные флюиды (смеси газов, их водные растворы) – для них химическое взаимодействие практически отсутствует;

(2) низко активные флюиды (системы H₂O-CO₂, H₂O-NaCl) – для этих флюидных систем характерны реакции гидратации–дегидратации, карбонатизации–декарбонатизации: MgO + H₂O = Mg(OH)₂; CaSiO₃ + CO₂ = CaCO₃ + SiO₂.

(3) активные флюиды (системы I и II типа), пример: H₂O-KF; H₂O-NaF. Для них обычны реакции флюидно-минеральных взаимодействий с инконгруэнтным растворением силикатов и алюмосиликатов.

При определенных условиях системы низко активных флюидов могут проявлять свойства активных, подробнее это будет рассмотрено в дальнейшем.

Система H₂O – CO₂ – NaCl обычно рассматривается в качестве модельной флюидной системы, так как она содержит наиболее распространенные компоненты флюида и обладает самыми важными свойствами таких систем.

Рассмотрим вначале однокомпонентные системы: 1) вода; 2) углекислый газ, и бинарные: 3) вода – углекислота, и 4) вода – хлорид натрия. Свойства этих систем подробно изучены в экспериментальных и теоретических работах отечественных и зарубежных исследователей.

Более сложными являются бинарные системы II-го типа. Различие в свойствах систем I и II-го типов определяется положением линий трехфазного равновесия (Г+Ж+К) и критической кривой в координатах Т-Р. Система I-го типа: кривая трехфазного равновесия (Г+Ж+К) не пересекает критическую кривую системы. Система II-го типа: кривая трехфазного равновесия пересекает критическую кривую системы. Нижнюю точку пересечения принято называть точкой Р, верхнюю – точкой Q. Отсюда возникло название растворов как растворы РQ- типа. Таким образом, системы II-го типа характеризуются наличием критических явлений в насыщенных растворах, кроме того они имеют отрицательный температурный коэффициент растворимости при невысоких давлениях в области до точки Р. Положение кривой растворимости в растворах РQ-типа сильно зависит от давления, что не характерно для растворов I-го типа Ж₁+Ж₂ выше точки Р. Тройные системы с участием бинарных систем РQ-типа имеют весьма сложные фазовые соотношения.

Методы изучения фазовых отношений флюидов следующие: (1) PVT – исследований; (2) пробоотбора; (3) синтетических флюидных включений. Метод РVT широко использовался для изучения свойств воды, углекислоты и ряда бинарных систем, метод пробоотбора хорош для исследования составов фаз, в то же время, оба эти метода ограничены по РТ-параметрам (предельные температуры 550°С и давления до 5 кбар). Метод синтетических флюидных включений (в кварце) позволяет изучать фазовые равновесия методом непосредственного визуального наблюдения, кроме того, при определенных условиях возможно определение составов сосуществующих фаз. Данный метод также перспективен в том отношении, что флюид (аналогично природным системам) всегда находится в присутствии силикатного вещества (кварца) и полученные фазовые соотношения могут быть непосредственно применены к минеральным равновесиям. Знание свойств флюидно-солевых систем, определенных экспериментальным методом, позволяет количественно изучать эволюцию геологических процессов. По свойствам флюидов в системе H₂O - CO₂ - NaCl мы можем: 1) изучая флюидные включения методом крио- и термометрии оценивать соленость флюида, его плотность, различными методами оценивать составы газовой и солевой компоненты; 2) на основе анализа парагенезисов можно определять ТР-параметры процессов петро- и минералогенеза; рассчитывать составы газовой фазы в равновесии с минералами; 3) на основе полученных данных изучать эволюцию ТРХ-параметров петрогенеза.

При взаимодействии активных флюидов (в частности водных растворов фторидов щелочных металлов) с силикатным веществом образуются фазы «тяжелых флюидов», насыщенных силикатным веществом. Таким образом, мы в простейшем случае переходим от бинарных систем вода – соль к тройным вода – соль – силикатная фаза. Зачастую в таких системах появляется флюидная несмесимость, и активируются реакции гидролиза с разделением щелочных и кислотных компонентов между несмесимыми фазами флюида.

Экспериментально показано взаимодействие силикатного вещества с растворами солей при 650-850°С и давлении 1 кбар. Изменение pH, химического состава раствора трактуется с позиции гетерогенизации водно-солевых систем по типу: (1) гомогенный флюид → пар + жидкость и (2) гомогенный флюид → жидкость 1 + жидкость 2. За счет гидролиза по реакции типа: NaCl + H₂O ↔ NaOH↓ + HCl↑ образуются щелочные и кислотные компоненты. Одновременно происходит межфазовое распределение кислотных и щелочных продуктов гидролиза. При этом щелочные компоненты обогащают более плотную фазу, в то время как кислотные уходят в менее плотную фазу, например, в паровую в равновесии флюид → пар + жидкость. За счет подщелачивания плотная фаза реагирует с силикатным веществом, вызывая его плавление по механизму «метасоматоза как магматического замещения» по Д.С. Коржинскому. При этом возникают щелочные силикатные расплавы, обогащенные водой и солевыми компонентами. В природных условиях подобный механизм реализуется при внедрении и дифференциации гранитов с отделением сателлитов Li-F гранитных тел. Образующиеся при гетерогенизации флюидов щелочные силикатные расплавы могут экстрагировать рудные элементы (Ta, Nb) из вмещающих пород и транспортировать их в апикальные части тел литийфтористых гранитов. При кристаллизации данные расплавы образуют парагенезисы полевой шпат – кварц – рудный минерал (тантало-ниобат). Предложенная нами модель постмагматического процесса с участием гетерогенизирующегося флюида позволяет понять образование рудных разностей гранитных пород – апогранитов.

В целом, гетерогенизация флюидно-силикатных (магматических) систем при снижении давления (в ходе эволюции геологических систем) может быть важнейшим фактором в концентрировании рудного вещества и процессах рудогенеза.

Работа выполнена при поддержке программы АААА-А18-118020590151-3 и гранта РФФИ:15-05-03393.

УДК 553.21.24 Р-V-Т – СВОЙСТВА СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНО-УГЛЕКИСЛОТНЫХ ФЛЮИДОВ ПО ДАННЫМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ Лаптев Ю.В.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск (laptev@igm.nsc.ru)

P-V-T - PROPERTIES OF SULPHATE-CHLORIDE-CARBON-ACID FLUIDS BY THERMODYNAMIC MODELING AND EXPERIMENTAL RESEARCH Laptev Yu.V.

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Novosibrsk (laptev@igm.nsc.ru)

Abstract. An effective possibility of predicting P-V-T properties for complex sulfate-chloride-carbon dioxide fluids by computer simulation using the HCh - Uniterm software block is shown. A systematic comparison of computer calculation data and experimental results on P-T parameters for the fluid with selected composition (22 wt.% Na₂SO₄ + 2.2 wt.% NaCl, molar fraction of carbon dioxide $X_{CO2} = 0 \div 0.22$) showed the possibility of achieving their adequate correspondence in the range of 290 - 400 °C at pressures up to 600 bar. For concentrated sulfate-chloride-carbon dioxide fluids with moderate gross density (0.6 - 0.8 g / cm³) in the temperature range 300 - 400 °C, their heterogeneous state should be most characteristic.

Keywords: computer simulation, experiment, fluids, carbon dioxide

Сульфатсодержащие хлоридно-углекислотные флюиды представляют особый интерес в геохимии гидротермального сульфидообразования (в том числе и с участием золота) из-за возможности интенсивной миграции в них металлов (Kokh et al., 2016; 2017). Полученные нами раннее экспериментальные данные показали (Лаптев, 2018), что при высоком обогащении этих флюидов углекислотой (мольные доли CO₂ выше 0.2) создаются условия для существования широкой области их гетерогенизации. В то же время ввиду трудоемкости и сложности проведения большого количества экспериментов представляет интерес проведение тестирования возможностей расчетного моделирования к прогнозированию P-V-T – свойств сложных по составу флюидов.

Использовалась программа минимизации свободной энергии HCh (версия 4.4) сопряженной с базой данных Uniterm (Шваров, 2008). Реализован впервые для многокомпонентного водно-солевого флюида вариант расчета P-V-T – свойств в изохорических условиях, как прямой аналогии условий проведения автоклавных опытов. Путем итераций подбирались P и T параметры, при которых величина системного объема (V, J/cal) в расчетных условиях была постоянной и равной аналогичной величине в автоклавных опытах. Для газовой фазы была принято ее реальное состояние по модели Peng-Robinson.

Опыты проводились по автоклавной методике на установке УВД – 2000, разработанной и созданной совместно с Институтом экспериментальной минералогии РАН. Давление измерялось с использованием пъезодатчиков СДВ-И—160,0. Загрузка СО₂ в автоклав производилась из минибаллона по специальной процедуре с тарированием введенных количеств газа. В отсутствии справочных данных по P-V-T зависимостям смешанных флюидов взятого состава количества водного раствора и жидкой СО₂ соответствовали построенным нами раннее (Лаптев, 2019) зависимостям в P-T координатах.

Первое систематическое сопоставление данных компьютерного расчета и экспериментальных результатов по измерению P-T параметров показало (Рис. 1) превышение расчетного давления на изохорах как без CO₂, так и в его присутствии на величину порядка 50 бар. В интервале температур 290 - 350 °C в отсутствии CO₂ флюид был гомогенным с высокой удельной плотностью (d = 0.97 г/см³), а в присутствии CO₂ создавались условия для его гетерогенного состояния с более низкой «валовой» удельной плотностью (d = 0,67 г/см³). При этом очевидно, что повышение температуры в первом случае приводит к резкому повышению давления (на 400 бар). Во втором случае в гетерогенной системе в присутствии CO₂ это изменение равно только примерно 100 бар. Расчетная точка гомогенизации CO₂ – содержащего флюида достигается при 390 °C и давлении 600 бар.



Рис. 1. Изохорические зависимости, отображающие P-V-T – свойства водно-солевого флюида состава H₂O – 22% масс. Na₂SO₄ – 2,2% масс NaCl без CO₂ (а) и в его присутствии (б) по данным расчетного прогнозирования и измерений в эксперименте.

Выводы

1. Показана эффективная возможность прогнозирования P-V-T свойств в сложных экспериментально неизученных системах посредством современных средств компьютерного моделирования, в частности, программного блока HCh – Uniterm.

2. По данным компьютерного моделирования и экспериментальных измерений для концентрированных сульфатно-хлоридных-углекислотных флюидов при их умеренной валовой плотности (0,6 – 0,8 г/см3) в диапазоне умеренных температур (300 - 400 °C) наиболее характерным должно быть их гетерогенное состояние.

Благодарим профессора Н. Акинфиева (ИГЕМ РАН) за консультации и помощь. Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН.

Литература

- Kokh M.A., Lopez M., Gisquet P., Lanzanova A., Candaudap F., Besson P., Pokrovski G.S. 2016. Combined effect of carbon dioxide and sulfur on vapor–liquid partitioning of metals in hydrothermal systems. V. 187, p. 311-333.
- Kokh M.A., Akinfiev N.N., Pokrovski G.S., Salvi S., Guillaume D. 2017. The role of carbon dioxide in the transport and fractionation of metals by geological fluids. //Geochimica et Cosmochimica Acta. V. 197, p. 433–466.
- Лаптев Ю.В. 2018. Экспериментальное изучение параметров гетерогенизации водно-солевых флюидов с углекислотой при гидротермальном рудообразовании. В сб.: Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. //Материалы третьей Всероссийской научной конференции с международным участием. Ответственные редакторы Л.В. Замана, С.Л. Шварцев. с. 273-275. DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-273-275
- Лаптев Ю.В. 2019. Экспериментальное исследование распределения золота между пиритом и сульфатно-хлоридно-углекислотным флюидом. В сборнике: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Материалы докладов. Ответственный редактор О.А. Луканин. С. 162-164.
- Шваров Ю.В. 2008. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических процессов, предоставляемые Windows. //Геохимия, № 8, с. 898-903.

Гидротермальные равновесия и рудообразование

УДК: 550.41 - 550.89 ВАЛЕНТНОСТЬ ВОЛЬФРАМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ И РАСЧЕТНЫМ ДАННЫМ Релькин А.Ф.

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область (redkin@iem.ac.ru)

TUNGSTEN VALENCE IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS ON THE EXPERIMENTAL AND CALCULATED DATA Redkin A.F.

D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (redkin@iem.ac.ru)

Abstract. The influence of $f(O_2)$, acidity (*m*HCl) and CaCl₂ concentration on CaWO₄ solubility at 400 and 500°C, 100 MPa is considered. Model calculations are made at $f(O_2)$, corresponding to NNO and HM buffers, *m*HCl and *m*CaCl₂ from 0.001 to 1.0 mol·kg⁻¹ H₂O. Calculations have shown that the solubility of scheelite is influenced by all considered physical and chemical parameters, and the predominant species of tungsten are complexes W(V), with a subordinate number of hydroxo-complexes W(VI).

Keywords: scheelite, ferberite, solubility, tungsten species, valence, thermodynamic simulations

Главные промышленные минералы вольфрама - шеелит CaWO₄, вольфрамит (Fe,Mn)WO₄ и его миналы - ферберит FeWO₄, гюбнерит MnWO₄. Формирование тех или иных руд связано прежде всего с особенностями вмещающих пород. Так, осаждению шеелита способствуют кальцийсодержащие породы (скарны, мраморизированные известники), тогда как вольфрамит образуется в процессе грейзенизации гранитных пород. На контактах грейзенов и скарнов формируются шеелитовые и шеелит-вольфрамитовые месторождения. Общепринято, что перенос вольфрама гидротермальными растворами осуществляется в виде частиц W(VI): WO_4^{2-} , HWO_4^{-} , и $H_2WO_4^{0}$ (Иванова, Ходаковский,1968; Иванова, 1972), NaWO₄⁻ (Wood, Samson, 2000). Роль полимерных частиц W(VI) с ростом температуры согласно (Wesolowski et al., 1984) снижается, а образование кремне-12-вольфрамовой кислоты и ее солей (Орлов и др, 2000) экспериментально не обосновано. Галогенидные комплексы вольфрама (Veispäls, 1979, Галкин, 1985; Брызгалин, 1976; Ходаревская и др., 1990), вероятно, могут присутствовать, но их роль в рудогенезе вторична (Бычков, Матвеева, 2008).

Нами была экспериментально исследована растворимость синтетического ферберита FeWO₄ при 400-500°С, давлении 20, 25, 40, 50 и 100 МПа, fO_2 , соответствующей Ni-NiO (NNO), Fe₃O₄-Fe₂O₃ (HM) буферам, в растворах, содержащих 0.7 ÷ 8.9 *m*KCl, и кислотности, контролируемой кварц-микроклинмусковитовым буфером. Установлено, что *m*W зависит от *m*Cl, *T* и fO_2 и изменяется от $1 \cdot 10^{-4}$ -0.05 моль·кг⁻¹ H₂O в 0.7 *m*KCl до 0.01-0.15 моль·кг⁻¹ в 8.9 *m*KCl. (Redkin, Cygan, 2020). Термодинамические вычисления, выполненные при *P*=100 МПа, показали, что преобладающими частицами вольфрама в растворах KCl-HCl и $fO_2=fO_2$ (NNO) могли быть частицы W (V, VI): WO₃⁻, HWO₄⁻, H₂W₂O₇⁻ при 500°С и HWO₄⁻, W₅O₁₆³⁻ при 400°С.

Несмотря на то, что нами уже предложены возможные формы переноса W(V) их роль требует экспериментального обоснования. В качестве объекта для исследований выбран важнейший рудный минерал – шеелит (Sch). В этом минерале присутствует только один элемент, вольфрам, способен менять валентность при переходе из минерала в раствор. В настоящей работе рассмотрено влияние $f(O_2)$, кислотности (*m*HCl) и концентрации CaCl₂ на растворимость CaWO₄ при 500 и 400°C, 100 MПа. Модельные расчеты (рис. 1), выполнены при $f(O_2)$, соответствующих NNO и HM буферам, *m*HCl и *m*CaCl₂ от 10⁻³ до 1.0 моль·кг⁻¹ H₂O. Расчеты показали, что на растворимость шеелита оказывают влияние все рассмотренные физико-химические параметры. Рост концентрации кальция в растворе (*m*CaCl₂) и $f(O_2)$ снижают *m*W_{total}, тогда как рост температуры и *m*HCl увеличивают содержание вольфрама в растворе. Преобладающими комплексными частицами вольфрама являются комплексы W(V), при подчиненном количестве гидроксокомплексов W(VI). На рост содержания заряженных частиц в растворе, равновесном с шеелитом, главное влияние оказывает ионная сила раствора. С ростом ионной силы раствора коэффициенты активности заряженных частиц уменьшаются, а концентрации этих частиц растут. Для экспериментальных исследований представляют интерес растворы CaCl₂–HCl-H₂O, содержащие *m*HCl>10⁻² и *m*CaCl₂<10⁻², в которых *m*W>10⁻⁴. Вместе с тем, в

растворах, обогащенных HCl, имеет место инконгруэнтная растворимость Sch с образованием WO₃. (область +WO₃ на рис. 1). На рис. 2 показаны ожидаемые концентрации вольфрама в равновесии с ассоциацией Sch+WO₃ при 400-500°C, 100 МПа. Согласно расчетам, рост концентрации HCl при 500°C и заданной $f(O_2)$, очень слабо влияет на *m*W. При 400°C это влияние заметно больше, но при *m*HCl>0.1 моль кг⁻¹. Это связано, прежде всего с зарядом преобладающей частицы (W₅O₁₆³⁻).

Проведенные расчеты показали, что при планировании экспериментов по растворимости необходим учет как физико-химических параметров, так и возможности образования других фаз.



Рис. 1. Результаты моделирования растворимости шеелита в хлоридных растворах CaCl₂-HCl при 400 - 500°C, 100 МПа и *f*(O₂), соответствующем NNO и HM буферам.



Рис. 2. Результаты моделирования инконгруэнтной растворимости шеелита с образованием WO₃ в растворах HCl (исходная mCaCl₂=0) при 500°C (а) и 400°C (б), 100 МПа и f(O₂), соответствующем CCO (Co-CoO), NNO, HM и Cu-Cu₂O буферам. W&S – расчет по данным (Wood, Samson, 2000).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-05-00307 и ГЗ № АААА-А18-118020590151-3.

Литература

Брызгалин О.В. (1976) Геохимия вольфрама в гидротермальном процессе. М: Наука.73 с.

- Бычков А.Ю., Матвеева С.С. (2008) Термодинамическая модель формирования рудных тел вольфрамитового жильно-грейзенового месторождения Акчатау. // Геохимия. № 9. С. 934-954.
- Галкин А.В. (1985) Растворимость W-Fe-Mg минералов в высокотемпературных хлоридных растворах. Автореф. дис. канд. гмн. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР. 17 с.
- Иванова Г.Ф., Ходаковский И.Л. (1968) Формы миграции вольфрама в гидротермальных растворах. //Геохимия. № 8. С. 930-940.
- Иванова Г.Ф. (1972) Геохимические условия образования вольфрамитовых месторождений. М.: Наука. 149 с.
- Орлов Р.Ю., Тамм М.Е., Вигасина М.Ф. (2000) 12-вольфрамфосфат возможная форма переноса вольфрама в гидротермальной среде. //Геохимия. Т. 38, № 11. С. 1240–1243.
- Ходаревская Л.И., Тихомирова В.И., Постнова Л.Е. Изучение растворимости WO₃ в растворах HCl при 450°С. //ДАН СССР. Т. 314. № 3. С.720-722.
- Redkin A.F., Cygan G.L. (2020) Experimental determination of ferberite solubility in the KCl-HCl-H₂O system at 400-500 °C, and 20-100 MPa. In book: Advances in Experimental and Genetic Mineralogy (Ed.: Yu. Litvin & O. Safonov). Springer. 137-162.
- Veispäls A. (1979) Thermodynamic investigations of the chemical transport of tungsten trioxide. //Izvestiya Latv. Acad. Sci., Seriya of Phys. Tech. Sci. 1. 60-65.
- Wesolowski D., Drummond S.E., Mesmer R.E., Ohmoto H. (1984) Hydrolysis equilibria of tungsten (VI) in aqueous chloride solution to 300 °C. //Inorg. Chem. 23. 8. 1120-1132.
- Wood S.A. and Samson I.M. (2000) The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, P, pH, and m_{NaCl}. //Econ. Geol. 95. 143-182.

УДК 550.4

РАСЧЕТ СЕРПЕНТИНИЗАЦИИ ОЛИВИНА. ВЕРИФИКАЦИЯ РАВНОВЕСНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ Сидкина Е.С.¹, Мироненко М.В.¹, Поляков В.Б.²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва; ²Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область (sidkinaes@yandex.ru, mikhail_mironenk@mail.ru, vpolyakov@mail.ru)

CALCULATION OF SERPENTINIZATION OF OLIVIN. VERIFICATION OF EQUILIBRIUM-KINETIC MODEL

Sidkina E.S.¹, Mironenko M.V.¹, Polyakov V.B.²

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, (sidkinaes@yandex.ru, mikhail_mironenk@mail.ru,_vpolyakov@mail.ru)

Abstract. We calculated reaction flow in the closed system "0.495 M NaCl and 0.0194 M NaHCO3 aqueous solution + olivine (Fo91)" at temperatures of 200 and 320°C and pressure of 350 bar. The water/rock ratio, temperatures and pressure, the chemical composition and grain size of olivine, the chemical composition of aqueous solution, as well as duration of interactions were the same as in the experiments, described in (McCollom et al., 2016; McCollom, 2016). The results of calculations were compared with experimental results. The newly formed mineral assemblage in both cases consisted of high-magnesian serpentine and brusite, and magnetite, and of a small amount of magnesite at 200°C. The calculated rate of olivine serpentinization was close to the experimentally observed rate

Keywords: methane synthesis, hydrogen, sea water, equilibrium-kinetic modeling, carbon isotopes fractionation

Детально описанные эксперименты по серпентинизации оливина в (McCollom et al., 2016; McCollom, 2016) предоставляют возможность проверки и верификации равновесно-кинетической модели, реализованной на основе комплекса GEOCHEQ_M. В предлагаемой нами равновесно-кинетической модели скорость серпентинизации определяется скоростью реакции конгруэнтного растворения оливина. Реакция оливина с морской водой, приводящая к образованию хризотила, брусита и магнетита, может быть записана в следующем упрощенном виде:

$$(Mg,Fe)_2SiO_4 + H_2O \rightarrow Mg_3Si_2O_9(OH)_4 + Mg(OH)_2 + Fe_3O_4 + H_2$$

Метан может образоваться в реакции водорода с растворенным неорганическим углеродом морской воды:

$$4H_2\text{+}CO_2 = CH_4 + 2H_2O$$

Описание модели

Равновесно-кинетическая модель необратимых химических взаимодействий в системе «растворпорода» описана в (Мироненко и Золотов, 2012; Zolotov and Mironenko, 2007). Модель реализована на основе комплекса GEOCHEQ_M (Мироненко и др., 2008). Основу базы термодинамических данных составляет известная база SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) с многочисленными дополнениями. Для наиболее важных силикатов, алюмосиликатов, карбонатов, оксидов, гидроксидов в ней также содержатся значения кинетических параметров для расчета скоростей конгруэнтного растворения минералов в зависимости от pH для 25°C, а также энергии активации этих реакций.

Для численного воспроизведения экспериментов по серпентинизации оливина в базу данных и вычислительную программу GEOCHEQ_M были внесены некоторые дополнения. Поскольку возникла необходимость учитывать образование железосодержащего брусита, то введена информация по термодинамическим свойствам амакинита Fe(OH)₂cr из (Иориш и др., 1978-2004). Кроме того, поскольку наиболее реалистичные, на наш взгляд, описания кинетики растворения оливина(Fo91) и брусита не укладываются в формализмы, принятые в базе GEOCHEQ_M, текущие скорости растворения этих минералов рассчитывались индивидуально (для оливина по уравнению lg r(pH, T) = lgA – $\frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T}\right)$ – n pH, lgA=0.54 ± 0.14, $E_a = 42.6 \pm 0.8$ kJ/mol, n = 0.50 ± 0.004 из (Rosso

and Rimstidt, 2000) и для брусита по формуле $\mathbf{r} = A_{a} \exp(-E_{a}/RT) \left(\frac{a_{H+}^{2}}{a_{Mg2+}^{2}}\right)^{1/8}$, $A_{a}=1.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm2/sec}$,

E_a=46kJ/mol из (Declerq and Oekers, 2014)).

Так как модель должна предусматривать возможность образования эволюционирующих по составу твердых растворов, возникла задача различать твердые растворы одного минерала, образующиеся или растворяющиеся на различных временных интервалах. Для этого потенциальные твердые растворы серпентин и брусит были разбиты на серию дискретных минералов с фиксированной формулой, отличающихся по содержанию конечных миналов на 0.002 стехиометрические единицы. Свободные энергии этих промежуточных членов рассчитывались по модели идеального смешения, при этом изоморфное вхождение Fe(III) в серпентин не учитывалось. При расчёте фракционирования изотопов углерода между возможными магнезитом, сидеритом и водным раствором, также была использована модель идеальных твердых растворов изотопологов магнезита $Mg(^{12}C, ^{13}C)O_3$ и сидерита Fe($^{12}C, ^{13}C)O_3$. Однако, полагалось, что на стадии осаждения этих карбонатов происходит изотопное переуравновешивание минералов на каждом шаге по времени, а при растворении эти минералы растворяются конгруэнтно, т.е. с сохранением изотопного состава.

Для одновременного расчета химических и изотопных по углероду равновесий методом минимизации свободной энергии Гиббса, база термодинамических данных GEOCHEQ (Мироненко и др., 2000) была модифицирована в GEOCHEQ_Isotope (Mironenko et al., 2018) за счет добавления изотопа ¹³С в качестве нового независимого компонента (химического элемента). Соответственно, в список веществ базы данных добавлены редкие изотопологи ряда важнейших углеродсодержащих веществ, для которых были критически оценены и согласованы β-факторы и аппроксимированы их температурные зависимости (Mironenko et al., 2018). Это позволяет рассчитывать свободные энергий Гиббса редких изотопологов. Поскольку значения β-факторов растворенных ¹³CH4,aq, ¹³C₂H₆,aq, ¹³C₃H₈,aq неизвестны, их величины приняты равными β-факторам газообразных веществ.

Совокупность информации, содержащейся в базах данных GEOCHEQ_M и GEOCHEQ_Isotope, позволила сформировать массив входных данных для равновесно-кинетического моделирования гидротермальной серпентинизации с учетом фракционирования изотопов углерода.

Численно воспроизведены эксперименты (McCollom et al., 2016) при температуре 200°С продолжительностью 3331 часов и 320°С продолжительностью 2087 часов. Давление в обоих случаях составляло 350 бар. В этих экспериментах к фракции 53-212 µm оливина Fo₉₁ (химический состав примерно соответствует формуле Mg₁₈;Fe_{0.18}SiO₄) добавляли в соотношении W/R=2.55 водный раствор 0.495 М NaCl и 0.0194 М NaH¹³CO₃, имитирующий морскую воду. Расчетные величины pH этого раствора составляют 7.87 для 200°С и 8.50 для 320°С. В отличие от экспериментов для расчетов был принят исходный изотопный состав соды ¹³C/¹²C=0.0112372 (δ¹³C=0 относительно стандарта PDB – карбоната раковин белемнита позднемелового возраста из формации Пи-Ди, Южная Каролина, США (см., например, Галимов, 1968)). Для исходной навески оливина мы рассчитали площадь поверхности сферических зерен оливина диаметра 132.5 µm (среднее арифметическое между 53 и 212). В эксперименте площадь удельной поверхности фракции оливина была определена экспериментально ВЕТ-методом по величине сорбции азота и составила 0.59±0.02 м²/г (McCollom et al., 2016). Мы приняли коэффициент доступности поверхности зерен раствору равным 0.2. В дальнейшем, по мере растворения оливина и соответствующего уменьшения размера его зерен, площадь поверхности постоянно пересчитывалась. Размер зерен всех вторичных минералов предполагался постоянным -0.01 мм, увеличивалось лишь их число, поверхность зерен считалась полностью доступной раствору; вторичные минералы не изменяли доступности поверхности зерен первичного оливина.

Результаты моделирования и их сравнение с экспериментом

Минеральные преобразования в ходе серпентинизации при 200 и 320°С показаны на рисунке 1. Количества растворившегося за время взаимодействия оливина для обеих температур близки к экспериментальным (Рис. 1а и 1г). Это свидетельствует об адекватности используемой нами равновесно-кинетической модели и корректности параметров кинетических уравнений конгруэнтного растворения высокомагнезиального оливина. Вторичные минеральные ассоциации соответствуют полученным в экспериментах: высокомагнезиальный серпентин, магнетит, брусит (Рис. 16 и 1д).

Согласно расчетам, при 200°С вначале образуется небольшое количество магнезита, который впоследствии слегка растворяется, далее выпадает брусит. В (McCollom et al., 2016) отмечается присутствие малых количеств карбонатов в большинстве экспериментов (Fig 4d, McCollom et al., 2016),

хотя тщательная проверка результатов эксперимента с оливином при 320° его не обнаружила (McCollom et al., 2016, c.184).

Рассчитанный состав серпентина оказался более магнезиальными (99 мол.%), чем в экспериментах (97-96 мол.%) и показал удивительное постоянство независимо от температуры и степени серпентинизации оливина.

В наших расчетах для 200°С, образование брусита начинается после окончания осаждения магнезита, примерно через 540 часов. При 320°С брусит начинает выпадать уже в конце первого часа с начала взаимодействий. Рассчитанная магнезиальность брусита, в отличие от серпентина, варьирует в пределах 98.7-99 мол.% (в экспериментах 92-99). При этом, как и в экспериментах (Fig. 5, McCollom et al., 2016) его железистость увеличивается с падением температуры. Кроме того, она постепенно увеличивается в ходе серпентинизации (Рис. 1б и 1д).



Рис. 1. Рассчитанные массы растворяющегося оливина (а, г); массы новообразованных серпентина и магнетита, массы и химические составы брусита (б, д); масса магнезита (в) для 200 и 320°С во времени.

Рассчитанные концентрации метана и водорода во флюиде для 200° и 320° показаны на рисунках 26 и 2г. При 200°С концентрации метана существенно превышают содержания водорода, для 320° наблюдается обратная картина – доминирует водород. Метан по сути является единственным углеводородом, образовавшимся в системе, рассчитанные моляльности растворенных этана и пропана по окончании взаимодействий составляют соответственно около $7 \cdot 10^{-9}$ и $5 \cdot 10^{-13}$ для 200°С и $5 \cdot 10^{-10}$ и $1 \cdot 10^{-13}$ для 320°С. Рассчитанный режим кислотности флюида в ходе серпентинизации показан на рис. 1а и 1в. При 200° после выпадения магнезита pH слегка возрастает от 8.35 до значения 8.39. При 320°С кислотность плавно растет во всем временном интервале от pH=8.50 до 8.54.



Рис. 2. Рассчитанные изменения pH (а, в); концентрации водорода и метана (б, г) для 200 и 320°С во времени в системе с образованием метана.

Фракционирование изотопов углерода между компонентами флюидной фазы и магнезитом для 200°С показано на рисунке За. На первом этапе (от 0 до 535 часов, Рис. 1в) магнезит осаждается в равновесии со раствором. На этом этапе происходит незначительное, но последовательное, обогащение магнезита, как и гидролизованных форм растворенного неорганического углерода (РНУ), тяжёлым изотопом ¹³С, вызванное образованием обеднённых этим изотопом органических соединений, в основном метана. На втором этапе изотопное фракционирование при конгруэнтном растворении магнезита полагали равным нулю. Это обстоятельство связано с тем, что для проявления изотопных эффектов при растворении необходимо выполнение условия $1/St = Pe = vl/D \le 1$ (Поляков, 1989). St и Pe – критерии Стэнтона и Пекле (диффузионный), v – линейная скорость растворения кристалла, *l* – размер кристалла, *D* –скорость диффузии углерода в магнезите. Скорость диффузии в твёрдом теле мала и поэтому обычно при растворении имеет место 1/St = Pe >> 1, а, следовательно, изотопные эффекты незначительны. Таким образом, на втором этапе (свыше 535 часов) изотопный состав магнезита не изменяется. δ^{13} С гидролизованных форм РНУ продолжает незначительно увеличиваться за счёт образования органических соединений, как и на первом этапе. Изотопный состав растворённого органического углерода (РОУ) в целом близок к изотопному составу метана, концентрация которого на несколько порядков превосходит концентрации остальных компонентов РОУ изменяется от $\delta^{13}C = -28.4$ ‰ в начале реакции до = -26.9 ‰ в конце процесса через 3350 часов. Примерно на ту же величину ~1.5 ‰ увеличивается и δ^{13} С суммарного РНУ, от 0.12 ‰ до 1.67 ‰.

При 320°С магнезит не образуется (Рис. 36). Изотопный состав РНУ последовательно обогащается тяжёлым изотопом (от $\delta^{13}C = 0 \%$ до $\delta^{13}C = 1.5 \%$) за счёт образования РОУ, в основном метана, с низкими значениями $\delta^{13}C$ (от -15.8 до -14.6 ‰).



Рис. 3. Рассчитанное фракционирование изотопов углерода между компонентами флюида и магнезитом для 200°С (а) и между компонентами флюида для 320°С (б).

Выводы

Попытка численно, с помощью равновесно-кинетической модели, воспроизвести результаты детально описанных модельных экспериментов по серпентинизации оливина (McCollom et al., 2016; McCollom, 2016) показала, что, несмотря на схематичность модели, основанной на принципе частичного равновесия, она удовлетворительно описывает скорости коррозии оливина и образования вторичных минералов, химический состав минеральных твердых растворов, генерацию водорода.

Экспериментальные исследования показали, что реакция синтеза метана из неорганического углерода и водорода имеет достаточно жесткие кинетические ограничения и протекает очень медленно в отсутствие специфических катализаторов (Horita and Berndt, 1999; Charlou et al.,2010). Мы не накладывали на синтез метана кинетические ограничения. Полученные нами результаты согласуются с данными (Delacour et al., 2008; Proskurowski et al., 2008). При этом рассчитанное фракционирование изотопов углерода при равновесном синтезе метана сопоставимо с измеренным в природных флюидах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-05-00865а.

Литература

Галимов Э.М. (1968) Геохимия стабильных изотопов углерода. Изд-во: Недра. 226 с.

- Иориш В.С., Аристова Н.М., Бергман Г.А., Горохов Л.Н., Гусаров А.В., Ежов Ю.С., Куликов А.Н., Осина Е.Л., Шенявская Е.А., Хандамирова Н.Э., Юнгман В.С. (1978-2004) Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М: Наука. Т. **5**. Таблица 2080.
- Мироненко М. В., Золотов М. Ю. (2012) Равновесно-кинетическая модель взаимодействий водапорода. //Геохимия, (1), 3–9.
- Мироненко М.В., Акинфиев Н.Н., Мелихова Т.Ю. (2000) GEOCHEQ комплекс для термодинамического моделирования геохимических процессов. //Вестник ОГГГГН РАН, 5(15).
- Поляков В.Б. (1989) Изотопный эффект, лимитируемый диффузией, при протекании гетерогенной реакции в кинетической области. Теория. //Химическая физика. Т.8.,11. 1539-1541.
- Charlou J.L., Donval J.P., Konn C., Ondréas H., Fouquet Y. (2010) High production and fluxes of H₂ and CH₄ and evidence of abiotic hydrocarbon synthesis by serpentinization in ultramafic-hosted hydrothermal systems on the Mid-Atlantic Ridge. Diversity of Hydrothermal Systems on Slow-Spreading Ocean Ridges, eds. Rona P, Devey C, Dyment J, Murton B. Washington, DC: American Geophysical Union, 265–296.
- Declercq J., Oelkers E.H. (2014) CarbFix Report PHREEQC mineral dissolution kinetics database. Geoscience Environement Toulouse, 197 p.

- Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. //Computers & Geosciences, **18** (7), P. 899-947.
- McCollom T. M., Klein F., Robbins M., Moskowitz B., Berquor T. S., JoËns N., Bach W., Templeton A. (2016) Temperature trends for reaction rates, hydrogen generation, and partitioning of iron during experimental serpentinization of olivine. //Geochim. Cosmochim. Acta, 181, 175–200.
- McCollom T. M. (2016) Abiotic methane formation during experimental serpentinization of olivine. //Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **113** (49), 13965-13970.
- Mironenko M.V., Polyakov V.B., and Alenina M.V. (2018) Simultaneous calculation of chemical and isotope equilibria using the GEOCHEQ_Isotope software: carbon isotopes. //Geochem. Int,. **56** (13), 1354–1367.
- Proskurowski G., et al. (2008) Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field. //Science, **319**(5863), 604–607.
- Rosso J.J. and Rimstidt J.D. (2000) A high resolution study of forsterite dissolution rates. //Geochim. Cosmochim. Acta, 64 (5), 797–811.
- Zolotov, M. Yu., and Mironenko, M.V. (2007) Timing of Acid Weathering on Mars: A Kinetic-Thermodynamic Assessment. //J. Geophys. Research, [Planets], 112 E07006, doi:10.1029/2006JE002882

УДК 548.736

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ОРТОФОСФАТА ЛИТИЯ, АЛЮМИНИЯ, МЕДИ И ЖЕЛЕЗА

Гурбанова О.А.¹, Евдокимов А.И.¹, Антипин А.М.², Волков А.С.¹, Хасанова С.³, Димитрова О.В.¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва; ² ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва; ³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, филиал в г. Душанбе (gur_o@mail.ru)

HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF A NEW ORTHOPHOSPHATE OF LITHIUM, ALUMINUM, COPPER AND IRON

Gurbanova O.A.¹, Evdokimov A.I.¹, Antipin A.M.², Volkov A.S.¹, Khasanova S.³, Dimitrova O.V.¹

¹*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow;* ²*Federal Research Center for Crystallography and Photonics, Moscow;* ³*Moscow State University, Dushanbe Branch (gur_o@mail.ru)*

Abstract. A new lithium aluminum copper and iron orthophosphate was obtained by hydrothermal synthesis in a multicomponent system of Li₃(PO₄)-AlCl₃-CuCl₂-FeCl₂-NiCl₂. the structure was determined by x-ray diffraction method, a=4.881(1), b=7.819(1), c=8.390(2)Å, α =69.267(5)°, β =89.962(8)°, γ =75.448(3)°, space group Pī, Z=1, V=288,5(5)Å³, a comparative crystal chemical analysis with isotypic compounds with the General formula Li₅Cu₂M (PO₄)₄, where M = Fe, Al.

Keywords: hydrothermal synthesis, orthophosphates

Соединения, содержащие магнитные ионы в высокоспиновом состоянии (Cu^{2+} , Ni^{2+} и т.д.), представляют интерес как материалы с потенциальными магнитными свойствами. В тоже время неугасающий интерес к синтезу фосфатов содержащих щелочные и переходные металлы, определяется наличием соединений особенности строения каркасов которых способствует возникновению ионопроводящих свойств, как например LiMPO₄ (M = Fe, Mn, Co, Ni)(Padhi A.K.,1997, . Ait Salah A, 2005, и Li₃M₂(PO4)₃ (M = Fe, Ti, V, Al/Ge) (Whittingham M.S 2004, Kobayashi E., 2010. Nanjundaswamy K.S., 1996) Одновременное присутствие данных элементов может привести к появлению материалов с многофункциональными свойствами.

Новая фаза синтезирована в гидротермальных условиях при T = 270-280 °C и P = 70 атм. в стандартных автоклавах объемом 5 см³, футерованных фторопластом. Массовые отношения исходных компонентов системы Li_3PO_4 : Al(OH)₃: CuCO₃: FeCl₂: NiCl₂ = 5 : 3 : 2: 3: 1; в качестве минерализатора был использован LiCl, NaCl. Длительность опыта 20 дней. Единственным продуктом гидротермальной кристаллизации в опыте оказались призматические кристаллы голубого цвета размерами 0.1x0.05x0.05 MM. По ланным качественного рентгеноспектрального анализа (JeolJSM-6480LV. энергодисперсионный дифракционный спектрометр INCA Energy-350) в их составе присутствовали атомы Li, Al, Cu, Ni, P и O. При предварительном рентгеноструктурном исследовании были получены следующие параметры ячейки a = 4.881(1) Å, b = 7.819(5) Å, c = 8.390(2) Å, $\alpha = 69.267(5)^{\circ}$, $\beta = 89.962(8)^{\circ}$, γ = 75.448(3)°, пр.гр. Рі. Подобные величины параметров обнаружились также в соединениях Li₅Cu₂Al(PO₄)₄ (Шванская Л.В., Якубович О.В., 2014) и Li₅Cu₂Fe(PO₄)₄ (Upreti S., Yakubovich O.V., 2011), в следствие чего было предположено, что полученное соединение является их Cu,Al,Fe,Ni аналогом. Набор дифракционных отражений данного кристалла был получен при комнатной температуре на монокристальном дифрактометре Xcalibur S CCD на МоКα-излучении с λ= 0.71073Å для полной сферы обратного пространства в интервалах углов θ 3.35-50.3. Кристаллическая структура решена прямыми методами и уточнена в анизотропном приближении тепловых колебаний атомов с использованием программы SHELX97 (Sheldrick, 1997) до R[F2 > 2(F2)] = 0.041, wR(F2) = 0.08, S = 1.33, число независимых отражений 1014

Формула полученного Li_{3,95}CuFe_{1,31}Al_{0.65}Ni_{0.09}(PO₄)₄. Исследованное соединение описывается в сопоставлении с изоструктурными соединениями Li₅Cu₂Al(PO₄)₄ и Li₅Cu₂Fe(PO₄)₄. В их структурах выделяются тройки из пятивершинников (Cu) и октаэдров (Al, Fe,) соединенные по общим ребрами, и фосфорные тетраэдры, связанные с ними общими вершинами (Puc.1).

В структурах Fe и Al аналогов, обе позиции лития также содержат вакансионные дефекты. В искаженных пятивершинниках Li1 и Li2 четыре ближайших атома кислорода расположены на расстояниях 1.946(5)–2.086(5) и 1.866(5)–2.246(6) Å соответственно, что хорошо коррелирует с исследованным соединением. Значительное удаление дополнительного пятого атома кислорода в

Синтез минералов

исследованном соединении Li–O 2.80 Å и удовлетворительные значения баланса валентных усилий позволяет учитывать его, как принадлежащего ко второй координационной сфере и не включать в тетраэдрическое окружение Li. Координационный полиэдр атомов Ni вблизи позиции атомов Li2 с низкой заселенностью представляет собой искаженную тетрагональную пирамиду с расстояниями катион–кислород в интервале 1.85(1)-2.25(1)Å. (Рис. 2) Подобный полиэдр с очень низкой заселенностью атомами Cu наблюдается и в соединении Li₅Cu₂Al(PO₄)₄, с большим разбросом длин связей 1.82(2)-2.53(2)Å, и в структуре Li₅Cu₂Fe(PO₄)₄ с атомами Fe в позиции (1.891-2.334Å) В структуре Li₅Cu₂Al(PO₄)₄ авторы обсуждают теоретическую возможность двумерной катионной проводимости за счет миграции ионов лития, обусловленную наличием вакансий в позициях Li1, Li2 и смешанной структурной позиции Cu/Li. В исследованной структуре также имеется небольшой дефицит Li в позициях Li1 и Li2, однако заполнение смешанной структурной позиции M2 Fe/Al исключает возможность возникновения проводимости. Количество атомов Li в исследованной структуре меньше по сравнению с Cu,Fe и Cu,Al аналогами за счет вхождения в структуру одновременно и Fe и Cu, что, при этом, приводит к значительному дефициту в позиции M2, заселенной на 0,2Fe+0.325Al.

Атомы фосфора занимают две независимые кристаллографические позиции общего типа со средними значениями длин связей Р–О в тетраэдрах 1.536(2) и 1.538(2) Å, что совпадает с аналогичными величинами в структуре Fe и Al аналогов (1.536(2) и 1.539(2) Å.



Рис. 1. Кристаллическая структура Li_{3,95}CuFe_{1,31}Al_{0.65}Ni_{0.09}(PO₄)_{4.}

Рис. 2. Фрагмент из тетраэдров Li(зеленые) и низкозаселенных позиций Ni(розовые) в кристаллической структуре Li_{3,95}CuFe_{1,31}Al_{0.65}Ni_{0.09}(PO₄)₄

Литература

Ait Salah A., Jozwiak P., Garbarczyk J. et al. // J. Power Sources. 2005. V. 140. № 2. P. 370. Kobayashi E., Plashnitsa L.S., Doi T. et al. // Electrochem. Commun. 2010. V. 12. № 7. P. 894. Nanjundaswamy K.S., Padhi A.K., Goodenough J.B. et al. // Solid State Ionics. 1996. V. 92. № 1–2. P. 1. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B. // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. P. 1188. Upreti S., Yakubovich O.V., Chernova N.A., Whittingham S. // Acta Cryst. E. 2011. V. 67. P. 129. Шванская Л.В. Якубович О.В.// Кристаллография, 2014, т.59, №2, C.210. Sheldrick. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. University of Gottingen, Germany, 1997. Whittingham M.S. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4271.

УДК 550.43

СИНТЕЗ ЭВДИАЛИТА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ПЕГМАТИТОВ. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ Ковальская Т.Н.¹, Ермолаева В.Н.¹, Варламов Д.А.¹, Калинин Г.М.¹, Ковальский Г.А.^{1,2}, Чайчук К.Д.¹

¹Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область; ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва (tatiana76@iem.ac.ru)

SYNTHESIS OF EUDIALYTE FROM ALKALINE PEGMATITES. PRELIMINARY DATA Kovalskaya T.N.¹, Ermolaeva V.N.¹, Varlamov D.A.¹, Kalinin G.M.¹, Kovalskiy G.A.^{1,2}, Chaichuk K.D.¹

¹D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district; ²M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (tatiana76@iem.ac.ru)

Abstract: The paper describes the results of the first experiments on the synthesis of zirconosilicate - eudialyte, which is a typical rock-forming mineral of ultra-alkaline complexes (Lovozersky, Khibinsky) and related pegmatites. The experiment was carried at temperature 600°C and pressure 2 kbar. As a seed, natural eudialyte from pegmatite from the Northern quarry of the Umbozero mine (Lovozero massif) was used (1% from start materials mass). As the results of experiments.

Keywords: eudialite, synthesis, hydrothermal conditions, alkaline pegmatites

Эвдиалит, идеальная формула которого Na₁₅Ca₆Fe₂+3Zr₃(Si₂₆O₇₃)(O,OH,H₂O)₃(Cl,OH)₂, является одним из важнейших цирконосиликатов (Rastsvetaeva et al., 2020), широко встречающийся в ультращелочных массивах (Ловозерский, Хибинский и др.) (Яковенчук и др., 1999). Однако синтез его до сих пор является одной из актуальных проблем экспериментальной минералогии, в то время как процесс разложения эвдиалита в различных условиях и выделения катионов металлов из него изучен досконально (Смирнова и др., 2015, Smirnova et al., 2015).

С целью определения физико-химических условий образования эвдиалита были проведены опыты по его синтезу. Опыты по синтезу эвдиалита проводились в платиновых ампулах диаметром 4-5 мм на газовых установках высокого давления при температуре 600°С и давлении 2 кбар, что соответствует физико-химическим условиям формирования высокотемпературных пегматитов Ловозерского и Хибинского массивов (Агеева и др.; 2002, Пеков, 2004). В качестве стартовых материалов использовались стехиометричные гели упрощенного эвдиалитового состава. Для создания геля по гелевой методике использовались следующие реактивы: Na₂CO₃, CaO, Fe₂O₃, ZrOCl₂ и аморфный SiO₂. В качестве затравки использовался природный эвдиалит Ловозерского массива (пегматит Северного карьера рудника Умбозеро) в количестве 1-3% от массы навески.

1М растворы NaCl и NaF были использованы в качестве флюида, соотношение навеска/флюид составляло 10/1 по массе. Длительность опытов составляла 10 суток. Состав эвдиалита, используемого в качестве затравки следующий:

$$Na_{14.03}K_{0.24})_{14.27}Ca_{3.34}(Fe_{2.30}Mn_{0.60})_{2.90}(Zr_{3.23}Ti_{0.24})_{3.47}(Si_{0.81}Nb_{0.19})(Si_{25}O_{73})\ Cl_{1.08}S_{0.12}.$$

Продукты опытов представляли собой тонококристаллические агрегаты бежево-зеленого цвета. При более детальном микроскопическом изучении при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCA Xsight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+, в опытах, где в качестве флюида был использован 1М раствор NaCl, была обнаружена типичная ассоциация щелочных пегматитов - эгирин + эвдиалит (Рис. 1). Составы полученных минералов приведены в таблице 1.

Синтез минералов

	Опыт 23 Опыт 24		пыт 24	Опыт 25		
компонент	затравка	новый	затравка	новый	затравка	новый
		эвдиалит		эвдиалит		эвдиалит
SiO ₂	53,56	49.91	55.13	50.12	53.81	51.02
ZrO_2	18.59	15.12	19.1	16.03	18.43	17.89
TiO ₂	0.07	0	0.1	0	0.1	0
Al ₂ O ₃	0.24	0.09	0.17	0.1	0.19	0.15
Fe ₂ O ₃	0.28	1.61	0.21	1.32	0.25	1.16
MnO	0	0	0	0	0	0
MgO	0	0	0	0	0.1	0
CaO	15,41	17,41	15,29	16,95	15,01	16.23
Na ₂ O	7,84	11,50	7,55	10,36	7,73	10.67
K ₂ O	0	0	0,07	0	0	0
SrO	0,79	0,99	0,81	0,13	0,75	0.45
Nb ₂ O ₅	0,82	0,17	0,78	0,15	0,80	0.11
La_2O_3	0,25	0,15	0,20	0	0,23	0
Ce_2O_3	0,25	0	0,15	0	0,20	0
Cl	1.8	2.45	2.1	1.96	2.16	0
F	0	0	0	0	0	2.15
Total	99,2	98.70	99,6	97,12	97,6	99.83

Таблица 1. Составы (мас. %) синтетических эвдиалитов



Рис. 1. Продукты опыта по синтезу эвдиалита с 1М раствором NaCl. Точки 1, 2 – зерна затравки эвдиалита, 3, 4 – новообразованный эвдиалит, точки 5, 6 - эгирин.

Из приведенных данных видно, что новообразованный эвдиалит по составу несколько отличается от затравки, однако, в ходе кристаллизации происходит его обогащение ниобием из затравки. Видимо, в щелочной среде ниобий переходит в подвижную форму, поскольку стехиометричный гель до опыта в своем составе не содержал ниобия. Анионная группа

синтезированного эвдиалита целиком отвечает составу флюида в опыте – в опытах с раствором NaCl в состав эвдиалита входит хлор, в опыте с раствором NaF - фтор.

В дальнейшем планируется проведение экспериментальных исследований с более сложными по составу эвдиалитовыми системами - постепенное введение в стартовые смеси ниобия, стронция и других примесных компонентов.

Литература

- Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Pekov I.V., Schäfer Christof, Van K.V. New Data on the Isomorphism in Eudialyte-Group Minerals. 1. Crystal Chemistry of Eudialyte-Group Members with Na Incorporated into the Framework as a Marker of Hyperagpaitic Conditions.//Minerals 2020, 10, 587, P. 2-16.
- Агеева О.А., Боруцкий Б.Е., Хангулов В.В. Эвдиалит как минералого-геохимический индикатор метасоматических процессов при формировании пород комплекса пойкилитовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива. //Геохимия. 2002. № 10. С. 1098-1105.
- Пеков И.В., Подлесный А.С. Минералогия Кукисвумчоррского месторождения (щелочные пегматиты и гидротермалиты). Москва. Ассоциация Экост, Минералогический Альманах, выпуск 7, 2004. 176 с.
- Смирнова Т.Н., Пеков И.В., Варламов Д.А., Ковальская Т.Н., Бычков А.Ю., Бычкова Я.В. О химизме и стадийности процессов фазообразования при кислотном разложении эвдиалита (по экспериментальным данным). //Онтогения, филогения, система минералогии. Материалы Всероссийской конференции, Миасс, 2015, С. 167–170. Институт минералогии УрО РАН Миасс, 2015.
- Smirnova T.N., Pekov I.V., Varlamov D.A., Kovalskaya T.N., Bychkov A.Y. and Bychkova Y.V. Specific features of eudialyte decomposition in oxalic acid. In: Alkaline Magmatism of the Earth and Related Strategic Metal Deposits Proceedings of XXXII International Conference, 2015, pp. 119–121.
- Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. М.: Изд. "Земля", 1999. 326 с.

УДК 549.057

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ПЕНТЛАНДИТА И НИКЕЛИСТОГО ПИРРОТИНА, ЛЕГИРОВАННЫХ ПЛАТИНОЙ, ПАЛЛАДИЕМ И РОДИЕМ

Чареев Д.А.¹, Евстигнеева П.В.², Некрасов А.Н.¹, Ковальчук Е.В.², Тагиров Б.Р.²

¹Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область, Черноголовка; ²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва (chareev@iem.ac.ru)

CRYSTAL GROWTH OF PENTLANDITE AND NICKEL PYROTINE DOPED BY PLATINUM, PALLADIUM AND RODIUM

Chareev D.A.¹, Evstigneeva P.V.², Nekrasov A.N.¹, Kovalchuk E.V.², Tagirov B.R.²

¹D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district; ²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, RAS, Moscow (chareev@iem.ac.ru)

Abstract. Crystals of pentlandite and pyrrhotite were obtained at 550°C. It was shown that the solubility of Pt in synthetic pentlandite does not exceed hundreds of ppm, Pd - 0.9 wt.%, Rh reaches 7 wt.%. The solubility of palladium in nickel pyrrhotite does not exceed hundreds of ppm, but increases to 0.45 wt.% in Co-pyrrhotites.

Keywords: solution-melt method, gas transport method, salt melts, fluxes, sulfide minerals, sulfides, chalcogenides, intermetallics, phase relations, impurities

Введение

Система Fe-Ni-S является одной из наиболее важных геохимических тройных сульфидных систем. Состав многих массивных руд, ассоциирующихся с мафическими породами, можно рассмотреть, базируясь на данной системе. Так как многие из этих руд образовались как несмешивающиеся сульфидные расплавы в мафических магмах, система Fe-Ni-S, вероятно, является одной из немногих сульфидных систем, в которых высокотемпературные (>400°C) фазовые равновесия можно непосредственно применить к минерализации руд (Воган, Крейг, 1981). Изучением фазовых отношений занималось большое количество исследователей. В тройной системе существует несколько бинарных фаз, большинство из которых имеет минеральные аналоги. Большинство бинарных сульфидных фаз растворяет достаточное количество третьего компонента. Одной из нескольких тройных фаз в системе является пентландит, pn, (Fe,Ni)₉S₈₋₆, Fm3m.

Пентландит. Ранее предполагалось, что пентландит стабилен ниже 610-625°С. Он образуется по перитектоидной реакции из стехиометрического никелистого пирротина (Fe,Ni)S и одной из фаз на основе β -сульфида никеля и имеет состав с примерно равным количеством железа и никеля - Fe_{4.5}Ni_{4.5}S₈. Постепенно область гомогенности практически симметрично увеличивается и при 500°С составляет от ~Fe₆Ni₃S₈ до ~Fe₃Ni₆S₈.

В настоящий момент фазовые отношения в системе Fe-Ni-S вблизи пентландита сильно пересмотрены. В работе (Kitakaze et al, 2011) показано, что пентландит не возникает вследствие перитектоидной реакции, а является низкотемпературной модификацией фазы, названной высокотемпературным пентландитом h-pn со структурой *Pn3m*. Данная фаза состава Fe_{4.93}Ni_{4.07}S_{8.01} начинает образовываться по перитектической реакции с участием моносульфидного твердого раствора mss и жидкости при $870\pm3^{\circ}$ C. Ее область гомогенности значительно расширяется в сторону никеля при понижении температуры и при ~806°С существует безжелезистый высокотемпературный пентландит примерного состава Ni₄S₃, который на Ni-S диаграмме обозначается как β_2 (Lin et al. 1978). Таким образом, по сути, h-pn является бинарным сульфидом никеля Ni₄S₃, в котором более шестидесяти процентов никеля может замещаться железом. При температуре 625°C высокотемпературный пентландит начинает постепенно превращаться в пентландит, со стороны края, богатого железом. Между h-pn и pn образуется двухфазная область и небольшая разница в содержании серы. При понижении температуры область устойчивости пентландита становится все больше, размер двухфазной области (расстояние между h-pn и pn) также увеличивается. При 520°C h-pn и pn хорошо разнесены и различимы на фазовой диаграмме, а при 500°С фазы h-pn уже не существует. При 550°С пентландит имеет интервал составов Fe_{3.68}Ni_{3.32}S_{7.84} - Fe_{2.44}Ni_{4.55}S_{7.85, при 450°C} - Fe_{5.73}Ni_{3.27}S_{7.92} - Fe_{2.84}Ni_{6.16}S_{7.89} (Kitakaze et al, 2011).

Пирротин. Сосуществующий с пентландитом моносульфидный твердый раствор или никелистый пирротин mss имеет кристаллическую структуру NiAs, *P*6₃/*mmc*. При 400°С и выше его область устойчивости на Fe-Ni-S диаграмме имеет форму призмы с координатами NiS-FeS-Fe_{1-δ}S-Ni₁.
_εS, где δ и ε зависят от температуры (Kitakaze et al, 2011). Так как железо более легко окисляется, область гомогенности моноселенида железа шире, чем у никелевого аналога, т.е. $\delta > \epsilon$.

Сульфидные медно-никелевые месторождения являются важнейшим источником металлов платиновой группы (ЭПГ). Минералы системы Fe-Ni-S – основные компоненты руд этих месторождений. Пирротин (Fe_{1-x}S) с примесью Ni (до 2.6 мас.%) и пентландит (Ni,Fe)₉S₈ – минералы переменного состава, которые представляют наибольший интерес для выявления условий рудообразования на месторождениях Норильской медно-никелевой провинции. Там они являются важнейшими концентраторами ЭПГ. На месторождениях Норильского рудного района пентландит присутствует в трёх главных парагенетических ассоциациях сульфидов – низкосернистой, промежуточной по сернистости, и в высокосернистом парагенезисе. Составы пентландита и пирротина в этих ассоциациях чётко скоррелированы по железистости и определяются составом системы и параметрами рудообразования. Помимо палладия, содержание которого в пентландите может достигать 3 мас.%, пентландит и пирротин являются концентраторами Rh, Ir, Ru, Os, например (Дистлер и др, 1977). Установлено, что высокосернистый пирротин является концентратором платиноидов, в то время как содержание ЭПГ в стехиометрическом пирротине - троилите FeS существенно ниже. Вместе с тем, единого взгляда на условия, способствующие образованию обогащённого ЭПГ пентландита, не существует. В работах (Дистлер и др, 1976) и (Дистлер и др, 1977) образование богатых ЭПГ пентландитов связывается с режимом серы и содержанием Ni: обогащённые ЭПГ пентландиты установлены в высокосернистых парагенезисах с высоким содержанием Ni. Авторы работы (Czamanske et al, 1992) напротив, полагают, что содержания ЭПГ (в частности, Pd) в пентландите не связаны с летучестью серы и отношением Ni/Fe, а определяются последовательностью кристаллизации минералов и их ассоциаций из высокотемпературного сульфидного расплава. Таким образом, необходимо разрешение этого противоречия и выявление физико-химических условий, способствующих образованию обогащённых ЭПГ пентландитов для предсказания содержания этих элементов в сульфидах в зависимости от условий рудообразования.

Для выявления условий, способствующих образованию пентландитов, богатых ЭПГ, необходим физико-химический анализ природных образцов, или, что лучше, получение синтетических ЭПГпентландитов при различных условиях. Небольшие кристаллы являются более удобным объектом исследования, чем мелкокристаллический порошок, так как исключается вклад поверхностных явлений при накоплении примесей, появляется возможность исследовать вещество локальными методами с невысоким разрешением (например, LA-ICP-MS), появляется возможность механического отделения сосуществующих фаз друг от друга.

Так как (Fe,Ni)₉S₈ не сосуществует с собственным расплавом, его кристаллы невозможно получить конгруэнтными методами, например методами Бриджмена или Чохральского. Для получения предпочтительно кристаллов, легированных примесными компонентами, использовать инконгруэнтные методы синтеза, при которых кристалл растет при неизменных во времени физикохимических условиях (Чареев, 2016). Таким условиям удовлетворяют гидротермальный метод, метод газового транспорта и градиентный вариант раствор-расплавного метода (Чареев, 2016). Во всех трех методах изначально шихта находится в одной части реакционного сосуда, растворяется в реакционной среде, переносится и образует кристаллы в другой части реакционного сосуда с другими точно известными физико-химическими условиями. Отличаются методы только реакционной средой: вода, газ или неводный расплав. Нами было показано, что несмотря на удобство раствор-расплавного метода для получения кристаллов сульфидных минералов, легированных редкими и благородными металлами, совместный перенос железа и никеля сильно затруднен (Чареев и др. 2016). Для получения кристаллов пентландита и никелистого пирротина, легированных благородными металлами был использован метод газового транспорта с безводным хлоридом алюминия в качестве транспортного реагента.

Синтез

В качестве реактивов использовались безводный AlCl₃ (Fluka, 98%), карбонильные Fe, Ni и Co, кристаллическая сера ЛАБТЕХ (99.95%), проволоки и порошки благородных металлов. На первом этапе были получены порошкообразные прекурсоры состава (Fe_{1-x}Ni_x)₉S₈ и (Fe_{1-x}Ni_x)₉S₇ методом сухого синтеза в эвакуированных ампулах из кварцевого стекла при температуре 550°C.

Готовые прекурсоры помещались в другую кварцевую ампулу. Обычно ампулы имели длину 120-130 мм и внутренний диаметр 10-11 мм. Далее в ампулу помещалась проволока из благородного металла, имеющая обычно половину длины ампулы. Гигроскопичный хлорид алюминия (примерно 0.5

Синтез минералов

г) помещался в ампулу внутри главбокса с аргоновой атмосферой. Далее ампула вакуумировалась и запаивалась.

Ампулы помещались в трубчатую печь, так, чтобы часть ампулы с шихтой имела температуру 620±10°С, а противоположная часть ампулы, на которой росли кристаллы - 550±5°С. Синтез продолжался от трех до пяти месяцев.

Полученные кристаллы отмывались в холодной воде, потом в спирте, потом в ацетоне. Полученные образцы хранились на воздухе.

Обсуждение результатов

В результате в каждой ампуле за несколько месяцев в печи перенеслось и перекристаллизовалось от 100 до 200 мг вещества. Были получены как однофазные образцы пентландита и никелистого пирротина, так и их ассоциации. Практически всегда была возможность визуально отличать кристаллы пентландита от пирротина. Кристаллы пентландита имели размер до нескольких миллиметров, золотистый оттенок и характерную поверхность (Рис. 1). Кристаллы пирротина обычно были плоскими и гексагональными, миллиметрового размера.



Рис. 1. Кристалл пентландита.

Пирротины, сосуществующие с пентландитом, обычно имеют мольное соотношение (Fe+Ni)/S равное единице, поэтому, у них отсутствует нескомпенсированный магнитный момент. Таким образом, полученные кристаллы пирротина было невозможно было отделить магнитом.

Полученные кристаллы были исследованы методами EDX + WDX и LA–ICP–MS: сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450, ускоряющее напряжение 20 кВ, квадрупольный масс-спектрометр Thermo XSeries2 с лазерным испарением New Wave 213.

При анализе продуктов реакции можно сделать несколько выводов:

1. Кристаллы пентландита чаще получаются из шихты состава (Fe,Ni) $_9S_7$ и, иногда, из шихты, где присутствует металлическая проволока. Кристаллы пирротина чаще растут из шихты состава (Fe,Ni) $_9S_8$. Отношение железа и никеля в шихте слабо коррелирует с данным отношением в полученных кристаллах пентландитов и Ni-пирротинов. Вероятно, сказывается влияние примесных компонентов.

2. Кроме пентландитов и никелистых пирротинов, получены кристаллы высокотемпературных пентландитов (Pn3m) состава Fe_{8.8}Ni_{45.3}S_{45.7}, содержащего 0.186 at.% Pd, и состава Fe_{13.3}Ni₃₅Rh_{5.2}S_{46.5}.

3. В целом, полученные составы хорошо согласуются с фазовой диаграммой системы Fe-Ni-S при 550°C (Kitakaze et al, 2011). Что важно, совпадают составы сосуществующих пентландита и никелистого пирротина. Есть и различия. Во-первых, чуть отличается граница существования пентландита со стороны никеля: Fe_{2.76}Ni_{6.24}S_{7.61} у нас и Fe_{2.44}Ni_{6.56}S_{7.85} в (Kitakaze et al, 2011). Во-вторых, в наших экспериментах получена ассоциация «высокотемпературный пентландит + пирротин», тогда

как в работе (Kitakaze et al, 2011) при 550°С эти фазы не сосуществуют. То есть вместо ассоциации mss + h-pn существует ассоциация pn + h-gd + mss.

4. Железо-никелевые пентландиты могут содержать до 30 ppm Pt, до 0.5 wt% Pd. Стехиометрические (Fe+Ni=S) железо-никелевые пирротины могут содержать до 20 ppm Pt, до 200 ppm Pd. Заметной корреляции между отношением Fe/Ni и содержанием ЭПГ в пирротинах и пентландитах не наблюдается. Не удалось получить образцы Ni-пирротинов и пентландитов, содержащих больше нескольких ppm золота, рутения и осмия.

1. 5. При добавлении в систему кобальта незначительно увеличивается содержание платины и палладия в пентландите, незначительно увеличивается содержание платины в пирротине и значительно (до 0.1 wt%) палладия в пирротине.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ 20-35-70049 Стабильность.

Литература

Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. Москва, издательство «Мир», 1981.

Дистлер В. и др. (1996) Геол. рудн. месторожд. Т. 38. № 1. С. 41–53.

Дистлер В. и др. (1977) Геохимия, №11, 1635 – 1645.

- Чареев Д. (2016). Общие принципы синтеза кристаллов халькогенидов и пниктидов в солевых расплавах при стационарном температурном градиенте. *Кристаллография*, 61(3), 475-481.
- Чареев, Д. и др (2016). Синтез кристаллов халькогенидов и пниктидов в солевых расплавах при стационарном температурном градиенте. //Кристаллография, 61(4), 652-662.
- Czamanske G. K. et al (1992). A proton microprobe study of magmatic sulfide ores from the Noril'sk-Talnakh District, Siberia. //The Canadian Mineralogist, *30*(2), 249-287.
- Kitakaze, A. et al (2011). A revision of phase relations in the system Fe–Ni–S from 650 to 450 C.// The Canadian Mineralogist, 49(6), 1687-1710.
- Lin, R. Y.et al (1978). Thermodynamics and phase relationships of transition metal-sulfur systems: II. The nickel-sulfur system. //Metallurgical Transactions *B*, *9*(4), 531-538.

УДК 549.743.1:546.06

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОСНОВНЫХ КАРБОНАТОВ МЕДИ В АММОНИЙНО-ХЛОРИДНЫХ СИСТЕМАХ

Бубликова Т.М., Сеткова Т.В., Балицкий В.С.

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область (tmb@iem.ac.ru)

THEORETICAL STUDY OF THE SOLUBILITY OF BASIC COPPER CARBONATES IN AMMONIUM CHLORIDE SYSTEMS

Bublikova T.M., Setkova T.V., Balitsky V.S.

D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (tmb@iem.ac.ru)

Abstract. The phase formation in the system $CuO - CO_2 - H_2O - NH_4Cl$ was studied. for temperatures 25 °C, pressure 0.1 MIIa and concentration of ammonium chloride 1.0, 2.0 μ 3.0 *m*. Phase relations were studied by calculating and plotting the solubility diagrams of copper compounds in the specified system. The stability fields of tenorite, malachite, azurite, atacamite and compositions of solutions equilibrium with solid phases under specified conditions are determined. The effect of changes in the concentration of ammonium chloride on the copper content in an equilibrium solution with solid phases is shown.

Keywords: phase formation, tenorite, malachite, azurite, atacamite, ammonium chloride-solution, copper leaching, hydrometallurgy

Результаты исследования фазообразования в системе CuO – CO₂ – H₂O – NH₄Cl имеют непосредственное отношение к вопросам совершенствования технологии гидрометаллургического извлечения меди. Использование методов кислотно-щелочного выщелачивания позволяет решить проблемы пирометаллургического производства меди (экологическая из-за повышенной тепло-, пылеи газоотделения, взрывоопасность), а также более комплексно использовать сырье, извлекать медь из бедных окисленных и самородных руд и отходов переработки первичных руд. Гидрометаллургические методы основаны на избирательном растворении медьсодержащих минералов, в том числе в аммиачных растворах. В зависимости от состава руды и эффективности применяемой технологии степень извлечения меди составляет от 20 (извлечение меди из шлаков медной плавки Балхашского медеплавильного завода) до 99 % (завод Бвана М'Кюбва, Замбия). Минералы оксида меди обрабатывают выщелачиванием измельченной руды щелочной средой с последующей стадией разделения. Лучшие результаты были получены при использовании в качестве выщелачивающего реагента смеси гидроокиси аммония с солями аммония (хлорида, сульфата, карбоната) (Nadirov et al., 2017; Xi Wang et al., 2010; Liu Wei et al., 2010).

Задачей настоящего исследования было изучение фазообразования и установление полей стабильности твердых фаз в медно-карбонатных системах с участием растворов хлорида аммония, влияния концентрации хлорида аммония на растворимость соединений меди. Фазовые соотношения исследовали путем расчета и построения диаграмм растворимости соединений меди в системе CuO – $CO_2 - H_2O - NH_4Cl$. Расчет проводили с использованием программного комплекса HCh (Shvarov, Bastrakov, 1999) и базы данных термодинамических свойства веществ, которая была сформирована ранее при расчете диаграмм растворимости системы $CuO - CO_2 - H_2O - NH_3$ (Бубликова, Балицкий, Тимохина, 2000). Дополнительно в базу включены значения термодинамических свойств твердых веществ и частиц раствора, в составе которых присутствует хлор.

Изотермические диаграммы растворимости системы $CuO - CO_2 - H_2O - NH_4Cl$ для температуры 25 °C, давления 0.1 МПа и концентраций хлорида аммония 1.0, 2.0 и 3.0 *m* представлены на рис. 1а. Выбранный диапазон концентраций NH_4Cl соответствует концентрациям соли, используемым в промышленных методах выщелачивания меди.

Из более двухсот медьсодержащих минералов промышленное значение имеют только 15, в том числе азурит, атакамит, тенорит и наиболее распространенный минерал в рудах оксида меди малахит. Как видно из рис. 1а, в заданных условиях твердые фазы атакамита, тенорита, малахита, азурита и карбоната меди стабильны и имеют достаточно широкие поля устойчивости, причем атакамит образуется совместно с теноритом, малахитом и азуритом в разных количественных соотношениях, которые изменяются в зависимости от концентрации раствора и общей кислотности в системе (рис.

Труды ВЕСЭМПГ-2020

16). В растворах 1.0 *m* NH₄Cl с возрастанием парциального давления CO₂ и, соответственно, уменьшением pH раствора, соотношение количеств атакамита и тенорита не меняется и остается постоянным и равным 10% At + 90% Ten. С увеличением кислотности раствора содержание атакамита уменьшается: в поле стабильности At - Mal с 10 до 0.2 % и в поле At - Az от 0.2 % до 0. Количественные соотношения твердых фаз, равновесных с раствором 2.0 *m* NH₄Cl, иные (см. рис. 16), но характер изменения существенно не меняется: содержание атакамита уменьшается от 60 % (At - Ten) до 0 (At - Az). Повышение концентрации раствора до 3.0 *m* NH₄Cl приводит к тому, что поле устойчивости тенорита исчезает, в заданных термодинамических условиях его полностью замещает атакамит.



Рис. 1. Диаграммы растворимости (а) и соотношение полей стабильности (б) соединений меди в системе CuO – CO₂ – H₂O – NH₄Cl. T = 25 °C; P = 0.1 МПа; концентрация NH₄Cl: 1.0, 2.0 и 3.0 m. At – *атакамит, Ten* – *тенорит, Mal* – *малахит, Az* – *азурит.*

В природных условиях в зоне окисления медно-сульфидных месторождений (в отсутствии аммиака) наблюдается процесс замещения атакамита малахитом, нередко до образования полных псевдоморфоз (Урал, Турьинские рудники). Аналогичную закономерность можно видеть из рассчитанных диаграмм равновесия: при понижении концентрации хлорида аммония и повышении парциального давления СО₂ содержание атакамита уменьшается.

Анализ содержания общего количества меди в равновесных растворах показывает, что содержание ее увеличивается с увеличением концентрации хлорида аммония. Общую концентрацию меди определяет присутствие в растворе в основном медно-аммиачных комплексов вида $Cu(NH_3)_n^{2+}$ и

частиц CuCO₃⁰, CuHCO₃⁺, CuCl⁻₃. Сложный характер кривой растворимости в области At - Mal и At - Az связан с изменением их количеств при увеличении мольной доли CO₂ в растворе, т.е. при смещении в более кислую среду (при увеличении pCO₂) уменьшается содержание в растворе медно-аммиачных комплексов, а карбонатно-бикарбонатных частиц – возрастает.

Сравнение полученных результатов с нашими предыдущими теоретическими расчетами и экспериментальными данными по растворимости малахита в аммиачных растворах, показывает, что равновесные концентрации меди в растворе $2.0 \text{ и } 3.0 \text{ m } \text{NH}_4\text{OH}$ выше, чем в растворах $2.0 \text{ и } 3.0 \text{ m } \text{NH}_4\text{Cl}$ при тех же термодинамических условиях. Однако на практике чистая гидроокись аммония практически не применяется, т.к. она медленно растворяет металлическую медь и окись меди. Использование хлорида аммония дает определенные преимущества перед другими солями аммония, медь и другие цветные металлы образуют комплексы с хлорид-ионами, хорошо растворимые в воде; хлорид является агрессивным ионом, который улучшает кинетику растворения оксидов.

Результаты исследования процессов фазообразования, растворимости меди, изменения состава равновесных растворов с помощью термодинамического моделирования позволяют понимать реакцию системы на изменения, которые возникают при растворении минералов, варьировать условия при разработке конкретного гидрометаллургического процесса, прогнозировать результаты процесса выщелачивания в зависимости от состава исходной руды.

Работа выполнена в ИЭМ РАН, тема НИР АААА-А18-118020590150-6.

Литература

- Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Тимохина И.В. Синтез и основные свойства ювелирно-поделочного малахита. Синтез минералов. Т. 1. Александров, ВНИИСИМС. 2000. 662 с.
- Liu Wei, Tang Mo-tang, Tang Chao-bo, Ht Jing, Yang Sheng-hai, Yang Jian-guang. Dissolution kinetics of low grade complex copper ore in ammonia-ammonium chloride solution // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2010. V. 20. P. 910 – 917.
- Nadirov R., Syzdykova L, Zhussupova A. Copper smelter slag treatment by ammonia solution: Leaching process optimization // J. Cent. South Univ. 2017. V. 24. P. 2799 2804.
- Shvarov Yu.V., Bastrakov E. HCh: a Software Package for Geochemical Equilibrium Modeling: User's Guide (AGSO RECORD 1999/y). Canberra: Austr. Geol. Surv. Organisation; Dept. Industry, Science and Resources. 1999. 57 p.
- Xi Wang, Qiyuan Chen, Huiping Hu, Zhoulan Yin, Zhongliang Xiao. Solubility prediction of malachite in aqueous ammoniacal ammonium chloride solutions at 25 °C // Hydrometallurgy. 2009. V. 99. P. 231 – 237.

УДК 661.862.532.939:532.785

ПОВЕДЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ ЧЕРМИГИТ/ВОДНЫЙ РАСТВОР В ПРИЛОЖЕНИИ К ЗАДАЧЕ РАЗРАБОТКИ БИСУЛЬФАТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ НЕФЕЛИНА Зайцев В.А., Груздева А.Н., Хамизов Р.Х.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (alkaline@geokhi.ru)

ELEMENTS BEHAVIOR IN THE SYSTEM TCHERGEMITE/ACID SULPHATE SOLUTION (FOR THE PROBLEM OF AMMONIUM BISULFATE METHOD OF NEPHELINE PROCESSING) Zaitsev V.A., Gruzdeva A.N., Khamizov R.Kh.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (alkaline@geokhi.ru)

Abstract: Tschermigite (ammonium alum) crystallization from the solutions of nepheline leaching by ammonium bisulfate was experimentally studied. The distribution coefficients of metals were estimated. The distribution coefficients of alkali metals increase from Na to Cs. Distribution coefficients of trivalent metals decrease from Al to In. The metals behaviour strongly depend from the sulfate concentration in solution: distribution coefficients of Al and Ga and the co-crystallization coefficients Al/Ga and Al/Fe are increase with SO₄²⁻ concentration increase, while distribution coefficients of K, Rb and Cs and the co-crystallization coefficients Cs / Rb and Rb / K increase with dilution of solution.

Keywords: Tscermigite, alum, experiment, distribution coefficients, alumina, leaching nepheline salt method

Чермигит $NH_4Al(SO_4)_2*12H_2O$ – водорастворимый минерал, обнаруживаемый при детальном минералогическом изучении разнообразных специфических образований. Он найден в качестве вторичного при солевом выветривании пород, при гипогенном окислении лигнитов и бурных углей, в отложениях фумарол в вулканических термальных полях, а также в таких пограничных техногеннонатуральных обстановках, таких как пожары угольных и битуминозных пластов и терриконов и коррозии алюминий-содержащих материалов в сульфатных термальных источниках (Audra, Hoblea, 2007, Prikryl et al., 2007, D'Angeli et al., 2017, Житова и др., 2019 и др.).

Это вещество также известно под названием аммоний-алюминиевых квасцов, широко используемых в бумажной и текстильной промышленности, кожевенном производстве, медицине, представляющих важный химический реактив (Аммония-алюминия 1983). Кристаллизация квасцов – важная стадия в аммонийно-сульфатных методах переработки алюминиевого сырья, в частности, бисульфатном методе (Khamizov et al., 2019, Хамизов и др., 2020). Для оценки возможностей применения этого метода к нефелиновому сырью мы экспериментально изучали разложение нефелинового концентрата раствором бисульфата аммония и поведение компонентов в процессах фильтрации, промывки и охлаждении растворов.

Для экспериментов использована проба нефелинового концентрата, предоставленная ОАО Апатит. Состав концентрата, согласно данным рентгено-флюоресцентного анализа SiO2-49.63 % TiO2-0.32 % Al₂O₃-26.61% Fe₂O₃*-2.95 % MnO-0.05 % MgO-0.38 % CaO-1.34 % Na₂O-11.2 % K₂O-6.87 % P₂O₅-0.26 % SO₃-0.31 % Cl-0.08 %. Раствор содержал 40 масс % NH₄HSO₄ и 1 %H₂SO₄.

Эксперименты по разложению концентрата проводились в стеклянной конической колбе объёмом 500 мл, помещённой в водяную баню. Поддержание температуры и перемешивание смеси проводилось магнитной мешалкой с автоматическим регулированием температуры. Для минимизации потерь воды во время эксперимента за счёт испарения, колба была снабжена дефлегматором. Вакуумная фильтрация массы проводилась в горячем состоянии на специально изготовленной воронке Бюхнера диаметром 125 мм с электрическим нагревателем. Откачка воздуха производилась масляным вакуумным насосом VPA 115. После фильтрации колбу Бунзена нагревали для растворения выпавших за время фильтрации квасцов для отбора суммарной пробы, после чего переливали раствор в полипропиленовый контейнер для осаждения квасцов. Раствор в течение 2-3 часов оставался гомогенным. Выпавшие квасцы отделяли вакуумной фильтрацией из первичного фильтрата и первой промывочной жидкости через 18-24 часа. Из второй промывочной жидкости кристаллы появлялись через несколько суток, из третьей промывочной жидкости – через несколько недель. После вакуумной фильтрации отбирали пробы квасцов и равновесного раствора.

Отобранные пробы растворялись в дистиллированной воде и разбавлялись 0.1H HNO₃. В полученных растворах концентрации Al, Fe, K, Na, S были определены методом ICP-AS в ООО «Новая Химия» (аналитик O.B. Фокина), a Rb, Cs, Ga, In, Y, La, Cr - ICP-MS в ГЕОХИ РАН (аналитик М.О. Аносова).

Состав полученных кристаллов приведён в таблице 1. Он близко соответствует составу природного чермигита разного генезиса. Чермигит относится к группе квасцов, с общей формулой $A^+Z^{3+}(SO_4)_2*12H_2O$. Известны квасцы, в которых роль A^+ играют Na, K, Rb, Cs, Tl⁺, NH₄⁺, а роль Z^{3+} - Al, Fe³⁺, Cr, Ga, In, V³⁺, (Сонгина, 1964). Содержания микроэлементов в растворах и кристаллическом осадке приведены в таблице 2.

Поскольку эти металлы образуют сульфатные комплексы типа [ASO₄]⁻, [ZSO₄]⁺ и [Z(SO)₂]⁻, рассмотрена зависимость коэффициентов распределения чермигит/раствор от концентрации сульфатионов в растворе (см. Рис. 1).

	0	1	2	3	4	5	6
			Массовые	проценты			
Al ₂ O ₃	10.47	10.98	11.33	12.42	10.94	11.57	11.39
Fe ₂ O ₃	0.12	0.16	0.12	0.05	-	следы	0.01
K ₂ O	0.33	0.26	0.25	0.26	0.21	следы	
Na ₂ O	0.21	0.14	0.06	0.04	0.21	0.21	0.17
SO ₃	32.3	31.4	31.69	33.73	34.93	35.11	35.14
		¢	Формульнь	ые единици	Ы		
Al	1.02	1.10	1.12	1.16	0.98	1.04	1.02
Fe ³⁺	0.01	0.01	0.01	0.00			0.00
K	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02		0.02
Na	0.03	0.02	0.01	0.01	0.03	0.03	0.00
SO ₄ ²⁻	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

Таблица 1. Состав полученного в экспериментах и природного чермигита

Примечание: анализы 0-3 – чермигит, полученный из растворов разложения нефелина бисульфатом аммония: 0 – из первичного фильтрата, 1 – из первого промывочного раствора, 2 – из второго промывочного раствора, 3- из третьего промывочного раствора, 4 – электронно-микрозондовый анализ чермигита с термальных полей вулканов Камбальный и Кошелевский (Житова, 2019), 5 – средний химический анализ чермигита из битуминозных сланцев шт. Вайоминг (Erikson, 1922).

Таблица 2. Содержание микроэлементов в чермигите и равновесном с ним растворе (ppb)

	Чермигит				Раствор			
	0	1	2	3	0	1	2	3
Rb	43588	42787	50997	110953	11566	4936	2172	1311
Cs	598	568	701	1804	86	46	6	5
Ga	16001	13409	9971	6874	738	944	1104	851
In	245	345	505	418	369	194	276	332
Y	4422	200	81	45	214	1493	1067	391
La	3362	200	179	134	16	1355	2092	891
Cr	627	946	1287	1804	818	515	816	381

Примечание: номера анализов соответствуют номерам в таблице 1.

Коэффициенты распределения щелочных металлов уменьшаются в ряду Cs-Rb-K-Na, что соответствует ряду увеличения растворимости алюминиевых квасцов этих металлов, причём коэффициенты сокристаллизации Cs/Rb и Rb/K увеличиваются при разбавлении растворов. В случае концентрированных растворах калий преимущественно концентрируется в жидкой, а в разбавленных – в твёрдой фазе.

Среди трехвалентных элементов наибольшие коэффициенты распределения наблюдаются для Al и Ga, значительно ниже они для Cr, Fe и In. Коэффициенты распределения алюминия и, в меньшей степени, галлия увеличиваются с ростом концентрации растворов, тогда как для Fe, In, и Cr наблюдается противоречивая, но в целом - обратная тенденция.



Рис. 1. Коэффициенты распределения компонентов между чермигитом и раствором при комнатной температуре.

Редкоземельные элементы, иттрий и стронций концентрируются в осадке, кристаллизующемся из первичного фильтрата, тогда как осадки, полученные из промывочных растворов - их практически не сдержат. Из этого можно заключить, что в данном случае совместно с квасцами осаждается двойной сульфат РЗМ с Na или NH₄.

Полученные результаты показывают, что при построении бисульфатной технологии нефелина целесообразна раздельная кристаллизация первичного фильтрата и промывочных растворов, поскольку в этом случае более эффективно отделение Al от Fe a также имеется перспектива попутного выделения редкоземельных элементов, Rb и Cs.

Благодарности: авторы благодарны О.В. Фокиной, и М.О. Аносовой за выполнение анализов растворов. Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН I.55П «Арктика — научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития (2018–2019)».

Литература

Алюминия-аммония сульфата додекагидрат // Химический энциклопедический словарь / Кнунянц И. Л. (гл. ред.). — М.: Советская энциклопедия, 1983. — С. 30. — 792 с.

Житова Е.С., Сергеева А.В., Нуждаев А.А., Кржижановская М.Г., Чубаров В.М. Чермигит термальных полей южной Камчатки: высокотемпературное преобразование и особенности ИКспектра// Записки Российского Минералогического Общества 2019 Ч. CXLVIII, № 1, С. 100-116

Сонгина О.А. Редкие металлы. Издательство Металлургия, 1964, 568 с.

Хамизов Р.Х. Зайцев В.А., Груздева А.Н., Крачак А.Н., Рарова И.Г., Власовских Н.С., Морошкина Л.П. О возможности кислотно-солевой переработки глиноземсодержащего сырья в замкнутом реагентном цикле// Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 7, С.1024-1032

Audra P. Hoblea F. The first cave occurrence of jurbanite [Al(OH SO₄)*5H₂O], associated with alunogen [Al₂(SO₄)₃*17H₂O] and tschermigite [NH₄Al(SO₄)₂*12H₂O]: thermal-sulfidic Serpents Cave// France. Journal of Cave and Karst Studies, 2007, v. 69, no. 2, p. 243–249.

D'Angeli I.M., Waele J.D., Carbone C., Parise M., Madonia G., Vattano M. Secondary Minerals From Italian Sulfuric Acid Caves // Proceedings of the 17th International Congress of Speleology 2017 pp. 237-241

Erickson E.Th. Tschermigite (Ammonium Alum) from Wyoming//Journal of the Washington Academy of Sciences 1922, Vol. 12, No. 3, P. 49-54.

Khamizov R.Kh., Khamizov S.Kh., Vlasovskikh N.S., Moroshkina L.P., Zaytsev V.A., Gruzdeva A.N., Krachak A.N. Research results and prospects for acid-salt processing of low quality bauxites and other alumina-containing raw materials in a closedcircuit. //TRAVAUX No. 48 ICSOBA 2019 Proceedings book of 37th Conference and Exhibition ICSOBA 2019 "Technology Conference of the Aluminium Industry, for the Aluminium Industry".-Krasnoyarsk, 16 – 20 Stptember 2019,-P. 407-416.

Prikryl R., Melounova L., Varilova Z., Weishauptova Z. Spatial relationships of salt distribution and related physical changes of underlying rocks on naturally weathered sandstone exposures (Bohemian Switzerland National Park, Czech Republic) // Environ Geol (2007) 52: P.409–420.

УДК 550.4.02 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Ад-Аи ПРИ ВЫСОКИХ СОДЕРЖАНИЯХ СЕРЕБРА (0.9 <x <1 Ag_xAu_{1-x}) Корепанов Я.И., Осадчий Е.Г.

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область (yakoff@iem.ac.ru)

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF Ag-Au ALLOY WITH HIGH CONCETRATION OF SILVER (0.9 <x <1 Ag_xAu_{1-x}) Korepanov Ya.I., Osadchii E.G.

D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (yakoff@iem.ac.ru)

Abstract. In a previous study, using one composition as an example, it was shown that the activity coefficient (γ) of silver in the composition region is close to pure Ag (0.9 <x <1 Ag_xAu_{1-x}) γ > 1, and for the rest of the composition region Ag (0.9 <x <1 Ag_xAu_{1-x}) γ > 1. To exclude experimental errors and the human factor in the composition range close to pure silver, one sample were additionally synthesized: Ag_{0.92}Au_{0.08}. The results obtained using a digital scanning microscope (analysis of the surface composition of the sample) and EMF measurements in the electrochemical cell (A) confirmed a positive deviation from ideal solid solution in the region of 0.9 <x <1 Ag_xAu_{1-x}.

Keywords: AgAu, alloy, thermodynamics, solid solution, EMF, gold, silver, dilute solution

Введение

За последние 100 лет термодинамические параметры сплава серебра и золота неоднократно исследовались (Bogdanov et. al., 2015, Barker et. al., 1983, Fischbach, 1980, Korepanov, Osachii, 2018, Osadchii, Korepanov, Zhdanov 2016, Santoso et. al., 2020, Zarkevich N. A. et al. 2008, Осадчий, Корепанов, 2017, White et. al., 1957). В этих работах, как правило использовались ранее предложенные термодинамические модели твердых растворов и ограниченное количество собственных экспериментальных данных – калориметрических и/или электрохимических. Основным недостатком этих работ является однократное получение экспериментальных данных.

Наиболее надежными, в данном случае, являются данные, полученные методом полностью твердотельной гальванической ячейки с неоднократным проведением эксперимента по температуре от максимума к минимуму для всех исследуемых составов. Относительная простота и высокая надежность метода позволяет получить массив [(ЭДС (Е), температуры (Т) и состава (х)] данных для определения термодинамических свойств твердого раствора без использования каких-либо моделей. Для этого необходимо и достаточно иметь экспериментальные значения активности серебра α (T,x).

Следует отметить, что в качестве твердого электролита с Ag^+ ионной проводимостью для изучения системы Ag-Au подходят Agβ-alumina и AgCl. Другие известные твердые электролиты на основе иодидов серебра, такие как AgI и RbAg4I5 проявляют химическое взаимодействие с твердым раствором и, вероятно, в разной степени, в зависимости от состава и температуры.

Основной задачей этого исследования было – показать на основе массива повторяемых экспериментальных данных, что существует положительное отклонение от закона Рауля в области составов Ag (0.9 <x <1 Ag_xAu_{1-x}).

Реактивы и материалы

Для изготовления образцов использовались листы золота (99.99%) и серебра (99.99%) толщиной 0.2 мм. В качестве твердого электролита использовалась керамика Agβ-alumina (Ionotec LTD, Англия).

Твердотельная гальваническая ячейка и методика эксперимента

Принципиальная схема электрохимической ячейки представляет собой столбик из 3 таблеток диаметром 6 мм и толщиной от 1 до 5 мм. Как правило, это: электрод сравнения Ag, исследуемый сплав AgAu твердый электролит (Agβ-alumina) или AgCl между ними, а также инертные электроды:

(-)
$$Pt|C(graphite)|Ag|Ag\beta-alumina|Ag_xAu_{1-x}|C(graphite)|Pt(+)$$
 (A)

Детальное описание конструкции установки и методики проведения эксперимента подробно описаны в статье (Osadchii, Rappo, 2004).

Результаты

Был произведен рентгеноспектральный анализ (Таб.1.) поверхности образцов при помощи цифрового сканирующего микроскопа Tescan Vega TS5130MM (Camscan MV2300), с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA PentaFET x3. Полученные данные показали незначительные отклонения от синтезированного состава образцов (не более 0.5% мольной доли серебра).

Были получены зависимости ЭДС от температуры в электрохимической ячейке (А) для трех составов (Таблица. 1).

Таблица. 1. Уравнения температурной зависимости ЭДС электрохимической ячейки (A) для трех составов

2.2.2 7 2.7	E=a	a+bT	T/V	Vor no rovov	\mathbb{R}^2	
состав	a±3%	b±3%	1/K	кол-во точек		
$Ag_{0.9}Au_{0.1}$	3.43	0.00659	335 - 640	78	0.9959	
Ag _{0.92} Au _{0.18}	0.160	0.00466	329 - 665	61	0.9974	
$Ag_{0.95}Au_{0.05}$	0.583	0.00105	335 - 780	91	0.9921	



Рис. 1. ЭДС электрохимической ячейки (А). Зависимости Экспериментальные и идеальные зависимости ЭДС от температуры и состава (Таблица 1.) и их сравнение с идеальными.



Рис. 2. Активность серебра в сплаве от состава при температуре 423 К.

Заключение

Метод ЭДС, с использованием в качестве твердого электролита в качестве электролита Agβalumina, был использован для прямого определения активности серебра в сплаве Ag-Au в температурном диапазоне 323-723 К. В ходе обработки результатов и сравнения с существующими исследованиями и моделями описания был подтвержден факт, что коэффициент активности (γ , $\gamma = \alpha/x$) серебра в широком диапазоне составов (0 <x <0.9 в Ag_xAu_{1-x}) γ >1, а для узкой области составов, богатой серебром (0.9<x <1.0 в Ag_xAu_{1-x}) γ <1, что показано на Рис.1 и Рис.2.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-05-00482.

Литература

- Осадчий, Е.Г., Корепанов Я.И., Исследование термодинамических параметров сплава Ag-Au, Труды научного семинара памяти профессора, доктора химических наук Игоря Львовича Ходаковского: сборник материалов Дубна, (2017).
- Barker W.W., Browner, R. and Lincoln F. J. "The System Silver--Gold: The Reproducibility of Silver Activity Measurements Using the Solid Ionic Conductor, Silver--Beta-Alumina." Proc. Australas. Inst. Min. Metall. Vol. 288. 1983.
- Bogdanov V. I. et al. Interatomic interactions and thermodynamic parameters in dilute solid solutions of the Ag-Au system //The Physics of Metals and Metallography. 2015. T. 116. №. 7. C. 671-675.
- Fischbach, H. "EMF-measurements on Ag-Au-alloys employing Ag-beta-alumina." Zeitschrift Fur Metallkunde 71.7 (1980): 448-450.
- Korepanov Ya. I., Osadchii E. G. Thermodinamical model of phase diagramm Ag-Au-S in atmosperic pressure // Experiment in GeoSciences. — 2018. — Vol. 24. — P. 114–114.
- Okamoto, H., and T. B. Massalski. "The Ag–Au (Silver-Gold) system." Bulletin of Alloy Phase Diagrams 4.1 (1983): 30.
- Osadchii E.G., and Rappo O.A., "Determination of standard thermodynamic properties of sulfides in the Ag-Au-S system by means of a solid-state galvanic cell." American Mineralogist 89.10 (2004): 1405-1410.
- Osadchii, E. G., Korepanov, Ya I.and Zhdanov, N. N. "A multichannel electrochemical cell with glycerinbased liquid electrolyte." Instruments and Experimental Techniques 59.2 (2016): 302-304.
- Santoso I, Taskinen P, Jokilaakso A, Lindberg D, Thermodynamicproperties of Ag-Au alloys measured by a solid-state electrolyte EMF method, Thermochimica Acta (2020), doi: https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178658
- White, J. L., Orr R. L., and Hultgren R. "The thermodynamic properties of silver-gold alloys." Acta Metallurgica 5.12 (1957): 747-760.
- Zarkevich N. A. et al. Low-energy antiphase boundaries, degenerate superstructures, and phase stability in frustrated fcc Ising model and Ag-Au alloys //Physical Review B. 2008. T. 77. №. 14. C. 144208.

УДК 544.31:544.355-145.55 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ СаО-МgO Шорников С.И.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва; (sergey.shornikov@gmail.com)

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE CaO-MgO MELTS Shornikov S.I.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, (sergey.shornikov@gmail.com)

Abstract. Within the framework of the developed semi-empirical model, the calculations were made of thermodynamic properties of the CaO–MgO melts in the temperature region 2600–3300 K. The calculated values of the oxide activities and the mixing energies of melts are compared with available information.

Keywords: thermodynamic properties of oxide melts, the CaO-MgO system



Рис. 1. Диаграмма состояния системы CaO–MgO. Обозначения: I – MgO (твердый раствор); II – MgO (твердый раствор) + CaO (твердый раствор); III – MgO (твердый раствор) + жидкость; IV – CaO (твердый раствор); V – CaO (твердый раствор) + жидкость; VI – жидкость; символам 1–4 соответствуют данные, полученные в работах (Ruff et al., 1933; Афанасьев и Сальдау, 1950; Doman et al., 1965; Foex, 1968).

Значительный практический интерес к физико-химическим свойствам системы CaO– MgO, являющейся составной частью важнейших геохимических систем, обусловлен возрастающей потребностью в огнеупорах, обладающих повышенной стойкостью в металлургических процессах.

Высокие температуры плавления (T_m) оксидов магния и кальция - 3250±20 К (Ronchi & Sheindlin, 2001) и 3222±25 К (Manara et al., 2014), соответственно, вызывают трудности в определении энтальпий плавления (ΔH_m) этих оксидов, находящихся В интервале 50 -80 кДж/моль (Табл. 1).

Ранкин и Мервин (Rankin & Merwin, 1916) оценили положение эвтектической композиции в системе CaO–MgO, равной 59 мол. % CaO при температуре 2573±50 К. В последующих исследованиях были установлены положения областей твердых растворов оксидов, однако определенные эвтектические положения находились в широком интервале концентраций – от 45 (Афанасьев и Сальдау, 1950) до 59 мол. %

CaO (Doman et al., 1963) и температур – от 2553 (Wartenberg & Prophet, 1932; Wartenberg et al., 1937) до 2643 K (Ruff et al., 1933; Doman et al., 1963). Поэтому линия ликвидуса на диаграмме состояния системы CaO–MgO, представленной на рис. 1, была построена на основании согласующихся данных, полученных в работах (Foex, 1968; Ronchi & Sheindlin, 2001; Manara et al., 2014).

T _m (CaO), K	ΔH_m (CaO), кДж/моль	Ссылка	T_m (MgO), K	ΔH_m (MgO), кДж/моль	Ссылка
2900	52.000	Глушко и др., 1978–1982	3100	77.000	Глушко и др., 1978–1982
_	68.000	Eliezer et al., 1981	3105	57.650	Howald & Roy, 1991
3173	59.050	Howald, 1992	3105	74.200	Howald, 1992
3200	79.496	Barin, 1995	3105	77.822	Barin, 1995
3200	79.496	Chase, 1998	3105	77.822	Chase, 1998
3222	—	Manara et al., 2014	3250	—	Ronchi & Sheindlin, 2001
2845	79.496	Bale et al., 2016	3098	77.402	Bale et al., 2016
3214	62.881	Данная работа	3246	63.718	Данная работа

Таблица 1. Температура и энтальпия плавления оксидов кальция и магния

Кубашевский (Kubaschewski, 1972) на основании данных Халла (Halla, 1965) об образовании доломита из кальцита и магнезита сообщил о существовании CaMgO₂, разлагающегося при температуре 2573 K, что довольно близко к температуре эвтектической композиции в системе CaO–MgO (Doman et al., 1963). Рассчитанное Кубашевским значение энтальпии образования ($\Delta_f H_{298}$) этого соединения составляло -3.77 ± 0.62 кДж/моль и не противоречило термохимическим расчетам, выполненным Барин (Barin, 1995), однако уже в интервале температур 1173–1273 K как соединений, так и областей твердых растворов в системе CaO–MgO обнаружено не было (Fletcher et al., 1970; Terpstra et al., 1984), что свидетельствует о разложении этого возможного соединения при существенно более низкой температуре, чем сообщает Кубашевский (Kubaschewski, 1972).

Повелл и Сирси (Powell & Searcy, 1978) изучали термическое разложение доломита CaMg(CO₃)₂ в вакууме в области температур 770–900 К торсионным методом (эффузионным и по Лэнгмюру). По мнению авторов, доломит разлагается на газообразный CO₂ и стеклообразный CaMgO₂, для которого были рассчитаны энтальпия образования $\Delta_f H_{850} = 78.65$ кДж/моль и энтропия образования $\Delta_f S_{850} = 36.82$ Дж/моль/К, что значительно отличалось от данных работ (Kubaschewski, 1972; Barin, 1995). Предположение Повелл и Сирси (Powell & Searcy, 1978) об образовании стеклообразного CaMgO₂ базировалось на рентгеновском исследовании продукта разложения, показывающего широкие пики, соответствующие CaO и MgO, что, вместе с тем могло соответствовать и рентгеноморфной смеси оксидов. Авторы сообщают, что полученные торсионным методом термодинамические данные не согласуются с таковыми для доломита и его термически стабильных продуктов вследствие образования обнаруженного ими соединения CaMgO₂. Однако, скорей всего, это расхождение обусловлено тем, что Повелл и Сирси не учитывали в эксперименте эффекты конденсации и самоохлаждения, которые, как показали Львов и Уголков (L'vov & Ugolkov, 2003), приводят к систематическому и значительному искажению термодинамических данных о разложении доломита, что и объясняет различия в данных (Powell & Searcy, 1978) и (Kubaschewski, 1972; Barin, 1995).

Заметим, что помимо рассмотренного соединения CaMgO₂ в литературе упоминается ряд возможных структурных образований, смоделированных в рамках формализма полуэмпирических междуатомных потенциалов между оксидами кальция и магния – Ca₄MgO₅, Ca₃MgO₄, Ca₂MgO₃, CaMg₂O₃, CaMg₃O₄ (Kohan & Ceder, 1996; Stolbov & Cohen, 2002).

Результаты многочисленных теоретических работ, касающихся термодинамических свойств системы CaO–MgO, рассмотрены недавно в обзоре Лианг и др. (Liang et al., 2018). Однако, начиная с полуэмпирических расчетов, выполненных Кауфман (Kaufman, 1979), теоретические вычисления, как правило, ограничиваются построением диаграмм состояния системы CaO–MgO, которые, в целом, совпадают с экспериментальными данными, полученными Доман и др. (Doman et al., 1963). Можно отметить единственную теоретическую работу, выполненную Ву и др. (Wu et al., 1993) в рамках квазихимической модели, где рассчитаны активности оксидов (a_i) и энергия смешения (ΔG^m) в расплавах системы CaO–MgO в интервале температур 2773–3173 К. Представленные на рис. 2 результаты расчетов Ву и др. (Wu et al., 1993) свидетельствуют о незначительных отклонениях поведения расплава системы CaO–MgO от идеального. Однако сопоставить эти данные с другими экспериментальными и теоретическими не представляется возможным.

В настоящей работе были выполнены теоретические расчеты величин активностей оксидов и энергий смешения в расплавах системы CaO–MgO в области температур 2600–3300 К с помощью полуэмпирической модели (Shornikov, 2019) с целью уточнения ее параметров. Параметрами модели являлись рассчитанные из экспериментальных и теоретических данных значения стандартных энергий Гиббса ΔG° образования простых оксидов (CaO и MgO) и соединения CaMgO₂ (Kubaschewski, 1972; Barin, 1995), а также компонентов газовой фазы, перечисленные в табл. 2. В таблице также приведены рассчитанные значения ΔG° конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над системой CaO– MgO при температуре 2973 К, используемых для нахождения условий равновесия при заданном составе и температуре. Решение уравнения для общей энергии Гиббса исследуемой системы было найдено методом минимизации энергии Гиббса.

В расчетах были использованы значения температур плавления CaO и MgO – 3214±12 К и 3246±13 К, соответственно. Они были вычислены по данным Фокс (Foex, 1968) о положении линии ликвидуса в системе CaO–MgO и не противоречили экспериментальным (Ronchi & Sheindlin, 2001; Manara et al., 2014). Рассчитанные значения энтальпий плавления оксидов кальция и магния приведены в табл. 1 и соответствуют остальным данным. В термодинамических расчетах были учтены поправки, предложенные в работе (Gourishankar et al., 1993).

	Конденсиро	Газовая фаза						
Твердые фазы	ΔG°_{2973} ,	Жидкие фазы	ΔG°_{2973} ,	Компоненты	ΔG°_{2973} ,			
	кДж/моль		кДж/моль	газовой фазы	кДж/моль			
CaO	-284.532	CaO	-279.824	Ca	-106.479			
CaMgO ₂	-592.680			Ca ₂	-25.522			
MgO	-298.386	MgO	-293.027	CaO	-111.162			
				Mg	-139.971			
				Mg_2	-38.102			
				MgO	-172.921			
				0	56.337			
				O ₂	0.000			
				O ₃	320.027			
				04	284 677			

Таблица 2. Рассчитанные стандартные энергии Гиббса образования конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над системой CaO–MgO при температуре 2973 К



Рис. 2. Активности оксидов (**a**) кальция (1–3) и магния (4–6) и энергии смешения расплавов (**б**) в системе CaO–MgO при температурах 2973 (1, 3, 4, 6) и 3173 (2, 5, 7), рассчитанные: 1, 2, 4, 5 – в настоящей работе; 3, 6, 7 – Ву и др. (Wu et al., 1993).

Из рис. 2а можно заметить, что рассчитанные в настоящей работе активности CaO и MgO согласуются с положением линии ликвидуса в системе CaO–MgO и близки к идеалным, как и в случае работы (Wu et al., 1993). Энергия смешения расплавов в системе CaO–MgO (рис. 26) невелика: ее минимальное значение находится в интервале от -10 (при температуре 2973 K) до -14 кДж/моль (при температуре 3173 K). Различия в величинах ΔG^m , рассчитанных Ву и др. (Wu et al., 1993), с таковыми, определенными в настоящей работе, не превышают 2 кДж/моль во всей области концентраций. Наблюдаемые различия с результатами Ву и др. (Wu et al., 1993), по-видимому, обусловлены несколько отличающимися термодинамическими данными, принятыми для CaO и MgO (табл. 1), и отличающихся от таковых, рассчитанных в настоящей работе. Минимальное значение ΔG^m находится в области концентраций 50–55 мол. % CaO и близко к составу эвтектической композиции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-05-00801А).

Литература

Афанасьев С. К., Сальдау П. Я. Физико-химическое исследование тройной системы ZrO₂–MgO–CaO // Зап. Ленингр. Горн. Инст. 1950. Т. 24. С. 139–151.

- Глушко В. П., Гурвич Л. В., Бергман Г. А., Вейц И. В., Медведев В. А., Хачкурузов Г. А., Юнгман В. С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник (под ред. В. П. Глушко) / М.: Наука. 1978–1982.
- Bale C. W., Belisle E., Chartrand P., Degterov S. A., Eriksson G., Gheribi A. E., Hack K., Jung I.-H., Kang Y.-B., Melancon J., Pelton A. D., Petersen S., Robelin C., Sangster J., Spencer P., VanEnde M.-A.

FactSage thermochemical software and databases – recent developments 2010–2016 // CALPHAD. 2016. V. 54. № 1. P. 35–53.

- Barin I. Thermochemical data of pure substances / Weinheim: VCH, 1995. 2003 p.
- Chase M. W. NIST-JANAF thermochemical tables // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. Monograph № 9. 1951 p.
- Doman R. C., Barr J. B., McNally R. N., Alper A. M. Phase equilibria in the system CaO–MgO // J. Amer. Ceram. Soc. 1963. V. 46. № 7. P. 313–316.
- Eliezer I., Eliezer N., Howald R. A., Viswanadham P. Thermodynamic properties of calcium aluminates // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 19. P. 2835–2838.
- Fletcher B. L., Stevenson J. R., Whitaker A. Phase equilibria in the system CaO–MgO–B₂O₃ at 900 °C // J. Amer. Ceram. Soc. 1970. V. 53. № 2. P. 95–97.
- Foex M. Oxides with extremely good refractory properties for use as magnetohydrodynamic electrodes, electricity from magnetohydrodynamics // Proc. Symp. "Electricity from MHD". 1968. V. 5. P. 3139–3160.
- Gourishankar K. V., Ranjbar M. K., Pierre G. R. S. Revision of the enthalpies and Gibbs energies of formation of calcium oxide and magnesium oxide // J. Phase Equil. 1993. V. 14. № 5. P. 601–611.
- Halla F. Note on the thermodynamics of formation of dolomite // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 3. P. 1065.
- Howald R. A., Roy B. N. Lattice and polynomial model for defect spinels, the magnesium oxide alumina system // CALPHAD. 1991. V. 15. № 2. P. 159–172.
- Howald R. A. Comments on the MgO–CaO system // CALPHAD. 1992. V. 16. № 1. P. 25–32.
- Kaufman L. Calculation of quasibinary and quasiternary oxide systems II // CALPHAD. 1979. V. 3. № 1. P. 27–44.
- Kohan A. F., Ceder G. Tight-binding calculation of formation energies in multicomponent oxides: application to the MgO–CaO phase diagram // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 2. P. 805–811.
- Kubaschewski O. The thermodynamic properties of double oxides (a review) // High Temp. High Press. 1972. V. 4. № 1. P. 1–12.
- L'vov B. V., Ugolkov V. L. Kinetics of free-surface decomposition of dolomite single crystals and powders analyzed thermogravimetrically by the third-law method // Thermochim. Acta. 2003. V. 401. № 2. P. 139–147.
- Liang S.-M., Schmid-Fetzer R. Complete thermodynamic description of the Mg–Ca–O phase diagram including the Ca–O, Mg–O and CaO–MgO subsystems // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 14. P. 4768–4785.
- Manara D., Bohler R., Capriotti L., Quaini A., Bao Z., Boboridis K., Luzzi L., Janssen A., Poml P., Eloirdi R., Konings R. J. M. On the melting behaviour of calcium monoxide under different atmospheres: a laser heating study // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 6. P. 1623–1636.
- Powell E. K., Searcy A. W. Kinetics and thermodynamics of decomposition of dolomite to a metastable solid product // J. Amer. Ceram. Soc. 1978. V. 61. № 5–6. P. 216–221.
- Rankin G. A., Merwin H. E. The ternary system CaO–Al₂O₃–MgO // J. Amer. Chem. Soc. 1916. V. 38. № 3. P. 568–588.
- Ronchi C., Sheindlin M. Melting point of MgO // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. № 7. P. 3325–3331.
- Ruff O., Ebert F., Krawczynski U. Beitrage zur keramik hochfeuerfester stoffe. VII. Die binaren systeme: MgO-CaO, MgO-BeO, CaO-BeO // Z. anorg. allg. Chem. 1933. V. 213. № 4. P. 333-335.
- Shornikov S. I. Thermodynamic modelling of evaporation processes of lunar and meteoritic substance // Geochem. Int. 2019. V. 57. № 8. P. 865–872.
- Stolbov S. V., Cohen R. E. First-principles calculation of the formation energy in MgO–CaO solid solutions // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. № 9. P. 092203-1–092203-3.
- Terpstra R. A., Driessens F. C. M., Verbeeck R. M. H. The CaO–MgO–P₂O₅ system at 1000 °C for P₂O₅ ≤ 33.3 mole % // Z. anorg. allg. Chem. 1984. V. 515. № 8. P. 213–224.
- Wartenberg H. V., Prophet E. Schmelzdiagramme hochstfeuerfester oxyde. V. Systeme mit MgO // Z. anorg. allg. Chem. 1932. V. 208. № 4. P. 369–379.
- Wartenberg H. V., Reusch H. J., Saran E. Schmelzdiagramme hochstfeuerfester oxyde. VII. Systeme mit CaO und BeO // Z. anorg. allg. Chem. 1937. V. 230. № 3. P. 257–276.
- Wu P., Eriksson G., Pelton A. D. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the CaO–FeO, CaO–MgO, CaO–MnO, FeO–MgO, FeO–MnO, and MgO–MnO systems // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. V. 76. № 8. P. 2065–2075.

УДК 544.31:544.355-145.55 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ МgO-FeO

Шорников С.И.¹, Иванова М.А.¹, Минаева М.С.²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва; ²Nvidia Ltd, Москва (sergey.shornikov@gmail.com)

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE MgO–FeO MELTS Shornikov S.I.¹, Ivanova M.A.¹, Minaeva M.S.²

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow; ²Nvidia Ltd, Moscow (sergey.shornikov@gmail.com)

Abstract. Calculations of thermodynamic properties of the MgO–FeO melts were made in the temperature range 1600–3200 K based on the developed semi-empirical model. The calculated values of the oxide activities and the mixing energies of melts are compared with available information.

Keywords: thermodynamic properties of oxide melts, the MgO-FeO system



Рис. 1. Диаграмма состояния системы MgO–FeO (1–4) по данным (Bowen & Schairer, 1935; Schenk & Pfaff, 1961; Scheel, 1975; Wu et al., 1993), соответственно. Обозначения: I – твердый раствор (Mg,Fe)O; II – твердый раствор (Mg,Fe)O + жидкость; III – жидкость.

Физико-химические свойства системы MgO-FeO представляют интерес для понимания геологических процессов, обусловленных твердых наличием растворов ферропериклаза (Mg,Fe)O, являющегося одной основных ИЗ минеральных фаз нижней мантии Земли. Представленные рис. 1 на предварительные данные о диаграмме MgO-FeO, состояния системы полученные Боуен и Шайрер (Bowen & Schairer, 1935), близки к результатам последующих исследований (Schenk & Pfaff, 1961; Scheel, 1975) и принципиально не противоречат теоретическим расчетам (Wu et al., 1993). Температуры разложения $MgFe_2O_3$ (Carter, 1959) и MgFeO₂ (Yamauchi et al., 2014) не превышают 1300 экспериментально K, однако не определялись.

Активность оксида железа (a_{FeO}) в системе MgO-FeO в области температур 1050-1573 К была определена при изучении равновесий с участием газовых смесей H₂O / H₂ (Шашкина и Герасимов, 1953; Aubry et al., 1965; Berthet & Perrot, 1970), CO / CO₂ (Schmahl et al., 1961) и CO₂ / H₂ (Hahn & Muan, 1962; Katsura & Kimura, 1965; Nafziger & Muan, 1967; Saha & Biggar, 1974), а также методом э. д. с. (Engell, 1962; Гордеев и др., 1965; Abbattista et al., 1973; Srecec et al., 1987; Hasegawa et al., 2006). Краткая сводка условий экспериментов приведена в табл. 1. Значения *а*_{МеО} экспериментально не определялись и рассчитывались по уравнению Гиббса-Дюгема. Сопоставление концентрационных зависимостей экспериментальных данных о коэффициенте активности оксида железа (γ_{FeO}) в системе MgO–FeO при температурах, близких к 1173 и 1473 К, свидетельствует о положительных отклонениях от идеальности (Рис. 2). Из рис. 2а можно заметить имеющиеся расхождения при температуре 1173 К между данными, полученными в работах (Шашкина и Герасимов, 1953; Schmahl et al., 1961; Гордеев и др., 1965) и (Engell, 1962; Aubry et al., 1965; Berthet & Perrot, 1970), достигающие при 25 мол. % FeO значения $\delta\gamma_{FeO} \sim 0.3$. Подобные расхождения при температуре 1473 К наблюдаются между данными, полученными в работах (Гордеев и др., 1965; Srecec et al., 1987) и (Hahn & Muan, 1962; Hasegawa et al., 2006). Низкая точность этих данных не позволяет провести корректную оценку энтальпий и энтропий образования (ΔH , ΔS) твердых растворов в системе MgO-FeO (рис. 3), что следует из сопоставления результатов экспериментов (Шашкина и Герасимов, 1953; Hasegawa et al., 2006) и расчетов (Merli et al., 2015).

Метод	Т, К	FeO,	Кол-во	Ссылка
исследования		мол. %	составов	
Равновесия Н2О / Н2	1133–1333	0–100	18	Шашкина и Герасимов,
				1953
Равновесия СО / СО2	1073-1273	10–95	9	Schmahl et al., 1961
Метод э. д. с.	1073-1273	10–90	6	Engell, 1962
Равновесия CO ₂ / H ₂	1373–1573	5–95	8	Hahn & Muan, 1962
Метод э. д. с.	1173–1473	30–89	7	Гордеев и др., 1965
Равновесия Н2О / Н2	1123	4–73	6	Aubry et al., 1965
Равновесия СО2 / Н2	1433	20-80	5	Katsura & Kimura, 1965
Равновесия СО2 / Н2	1373–1573	30-80	5	Nafziger & Muan, 1967
Равновесия Н2О / Н2	1123	10–90	9	Berthet & Perrot, 1970
Метод э. д. с.	1073–1373	30–90	5	Abbattista et al., 1973
Равновесия СО2 / Н2	1433	15-65	5	Saha & Biggar, 1974
Метод э. д. с.	1050-1400	15-85	7	Srecec et al., 1987
Равновесия СО2 / Н2	1573	10-85	8	Srecec et al., 1987
Метод э. д. с.	1373–1573	12–90	9	Hasegawa et al., 2006

Таблица 1. Условия экспериментов по определению активности FeO в системе MgO-FeO



Рис. 2. _{УFeO} в системе MgO–FeO при температурах 1173 (**a**) и 1473 К (**б**), определенные в работах: **1** (Шашкина и Герасимов, 1953); **2** (Schmahl et al., 1961); **3** (Engell, 1962); **4** (Hahn & Muan, 1962); **5** (Гордеев и др., 1965); **6** (Aubry et al., 1965); **7** (Nafziger & Muan, 1967); **8** (Berthet & Perrot, 1970); **9** (Abbattista et al., 1973); **10** (Srecec et al., 1987); **11** (Hasegawa et al., 2006).



Рис. 3. Энтальпия (а) и энтропия (б) образования твердых растворов в системе MgO–FeO (1, 3, 7) и парциальные энтальпии и энтропии MgO (2, 5) и FeO (3, 6), определенные: 1–3 – Шашкиной и Герасимовым (Шашкина и Герасимов, 1953) и 4–6 – Хасегава и др. (Hasegawa et al., 2006), а также рассчитанная: 7 – Мерли и др. (Merli et al., 2015).

	Конденсиров	Газовая	Газовая фаза		
Твердые фазы	ΔG°_{2500} ,	Жидкие фазы	ΔG°_{2500} ,	Компоненты	ΔG°_{2500} ,
	кДж/моль		кДж/моль	газовой фазы	кДж/моль
MgO	-355.557	MgO	-340.913	Mg	-100.474
MgFeO ₂	-481.919			Mg_2	-4.268
MgFe ₂ O ₃	-602.032			MgO	-141.776
FeO	-118.362	FeO	-134.332	Fe	70.719
				Fe ₂	322.148
				FeO	31.496
				FeO ₂	40.263
				0	88.160
				O ₂	0.000
				O ₃	300.418
				O ₄	240.548

Таблица 2. Рассчитанные стандартные энергии Гиббса образования конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над системой MgO–FeO при температуре 2500 К

В настоящей работе были выполнены теоретические расчеты величин активностей оксидов и энергий смешения (ΔG^m) в расплавах системы MgO–FeO в области температур 1600–3200 К с помощью полуэмпирической модели (Shornikov, 2019) с целью уточнения ее параметров. Параметрами модели являлись рассчитанные из экспериментальных и теоретических данных значения стандартных энергий Гиббса ΔG° образования простых оксидов (MgO и FeO) и уже упомянутых соединений (Carter, 1959; Yamauchi et al., 2014), а также компонентов газовой фазы, перечисленные в табл. 2. В таблице приведены рассчитанные значения ΔG° конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над системой MgO–FeO при температуре 2500 К, используемых для нахождения условий равновесия при заданном составе и температуре. Решение уравнения для общей энергии Гиббса исследуемой системы было найдено методом минимизации энергии Гиббса.

Сопоставление рассчитанных нами величин активностей оксидов в расплавах системы MgO–FeO с определенными By и др. (Wu et al., 1993) показывает некоторое различие (рис. 4a), поскольку By и др. (Wu et al., 1993) предполагали в рассматриваемом температурном интервале (2473–3073 K) практически идеальное поведение расплава, допуская незначительные положительные отклонения от идеальности. Расчеты, выполненные в настоящей работе, также свидетельствуют об идеальном поведении расплава в области концентраций 80–100 мол. % FeO, но вместе с тем о перегибе концентрационных зависимостей активностей оксидов при достижении поля «твердый раствор (Mg,Fe)O + жидкость» согласно диаграмме состояния системы MgO–FeO (Bowen & Schairer, 1935; Schenk & Pfaff, 1961; Scheel, 1975), приведенной на рис. 1.



Рис. 4. Активности оксидов (**a**) магния (1–4) и железа (5–8) и энергии смешения расплавов (**б**) в системе MgO–FeO при температурах 2000 (1, 5), 2473 (2, 6, 9) и 2773 К (3, 4, 7, 8), рассчитанные: 1–3, 5–7 – в настоящей работе; 4 и 8 – Ву и др. (Wu et al., 1993); 9 – Мерли и др. (Merli et al., 2015).

Как следует из рис. 46, энергия смешения расплавов в системе MgO–FeO невелика: ее минимальное значение находится в интервале от -10 (при температуре 2000 K) до -15 кДж/моль (при температуре 2773 K). Различия в величинах ΔG^m , рассчитанных Мерли и др. (Merli et al., 2015) при температуре 2500 K, и Ву и др. (Wu et al., 1993) при температуре 2773 K (рис. 46), с таковыми, определенными в настоящей работе, не превышают 2 кДж/моль во всей области концентраций. Однако выполненные расчеты свидетельствуют о смещении минимального значения ΔG^m с ростом температуры, что отвечает приближению расплава к идеальному поведению.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-05-00801А).

Литература

- Гордеев И. В., Третьяков Ю. Д., Хомяков К. Г. Термодинамические свойства твердых растворов окиси магния и закиси железа // Вест. МГУ. Сер. 2. 1963. Т. 8. № 6. С. 59–61.
- Шашкина А. В., Герасимов Я. И. Равновесие твердого раствора FeO-MgO и активности компонентов раствора // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 3. С. 399-410.
- Abbattista F., Borroni-Grassi G., Maja M. Attivita della wustite in soluzioni solide (Fe,Mg)O_x // Metall. Ital. 1973. V. 65. № 9. P. 485–488.
- Aubry J., Gleitzer C., Offroy C., Berthet A. Actions du protoxyde de fer sur les oxydes de la colonne II A // Bull. Soc. Chim. France. 1965. № 4. P. 1151–1154.
- Berthet A., Perrot P. Equilibres dans le systeme Fe-Mg-O a 850 °C // Rev. Met. 1970. V. 67. № 9. P. 747-753.
- Bowen N. L., Schairer J. F. The system, MgO–FeO–SiO₂ // Amer. J. Sci. 1935. V. 29. № 170. P. 151–217.
- Carter R. E. Thermal expansion of MgFe₂O₄, FeO, and MgO 2FeO // J. Amer. Ceram. Soc. 1959. V. 42. № 7. P. 324–327.
- Dilner D., Kjellqvist L., Selleby M. Thermodynamic assessment of the Fe–Ca–S, Fe–Mg–O and Fe–Mg–S systems // J. Phase Equil. 2016. V. 37. № 3. P. 277–292.
- Engell H.-J. Gleichgewichtsmessungen an oxyd-mischkristallen // Z. Phys. Chem. 1962. V. 35. № 1–3. P. 192– 195.
- Hahn W. C., Muan A. Activity measurements in oxide solid solutions: the system "FeO-MgO" in the temperature range 1100° to 1300 °C // Trans. AIME. 1962. V. 224. № 6. P. 416-420.
- Hasegawa M., Tsukamoto T., Masanori I. Activity of iron oxide in magnesiowustite in equilibrium with solid metallic iron // Mater. Trans. 2006. V. 47. № 3. P. 854–860.
- Katsura T., Kimura S. Equilibria in the system FeO–Fe₂O₃–MgO at 1160 °C // Bull. Chem. Soc. Japan. 1965. V. 38. № 10. P. 1664–1670.
- Merli M., Sciascia L., Pavese A., Diella V. Modelling of thermo-chemical properties over the sub-solidus MgO–FeO binary, as a function of iron spin configuration, composition and temperature // Phys. Chem. Miner. 2015. V. 42. № 5. P. 347–362.
- Nafziger R. H., Muan A. Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system MgO–"FeO"–SiO₂ // Amer. Miner. 1967. V. 52. № 9–10. P. 1364–1385.
- Saha P., Biggar G.M. An investigation of magnesiowiistite as a calibrant of oxygen fugacity // Indian J. Earth. Sci. 1974. V. 1. № 2. P. 131–140.
- Scheel R. Gleichgewichte im system CaO–MgO–FeO_n bei gegenwart von metallischem eisen // Sprechsaal. 1975. V. 108. № 23–24. P. 685–686.
- Schenk H., Pfaff W. Das system eisen (II)-oxid-magnesiunoxyd und seine verteilungsgleichgewichte mit flussigem eisen bei 1520 bis 1750 °C // Arch. Eisenhuttenw. 1961. V. 32. № 11. P. 741–751.
- Schmahl N. G., Frisch B., Stock G. Gleichgewichtsuntersuchungen an magnesiowustiten und magnesioferriten // Arch. Eisenhuttenw. 1961. V. 32. № 5. P. 297–302.
- Shornikov S. I. Thermodynamic modelling of evaporation processes of lunar and meteoritic substance // Geochem. Int. 2019. V. 57. № 8. P. 865–872.
- Srecec I., Ender A., Woermann E., Gans W., Jacobsson E., Eriksson G., Rosen E. Activity-composition relations of the magnesiowustite solid solution series in equilibrium with metallic iron in the temperature range 1050–1400 K // Phys. Chem. Miner. 1987. V. 14. № 6. P. 492–498.
- Wu P., Eriksson G., Pelton A. D. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the CaO–FeO, CaO–MgO, CaO–MnO, FeO–MgO, FeO–MnO, and MgO–MnO systems // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. V. 76. № 8. P. 2065–2075.
- Yamauchi K., Oguchi T., Picozzi S. Ab-initio prediction of magnetoelectricity in infinite-layer CaFeO₂ and MgFeO₂ // J. Phys. Soc. Japan. 2014. V. 83. № 9. P. 094712-1–094712-6.

УДК 550.42 НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННОЙ ИСТОРИИ УРЕИЛИТОВ Алексеев В.А., Павлова Т.А., Калинина Г.К.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (AVAL37@mail.ru)

SOME FEATURES OF THE RADIATION HISTORY OF UREILITES

Alexeev V.A., Pavlova T.A., Kalinina G.K.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (AVAL37@mail.ru)

Abstract. The analysis of the distributions of the cosmic-ray exposure ages and masses of ureilites in comparison with those for ordinary chondrites, as well as the analysis of the track study results of the Kenna ureilite are presented. The characteristic features found in the distributions are most likely associated with the presence of a larger proportion of ureilites with the small cosmic-ray exposure ages among the ureilites with small sizes. This fact may be due to the faster delivery of small-sized meteoroids on the orbits crossing the Earth orbit, which in turn is associated with the more efficient transfer of the small bodies from the region of the asteroid belt in the resonances regions mainly in result of the action of "daily" component of the Yarkovsky effect.

Keywords: ureilites, cosmic-ray exposure ages, particle tracks

Введение. Среди метеоритов, общее количество которых превысило 70 000 экземпляров, на долю уреилитов приходится менее 0.8% - всего 553 метеорита (https://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php). Бо́льшая часть этих метеоритов (~55%) найдена в пустынях северо-западной Африки. Уреилиты отличаются от большинства других метеоритов



Рис. 1. Распределения найденных масс H- и Lхондритов и уреилитов. Стрелками отмечены положения максимумов гауссовых кривых. Затемненная часть относится к метеоритам с радиационным возрастом $T_{21} < T_{21,med}$

уникальным минералогическим составом, высоким содержанием углерода, наличием происхождения. внеземного алмаза Эти занимают второе метеориты место по распространенности среди ахондритов (после эвкритов). На основе выполненных ранее исследований предполагается разрушение и последующая реаккумуляция родительского тела уреилитов в ранней Солнечной системе, через ~5 млн лет после образования САІ кальций-алюминиевых включений (Goodrich 2004). Дальнейшая et al., история родительского тела уреилитов может быть частично установлена по данным об их радиационных возрастах. В работе (Leya, Stephenson, 2019) приведены результаты новых определений радиационных возрастов, а также компиляция возрастов, полученных исследователями другими И скорректированных с привлечением рассчитанной ранее (Leya, Masarik, 2009) зависимости скорости образования ²¹Ne космогенного от доатмосферного радиуса метеорита и степени экранирования исследуемого образца. В представленной работе приведены результаты анализа распределения радиационных возрастов и масс уреилитов в сопоставлении с таковыми для обыкновенных хондритов, а также анализ результатов трековых исследований уреилита Kenna по данным (Wilkening, Marti, 1976).



Рис. 2. Распределения радиационных возрастов метеоритов в сопоставлении с найденной массой. Пунктирные линии соответствуют медианным значениям соответствующих величин. I÷IV – квадранты.

Распределение масс обыкновенных хондритов И уреилитов. Олна ИЗ особенностей уреилитов – заметное различие в распределении найденных масс от распределений масс наиболее распространенных обыкновенных хондритов (химических групп H, L и LL). На рис. 1 показаны распределения масс H- и Lхондритов и уреилитов с известными радиационными возрастами (Т₂₁). Сведения о возрастах Н- и L-хондритов взяты из результатов выполненных ранее исследований (Алексеев, 2005 и приведенные там ссылки), радиационные возрасты 39 уреилитов взяты из (Leya, Stephenson, 2019).

Распределения масс как Н-, так и Lхондритов могут быть аппроксимированы гауссовой кривой, параметры которой приведены в таблице 1. Характерно, что для всех Н-хондритов известными с радиационными возрастами положение максимума кривой (2.82 кг) ниже значения максимума (3.62 кг) на величину $8 = 0.90 \pm 010$ кг для хондритов, возраст которых менее медианного значения T_{21.med}.

Максимум гауссова распределения масс L-хондритов приходится на более высокое значение (5.13 кг), чем для Н-хондритов. Однако, здесь, как и для Н-хондритов, положение максимума для метеоритов с $T_{21} \le T_{21,med}$, приходится на область более высоких значений массы (8 = 0.90 кг).

Таблица 1. Положение максимумов гауссовых кривых (рис. 1) в распределениях масс (*M*, кг) Н- и L-хондритов и уреилитов

Параметр распределения	Н-хондриты	L-хондриты	Уреилиты			
$M_{\rm av}$ (все метеориты)	2.82 ± 0.03	5.13 ± 0.06	0.25 ± 0.08			
$M_{\rm av} ({\rm T}_{21} \leq {\rm T}_{21,{\rm med}})$	3.62 ± 0.05	6.03 ± 0.08	0.11 ± 0.04			
$\Delta^{m{*})}$, КГ	0.90 ± 0.10	0.90 ± 0.09	$\textbf{-0.14} \pm 0.09$			
*) $\Delta = M_{av} (T_{21} \le T_{21,med}) - M_{av} (Bce)$						

Для уреилитов наблюдается иная картина. Положения максимумов приходятся на существенно более низкие значения масс, чем для H- или L-хондритов. При этом, в отличие от H- и L-хондритов, максимум гауссовой кривой для уреилитов с T₂₁≤T_{21,med} приходится на меньшее значение масс (0.11 кг), чем для всех метеоритов: 8 = -0.14 кг.

Найденные особенности в распределениях масс могут быть обусловлены различием как размеров, так и структуры родительских тел метеоритов этих групп.

Асимметрия в распределении возрастов метеоритов. Изучению распределений возрастов обыкновенных хондритов посвящено много работ (Алексеев, 2005 и приведенные там ссылки). Часто анализ распределений проводится для установления столкновительной истории метеоритов (Graf, Marti, 1995). Характерная особенность уреилитов проявляется при сопоставлении распределения их

радиационных возрастов с таковыми для метеоритов других типов (рис. 2). Анализ распределений возрастов более 700 H- и L-хондритов показал малую величину асимметрии. Коэффициент асимметрии $\alpha = [(N_{\rm I} + N_{\rm III}) - (N_{\rm II} + N_{\rm IV})]/(N_{\rm I} + N_{\rm III} + N_{\rm IV})$ характеризует относительное различие числа метеоритов в квадрантах I + III и II + IV. Квадранты формируются с привлечением медианных значений возраста (T_{21,med}) и массы (M_{med}) метеоритов в распределении. Чем сильнее отличается величина α от нуля, тем больше «перекос» и, соответственно, тем выше асимметрия в распределении. Из результатов анализа данных, показанных на рис. 2, видно (таблица 2), что коэффициенты асимметрии как для H-, так и для L-хондритов имеют близкие отрицательные значения, незначительно отличающиеся от нуля: $\alpha \sim -0.1$.

Для уреилитов коэффициент асимметрии положителен и существенно выше нуля (0.28 ± 0.08). Обусловлена такая особенность явно проявляющейся тенденцией увеличения радиационного возраста с увеличением массы.

Таблица 2. Количество метеоритов (N) в квадрантах I ÷ IV в распределениях масс (M, кг) в зависимости от радиационных возрастов (T_{21} , млн лет) H- и L-хондритов и уреилитов (рис. 2). Асимметрия в распределениях

Квадрант	Н-хондриты	L-хондриты	Уреилиты			
I (M> M_{med} , T ₂₁ >T _{21,med})	95	69	12			
II (M>M _{med} , $T_{21} \le T_{21,med}$)	110	82	7			
III (M \leq M _{med} , T ₂₁ \leq T _{21,med})	95	69	13			
IV (M \leq M _{med} , T ₂₁ >T _{21,med})	111	83	7			
Коэффициент асимметрии, α*)	-0.08 ± 0.02	-0.09 ± 0.02	0.28 ± 0.08			
*) $\alpha = [(N_{\rm I} + N_{\rm III}) - (N_{\rm II} + N_{\rm IV})]/(N_{\rm I} + N_{\rm II} + N_{\rm III} + N_{\rm IV})$						

Треки в уреилитах. Дополнительная информация об уреилитах может быть получена по результатам трековых исследований. Однако в настоящее время число таких исследований невелико. В виде примера рассмотрим данные, полученные (Wilkening, Marti, 1976) для уреилита Kenna с привлечением более поздних данных о радиационном возрасте этого метеорита и о зависимости скорости накопления треков в метеоритах разных размеров.

При изучении распределений треков в кристаллах оливина обычно привлекаются расчетные скорости накопления треков (ρ /T, где ρ – плотность треков, см⁻² и T – радиационный возраст метеорита, млн лет) в *пироксене хондритов* в зависимости от глубины залегания образца (d, см) в метеоритах разных доатмосферных размеров (Bhattachrja et al., 1973) с последующей коррекцией на оливин. Для унификации процедур анализа распределений, на основе результатов (Bhattachrja et al., 1973) были выполнены расчеты глубинного распределения скорости накопления треков ядер группы железа – VH-ядер ($24 \le 2 \le 28$) в *оливине хондритов* разных доатмосферных размеров (Алексеев и др., 2019). В этих расчетах учитывалось, что скорость накопления треков в пироксене выше, чем в оливине. По данным разных исследователей коэффициент превышения был найден равным от 1.8 до 2.9. В данной работе для расчета эквивалентной скорости накопления треков в пироксене по данным, полученным для оливина, использовалась средняя величина этих значений, составившая 2.3 ± 0.5 .

Близость значений валовой плотности уреилитов и обыкновенных хондритов разных химических групп, согласно представительной сводке данных (Macke, 2010), позволила использовать результаты расчетов глубинного распределения скоростей накопления треков в хондритах и для уреилитов.

В таблице 3 приведены трековые данные, полученные (Wilkening, Marti, 1976) для уреилита Kenna, пересчитанные с учетом скорректированного (Leya, Stephenson, 2019) радиационного возраста этого метеорита $T_{21} = 35.6$ млн лет (вместо использованного (Wilkening, Marti, 1976) значения 23.6 млн лет) и с привлечением глубинной зависимости скорости накопления треков в метеоритах разных размеров согласно (Bhattachrja et al., 1973). На основе этих данных выполнена оценка глубины залегания исследованных образцов ($d \sim 2$ и ~ 10 см) в доатмосферном гипотетически сферическом метеороиде радиусом $R \sim 15$ см.

Таблица 3. Модифицированные трековые данные для уреилита Kenna по (Wilkening, Marti, 1976)

Номер образца	Число кристаллов	Количество треков	Плотность треков, ho, 10 ⁶ см ⁻²	Скорость накопления треков, D, 10 ⁵ см ⁻² млн лет ⁻¹	Глубина залегания, <i>d</i> , см
1	48	5413	4.3	1.2	2 ± 1
2	20	2180	1.7	0.5	10 ± 1

Выводы. Установлены характерные особенности в распределении найденных масс и радиационных возрастов уреилитов в сопоставлении с таковыми для H- и L-хондритов – наиболее представительных химических групп обыкновенных хондритов. Максимум распределения найденных масс уреилитов приходится на существенно меньшую величину (0.25 кг) по сравнению с H- и L-хондритами: 2.8 и 5.1 кг соответственно. Для уреилитов найдена асимметрия в распределении радиационных возрастов, практически отсутствующая в распределениях возрастов H- и L-хондритов. Скорректированные трековые данные уреилита Кеппа свидетельствуют о незначительной глубине залегания исследованных образцов в доатмосферном метеороиде малого размера.

Отмеченные эффекты, вероятнее всего, связаны с наличием большей доли уреилитов с малыми радиационными возрастами среди уреилитов с малыми размерами. Этот факт может быть обусловлен более быстрой доставкой на орбиты, пересекающие орбиту Земли, метеороидов малых размеров, что, в свою очередь, связано с более эффективным переводом малых тел в поясе астероидов в районы резонансов, главным образом – под действием "суточной" компоненты эффекта Ярковского.

Работа частично поддержана Программой № 12 фундаментальных исследований Президиума РАН.

Литература

- Алексеев В.А. (2005) История обыкновенных хондритов по данным о стабильных изотопах благородных газов (обзор) // Астрон. вестн. **39** (2), 141–168.
- Алексеев В.А., Багуля А.В., Волков А.Е., Гиппиус А.А., Гончарова Л.А., Горбунов С.А., Грачев В.М., Дашкина А.Б., Калинина Г.В., Коновалова Н.С., Окатьева Н.М., Павлова Т.А., Полухина Н.Г., Старков Н.И., Тан Найнг Со, Чернявский М.М., Щедрина Т.В. (2019) Изучение радиационной истории палласитов методом трекового анализа // Краткие сообщения по физике. № 8, 15-22.
- Bhattacharya S.K., Goswami J.N., Lal D. (1973) Semiempirical rates of formation of cosmic ray tracks in spherical objects exposed in space: pre- and post-atmospheric depth profiles. *J. Geophys. Res.*, **78** (34), 8356-8363.
- Goodrich C. A., Scott E. R. D., Fioretti A. M. (2004) Ureilitic breccias: Clues to the petrologic structure and impact disruption of the ureilite asteroid. *Chemie der Erde* **64**, 283–327.
- Graf Th., Marti K. (1995) Collisional history of H chondrites // J. Geophys. Res. 100 (E10), 21247-21263.
- Leya I., Masarik J. (2009). Cosmogenic nuclides in stony meteorites revisited // Meteoritics & Planetary Science 44, 1061–1086.
- Leya I., Stephenson P.C. (2019) Cosmic ray exposure ages for ureilites—New data and a literature study // *Meteoritics & Planetary Science*, 1-21 (https://doi.org/10.1111/maps.13288).
- Macke R.J. (2010) Survey of Meteorite Physical Properties: Density, Porosity and Magnetic Susceptibility // Ph.D. Thesis, University of Central Florida. 332 p.
- Wilkening L.L., Marti K. (1976) Rare gases and fossil particle tracks in the Kenna ureilite // Geochim. Cosmochim. Acta. 40, 1465-1473.

УДК 669.017.3 МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАШЕНИЕ В ЖЕЛЕЗНЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ МЕТЕОРИТНОГО И ЛАБОРАТОРНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ Бадеха К.А.¹, Гроховский В.И.²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва; ²Уральский федеральный университет, Екатеринбург (ksenia_uimina@mail.ru)

PHASE TRANSFORMATION IN THE MONO CRISTALLS OF METEORITIC AND LABORATORY ORIGIN

Badekha K.A.¹, Grokhovsky V.I.²

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²Ural Federal University. Ekaterinburg (ksenia uimina@mail.ru)

Abstract. The work is devoted to the research of phase transformation in the iron meteorites Fe-18%Ni and terrestrial monocrystal steel containing Schlieren Bands or selective sheen in the polished and etched sections. The research was carried out using ZEISS Σ IGMA VP SEM with EBSD unit and the corresponding soft.

Keywords: monocrystals, IVB group meteorites, phase-transformations, EBSD-analysis, Schlieren Bands

Сталь по-прежнему считается одним из самых распространенных конструкционных материалов, а знания, полученные при изучении фазовых превращений и свойств в сплавах на основе Fe являются основой современного материаловедения. Бездиффузионные мартенситные превращения характеризуются выраженной ориентационной связью между кристаллическими решетками исходной и конечной фаз. Диффузии при этом не требуется, и превращение происходит при низких температурах. Существуют также бейнитные превращения, в которых рост новой фазы на определенном этапе является диффузионным но кристаллы новой фазы сохраняют форму и кристаллографические особенности, характерные для сдвиговых превращений.

Известен ряд примеров протекания мартенситного превращения в псевдомонокристаллах легированных сталей (Родионов, Счастливцев, 1996). При этом были зафиксированы особенности в виде появления зон селективного отражения (рис.1а), аналогичные по своим свойствам с оптическим эффектом Schlieren Bands (Buchwald, 1981), зафиксированном в высоконикелевых метеоритах класса атакситов и близких к ним несгруппированных метеоритах (Чинге).

В данной работы мы проводим кристаллографический анализ фаз, наблюдаемых в смежных зонах селективного блеска в ряде метеоритов (Hoba, Чинге, Cape of Good Hope, Iquique) и в псевдомонокристалле стали 40Х, предоставленного нам для исследования авторами (Родионов, Счастливцев, 1996). Для определения кристаллографических закономерностей между ОЦК- и ГЦКфазами исследуемых железных сплавов был применен метод EBSD, реализованный на электронном микроскопе ZEISS ΣIGMA VP.

Образцы и метод исследования. Для исследования были выбраны сталь 40 Х, выращенная по методу Бриджмена в виде псевдомонокристалла (Fe, 40%Cr), метеориты: Hoba (16,56 вес.% Ni, 0,07 вес.% Р), Cape of Good Hope* (16,3 вес.% Ni, 0,12 вес.% Р), Iquique (16 вес.% Ni, 0,09 вес.% Р), Чинге (16,58 Bec.% Ni, 0,05 Bec.% P).

Исследование структуры металла велось как на электронном, так и на оптическом микроскопах. При этом образцы были подвергнуты стандартной процедуре шлифовки на алмазных пастах с финишной полировкой в коллоидном растворе SiO₂ с размером частиц 0,04 мкм. Размер образцов варьировался от 2х3 см до 2х5 см, сталь 40Х была представлена в виде спила с шашки цилиндрической формы размером в диаметре около 2 см (рис. 1). Все образцы имели две смежные зоны селективного отражения. В метеорите Hoba встречаются до 4 типов зон селективного блеска, в зависимости от площади образца, но превалируют две. В стали 40 Х был выбран участок на границе двух видимых зон с ровной границей.

Монокристаллы выращивались на специально сконструированной установке по методу направленной кристаллизации Бриджмена-Стокбаргера. Условия кристаллизации обеспечивали получение плотного слитка длиной 150-180 и диаметром 15-20мм без заметной пористости (Родионов, Счастливцев, 1996).



Рис. 1. Образцы для исследования: а – Псевдомонокристалл стали 40Х, выращенный по методу Бриджмена в ИФМ УрО РАН, б- атаксит Нова, в – Саре of Good Hope, г – Чинге, д – Iquique, е-и – структура металла в образцах, электронный микроскоп.

Для определения кристаллографических закономерностей между ОЦК- и ГЦК-фазами исследуемых железных сплавов был применен метод EBSD, реализованный на электронном микроскопе ZEISS ΣIGMA VP. Обработка полученных Прямых Полюсных Фигур (ППФ) велась как с помощью специального программного обеспечения INCA Crystal 300, так и вручную в программе Carine Cristellography 3.1, наложением в программе Corel Draw и с помощью сеток Вульфа. С помощью наложения обработанных ППФ определялся угол между плотноупакованными плоскостями и направлениями для ОЦК- и ГЦК-фаз, входящих в известные ориентационные соотношения (Курдюмова-Закса, Нишиямы-Вассермана).

Экспериментальные ППФ разбивались на суперпозицию ориентировок с помощью программы Carine Cristellography 3.1, так, чтобы все имеющиеся полюсы были распознаны. Также определялся центр полюса, соответствующий максимальной интенсивности и проводился анализ ориентационных соотношений (OC) наложением в программе Corel Draw.

Расчет погрешности проводился для каждого полюса каждой ориентировки в программе Microsoft Excel, сопоставляя отклонение от теоретической модели, полученной в программе Carine Cristellography 3.1. Расчет ОС проводился с помощью авторской методики анализа матриц ориентационной связи для кубической решетки (ИФМ РАН, Гундырев с соавт., 2003).

Результаты и их обсуждение. В различных метеоритах плессит имел отличную структуру, хоть и без большеугловых границ (рис. 1 е-к). Структура металла - плессита определялась, в первую очередь, химическим составом, а также и термической историей метеоритных образов. Анализ ОС в метеоритах был подробно представлен ранее (Бадеха, с соавт., 2012). При исследовании стали 40Х методом EBSD было выявлено три фазы – мартенсит (42,3%), цементит Fe₃C (10,7%) и ОЦК-железо (14,1%). Наличие выделений цементита Fe₃C указывает на то, что процесс закалки псевдомонокристаллической стали 40Х прошёл не полностью по мартенситному типу, а с образованием нижнего бейнита, сопровождающегося выделением дисперсной фазы цементита.

Для каждой фазы с помощью пакета INCA Crystal 300 был получен набор полюсных фигур слева и справа от границы зон селективного отражения (3CO). Величина углового рассеивания текстурного максимума, характеризующая разориентацию кристаллических решёток дисперсных областей α₂-фазы в пределах каждой из двух 3CO доходит до 9° (Рис. 2).

Для мартенсита была выявлена суперпозиция трех кристаллографических ориентировок мартенсита, присутствующих в каждой ЗСО (Рис. 2), причём одна из них (MR1, ML1) являлась преимущественной. Можно выделить общую ось вращения кристаллов мартенсита [111] и [010], соответствующая направлению <110> исходной ГЦК-фазы.



ΠΠФ Анализ показал, что плотноупакованное направление [111] четырёх из шести кристаллов мартенсита и [010] для двух кристаллов мартенсита могут соответствовать общему плотноупакованному направлению <110> исходной аустенитной ГЦК-фазы. Было установлено, что все мартенситных выявленные ориентации кристаллов отвечают одному типу ориентационных соотношений соотношению Курдюмова-Закса. Была выявлена общая ось вращения для набора ориентаций мартенситных кристаллов [111] и [010]. Все ориентировки закручены вокруг одного направления исходной ГЦК фазы, и для нее с точностью 5-7° выполняется ориентационное соотношение Курдюмова-Закса с ОЦК кристаллами (Таблица 1). Для монокристаллов других сталей также наблюдалось неточное выполнение OC: ОС Курдюмова-Закса - разница в 2,3° градуса, ОС Нишиямы-Вассермана - разница в 2,9°

(Родионов, Счастливцев,1996). Сопоставление ориентации аустенита и средней ориентации мартенсита показало, что ориентационные соотношения лежат между ориентационными соотношениями и значимо отличаются от них и расположены ближе к соотношениям Курдюмова-Закса. К выводу о промежуточном характере ОС в атакситах пришли авторы работы (Goldstein, Michael, 2006).

Таблица 1. Ориентационные соотношения для преимущественных ориентировок мартенсита слева
(L) и справа (R) от границы ЗСО

Пара ориентаций	Плотноупакованные	Направления	Плоскости,	Вращение
	плоскости	-	лежащие в	вокруг оси
			направлении	кубической
				решетки
R_1, L_1	[111] _L [111] _R	$(-110)_{\rm L}$ $(-110)_{\rm R}$	$[111]_{L} \epsilon(-110)$	$[010]_{\rm L}$ $[010]_{\rm R}$
	с точностью $3,3^0$	с точностью 1,3 ⁰	$[111]_{R} \in (-110)$	с точностью $1,3^0$,
				[100] _L [100] _R
				с точностью $4, 4^0$,
				$[001]_{L}$ $[001]_{R}$
				с точностью 5,9 ⁰
R_2, L_2	[-111] _R [111] _L	$(101)_{\rm R}$ (0-11) _L	$[-111]_{R} \epsilon((101)_{R})$	[100] _L [0-10] _R
	с точностью $0,1^0$	с точностью $5,7^{0}$	$(0-11)_{R}$	с точностью $0,1^0$,
		$(0-11)_{\rm R}$ (-101) _L	$[111]_{L}\epsilon((0-11)_{L}$	[010] _L [[100] _R
		с точностью 11,6 ⁰	(-101) _L	с точностью $7,6^{\circ}$,
	$[1-11]_{R}$ [-1-11] _L	$(-101)_{\rm R}$ (011) _L	$[1-11]_{R} \in ((-101)_{R})$	$[001]_L$ $[001]_R$
	с точностью $0,1^0$	with 5,2 ⁰ accuracy	(011) _R	с точностью $8,6^{0}$
		$(011)_{\rm R}$ (-101) _L	$[-1-11]_{L} \epsilon((011)_{L})$	
		с точностью $0,1^0$	(-101) _L	
R ₃ , L ₃	$[010]_{\rm R}$ $[010]_{\rm L}$	$(-101)_{\rm R}$ $(-101)_{\rm L}$	$[010]_{R} \in ((-101)_{R},$	[11-1] _R [11-1] _L
	с точностью $0,1^0$	с точностью 5,7 ⁰	$(101)_{\rm R},$	с точностью
		$(101)_{\rm R}$ $(101)_{\rm L}$	$(001)_{\rm R}, (100)_{\rm R}.$	$12,7^{0}$
		с точностью 5,7 ⁰	$[111]_{L} \in ((-101)_{L},$	
		$(001)_{\rm R}$ (001) _L	(101) _L ,	
		с точностью 5,7 ⁰	$(001)_{\rm L}, (100)_{\rm L}.$	
		$(100)_{\rm R}$ $(100)_{\rm L}$		
		с точностью 11,6 ⁰		

Для метеорита Hoba получены ППФ (рис.3), наиболее близкие к теоретическим (Gold., Michael, 2006). При исследовании других метеоритов исследовались области максимальной интенсивности, что увеличивало величину ошибки при анализе полюсов.



Рис. 3. – ППФ для ОЦК-фазы в ПСО метеорита Hoba (соотносится с данными для Tawallah Valley (Goldstein., Michael, 2006). В целом наблюдаемые закономерности кристаллографических ориентаций в исследованных метеоритах и в псевдомонокристаллической стали, несмотря на различия в химическом составе, позволяют проследить общую закономерность - наличие набора ориентаций ОЦК-фазы, закономерно ориентированных по отношению к кристаллу исходной ГЦК-фазы. При применении метода EBSD удалось расшифровать лишь 3 пары

ориентировок в каждой ПСО (рис. 2, 3), однако при применении рентгеноскопии на просвет, удавалось идентифицировать 6 пар ориентаций ОЦК-фазы (*Buchwald*, 1981, Гундырев и др., 2003). При этом авторы (Гундырев и др., 2003) пришли к заключению, что для метеорита Чинге только одна интенсивная ориентировка ОЦК фазы из 12 связана инверсионным ОС Н-В (или Питча) с ГЦК-фазой, отличаются от К-З поворотом на 5,26°. Также установлено, что пары ориентировок не являются двойниками (Родионов, Счастливцев, 1996; *Buchwald*, 1981), что подтверждает и текущее исследование.

Для метеоритов Чинге и Hoba, по крайней мере одна из двух ориентировок ОЦК-фазы, создающих контраст ПСО, соответствует октаэдрическому направлению исходной ГЦК фазы. Для Iquique и Cape of Goog Hope слабо выраженная 3-я ориентировка соответствует октаэдрической плоскости кристалла исходной ГЦК-фазы. Ориентации внутри набора имеют общую ось вращения, которая соответствует <111> ГЦК. Для основных ориентировок с точностью до 4-6° выполняется ОС К-3, что говорит о фазовом превращении мартенситного типа в исходном ГЦК-монокристалле.

Выводы. Благодаря выполнению ориентационного соотношения методами EBSD выявляются по 3 ориентировки зерен α-фазы в каждой полосе, развернутых вокруг одной оси, что соответствует строению пакетного мартенсита (Родионов, Счастливцев, 1996). Таким образом, предполагается, что природа ПСО в высоконикелевых железных метеоритах и в псевдомонокристаллической стали 40Хрезультат реакции мартенситного типа $\gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma_{oct} \rightarrow \alpha + \gamma + \gamma_{oct}$. Результаты, полученные с разных сторон ПСО доказывают, что эффект полос селективного отражения обусловлен различной преимущественной ориентацией ОЦК-фазы. Выявлена единственная ориентация ГЦК-фазы, представляющая ориентацию родительского кристалла. Это указывает на незавершенность мартенситного превращения в IVB метеоритах. Исходя из этого, можно сделать предположение, что образование зон селективного отражения в псевдомонокристаллической стали 40Х и в метеоритном металле связано с различной ориентировкой пакетов мартенсита после неполного мартенситного превращения.

Авторы выражают благодарность музею Истории Мироздания, г. Дедовск за предоставление образца метеорита Cape of Good Hope. Исследование выполнено в рамках проекта № FEUZ-2020-0059 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

Buchwald V. F. On the Oriented Sheen *in Ataxites* / Buchwald, V. F. // Meteoritics. 1981. Vol. 16. P.298-299. Goldstein, J.I., Michael, J.R. The formation of plessite in meteoritic metal // Meteoritics and Planetary Science. 2006, vol. 41, № 4. P. 553-570.

- Бадеха К.А., Яковлев Г.А., Гроховский В.И. Мартенситное превращение в металле IVB метеоритов// VII Международная конференция, посвященная 110-летию со дня рождения академика Г.В. Курдюмова «Фазовые превращения и прочность кристаллов». Тезисы докладов. Черноголовка, 2012. С.211.
- Гундырев В.М., Теплов В.А., Кабанова И.Г., Карькина Л.Е., Хлебникова Ю.В., Табатчикова Т.И., Щеголева Н.Н., Текстурное состояние и кристаллографические особенности ОЦК- и ГЦК-фаз Fe-17% Ni метеорита Чинге, ФММ, 2003 том 95 N2, с. 72-80.
- Родионов Д.П., Счастливцев, В.М. Стальные монокристаллы. Екатеринбург: УрО РАН, 1996. 273 с. С. 10-260.

УДК 550.93, 551.7,523.525, 524.66

ГАЛАКТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ЦИКЛИЧНОСТИ: ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ И ТЕСТИРОВАНИЕ ПО ДАННЫМ ГЕОЛОГИИ АСТРОНОМИИ Баренбаум А.А.¹, Титоренко А.²

¹Институт проблем нефти и газа РАН, Москва (azary@mail.ru); ²Российский государственный университет нефти и газа, Москва (ya.titorenko7@yandex.ru)

GALAXY MODEL OF GEOLOGICAL CYCLISITY: OPTIMIZATION AND APPROBATION IN GEOLOGY AND ASTRONOMY

Barenbaum A.A.¹, Titorenko A.²

¹Oil and Gas Research Institute RAS, Moscow (azary@mail.ru), ²Russian State University of Oil and Gas, Moscow (ya.titorenko7@yandex.ru)

Abstract. A more advanced version of the galactic model of geological cyclicity was developed. The model allows you to build a universal geochronological time scale for the Phanerozoic and Precambrian, as well as to clarify the Sun distance to center of the Galaxy and its spiral structure.

Keywords: Galactic model of geological cyclicity; International and General stratigraphic scales; Galaxy spiral structure

Введение

В развитие результатов (Баренбаум, 2018) выполнена оптимизация параметров галактической модели геологической цикличности (Баренбаум, 2010), позволяющая рассчитать возраст границ стратонов геохронологических шкал фанерозоя и докембрия на основе анализа движения Солнца в Галактике. Цель работы состояла в том, чтобы:

- Разработать алгоритм более точного расчета орбиты движения Солнца в Галактике и времен пересечения им струйных потоков и галактических рукавов, чем в модели (Баренбаум, 2010).

- Оптимизировать параметры солнечной орбиты и галактических рукавов, обеспечивающих наилучшее согласие расчетов с данными Международной стратиграфической шкалы (МСШ) и российской Общей стратиграфической шкалы (ОСШ) для фанерозоя и докембрия

- Уточнить значения ряда параметров конструкции Галактики, измерить которые методами астрономии затруднительно или невозможно.

Галактическая модель

В соответствии с галактической моделью (рис. 1), спиральную конструкцию нашей Галактики формируют 2 системы ветвей, одна с логарифмическим, а вторая с архимедовым типом спиралей. Первые – это четыре галактических рукава, а вторая – два газопылевых струйных потока.



Рис. 1. Современное положение Солнца (Sun) на орбите (эллипс) относительно четырех галактических рукавов (римские цифры) и двух струйных потоков (арабские цифры в кружках) в проекции на плоскость Галактики. Орбита показана для последнего оборота Солнца вокруг центра (G.c.). Малый круг в центре, откуда истекают струйные потоки – ядерный диск. Больший круг, где галактические начинаются рукава, определяет размер изотермического ядра Галактики. Внешнее пунктирное кольцо соответствует радиусу коротации Галактики R*. Стрелка указывает направление движения Солнца по орбите, которое совпадает с вращением Галактики и поворотом линии апсид (прямая линия) орбиты Солнца. Звездочка показывает место в рукаве Crux-Scutum (IV), где ранее образовалась Солнечная система.

Галактические рукава описываются формулой $R(\phi) = R_0 \{\varkappa [\phi + (2k-1)/4]\}$, где: k = 1-4 – номер рукава; $\varkappa = ctg(\mu)$ – параметр, характеризующий угол закрученности μ рукавов и равномерно вращаются вокруг центра Галактики с периодом T_G .

Формула струйных потоков имеет вид $R(\phi) = V_s(t+\phi/\omega_d) = V_st + \rho\phi$, где $V_s - c$ корость истечения вещества из ядерного диска, t - время, $\omega_d = 2\pi/T_d - угловая$ скорость диска, T_d – период вращения; $\rho = V_s/\omega_d$ – параметр закрученности струйных потоков. Диск наклонен к плоскости Галактики на угол 22° (Физика космоса, 1986) и прецессирует с периодом вращения диска.

Величина R* = \varkappa/ρ определяет радиус коротации Галактики, при котором радиусы кривизны логарифмических рукавов и архимедовых струйных потоков одинаковы.

Солнце движется в галактической плоскости по эллиптической орбите с большой полуосью (α) и эксцентриситетом (e), характеризуясь аномалистическим (T_R) и сидерическим (T_{ϕ}) периодами вращения вокруг центра Галактики. Линия апсид солнечной орбиты вращается по ходу движения Солнца с периодом (T_G). При этом Солнце то приближается к центру Галактики на расстояние $R_{min} = \alpha(1-e)$, то удаляется от него на расстояние $R_{max} = \alpha(1+e)$. Одновременно Солнце совершает небольшие вертикальные колебания относительно галактической плоскости с периодом T_d .

Вследствие движения Солнца и разных скоростей вращения ядерного диска и галактических рукавов, их положение со временем меняется. При этом Солнце квазипериодически пересекает спиральные рукава и струйные потоки Галактики, и тогда Солнечная система на время ~2÷5 млн лет подвергается бомбардировкам галактическими кометами, причем разной интенсивности.

В истории Земли периоды таких бомбардировок являются эпохами глобальных катастроф: биотических, климатических и тектономагматических. Их времена зафиксированы геологами в геохронологической шкале в виде границ разного ранга фанерозоя и докембрия.

Галактическая модель позволяет вычислить возраст границ систем стратиграфической шкалы. Модель разрабатывалась и совершенствовалась на протяжении более 30 лет, претерпев несколько модификаций. В настоящее время на ее основе объяснен принцип построения стратиграфической шкалы (Баренбаум и др., 2002) и уточнено время главных событий докембрия (Баренбаум, 2018).

Сегодня в нашей стране рекомендованы для использования две стратиграфические шкалы: Международная стратиграфическая шкала (МСШ) и Общая стратиграфическая шкала (ОСШ) России, которые отличаются возрастом границ одноименных стратонов. Несмотря на все усилия, устранить противоречие между шкалами пока не удалось (Алексеев, 2015; Жамойда, 2015).

Оптимизация параметров галактической модели решает эту проблему.

Подход к оптимизации галактической модели

Анализ ОСШ и МСШ показывает (Баренбаум, 2018), что все 15 границ систем фанерозоя приходятся на эпохи бомбардировок кометами струйных потоков, когда Солнце находилось либо в галактических рукавах (12 событий), либо когда оно пересекало плоскость Галактики (3 события).

Это обстоятельство позволяет ввести меру «несогласованности» модели. Для первых событий этой мерой считать расстояние Солнца (ΔR_i) до середины ближнего к нему галактического рукава. А для последних трех событий – расстояние Солнца между его положением в данный момент времени и ближайший к нему момент времени, кратный периоду 25 млн лет.

На основании всех ΔR_i находилась среднеквадратичная величина отклонений

$$\Delta \overline{R} = \sqrt{\frac{1}{15} \sum_{i}^{15} \Delta R_{i}^{2}}, \qquad (1)$$

Невязка $\Delta \overline{R}$ служила критерием адекватности модели. Лучшей считалась модель с наименьшей величиной $\Delta \overline{R}$, которая выступала показателем ширины галактических рукавов.

Для ограничения числа оптимизируемых параметров все параметры модели, входящие в формулы расчета галактической орбиты Солнца и моментов пересечения им струйных потоков и галактических рукавов, были подразделены на две группы. Первые считались установленными в предыдущих версиях модели, а вторые – нуждались в уточнении.

«Установленными» параметрами модели считались:

1. Модель Галактики по Ж. Валле (Vallee, 2017), состоящая из четырех логарифмических рукавов с параметром закрученности спиралей *κ* = ctg μ, где μ угол закрученности рукавов.

2. Два струйных потока, закрученных в спирали Архимеда с параметром $\rho = 2.48$ кпк/рад, истекающих из прецессирующего ядерного диска с периодом вращения $T_d = 50$ млн лет.

3. Движение Солнца по эллиптической орбите, линия апсид которой поворачивается вокруг центра Галактики в направлении движения Солнца. Аномалистический и сидерический периоды Солнца $T_R = 250$ млн лет и $T_{\phi} = 222.223$ млн лет. Орбита Солнца лежит в плоскости Галактики. А сама Галактика как целое равномерно вращается вокруг центра с периодом $T_G = 200$ млн лет.

4. Фиксация положения Солнца на орбите в два момента времени. Первый момент – 2 ± 1 млн лет назад, когда Солнце находилось в струйном потоке Ориона-Лебедя (Orion-Cygnus); и второй момент – 567 ± 1 млн лет назад, когда Солнце пересекало осевую линию рукава Crux-Scutum (IV) на расстоянии радиуса коротации от центра Галактики $R^* = \rho/\varkappa$.

«Уточняемыми» параметрами модели являлись:

5. Расстояние Солнца от центра Галактики R₀.

6. Современное положение Солнца относительно рукавов Carina-Sagittarius и Perseus.

7. Большая полуось (α) и эксцентриситет (e) орбиты Солнца, связанные условием: $\alpha(1 + e) = \rho/\varkappa$, которое означает, что в точке апогалактия орбиты R_{max} Солнце достигает R*.

8. Начальные углы поворота линии апсид солнечной орбиты, а также четырех точек выхода галактических рукавов из центрального кольца и двух струйных потоков из ядерного диска, обеспечивающие выполнение условий 4 и 7.

Результаты оптимизации

Разработана программа, которая позволяет вычислять времена попадания Солнца в струйные потоки и галактические рукава при указанных выше условиях. Поиск оптимальных параметров модели, минимизирующих величину $\Delta \overline{R}$, автоматизирован. Расчеты проводились при вариации параметров: 1) R₀ менялся от 7.8 до 9.0 кпк с шагом 0.05 кпк, 2) угол μ от 70° до 90° с шагом 0.05° и 3) эксцентриситет солнечной орбиты $0.34 \le e \le 0.42$ с шагом 0.05. Большая полуось орбиты и начальный угол поворота ее линии апсид находились автоматически из условий 4 и 7.

Вычислялись скорость и ускорение движения Солнца в Галактике. Расчеты тестировались по данным геологии и астрономии. Выполнено в общей сложности более 100 тысяч расчетов.

Оптимизации состояла в минимизации величины $\Delta \bar{R}$ по каждому из варьируемых параметров при переборе значений всех других параметров модели. Обработка результатов расчета показала, что имеется оптимальный набор значений параметров, которые обеспечивают минимум невязки на уровне $\Delta \bar{R} \cong 0.4$ кпк. Оптимальными являются значения параметров: $R_0 = 8.35 \pm 0.05$ кпк, $\mu = 77.8 \pm 0.05^\circ$, $e = 0.37 \pm 0.005$ и $\alpha = 8.373$ кпк.

Апробация модели по данным геологии

На рис. 2. рассчитанные моменты попадания Солнца в струйные потоки и галактические рукава сопоставлены с границами фанерозоя ранга систем в ОСШ-1993 (красные вертикальные линии) и периодов в МСШ-2020 (синие линии). Абсолютный возраст одноименных границ обеих шкал показан внизу рисунка. Там же приведено общепринятое подразделение фанерозоя на эры.

Периодическая кривая – орбита Солнца, заштрихованные полосы – галактические рукава, римские цифры – номера рукавов. Значками с цифрами на солнечной орбите обозначены времена попадания Солнца в струйные потоки (кружки) и одновременно в галактические рукава (квадраты). Если в это время распространение струйных потоков совпадает с плоскостью Галактики, то такие события показаны значками черного цвета. Ширина рукавов $2\Delta \bar{R} = 0.8$ кпк, где умножение на 2 соответствует 95% доверительному интервалу.

Горизонтальной штрихпунктирной линией показан радиус коротации R^{*}=11.47 кпк. В эпохи 566.5 и 66.5 млн лет назад, когда Солнце находилось в рукавах III и IV на удалении R^{*}

от центра, на Земле происходили крупные геологические события, которые послужили основанием для их выделения в качестве начал палеозойской и кайнозойской эр. Событие аналогичное по следствиям для биосферы имело место 251 млн лет назад в рукаве II, что стало началом мезозойской эры.



Рис. 2. Сопоставление расчетов возраста границ систем фанерозоя с данными ОСШ-1993 и МСШ-2020.

Несмотря на разный возраст некоторых одноименных границ в ОСШ и МСШ, расчеты вполне согласуются с данными обеих шкал. Эпохи кометных бомбардировок, если и не всегда совпадают с границами ОСШ и МСШ ранга систем, то очень близки по времени к этим границам.

Тестирование модели по результатам астрономических наблюдений

Модель была подвергнута также тестированию по данным астрономических наблюдений. Ниже приведены результаты нескольких астрономических тестов.

Расстояние Солнца от центра Галактики. На рис. 2. приведена зависимость рассчитанной величины невязки $\Delta \overline{R}$ от принятой величины R_0 при оптимальных значениях $\mu = 77.8^{\circ}$ и e = 0.37. Расчет дает оптимальное значение $R_0 = 8.35 \pm 0.05$ кпк. На том же рисунке показана величина R_0 , измеренная астрономами: 1 – Gillessen et al (2009), 2 – Honma et al (2012), 3 – Gillessen et al (2013), 4 – Reid at al (2014), 5 – Бобылев и Байкова (2014), 6 – De Grijs & Bono (2016), 7 – De Grijs & Bono (2017), 8 – Vallee (2017), 9 – Camariolo et al (2018).

Мы видим, что значение $R_{\Theta} = 8.35 \pm 0.05$ кпк хорошо согласуется с найденным астрономами в пределах ошибок их измерений. Наш расчет отдает предпочтение группе точек в районе 8.3 кпк.









Степень закрученности галактических рукавов. Зависимость величины невязки $\Delta \overline{R}$ от угла закрученности рукавов μ при оптимальных $R_0 = 8.35$ кпк и e = 0.37 показана на рис. 3. График свидетельствует о наличии оптимального угла $\mu_{0\Pi T} = 77.8 \pm 0.05^{\circ}$.

0

Значение угла $\mu_{\text{опт}}$ сравнивалось с данными астрономов. В астрономии степень закрученности галактических рукавов характеризуют углом *i*, который связан с углом μ соотношением $i = \mu - 90^{\circ}$. Измерения астрономов дают $i = -12.9 \pm 2.9^{\circ}$ (Бобылев, Байкова, 2014), $-9.5 \pm 0.1^{\circ}$ (Дамбис и др., 2015), $-10.6 \pm 0.3^{\circ}$ (Расторгуев и др., 2017) и $-13.6 \pm 0.4^{\circ}$ (Valle, 2017). Результаты измерений, в пересчете на угол μ , лежат слева и справа от значения $\mu_{\text{опт}}$, и ни одно из них не попадает в поле рис. 3.

Скорость и ускорение движения Солнца по орбите. Изменение скорости движения Солнца по орбите от времени не может быть установлено из астрономических наблюдений. Вместе с тем, галактическая модель позволяет их вычислить.

На рис. 5. показано изменение скорости движения Солнца относительно центра Галактики во времени. Скорость Солнца меняется от V_{min}=186.5 км/с на максимальном удалении от центра R_{max} = 11.47 кпк, до V_{max}= 332.0 км/с на минимальном расстоянии R_{min}=5.46 кпк. Средняя скорость Солнца 273.1 км/с. В данный момент времени (t = 0) его скорость V_O = 240.8 км/с. В проекции на галактическую плоскость вектор V_O составляет с радиусом-вектором Солнца угол $\beta = 19.45^{\circ}$.



Рис. 5. Изменение орбитальной скорости движения Солнца во времени. Пунктир – средняя скорость

Рис. 6. Изменение ускорения движения Солнца по орбите во времени

На рис. 6. показан аналогичный график для изменения ускорения движения Солнца. График свидетельствует, что ускорение движения Солнца меняется с тем же периодом T = 250 млн лет. В точках орбиты R_{min} и R_{max} ускорение обращается в 0, меняя знак. В настоящее время Солнце движется к точке перигалактия орбиты с ускорением +1.8 км/с за 1 млн лет.

Гравитационный потенциал Галактики. Найденная орбита Солнца позволяет установить функцию распределение гравитационного потенциала U(R) в плоскости Галактики за пределами ее изотермического ядра. Потенциал U(R) в нашей модели может быть представлен в виде ряда

$$U(R) = c_0 \left[1 + \left(\frac{R}{R_{\Box}}\right)^{-1} + \frac{(1 - \xi^2)p}{2R_{\Box}} \left(\frac{R}{R_{\Box}}\right)^{-2} + \dots \right] c_M/c)^2$$
(2)

где: с₀ = MG/R₀ – постоянный коэффициент, р = $\alpha(1 - e^2)$ – параметр эллиптичности, $\xi = T_{\phi}/T_R$, М – масса Галактики внутри среднего радиуса орбиты Солнца ($\alpha = R_0$), G – гравитационная постоянная.

В формуле (2) первый член разложения по R определяет движение Солнца по эллиптической орбите с параметрами α и *e*, а квадратичный член характеризует поворот линии апсид солнечной орбиты. В нашей модели множитель перед этим членом равен 0.091.

Величину с₀ можно рассчитать через среднюю квадратичную скорость звезд в изотермической сфере Галактики как с₀ = $\frac{2}{3}\overline{V}^2$, где \overline{V} = 260 км/с, и тогда с₀ = 4.5×10¹⁴ (см/с)² (Баренбаум, 2002). А можно найти по параметрам орбиты Солнца как с₀ = L^2/pR_{\odot} , где L – момент количества движения Солнца относительно центра Галактики. Принимая R_☉ = 8.35 кпк, *e* = 0.37 и *α* = 8.373 кпк, получим p = 2.58×10²² см. В настоящее время L = V_☉ R_☉ Cos(β) = 5.094×10²⁹ см/с. Подставляя значения R_☉, p и L, находим c₀ = 4.50×10¹⁴ (см/с)².

Величина с₀ совпадает с вычисленной первым способом. Масса Галактики внутри радиуса орбиты Солнца, рассчитанная как $M = c_0 R_{\Theta}/G = 0.875 \times 10^{11} M_{\Theta}$, хорошо согласуется с результатами других авторов $M = (1.0-1.4) \times 10^{11} M_{\Theta}$ при $R_{\Theta} = 10$ кпк.

Заключение

Разработана более совершенная версия галактической модели геологической цикличности. Модель позволяет построить универсальную геохронологическую шкалу времени для фанерозоя и докембрия, а также уточнить расстояние Солнца до центра Галактики и ее спиральную структуру. Основные результаты сводятся к следующему:

• Развит новый подход к построению хроностратиграфических шкал фанерозоя и докембрия, учитывающий бомбардировки Солнечной системы галактическими кометами.

• Построена спиральная модель Галактики, наилучшим образом отвечающая результатам астрономических наблюдений и данным геологии.

• Установлено распределение гравитационного потенциала в плоскости Галактики вне радиуса ее изотермического ядра.

Литература

Алексеев А.С. (2015) Геология и геофизика, Т.56, № 4, С. 671-681.

Баренбаум А.А. (2010) Галактоцентрическая парадигма в геологии и астрономии. М.: ЛИБРОКОМ Баренбаум А.А. (2018) Труды ВЕСЭМПГ-2018. ISBN 978-5-905049-23-1. С.294-298.

Баренбаум А.А., Гладенков Ю.Б., Ясаманов Н.А. (2002) Стратиграфия. Геол. Корреляция. Т.10, №14, С. 3-14.

Бобылев В.В, Байкова А.Т. (2014) Письма в Астрон. журн. 2014. Т.40, №12, С. 840-849.

Дамбис А.К., Бердников Л.Н., Ефремов Ю.Н. и др. (2015) Письма в Астрон. журнал. Т.41, №9, С. 533-544.

Жамойда А.И. (2015) Геология и геофизика, т. 56, №4, с. 655-670.

Расторгуев А.С., Уткин Н.Д., Заболотских М.В. и др. (2017) Астрофиз. Бюлл. №72, 134-155.

Физика космоса. Маленькая энциклопедия /ред. Р.А.Сюняев. М: Сов.энциклопедия. 1986. 783 с.

Camarillo T., Varun M., Tyler M., and Bharat R. (2018) Publ. Astron. Soc. Pacific. 130, 4101.

Gillessen S., Eisenhauer F. Fritz T.K. et al (2009) Astrophys. J. V.707, №2, p. L114-L117.

Gillessen, S., Eisenhauer, F., Fritz, T. K., et al. (2013) Proc. IAU Symp., 289, 29.

de Grijs R., Bono G. (2016), Astrophys. J. Sup. Ser., V.227, 5.

de Grijs R., Bono G. (2017) Astrophys. J. Sup. Ser., V.232, 22.

Honma, M., Nagayama, T., Ando, K., et al. (2012), Publ. Astron. Soc. Japan, 64, 136.

Reid M. J., Menten K.M., Brunthaler A. Et al. (2014) Astrophys. J. 783, 130.

Vallee J.P. (2017) Astronomical Review. v.13, Issue 3-4, p.113-146.
УДК: 550.2: 523.4-1/-8

О КУМУЛЯТИВНОМ ОБРАЗОВАНИИ НА ЛУНЕ БАССЕЙНА ЮЖНЫЙ ПОЛЮС–ЭЙТКЕН ГАЛАКТИЧЕСКИМИ КОМЕТАМИ Баренбаум А.А.¹, Шпекин М.И.²

¹Институт проблем нефти и газа РАН, Москва (azary@mail.ru), ²Казанский федеральный университет, Казань (michaels1@yandex.ru)

ON THE CUMULATIVE FORMATION ON THE MOON OF THE SOUTH POLE-AITKEN BASIN BY GALACTIC COMETS

Barenbaum A.A.¹, Shpekin M.I.²

¹Oil and Gas Research Institute RAS, Moscow (azary@mail.ru), ²Kazan Federal University, Kazan (michaels1@yandex.ru)

Abstract. The hypothesis is proposed that the unique South Pole – Aitken basin on the Moon could arise as a result of the last four cometary bombardments of the Moon by galactic comets as a result of the cumulative mechanism of crater formation.

Keywords: South Pole –Aitken basin on Moon; galactic comets; cumulative mechanism of crater formation

Введение

Бассейн Южный полюс–Эйткен (ЮПЭ) является одной из крупнейших импактных структур не только на Луне, но и во всей Солнечной системе. Он был открыт полвека назад (Родионов и др., 1971) советскими космическими станциями «Зонд-6» (1968) и «Зонд-8» (1970). Но и сегодня его происхождение остается малопонятным.

Бассейн ЮПЭ имеет эллиптическую форму и расположен в южном полушарии на обратной стороне Луны (рис. 1). Свое название он получил по именам двух объектов на противоположных его сторонах: южного полюса Луны и кратера Эйткен. В бассейне имеются молодые кратеры и морские бассейны меньшего размера, а под его дном выявлен избыток плотных пород, не дающих гравитационную аномалию Буге, как у обычных масконов (James at. al., 2019).



Рис. 1. Карта высот Луны. Бассейн Южный полюс–Эйткен на обратной стороне Луны Обозначены: ЮП – Южный полюс, А – кратер Эйткен.



Рис. 2. Кольца в многокольцевом строении бассейна ЮПЭ, нанесенные на изображение Луны с центральным меридианом 160° западной долготы (Шевченко и др., 2007).

В строении бассейна выделяют (Шевченко и др., 2007) несколько несоосных колец (рис. 2) на разных топографических высотах, отличающихся диаметрами и составом пород. Кольцом «В» обозначен окружающий ЮПА вал диаметром 3500 км, который прослеживается по системе гряд в северо-западной, северной, северо-восточной и восточной части бассейна (Шевченко и др., 2007). В ряде точек бруствер достигает высоты H = 8 км. Вещество его пород, а также расположенной за ним

возвышенной местности обладают анортозитовым составом, типичным для пород верхней части коры Луны.

Эллипс «1» с большой полуосью 970 км соответствует профилю с H = 0 км, который отвечает сферической поверхности Луны радиусом 1738 км. Данный эллипс определяет фактический размер бассейна ЮПЭ. Его центр имеет координаты 53° южной широты и 169° западной долготы.

Эллипс «2» проведен на отметке H = -4 км. Его большая полуось составляет ~640 км, а центр еще более смещен к югу относительно кольца «В». Породы бассейна до глубины ~4 км содержат больше Fe и Th, что говорит о присутствии здесь материала средней и нижней коры Луны.

Кольцо 3 радиусом ~200 км отделяет самую глубокую часть бассейна, начиная с H = -6 км. Центр этого кольца смещен от центра кольца в юго-восточном направлении уже на 730 км. При этом состав пород вплоть до глубин H = -8 км мало отличается от пород вышележащего слоя.

Гипотезы происхождения бассейна ЮПЭ

Общепринятого объяснения происхождения бассейна ЮПЭ пока нет. Считается, что бассейн мог образоваться 4.2–4.3 млрд лет назад в результате падения на Луну очень крупного астероида (Hiesinger et al., 2012). В этом случае можно было бы ожидать присутствия в бассейне большого количества мантийного материала с глубин ~200 км. Такой материал, однако, отсутствует как в самом бассейне, так и на поверхности вокруг бассейна. Поэтому полагают, что падение произошло под малым углом (~30°) к поверхности Луны (*Wieczorek* et. al., 2012). Аргументом в пользу этого предположение является также наличие возвышенной местности главным образом на северо-востоке, а также северозападе от бассейна (рис. 1).

Вместе с тем, судя по смещению колец, авторы работы (Шевченко и др. 2007) нашли, что ударник двигался почти перпендикулярно к плоскости эклиптики. Угол его падения на Луну был ~75°. Смещение интерпретировано, как след траектории движения ударника непосредственно перед контактом с лунной поверхностью. Авторы также заключили, что ударник, скорее всего, являлся не астероидом, а телом кометного типа.

Вопрос о природе упавшего тела, образовавшего бассейн ЮПЭ, однако, не решен. Согласно (Byrne, 2005), ударник мог относиться к иной популяции космических тел, чем тела, в результате падений которых возникли все другие бассейны на Луне.

Новый подход к решению проблемы

В работах (Barenbaum, Shpekin 2018, 2019; Баренбаум, Шпекин, 2019) мы показали, что крупные кратеры и морские бассейны на Луне, а также Марсе и Меркурии созданы падениями не межпланетных астероидов, как общепринято считать (Melosh et al., 2013), а бомбардировками высокоскоростными кометами галактического происхождения. Бомбардировки носят характер интенсивных кометных ливней длительностью ≈1-5 млн лет, которые происходят в периоды пребывания Солнца в струйных потоках и спиральных рукавах Галактики и повторяются через 20-37 млн лет. При этом через 150 млн лет галактические кометы попеременно бомбардируют то южное, то северное полушария планет (Баренбаум, 2010).

В результате большинство кратеров диаметром 10–180 км и бассейнов размером более 180 км на Луне, Марсе и Меркурии возникли при последней и в меньшем количестве при двух-трех предыдущих бомбардировках, когда кометы преимущественно падали в южное полушарие планет.

Последняя бомбардировка мела место 5-1 млн лет назад, когда Солнечная система находилась в ближнем к Солнцу струйном потоке галактических комет – ветви Ориона-Лебедя. По нашим оценкам (Баренбаум, 2019; Barenbaum, Shpekin, 2020), плотность потока этих комет составила $\Phi \approx 5 \times 10^{-10}$ (год км²)⁻¹, а их плотность падений на Луну, Землю и другие планеты была $\approx 2 \times 10^{-3}$ км⁻².

При данной плотности падений комет на южном полюсе безатмосферных Луны и Меркурии, а также Марса, обладающего очень разреженной газовой оболочкой, происходило наложение кратеров от падений многих комет, что вело к увеличению глубины и размеров результирующей импактной структуры. Такой механизм образования самых крупных кратеров и морских бассейнов нами назван кумулятивным (Barenbaum, Shpekin, 2017, 2018).

Мы полагаем (Barenbaum, Shpekin,2020), что кумулятивным механизмом можно объяснить и происхождение на Луне бассейна ЮПЭ.

Обоснование гипотезы

Произведем следующий элементарный расчет. Вычислим количество галактических комет, упавших в площадь бассейна ЮПЭ в соответствии с их плотностью потока в ветви Ориона-Лебедя $\Phi \approx 5 \times 10^{-10}~(\text{год } \text{ km}^2)^{-1}$, и найдем их кинетическую энергию. Примем радиус бассейна R=2000~кm, среднюю энергию комет $E_k \approx 5 \times 10^{21}$ Дж и продолжительность их бомбардировки $\Delta t=4$ млн лет. Тогда

за это время на площадь бассейна могло упасть N = $\pi R^2 \Phi \Delta t \approx 6 \times 10^3$ комет с суммарной энергией $E_{\Sigma} = NE_k = 3 \times 10^{25} \, \text{Дж}.$

Эта энергия вполне могла пойти на образование бассейна ЮПЭ. Чтобы ответить на вопрос достаточно ее для этого или нет, сопоставим величину E_{Σ} с энергией выброса пород из бассейна при образовании его чаши. Рассмотрим самый крайний случай, когда все выброшенное из чаши бассейна вещество приобретает вторую космическую скорость, равную на Луне $v_2 = 2.4$ км/с, и покидает Луну. Требуемая для этого энергия составит $E = Mv_2^2/2$, где M – масса выброшенного вещества. Приняв глубину бассейна H = 6 км, его площадь $S = 3 \times 10^6$ км², и полагая, что породы состояли из анортозита плотностью $\rho = 3.3$ г/см³, получим объем пород $V = SH = 1.9 \times 10^7$ км³, их массу $M = \rho V = 6.2 \times 10^{19}$ кг и энергию, требуемую для выброса пород из бассейна, $E = 1.8 \times 10^{26}$ Дж.

Согласно (Melosh, 1989), при импактном образовании кратеров только небольшое количество материала из приповерхностной области кратера выбрасывается со скоростью, превышающей первую космическую скорость на планете. Основная масса пород имеет существенно меньшую скорость выброса, не позволяющую обломкам пород далеко удалиться от кратера.

Этим обстоятельством можно объяснить окружающий бассейн ЮПЭ вал из выброшенных при его образовании пород, а также происхождение более высокой местности на северо-востоке от бассейна. Поэтому если допустить, что основная масса вещества была выброшена из бассейна со скоростью на порядок меньшей второй космической для Луны, то требуемая для образования бассейна энергия снизится на 2 порядка величины и станет равной $\approx 5\%$ от суммарной энергии комет $E_{\Sigma} = 3 \times 10^{25}$ Дж.

Даже с учетом того, что при падении в бассейн каждой из 6000 галактических комет могла испариться, расплавиться и испытать нагрев до высоких температур масса пород, превышающая массу кометы в несколько раз (Melosh, 1989), энергоемкость этих процессов не превысит первых процентов от энергии E, расходуемой на образование чаши бассейна в целом.

Этот расчет показывает, что бассейн ЮПЭ вполне могли образовать галактические кометы. Ранее (Barenbaum, Shpekin, 2011, 2019) мы нашли, что ряд крупных кратеров и морских бассейнов южного полушария на обратной стороне Луны, в частности, кратеры Эйткен и Циолковский, а также Море Восточное возникли в период последней кометной бомбардировки 1-5 млн лет назад.

На рис. 1 хорошо видно, что эти структуры размещаются в пределах окружающего ЮПЭ с северавостока, севера и северо-запада обширного нагорья, состоящего, как мы полагаем, отчасти из пород, выброшенных при образовании бассейна. Поэтому возраст бассейна ЮПЭ старше 5 млн лет, а сам он вполне мог начать формироваться при трех предыдущих кометных бомбардировках южного полушария Луны, происходивших в эпохи ~23, ~40 и ~65 млн лет назад.

В этой связи веским аргументом в пользу нашей гипотезы служит смещение колец бассейна в юговосточном направлении (Шевченко и др., 2007). Дело в том, что при движении Солнца по галактической орбите угол между плоскостью эклиптики и направлением на центр Галактики, откуда прилетают в Солнечную систему галактические кометы, меняется (Баренбаум, 2010). При этом меняется также угол между экватором Луны и направлением падения на нее комет. Если для последней бомбардировки этот угол был близок 58°, то для предыдущих трех бомбардировок он составлял ~54°, ~45° и ~35° соответственно.

Этот расчет вполне согласуется с характером перемещения центров колец в бассейне ЮПЭ (рис. 2) по данным (Шевченко и др. 2007). Поэтому можно предположить, что бассейн ЮПЭ сформировался в результате четырех бомбардировок Луны галактическими кометами. Причиной его возникновения стала мощная кометная бомбардировка, имевшая место на границе мезозоя и кайнозоя 65 млн лет назад. Максимум падений комет пришелся на область широт, близкую центру кольца «В». При трех последующих бомбардировках эта область смещалась к южному полюсу в соответствии с центрами колец «1», «2» и «3».

Заключение

Предложена гипотеза, согласно которой бассейн Южный полюс – Эйткен на Луне возник под действием галактических комет. От других известных гипотез эта гипотеза отличается тем, что:

1. Бассейн ЮПЭ создан не ударом одного упавшего на Луну крупного космического тела, а в результате множественного падения на Луну высокоскоростных галактических комет в периоды пребывания Солнечной системы в струйных потоках Галактики.

2. Физический механизм образования бассейна ЮПЭ галактическими кометами аналогичен кумулятивному механизму создания ими на Луне, а также Марсе и Меркурии морских бассейнов размерами более 180 км. Главное отличие состоит в том, что бассейн ЮПЭ сформировался в результате не одной, а четырех кометных бомбардировок.

3. Эллиптическая форма и специфическое кольцеобразное строение бассейна вызвано не только наклонным падением галактических комет, но и ростом угла их падения относительно плоскости экватора Луны при каждой последующей бомбардировке.

4. Временем образования бассейна следует считать кайнозой, т.е. последние 65 млн лет.

Литература

- Баренбаум А.А. Галактоцентрическая парадигма в геологии и астрономии. М.:ЛИБРОКОМ. 2010. 546 с.
- Баренбаум А.А. Кратеры и моря на Марсе и Луне как источник сведений о потоке галактических комет в ветви Ориона-Лебедя и частоте их выпадения на планеты Солнечной системы // Материалы XX международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». М.: ИГЕМ РАН. 2019. 408 с., С. 22-26.
- Баренбаум А.А., Шпекин М.И. О возрасте поверхности Луны // Вестник ОНЗ РАН. 2011. 3, NZ6011, doi:10.2205/2011NZ000141.
- Баренбаум А.А., Шпекин М.И. Происхождение кратеров, морей и масконов на Луне в свете галактоцентрической парадигмы // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. М: ГЕОХИ РАН 2019. С.261-265.
- Родионов Б.Н., Исавнина И.В., Авдеев Ю.Ф., Благов В.Д., Дорофеев А.С., Дунаев Б.С., Зиман Я.Л., Киселев В.В., Красиков В.А., Лебедев О.Н., Михайловский А.Б., Тищенко А.П., Непоклонов Б.В., Самойлов В.К., Трусков Ф.М., Чесноков Ю.М., Фивенский Ю.Я. // Космические Исследования. 1971. Т.9, №3. С.450-458.
- Шевченко В.В., Чикмачев В.И., Пугачева С.Г. Строение лунного бассейна Южный полюс–Эйткен // Астрон. вестник. 2007. Т **41**, №6 С. 447–462. https:// doi.org/10.1134/S0038094607060019
- Barenbaum A.A. On the mechanism of energy dissipation of galactic comets bombarding terrestrial planets // Journal of Physics: Conf. Ser. 2015, 653 012073, doi:10.1088/1742-6596/ 653/1/012073.
- Barenbaum A.A., Shpekin M.I. To the development of the mechanism of interaction of galactic comets with the terrestrial planets // Journal of Physics: Conf. Ser. 2016, 774 012096, doi: 10.1088/1742-6596/774/1/012096.
- Barenbaum A.A., Shpekin M.I. Problem of mascons origin // The Eighth Moscow Solar System Symposium, Moscow: IKI RAS, 2017, 8MS3-PS-31.
- Barenbaum A.A., Shpekin M.I. Problem of lunar mascons: an alternative approach // Journal of Physics: Conf. Ser. 2018. 946. 012079, doi:10.1088/1742-6596/946/1/012079.
- Barenbaum A.A., Shpekin M.I. Cumulative formation of mares and mascons on Moon by galactic comets // Night Moscow Solar System Symposium, Moscow: IKI RAS, 2018a, 9MS3-PS-81.
- Barenbaum A.A., Shpekin M.I. Origin and formation mechanism of craters, seas and mascons on the Moon // Journal of Physics: Conf. Ser. 1147, 2019, 012057. doi:10.1088/1742-6596/1147/1/012057.
- Barenbaum A.A., Shpekin M.I. Origin of craters, mares and mascons on Moon in the light of the Galactocentric paradigm // Experiment in Geosciences: IEM RAS, 2019a, V.25, №1, P.17-21.
- Barenbaum A.A., Shpekin M.I. Problems of interpretation crater data in the Solar System // The Tenth Moscow Solar System Symposium. Program, Moscow: IKI RAS, 2019b, 10MS3-PS-50.
- Barenbaum A.A., Shpekin M.I. Estimation of the flux density of galactic comets in the Orion-Cygnus branch based on number of shield volcanoes on Venus, craters on Mars and marine basins on the Moon // Journal of Physics: Conf. Ser. 2020 (in press).
- Byrne C.J. Size distribution of lunar basins // Lunar and Planet Sci. Conf. XXXVI. 2005. 1260.
- Hiesinger H., van der Bogert C.H., Pasckert J.H., Schmedemann N., Robinson M.S., Jolliff B., Petro N. South pole–Aitken basin: Crater size-frequency distribution measurements // European Planetary Science Congress. 2012. (id. EPSC2012-832: journal) p.56.
- James P.B., Smith, D.E., Byrne P.K., Kendall J.D., Melosh H. J., Zuber M.T. Deep Structure of the Lunar South Pole–Aitken Basin // Geophysical Research Letters. 2019. Online version first published: 27 May 2019 (10): 5100–5106. doi:10.1029/2019GL082252.
- Melosh H.J. Impact Cratering. A Geological Process, 1989, New York: Oxford University Press Inc.
- Melosh H.J., Freed A.M., Johnson B.C., Blair D.M., Andrews-Hanna J.C., Neumann G.A., Phillips R.J., Smith D.E., Solomon S.C., Wieczorek M.A., Zuber M.T. The origin of lunar mascon basins // Science. 2013, Vol. 340, Issue 6140, pp. 1552–1555. doi: 10.1126/Science. 1235768
- Shpekin M.I., Barenbaum A.A. On mechanism and time-formation of Lunar mascons // Experiment in Geosciences. 2017, V.23, № 1, P. 60-63.
- Wieczorek M.A, Weiss B.P, Stewart S.T. An impactor origin for lunar magnetic anomalies // Science. 2012. V.335 (6073). P. 1212–1215. doi:10.1126/science.1214773.

УДК- 523.43-1/-8; 551.4.024

РАЗРАБОТКА МАРСИАНСКОГО ГРУНТА-АНАЛОГА

ДЛЯ БРОСКОВЫХ ИСПЫТАНИЙ ЭКЗОМАРС-2020

Гришакина Е.А., Маковчук В.Ю., Сорокин Е.М., Дмитровский А.А., Уварова А.В., Слюта Е.Н., Иванов М.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (orskatya@mail.ru)

DEVELOPMENT OF THE MARTIAN SOIL SIMULANT FOR EXOMARS-2020 DROP TESTING Grishakina E.A., Makovchuk V.Y., Sorokin E.M., Dmitrovskii A.A., Uvarova A.V., Slvuta E.N., Ivanov M.A.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (orskatya@mail.ru)

Abstract. For drop testing of landing modules of spacecrafts we made a model of Martian soil imitator that imitates physical and mechanical properties of Martian regolith on the potential landing site – Oxia Planum. Oxia Planum plain is characterized by ten types terrain, each of which have their own geomorphological features and properties of top layers of soil, and thus, different geotechnical conditions, that are important to take note of during modeling. Taking in account distribution of soil components, that have different particle size distribution and density on the potential landing site, we made 4 different mixes for modeling of Martian soil imitator using calculational methods and chose one for conducting of landing tests.

Keywords: Mars, ExoMars, rover, martian soil simulant, physical and mechanical properties, geotechnical model

Основной целью исследования являлась разработка грунта-аналога поверхности Марса в обеспечение отработки посадки космических аппаратов. В ходе работы предстояло выполнить следующие задачи: провести геолого-морфологический анализ марсианской поверхности и представить возможные оценки физико-механических свойств поверхностного слоя Марса в потенциальном месте посадки космической российско-европейской программы «ЭкзоМарс-2020»; разработать модель грунта-аналога с указанием интервалов физико-механических свойств, гранулометрического состава смеси грунта-аналога и исходных материалов; произвести анализ образцов исходных компонентов для изготовления марсианского грунта-аналога, произвести моделирование смеси; изготовить марсианский грунт-аналог.

Для планируемого места посадки марсохода экспедиции «ЭкзоМарс-2020» характерны две топографически разделимых области, материковая возвышенность и низменность. Материковая часть области посадки в основном представлена лавовыми равнинами. С точки зрения изучения геологической истории планеты для исследования марсоходом наиболее интересны отложения темных и светлых равнин низменностей с вероятным содержанием глинистых минералов. В результате проведенного геолого-морфологического анализа была получена информация о количественном распределении типов местности в пределах намеченного эллипса посадки миссии «ЭкзоМарс-2020» в районе Охіа Planum (Иванов и др., 2020).

	Кварцевый песок дробленый фр. 0.5-1.2 мм (допускается 0.5-1.0 мм) ГОСТ Р 51641-2000	Кварцевый песок окатанный фр. 0.19-0.23 мм (допускается 0.1-0.3 мм) ГОСТ Р 51641-2000	Зола-уноса ГОСТ 25818-91	Золошлак ГОСТ 25592-91
Грунт-аналог 1	33	28	7	32
Грунт-аналог 2	25	15	30	30
Грунт-аналог 3	40	40	10	10
Грунт-аналог 4	-	50	20	30

Таблица 1. – Компонентный состав предложенных смесей марсианского грунта-аналога, %

Инженерно-геологическая модель грунта-аналога определяется, главным образом, её физикомеханическими свойствами и структурными характеристиками грунта. Гранулометрический состав варьируется от пылеватых фракций до гравийных. Когезия марсианского грунта преимущественно

ограничена первым десятком килопаскалей, за исключением крупных камней с когезией на три порядка выше. Угол внутреннего трения находится в пределах от 15 градусов до 40 градусов (для камней – до 60 градусов).

Исходя из требований к инженерно-геологической модели, были подобраны следующие составы грунтов-аналогов с применением метода предельно кривых для выбора гранулометрического состава и учетом доступных по стоимости исходных материалов, необходимых по массе в размере нескольких тонн (табл. 1) (Королев, 2016; Grishakina et al., 2018).

Ситовым методом по ГОСТ 12536-2014 был определен гранулометрический состав компонентов и грунтов-аналогов (табл. 2a, 2б), а также физические свойства по ГОСТ 5180-2015, включая влажность, плотность (в рыхлом и плотном сложении) и плотность частиц (табл. 3a, 3б).

	-											
	Гранулометрический состав, вес. %											
Компоненты	Галечниковый (щебенистый)	ечниковый Гравийный бенистый) (дресвяный)			Песок				Пыль			
	>10	10-5	5-2	2-1	1-0.5	0.5- 0.25	0.25- 0.1	0.1- 0.05	0.05- 0.01	0.01- 0.005	0.005- 0.002	< 0.002
Кварцевый песок дробленый	0.0	0.0	0.0	24.0	72.0	2.6	0.8	0.5	0.1	0.0	0.0	0.0
Кварцевый песок окатанный	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	36.0	62.3	0.6	0.1	0.0	0.0	0.0
Зола-уноса	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	5.9	42.7	48.0	1.7	1.1	0.0
Золошлак	2.2	1.6	2.1	1.9	1.4	1.7	5.0	22.5	45.6	10.6	5.0	0.6

Таблица 2а. Гранулометрический состав компонентов

		Гранулометрический состав в % по массе фракций в мм											
Образец	грави	ійный	песок					пыль					
	10-5	5-2	2-1	1- 0.5	0.5- 0.25	0.25- 0.1	0.1- 0.05	0.05- 0.01	0.01- 0.005	0.005- 0.002	< 0.002		
Грунт-аналог 1	0.0	0.3	11.2	25.2	8.1	22.0	7.9	18.5	5.4	1.5	0.0		
Грунт-аналог 2	0.0	0.2	7.4	21.2	4.6	16.9	12.5	35.1	1.0	1.0	0.0		
Грунт-аналог 3	0.0	0.1	9.6	33.2	11.6	26.6	8.3	7.8	2.0	1.0	0.0		
Грунт-аналог 4	0.0	0.1	0.8	1.2	12.7	36.0	10.7	33.6	4.4	0.6	0.0		

Таблица 26. Гранулометрический состав грунтов-аналогов

По результатам лабораторных испытаний, проведенных согласно методикам, описанным в ГОСТ 25100-2011 и ГОСТ 12248-2010, был рекомендован наиболее подходящий по инженерногеологическим характеристикам Грунт-аналог 2 поверхности Марса для проведения широкомасштабных натурных испытаний посадочных устройств, в том числе для марсохода миссии «ЭкзоМарс-2020» (табл. 4). Даны рекомендации по укладке марсианского грунта-аналога в стенд, которые заключаются в послойном сложении (мощность слоя около 10-15 см) и выравнивании каждого слоя по достижении однородной плотности.

Компоненты	D HOMENOCTI	Плотности	Плотность, г/см3			
	м %	частиц, г/см3	В плотном сложении	В рыхлом сложении		
	W	ρ_{s}	$ ho_{d max}$	$ ho_{d\ min}$		
Кварцевый песок дробленый	0.0	2.65	1.44	1.20		
Кварцевый песок окатанный	0.1	2.65	1.58	1.38		
Зола-уноса	0.1	2.48	1.47	1.12		
Золошлак	14.3	2.24	1.24	0.98		

Таблица За. Физические свойства компонентов

	;Tb %)	ТЬ НТа,	е Плотность		Коэф. пористости, (д.е.)		
Образец	Влажнос пробы, ('	Плотнос частиц гру (г/см ³)	в макс. плотном состояни	в макс. рыхлом состояни	в макс. плотном состояни и	в макс. рыхлом состояни и	
	W	$ ho_s$	$ ho_{d max}$	$ ho_{d\ min}$	е _{тах}	e _{min}	
Грунт-аналог 1	0.5	2.54	1.69	1.44	0.50	0.76	
Грунт-аналог 2	0.4	2.48	1.55	1.30	0.60	0.91	
Грунт-аналог 3	0.2	2.61	1.85	1.59	0.41	0.64	
Грунт-аналог 4	0.5	2.50	1.57	1.32	0.59	0.89	

Таблица 4. Физико-механические свойства грунтов-аналогов

Образец	Модуль общей деформации (в диапазоне нагрузок	Статический модуль упругости, МПа	Предел несущей способности грунта, МПа	Динамический модуль леформании.	Динамический модуль vпругости. МПа	Модуль сдвига, МПа	Удельное сцепление, МПа	Угол внутреннего трения. грал	Коэффициент трения, д.е.
	Е общ	E_{y}	R	E_{∂}	$E_{\mathcal{A}_{\mathcal{Y}}}$	G_{50}	С	φ	tgφ
Грунт-аналог 1	12.7	-	0.385	77.6	115.2	1.7	0.011	24	0.445
Грунт-аналог 2	5.6	57.3	0.332	52.5	248.9	1.5	0.007	25	0.458
Грунт-аналог 3	18.7	-	0.384	68.6	117.6	1.2	0.036	28	0.525
Грунт-аналог 4	10.6	67.5	0.451	57.2	148.5	1.3	0.031	25	0.472

Литература

- ГОСТ 12248-2010. Грунты. Методы лабораторного определения характеристик прочности и деформируемости. Введен 2012-01-01 М.: Стандартинформ, 2011. 78 с.
- ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. Введен 2015-07-01. М.: Стандартинформ, 2015. 18 с.
- ГОСТ 25100-2011. Грунты. Классификация. Введен 2013-01-01 М.: Стандартинформ, 2013. 63 с.
- ГОСТ 5180-2015. Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. Введен 2016-04-01. М.: Стандартинформ, 2016. 20 с.
- Иванов М.А., Слюта Е.Н., Гришакина Е.А., Дмитровский А.А. Геолого-морфологический анализ потенциального района посадки КА «ЭкзоМарс» Oxia Planum // Астрономический вестник. 2020. Т. 54. №1. С. 3-17. DOI: 10.1134/S0320930X20010053
- Королев В.А. Моделирование гранулометрического состава лунных грунтов // Инженерная геология, 4/2016. С. 4-14.

Grishakina E.A., Dmitrovskii A.A., Ivanov M.A., Makovchuk V.Y., Sorokin E.M., Uvarova A.V.,

Voznesensky E.A., Nikitin M.S., Slyuta E.N. Martian soil simulant for large-scale field experimental

research // 9th Moscow Solar System Symposium (9M-S3), October 8–12, 2018. IKI RAS, Moscow, Russia. P. 240–242.

УДК 551.14:554.015.4

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ Fe-Ni МЕТАЛЛА ЛУННОЙ ПОЛЕВОШПАТОВОЙ РЕГОЛИТОВОЙ БРЕКЧИИ NWA 11828

Демидова С.И.¹, Бадеха К.А.¹, Рязанцев К.М.¹, Зиновьева Н.Г.², Кононкова Н.Н.¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва; ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва (demidova.si@yandex.ru).

COMPOSITIONAL AND STRUCTURAL PECULIARITIES OF Fe-Ni METAL OF LUNAR FELDSPATHIC REGOLITH BRECCIA NWA 11828

Demidova S.I.¹, Badekha K.A.¹, Ryazantsev K.M.¹, Zinovieva N.G.², Kononkova N.N. ¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow; ²M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow University (demidova.si@yandex.ru)

Abstract. Fe-Ni metal is a typical accessory phase in lunar rocks that is mainly connected with low oxygen fugacity both lunar and impact melts. Most Fe-Ni metal inclusions have meteoritic composition and may give some information about the projectile. Here we report the results of preliminary study of structural and chemical characteristics of Fe-Ni metal inclusions from NWA 11828 lunar feldspathic breccia.

Keywords: lunar rocks, lunar meteorites, Fe-Ni metal

Никелистое железо, редко встречающееся в земных породах, является типичной акцессорной фазой лунных пород, что связано прежде всего с низкой фугитивностью кислорода как лунных магм, так и ударных расплавов. Известно, что большая часть Fe-Ni металла лунных брекчий имеет метеоритный состав и, таким образом, может нести информацию о составе ударника. В данной работе приведены предварительные результаты исследования особенностей химического состава и структуры металлических включений лунной полевошпатовой брекчии NWA 11828.

Образцы и методы исследования. Методами стандартной оптической микроскопии детально изучены плоско-полированные шлифы и аншлифы лунного метеорита NWA 11828. Химический состав минеральных фаз лунных пород определялся на приборах Cameca SX-100 (ГЕОХИ РАН) и «Superprobe JXA-8230» (МГУ им. М.В.Ломоносова) при напряжении 20 кВ и силе тока 20 нА.

Результаты. Метеорит NWA 11828 представляет собой лунную полимиктовую брекчию преимущественно полевошпатового состава. Метеорит состоит из обломков минералов и округлых относительно крупных фрагментов пород, пространство между которыми заполнено стекловатым и скрытокристаллическим ударным расплавом (Рис. 1). Фрагменты пород, в свою очередь, представлены ударно-расплавными брекчиями, а также катаклазированными гранулитами, по составу отвечающими анортозиту, нориту, габбро-нориту и троктолиту. Редко встречаются базальтовые класты. Для метеорита типична текстура «брекчия в брекчии». В нем также присутствуют редкие шарики и обломки стекол. Породообразующими минералами являются полевой шпат (An₉₂₋₉₈), ортопироксен (Wo₂₋₅En₄₈₋₈₂), клинопироксен (Wo₅₋₄₅En₅₋₇₀) и оливин (Fo₂₋₉₃); акцессорные минералы включают ильменит, богатую Cr ульвошпинель, обогащенный Ti, Al хромит, кремнезём, Ca-фосфат, армолколит, бадделеит, троилит и никелистое железо. Метеорит подвергся умеренному выветриванию, трещины в нем заполнены карбонатом и гидроксидом железа.

NWA 11828 относительно богат включениями Fe-Ni металла, которые распределены в метеорите неравномерно. Наблюдаются отдельные класты слабо раскристаллизованного ударного расплава, насыщенные мелкими (1-5 мкм) округлыми включениями металла. Кроме того, в метеорите встречаются более крупные металлические включения, которые, кажется, не приурочены к определенному типу кластов. Изображения некоторых зерен в отраженных электронах позволяют увидеть внутреннюю микроструктуру металлических образований, которая представляет собой агрегат изометрично-полигональных зерен Fe-Ni металла размером 10-50 мкм (Рис. 1). Различия в цвете зерен обусловлены не особенностями химического состава, а их различной ориентацией друг относительно друга. Включения троилита размером 1-3 мкм неравномерно распределены в пределах металлического образования. Троилит встречается как внутри, так и на границах зерен Fe-Ni металла, иногда маркируя их. Шрейберзит встречается гораздо реже в виде ксеноморфных выделений размером

1-3 мкм на границах зерен Fe-Ni металла (Рис.1). Большинство крупных включений окружены полной или частичной каймой вторичных окислов железа.



Рис. 1. Металлические частицы метеорита NWA 11828. ВSE изображения.

некоторых Кроме того, В шлифах наблюдаются редкие очень крупные металлические образования. Их размер варьирует от 180х250 мкм и достигает 0.5х1.2 мм. Самые крупные обладают концентрической зональностью с однородной внутренней частью и внешней зоной разбитой полигональной системой трещин, заполненных гидроокислами железа (Рис. 2). Граница между внутренней и внешней частью маркируется более крупными окисленными участками (до 10-15 мкм). Кроме того, Fe-Ni металл внешней каймы более корродирован. Во внутренней части самого крупного образования наблюдаются округлые сульфидные включения размером 3-5 мкм, часто в ассоциации с ксеноморфными выделениями другой акцессорной фазы, предположительно шрейберзита. Некоторые сульфидные включения обладают необычной полосчатой структурой, которая отчетливо проявляется в отраженном свете на напыленном образце, и вероятно представляют собой закономерные срастания троилита и добреелита (рис. 2). Подобные срастания описаны в некоторых хондритах и железных метеоритах (Kimura, 1988; Scott, 1988; Buchner et al., 2012; Badekha et al., 2019). Многие из сульфидных включений частично окислены.

Химический состав Fe-Ni металла определялся в 36 частицах металла в



Рис. 2. Крупная металлическая частица метеорита NWA 11828. Изображение напыленного образца в отраженном свете (а). Сульфидные включения в металле – предположительно ламели распада добреелита в троилите (б).

единственном шлифе. Содержание Ni различных зерен варьирует от 5.2 до 10.5 мас.%, но в целом химический состав остается постоянным в пределах одного зерна. Содержание Со изменяется от 0.4 до 0.7 мас.%. Около половины изученных зерен металла содержат 0.2-0.5 мас.% Р, тогда как в других его содержание не превышает 0.1 мас.%. Единичные включения содержат 0.5-0.6 мас.% Si. Шрейберзит содержит 0.1-0.3 мас.% Са. Троилит включений детально не изучался.

Дискуссия. Fe-Ni металл является акцессорной фазой лунных пород и может иметь как лунное, так и экзогенное происхождение. В морских базальтах металлическое железо является самой поздней кристаллизующейся фазой или образуется результате в субсолидусных превращений; металл наноразмера формируется на поверхности реголитовых частиц в действия результате солнечного ветра и процессов испарения. В материковых брекчиях подавляющее количество металлического железа является продуктом метеоритной контаминации И может нести информацию о составе ударника (Papike et al., 1991 и ссылки в работе).

Простейшая методика разделения лунного и метеоритного



Рис. 3. Содержания Ni и Co (масс.%) в Fe-Ni металле метеорита NWA 11828. Поля составов камасита равновесных H, L и LL хондритов взяты из работ (Kallemeyn et al., 1989; Rubin et al., 1990); поле «метеориты» - из работы (Goldstein, Yakowitz, 1971). Серая линия соответствует отношению Co/Ni = 0.05 (хондритовый тренд) (Wittmann, Korotev, 2013).

металла основана на содержании и соотношении Ni и Co (Goldstein, Yakovitz, 1971; Wittmann, Korotev, 2013), но поля составов значительно перекрываются и такое разделение не всегда однозначно. На графике содержания Ni и Co в металле большинство изученных частиц метеорита NWA 11828 попадает в поле метеоритного металла, располагаясь вдоль, но несколько выше линии хондритового тренда (рис. 3) и может свидетельствовать о едином метеоритном источнике этих металлических частиц, что подтверждается распространенностью в них шрейберзита – типичного акцессорного минерала метеоритов. Интересно отметить, что основная масса точек анализов попадает в область равновесных Н хондритов, исходя из чего можно предположить, что ударником мог быть обыкновенный хондрит Н типа. Более широкие вариации составов металла могут свидетельствовать о его неравновесности. Лишь одно зерно имеет чуть более высокое содержание Со, тяготеет к полю обыкновенных хондритов L группы (Рис. 3) и может представлять вещество другого ударника. Однако шрейберзит и добреелит не характерны для обыкновенных хондритов, хотя в металле обыкновенных хондритов часто присутствует примесь Cr и P, а также Si (см. напр., Brearley, Jones, 1998). Находка предположительно троилит-добреелитовых включений может указывать на родство с энстатитовыми хондритами (Kimura, 1988), углистыми хондритами группы CR (Scott, 1988) или железными метеоритами (Buchner et al., 2012; Badekha et al., 2019), для которых присутствие подобных закономерных срастаний характерно. Однако отсутствие данных о химическом составе самых крупных включений металла не позволяет сделать выводы об их принадлежности к единому ударному объекту. Для точной идентификации источников металла метеорита NWA 11828 необходимы дополнительные химические исследования.

Структурные особенности мелких металлических частиц указывают на их полное или частичное плавление и растворение в ударных расплавах материкового состава. Последующая перекристаллизация и грануляция более крупных включений могла происходить в горячих кратерных выбросах. И крупные и мелкие металлические образования подверглись значительному окислению в земных условиях с формированием кайм из гидроокислов железа.

Заключение. Предварительное изучение металлических включений в лунном метеорите NWA 11828 показало, что большинство из них имеет метеоритный состав и может быть использовано для определения вещества ударника/ударников. Большая часть изученных металлических частиц произошла из единого источника вероятно обыкновенного хондрита Н группы, однако возможно присутствие другого ударника, представленного обыкновенным хондритом L группы. Тем не менее, их точная идентификация возможна только при проведении дополнительных исследований, поскольку минеральная ассоциация металлических включений свидетельствует об их возможном родстве с энстатитовыми Е или углистыми CR хондритами, а также железными метеоритами. Структурные особенности металлических зерен свидетельствуют об их сложной многостадийной истории.

Авторы выражают благодарность Программе развития Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова.

Литература

- Badekha K. A., Grokhovsky V. I., Yakovlev G. A. The influence of inclusions on the formation of metal structure in the Ataxites. Meteoritics & Planetary Science. 2019. V. 54. https://www.hou.usra.edu/meetings/metsoc2019/pdf/6403.pdf
- Brearley A. J., Jones R. H. Chondritic meteorites. In Planetary materials, edited by Papike J.J. 1998. The Mineralogical Society of America. P. 3-1 3-398.
- Buchner E., Schmeider M., Kurat G. Buddha fromspace An ancient object of art made of a Chinga iron meteorite fragment. Meteoritics & Planetary Science. 2012. V. 47. № 9. P. 1491–1501.
- Goldstein J. I., Yakowitz H. Metallic inclusions and metal particles in the Apollo 12 lunar soil. Proc Lunar Sci. Conf. 2nd. 1971. V. 1. P. 177-191.
- Kallemeyn G. W., Rubin A.E., Wang D., Wasson J.T. Ordinary chondrites: Bulk compositions, classification, lithophile-element fractionations and composition-petrographic type relationships. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1989. V. 53. P. 2747–2767.
- Kimura M. Origin of opaque minerals in an unequilibrated enstatite chondrite, Yamato-691. Proc. NIPR Symp. Antarct. Met. 1988. V. 1. P. 51-64.
- Papike J., Taylor L., Simon S. Lunar minerals. In Lunar sourcebook: A users guide to the Moon, edited by Heiken G. H. et al. 1991.Cambridge University Press. P. 121–182.
- Rubin A. E. Kamacite and olivine in ordinary chondrites: Intergroup and intragroup relationships. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1990. V. 54. P. 1217-1232.
- Scott E. R. D. A new kind of primitive chondrite, Allan Hills 85085. Earth Planet. Sci. Lett. 1988. V. 91. P. 1-18
- Wittmann A., Korotev R. L. Iron-nickel(-cobalt) metal in lunar rocks revisited. 44th Lunar Planet. Sci. Conf. 2013. Abs. #3035.

УДК 523.64

ПЕРВАЯ МЕЖЗВЕЗДНАЯ КОМЕТА 2I/BORISOV: ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ВОЗМОЖНЫЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

Дорофеева В.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Mocквa (dorofeeva@geokhi.ru)

FIRST INTERSTELLAR COMET 2I / BORISOV: SPECIFIC PROPERTIES AND POSSIBLE CONDITIONS OF FORMATION.

Dorofeeva V.A.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (dorofeeva@geokhi.ru)

Abstract. The paper summarizes data on the composition and physical properties of the first interstellar comet 2I/Borisov, which were obtained from September 2019 to the end of March 2020. Over the observation period, it was found that the interstellar comet 2I/Borisov has a qualitative composition of volatiles and mineral components similar to composition of comets in the Solar system, but differs in a number of properties that may indicate the special conditions of its formation in the circumstellar gas-dust disk.

Keywords: comets, interstellar comet 2I/Borisov, comet volatiles, comet dust, crystal and amorphous silicate formation

Первая внесолнечная комета была открыта сотрудником Крымской обсерватории Геннадием Борисовым в конце августа 2019 г. В последующие десять дней было осуществлено 170 определений ее орбиты и установлено, что комета движется со скоростью 32 км/с по гиперболической орбите, что указывало на то, что тело гравитационно не связано с Солнцем (Guzik et al., 2020). Таким образом было однозначно подтверждено ее внесолнечное происхождение и комете было присвоено имя «2I/Borisov». В отличие от первого открытого в 2017 г. межзвездного объекта - астероида Oumuamua (Meech et al., 2017) 2I/Borisov обладала выраженной кометной активностью.

В результате спектроскопических наблюдений, проводившихся как с Земли, включая VLT (Чили), так и с околоземных телескопов («Хаббл», «Гершель», «Swift»), в коме кометы были обнаружены линии H₂O (Xing et al., 2020), [O]/OH в качестве индикатора воды (McKay et al., 2020), CN (Fitzsimmons et al., 2019; Bannister et al., 2020), легких органических соединений, имеющих цепь C₂ (Opitom et al., 2019; Kareta et al., 2020; Lin et al., 2020), NH₂, CO и CO₂ (Bannister et al., 2020; Cordiner et al., 2020), а также CS и CH₃OH. Все установленные компоненты - это типичные компоненты льдов комет Солнечной системы.

Качественно состав комы был оценен по наличию комы на снимках, сделанным еще в декабре 2018 г. (Fitzsimmons et al. 2019), то есть почти за год до открытия кометы, когда она находилась на расстоянии около 8-ми а.е. от Солнца, но абсолютные содержания ряда компонентов были определены, начиная с 20 сентября 2019 г., когда 2I/Borisov находилась на расстоянии \sim 3-х а.е. от Солнца (Bolin et al., 2019, de León et al., 2020; Guzik et al., 2020). Измерения продолжались до достижения кометой точки перигелия 08.12.2019 на г = 2.006 а.е. (Fitzsimmons et al. 2019, Kareta et al., 2020; Lin et al., 2020) и продолжались некоторое время в постперигельный период (Xing et al., 2020).

За время наблюдений было установлено, что внесолнечная комета 2I/Borisov имеет качественный состав летучих компонентов аналогичный составу комет Солнечной системы, но соотношение основных компонентов отличается рядом особенностей.

1. Наиболее высокотемпературный и максимальный по обилию лед в составе кометных ядер – это лед H₂O. У кометы 2I/Borisov его сублимация наблюдалась, начиная с r \approx 2,5 a.e. от Солнца (Bolin et al., 2019). Измерения проводились как до, так и после перигелия (МсКеу et al., 2019; Croviser et al, 2019; Opitom et al., 2019; Xing et al., 2020). По мере приближения к перигелию (8 декабря 2019 г., q = 2.012 ± 0.004 a.e.) у кометы образовывались кома и хвост и на 24 ноября протяженность хвоста была уже 160 тыс. км. По итогам измерений был сделан вывод, что внешние слои кометы 2I/Borisov обеднены водой, а среднее значение Q_{H2O} оценивается в интервале от 3 - 30×10^{27} молекул с⁻¹. (Guzik et al., 2020). Таким образом, полученное Q_{H2O} оказалось несколько ниже, чем скорость сублимации воды у долгопериодических комет на r ~ 2 a.e.: для LPCs она составляет $Q_{H2O} = 2.4 \times 10^{29}$ - 3.6×10^{28} молекул в секунду (Marshall et al., 2017). Но полученное Q_{H2O} для 2I/Borisov оказалось сопоставимо с Q_{H2O} у короткопериодических комет: так, например, для кометы 67P на r ~ 2 a.e. $Q_{H2O} = 1.42 \pm 0.51 \times 10^{28}$ молекул в секунду.

2. Молекула синильной кислоты HCN, как и радикал CN, образующийся при ее фотодиссоциации – типичные компоненты кометных ком в Солнечной системе, в которых его относительное содержание HCN/H₂O составляет 0.06–0.16%. Радикал CN был обнаружен в коме межзвездной кометы 2I/Borisov уже при первых измерениях спектров отражения, начиная с 20 сентября 2019 г., когда комета находилась на r = 2.7 а.е. Скорость сублимации HCN_{лед} в этот период составляла по данным (Fitzsimmons et al., 2019) $(3.7\pm0.4)\times10^{24}$ молекул в секунду. На 7 часов позже другая группа авторов (Kareta et al., 2020) получила близкое значение $Q_{CN} = 5.0\pm2.0\times10^{24}$ молекул в секунду. Они же повторили определение Q_{CN} 1-го октября 2019 г., когда комета приблизилась к Солнцу на r = 2.5 а.е.; было получено значение $Q_{CN} = (5.3\pm0.7)\times10^{24}$ молекул в секунду (Kareta et al., 2020). Максимальное относительное содержание HCN в коме 2I/Borisov составило HCN/H₂O = 0.12%. Таким образом, все полученные значения оказались близки к типичным значениям для долгопериодических комет Солнечной системы на таком же радиальном расстоянии (Fitzsimmons et al., 2019).

Т сублимации HCN составляет ≈ 100 К, т.е. меньше, т.е. чем $T_{cyбл. H2O} = 140$ К. То, что содержание умеренно летучего компонента (HCN) в поверхностных слоях кометы соответствует таковому в кометах Солнечной системы, оказалось очень информативным, поскольку позволяет более корректно сравнить относительные содержания легколетучих компонентов в кометах Солнечной системы и в межзвездной комете 2I/Borisov. И в первую очередь это касается такого высоко летучего соединения, как CO.

3. Ядро кометы оказалось крайне богато окисью углерода. Данные орбитальных космических телескопов «Хаббл» и «Swift» показывают рекордно высокое соотношение CO/H₂O в коме кометы Борисова на уровне 130-155%. Кроме того, если темпы потери воды ядром кометы быстро снижались после прохождения перигелия, то темпы потери CO оставались постоянными или даже возрастали. О существенном обогащении CO говорит и установленное в ней высокое значение соотношения CO/HCN. Для большинства солнечных комет CO/HCN =10-20 и лишь для нескольких комет оно превышает 200. Комета 2I/Borisov имеет значение CO/HCN \approx 630 (+200;-340) (Cordiner et al., 2020), при этом содержание HCN относительно воды отвечает содержанию в солнечных кометах (0.06-0.16%). Однако надо признать, что из 33-х комет, в которых определялось значение CO/HCN, одна, а именно LPC C/2016 R2 (Pan-STARRS) имеет еще бо́льшее обогащение CO: CO/HCN \approx 26 400 (Biver et al., 2018). Отметим, что в составе вещества этой кометы также обнаружено нетипично высокое содержание N₂. В целом можно заключить, что содержание в коме CO превышает содержание в солнечных кометах на тех же радиальных расстояниях от 30 до 105%.

4. Ядро кометы 2I/Borisov оказалось обеднено легкими органическими соединениями, имеющими два атома углерода среди, которых могут быть такие молекулы, как C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_4O , $C_2H_4O_2$, (Opitom et al., 2019; Kareta et al., 2020; Lin et al., 2020). В двух различных сериях измерений были получены следующие значения C_2/CN : 0.47 ± 0.11 на r = 2.5 а.е. (Kareta et al., 2020) и 0.2 ± 0.1 (Lin et al., 2020) r = 2,145 а.е. – оба измерения проводились в доперигельный период. Типичное значение C_2/CN для комет Солнечной системы 0.6, хотя значения, аналогичные полученным для 2I/Borisov, были определены в 16-ти кометах.

Кроме состава летучей компоненты ядра 2I/Borisov был оценен размер и состав его пылевой компоненты. Пыль кометы Борисова сухая и красноватая, что типично для ядер комет и астероидов D-типа Солнечной системы. Характерный размер пылинок по данным космического телескопа «Хаббл» достаточно велик: ~ 100 мкм.

В (Zubko et al., 2019) анализируя спектры, полученные в (de Leon et al., 2019), пришли к выводу, что пылинки в коме 2I/Borisov не содержат в своем составе значительных количеств льда воды, обогащенных Mg силикатов и/или аморфного углерода. Более вероятно, что в них преобладают Mg– Fe силикаты и тугоплавкие органические соединения – образовавшиеся в межзвездном медиуме (Kochergin et al., 2019). Отметим, что в пылевой компоненте комет Солнечной системы масса обогащенных Mg мелкокристаллических силикатов составляет ~ 30-50% от общей массы силикатов. Поскольку спектры кристаллических силикатов хорошо идентифицируются, полученные результаты косвенно свидетельствуют о том, что механизм радиального транспорта не смог доставить значительное количество высокотемпературного вещества из внутренних горячих зон наружу в газопылевом диске, в период, предшествующий образованию кометы 2I/Borisov.

Помимо определения компонентов ядра межзвездной кометы были предприняты большие усилия для определения его размера — важнейшей характеристики комет. К сожалению, из-за кометной активности измерения, проводившиеся в оптическом диапазоне, дали лишь приблизительные оценки диапазона его размеров: от 0,7 до 3,8 км (Bolin et al., 2019; Fitzsimmons et al., 2019; Guzik et al., 2020; Jewitt & Luu, 2019). Наблюдения в ИК диапазоне менее зависят от влияния непрозрачности комы и возможно дают лучшую оценку размера ядра кометы. Так, в (Lee et al., 2019) в предположении значения

геометрического альбедо поверхности ядра 0.07, было получено значение радиуса ядра R ≈ 1.5 км.

Размер ядра был также оценен через оценку доли его активной поверхности. В работе (Guzik et al., 2020), исходя из спектроскопических наблюдений, была оценена скорость выделения воды - $Q_{\rm H20} \sim 10^{27}$ молекул с⁻¹. Сравнивая теоретическую и наблюдаемую $Q_{\rm H20}$, площадь поверхности, с которой происходила сублимация, оценена как ~ 5 км², что соответствует ядру радиусом ~ 1 км в предположении, что ее активная доля 30%, а вклад ледяных зерен в состав комы незначителен.

В (Hui et al., 2020) было предположено, что доля активной поверхности составляет 20% по изменению скорости выброса пыли с ~4 м / с в сентябре. 2019 до ~7 м / с вокруг перигелия для оптически доминирующих пылинок с $\beta \sim 0.01$, радиус ядра кометы был оценен как 0,4 км.

Как следует из приведенных результатов, полученные оценки радиуса ядра кометы 2I/Borisov имеют достаточно большой разброс, но все они свидетельствуют, что значение R весьма невелико. К тому же во время сближения с Солнцем 2I/Borisov размер ядра еще уменьшился: согласно оценкам (Xing et al., 2020), комета в период прохождения перигелия потеряла слой вещества от 0.2 до 1.1 метра. Эта оценка была получена в предположении по аналогии с кометой Чурюмова-Герасименко, что отношение массы пыли к массе газа близко к 4.

Но более значимые потери ядро понесло в постперигельный период с 23 по 28 марта 2020 г., когда комета была уже на удалении 3 а.е. от Солнца. Яркая вспышка, наблюдавшаяся в эти дни, свидетельствовала об отделении от ядра фрагмента размером ~ 100 м (Bolin et al., 2020). Подобное явление наблюдалось и у некоторых комет Солнечной системы. Так, например, у кометы 17Р/Холмса октябре-ноябре 2007 г. была одновременно зарегистрированы вспышка яркости кометы и деление ее ядра, Комета в это время находилась на гелиоцентрическом расстоянии 2.5 а.е. В обоих случаях в качестве наиболее вероятной причины фрагментации указывается увеличение внутреннего давления за счет испарения легко летучих компонентов (вероятнее всего СО) в субповерхностных слоях за счет инерции распространения в постперигельный период тепловой волны от поверхности ядра внутрь, что обусловлено его высокой пористостью.

Несколькими группами исследователей были предприняты попытки выяснить происхождение межзвездной кометы. Так в работе (Dybczynski et al., 2020) в качестве наиболее вероятного кандидата была предложена двойная звездная система Крюгер 60, расположенная на расстоянии 13-ти световых лет от Солнца и состоящая из двух красных карликов с массами 1/3 и 1/6 солнечной. Однако позже результаты этой работы были дезавуированы. Также безрезультатными оказались попытки выяснить происхождение кометы 2I/Borisov, сделанные в (Bailer-Jones et al., 2020) и в (Hallatt & Wiegert, 2020). Видимо определить возможную звезду, в системе которой образовалась первая межзвездная комета, в настоящее время не представляется возможным.

В целом, анализируя весь комплекс полученной по межзвездной комете 2I / Borisov информации, можно заключить, что она похожа на немолодую комету Солнечной системы, уже утратившую значительную долю летучих. Вероятнее всего ядро кометы образовалось на максимально возможном удалении от центральной звезды, где были сверхнизкие температуры и куда механизмом радиального транспорта не могло быть доставлено значительное количество высокотемпературных фаз из внутренних регионов. Полученные данные свидетельствуют о том, что условия, а возможно и механизмы образования тел в некоторых экзопланетных системах были близки Солнечной системы в принципе могут быть применены к условиям образования экзопланетных систем.

Литература

Cordiner M. A., Milam, S. N. and 13 more. (2020) Nature Astronomy, Advanced Online Publication. arXiv:2004.09586;

de León J. et al. (2020); Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, Volume 495, Issue 2, pp.2053-2062; Fitzsimmons A. et al. (2019) The Astrophysical Journal Letters, Volume 885, Issue 1, article id. L9, 6 pp.;

Hui M.-T. et al. (2020) The Astronomical Journal, Volume 160, Issue 2, id.92;

Guzik et al. (2020) Nature Astronomy, Volume 4, p. 53-57;

Kareta Th., Andrews J. and 11 more. (2020) The Astrophys. J. Letters, V.889, Iss.2, id.L38, 6 pp.;

Lin H. et al. (2020) The Astrophys. J. Letters, V.889, Issue 2, id.L30, 5 pp.;

McKay et al. (2020) The Astrophysical Journal Letters, Volume 889, Issue 1, id.L10, 5 pp.;

Opitom C. et al. (2019) Astronomy & Astrophysics, Volume 631, id.L8, 5 pp.;

Xing Z. et al. (2020) The Astrophys. J. Letters, V.893, Issue 2, id.L48, 10 pp.;

Zubko E. et al. (2019) Research Notes of the American Astronomical Society, Volume 3, Issue 9, article id. 138;

УДК 523

ЧИСЛА ЛЯВА В МОДЕЛЯХ ЧАСТИЧНО-ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО ТИТАНА Дунаева А.Н.¹, Кронрод В.А.¹, Кусков О.Л.¹, Гудкова Т.В.²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва; Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта, Москва (dunaeva.an@gmail.com)

TIDAL LOVE NUMBERS FOR THE MODEL OF PARTIALLY DIFFERENTIATED TITAN Dunaeva A.N.¹, Kronrod V.A.¹, Kuskov O.L.¹, Gudkova T.V.²

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow; ²O.Y. Schmidt Institute of Physics of the Earth RAS, Moscow (dunaeva.an@gmail.com)

Abstract. The tidal Love number, k_2 , of Titan were calculated for various models of the satellite that include the outer icy crust (ice Ih ± CO₂ clathrates) and the internal ocean: pure or sea water, ammonia saline, aqueous solutions of ammonia and methanol. The results obtained are compared with k_2 values determined from gravity measurements. It has been shown that the Titan model with the ~90 km of icy crust (ice Ih + 5% CO₂ clathrates) and internal ocean of low-concentrated solution (5% NH₃ + dissolved salts) is in a best agreement with the Titan's k_2 experimental data.

Keywords: Titan Love numbers k₂, internal ocean, CO₂ clathrates

Введение. При разработке моделей внутреннего строения Титана наряду с ограничениями по массе и моменту инерции необходимо учитывать соответствие модели приливным числам Лява, отражающим реакцию недр спутника на приливные возмущения. Приливный отклик Титана возмущает его собственное гравитационное поле, изменения которого характеризуются числом Лява k_2 . Величина k_2 зависит от реологических свойств вещества, поэтому ее значение дает важную информацию о внутреннем строении спутника.

Наблюдения за гравитационным полем Титана во время многолетней миссии КА «Кассини» приводят к следующим оценкам величины k_2 : 0.589±0.075, 0.637±0.112 (±1 σ) (Iess и др., 2012) и 0.616±0.067 (Durante и др., 2019). Высокие значения k_2 определенно указывают на наличие больших масс жидкости в недрах Титана. Однако достоверных данных о глубине и составе предполагаемого внутреннего океана, а также о мощности внешней ледяной коры спутника пока не получено.

Математические модели строения Титана с водным или водно-аммиачным океаном в большинстве случаев не обеспечивают удовлетворительного совпадения расчетных значений k_2 с данными космических наблюдений. В ряде работ (Baland и др., 2014; Mitri и др., 2014; Sohl и др., 2014) указывается на возможность согласования расчетных и экспериментальных значений k_2 при плотности океана в Титане ρ =1200-1350 кг/м³, однако условия возникновения такого плотного океанического раствора, наличие каких-либо спектральных данных, подтверждающих его присутствие, а также подробные модели водно-ледяной оболочки спутника, согласованные с массой, моментом инерции и величиной теплового потока, детально не обсуждаются.

В настоящем исследовании рассмотрены различные варианты строения водно-ледяной оболочки (ВЛО) частично-дифференцированного Титана (основные структурные слои спутника: внешняя ВЛО + каменно-ледяная мантия + силикатное ядро), различающиеся главным образом составом внутреннего океана и параметрами внешней ледяной коры. Строение ВЛО соответствует вероятному тепловому потоку Титана $F=5.8 \text{ MBT/m}^2$. Для каждой модели получены числа Лява k_2 , значения которых сопоставлены с результатами космических экспериментов.

Летучие компоненты в водно-ледяной оболочке Титана. Состав водно-ледяных фаз в Титане определяется компонентным составом льдов, доставляемых в спутник каменно-ледяными планетезималями и/или кометами на разных стадиях его формирования. Такие льды в основном состоят из льда H₂O (до 75 мас %) и льдов других летучих соединений: CO (до 20 мас %), CO2 (до 10 мас %), CH₃OH (до 10 мас %), NH3 (до 3.5 мас %), CH4 (до 2 мас %), N2 (до 1 мас %) (Marboeuf и др., 2014). Аккумуляция летучих водным льдом происходила во внешнем регионе околосолнечного газопылевого протопланетного диска в форме ледяных газовых конденсатов, гидратов или клатратных соединений.

Теории формирования Титана предполагают возможность медленной аккреции спутника из мелких каменно-ледяных частиц. В этом случае энергия импакта рассеивается в приповерхностных слоях спутника, часть ее эффективно излучается в пространство, поверхность спутника успевает остыть между импактными событиями, что в итоге способствует сохранению первично аккрецированных льдов в твердом состоянии. Однако на поздних стадиях роста спутника (или во время

поздней метеоритной бомбардировки) размеры импакторов могли быть достаточно большими для разогрева внешних областей Титана. Аккреционное тепло в этом случае приводит к частичному плавлению льдов, начальной дифференциации ледяной и каменной компоненты и, как следствие, к образованию поверхностного океана первичного состава, в котором летучие соединения присутствуют в форме растворенных газов или ионов. По мере остывания и кристаллизации океана, летучие перераспределяются между океаном и формирующейся ледяной оболочкой, в которую они включаются в виде вторичных химически измененных клатратных льдов. В зависимости от соотношения плотностей происходит распределение образовавшихся клатратов между внешней ледяной Ih-корой, внутренним океаном и нижележащими высокобарными льдами (HPI): легкие клатраты входят в состав коры, более тяжелые остаются в океане или локализуются в области HPI.

В общем случае можно полагать, что вещества с высокой растворимостью (аммиак, метанол) будут сохраняться в растворенном виде, а их концентрация в водной фазе будет возрастать по мере замораживания океана и увеличения мощности льда, но не более чем до 15 мас % (Choukroun, Grasset, 2010). Углекислый газ менее растворим, однако его содержание в океане остается довольно высоким: более 90 мас % от поступившего количества. На долю клатратных фаз приходится менее 10 мас % CO₂ (Tobie и др., 2012). В отличие от диоксида CO_2 легкий и летучий монооксид углерода CO в значительной степени испаряется из ледяных частиц в период, предшествующий аккреции Титана (Mousis и др., 2009), а при ударном плавлении льдов с большой вероятностью поступает в примитивную атмосферу спутника без образования клатратных структур. Легкие метановые клатраты и клатраты других летучих соединений входят в состав ледяной оболочки Титана в незначительных количествах, их влияние на упругие свойства ледяного вещества спутника в данной работе не учитывается. Таким образом, в качестве основного компонента клатратных льдов Титана можно рассматривать клатратные гидраты CO_2 .

Помимо летучих соединений, перешедших в водный океан из ледяной компоненты комет/планетезималей, состав океана мог также пополняться растворенными минеральными солями за счет продолжительного взаимодействия водного раствора с каменным (хондритовым) веществом, осажденным на дне первичного океана вследствие импактного плавления льдов. Термодинамическое моделирование химического взаимодействия слабо аммиачного (5% NH₃) водного раствора с породой CM хондритового состава в условиях недр Титана (Leitner, Lunine, 2019) показало, что время достижения равновесия в такой системе не превышает 10⁹ дней. Это сопоставимо с предполагаемым временем нахождения каменной компоненты на дне первичного океана до ее вовлечения в гравитационные процессы в каменно-ледяных недрах спутника.

Равновесный компонентный состав 5% аммиачного океана на контакте с СМ хондритовой породой рассмотрен в работе (Leitner, Lunine, 2019). Показано, что плотность такого раствора при 5 кбар (давление у дна океана в Титане) составляет 1209 г/л, что выше плотности чистой и морской воды в аналогичных условиях (рис. 1).

Наличие растворенного CO_2 в водном растворе увеличивает плотность раствора пропорционально концентрации растворенного газа. Однако в диапазоне вероятных значений содержания CO_2 в океане Титана такое влияние будет незначительным (Song и др., 2005).

Плотность клатрата CO₂ зависит от T-P условий его образования, глубины залегания, степени заполнения молекулами газа клатратных полостей и может изменяться в интервале 1054-1112 кг/м³ (Uchida, и др., 1995). Такое значение плотности выше плотности льда Ih, но ниже или сопоставимо с плотностью морской воды или аммиачно-солевого раствора при давлениях в океане Титана. Это позволяет предполагать вероятное включение клатратов CO₂ в состав внешней ледяной коры спутника при их локализации в нижних горизонтах на контакте с водно-солевым океаном. В дальнейших расчетах содержание клатратов CO₂ в Ih-коре было принято в количестве 5 мас %.

Упругие модули (K_T и μ) клатратов CO₂ определены методом молекулярной динамики в работе (Jia и др., 2017) в интервале давлений и температур, близких к условиям внешней Ih-коры Титана: 233-278 К и 0.2-1.1 кбар. Показано, что в указанном Т-Р диапазоне μ клатрата CO₂ увеличивается с температурой и уменьшается с ростом давления, принимая значения 1.58-1.74 ГПа, что более чем в полтора раза ниже μ чистого льда (4 ГПа) (Sohl и др., 2014).

Параметры модели и результаты. Для оценок чисел Лява Титана использовалась система уравнений теории упругости и теории гравитационного потенциала (Раевский и др., 2014). Входными данными служат данные о плотности и реологических свойствах недр спутника. Поскольку значение k_2 в большей степени зависит от параметров внешней ледяной коры (мощность, плотность, упругие характеристики) и плотности внутреннего океана, эти характеристики подробно представлены в табл. 1.



Рис. 1. Плотность внутреннего океана Титана (5% NH₃ + растворенные соли) в сравнении с плотностью морской и чистой воды при T=25°C.

Точечная линия и точка – модельный расчет средней и максимальной плотности внутреннего океана в Титане (Leitner, Lunine, 2019).

Сплошные линии – данные по чистой и морской воде (Wagner, Pruß, 2002, Safarov и др., 2009; пунктир – аппроксимация плотности морской воды в область высоких давлений.

Таблица 1. Модельные параметры водно-ледяной оболочки Титана для теплового потока 5.8 мВт/м² и соответствующие расчетные значения k₂ спутника

модель состав коры		COCTOR OKOOIIO	мощность	плотность,	кг/м ³	μ коры,	ka
		состав океана	коры, км	кора	океан	ГПа	K 2
1	Ih +5%CO2	аммиачно- солевой раствор	93	943.57	1170	3.4	0.59
2	Ih	морская вода	96	936.11	1140	4.0	0.56
3	Ih	чистая вода	97	936.11	1120	4.0	0.54
4	Ih	10% CH ₃ OH	96	936.11	1098	4.0	0.53
5	Ih	15% NH ₃	94	936.11	1012	4.0	0.49

Расчеты проведены для различных составов водного океана в Титане: чистая или морская вода, аммиачный солевой раствор (5% NH₃ + соли), водные растворы аммиака (15% NH₃) и метанола (10% CH₃OH). Результаты расчетов в сопоставлении с данными k_2 , полученными из космических наблюдений, показаны на рис. 2. Из рис. 2 видно, что измеренным значениям k_2 наилучшим образом удовлетворяет модель Титана с океаном аммиачно-солевого состава и ледяной Ih-корой, содержащей 5% клатратов CO₂. Удовлетворительное совпадение дает также модель, включающая океан с морской водой. Модели Титана с чисто водным океаном находятся в пределах погрешности $k_2\pm 1\sigma$. Расчеты с водно-аммиачным и водно-метанольным океаном попадают в интервал $k_2\pm 1\sigma$ только в случае достаточно низких (<5%) концентраций растворенных NH₃ и CH₃OH.

Выводы

—Рассчитаны значения приливных чисел Лява k_2 Титана для различных моделей водно-ледяной оболочки спутника, включающей внешнюю ледяную кору (лед Ih ± клатраты CO₂) и внутренний океан различного состава (чистая или морская вода, аммиачный солевой раствор, водные растворы аммиака и метанола).

–Показано, что наилучшим образом удовлетворяют экспериментальным значениям k_2 модели Титана с внешней ледяной корой (лед Ih + 5% клатраты CO₂) мощностью ~90 км и с внутренним океаном, представляющим слабо концентрированный солевой раствор на основе водного раствора аммиака (5% NH₃).



Рис. 2. Значения k₂ Титана при разном составе внешней ледяной коры и внутреннего океана спутника.

1 – состав ледяной коры: Ih+5%CO₂, состав океана: 5% NH₃ + растворенные соли; 2, 3, 4, 5 – модели Титана с ледяной Ih-корой и внутренним океаном соответствующего состава: морская вода, чистая вода, водный раствор метанола (10% CH₃OH), водный раствор аммиака (15% NH₃).

Штриховка – область экспериментальных величин k_2 (Durante и др., 2019). Сплошная и пунктирная линии – значения $k_2\pm 1\sigma$: 0.589 \pm 0.075 и 0.637 \pm 0.112 (Iess и др., 2012).

Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН № 0137-2020-0004 при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ (проект 18-05-00685).

Литература

- Раевский С.Н., Гудкова Т.В., Кусков О.Л., Кронрод В.А. 2015. О согласовании моделей внутреннего строения Луны с данными гравитационного поля. //Физика Земли № 1, с. 139–147.
- Baland R.M., Tobie G., Lefèvre A., Van Hoolst T. (2014). Titan's internal structure inferred from its gravity field, shape, and rotation state. Icarus, 237, 29-41.
- Choukroun M., Grasset O. (2010). Thermodynamic data and modeling of the water and ammonia-water phase diagrams up to 2.2 GPa for planetary geophysics. The Journal of chemical physics, 133(14), 144502.
- Hand K.P., Chyba C.F., Carlson R.W., Cooper J.F. (2006). Clathrate hydrates of oxidants in the ice shell of Europa. Astrobiology, 6(3), 463-482.
- Jia J., Liang Y., Tsuji T., Murata S., Matsuoka T. (2017). Elasticity and stability of clathrate hydrate: role of guest molecule motions. Scientific reports, 7(1), 1-11.
- Leitner M.A., Lunine J.I. (2019). Modeling early Titan's ocean composition. Icarus, 333, 61-70.
- Marboeuf et al. (2014). From stellar nebula to planetesimals. Astronomy & Astrophysics, 570, A35.
- Mitri G. 2014. Shape, topography, gravity anomalies and tidal deformation of Titan. Icarus 236, 169–177.
- Mousis O., et al. (2009). Clathration of volatiles in the solar nebula and implications for the origin of Titan's atmosphere. The Astrophysical Journal, 691(2), 1780.
- Safarov, J., Millero, F., Feistel, R., Heintz, A., & Hassel, E. (2009). Thermodynamic properties of standard seawater: extensions to high temperatures and pressures. Ocean Science, 5(3), 235.
- Sohl et al. (2014). Structural and tidal models of Titan and inferences on cryovolcanism // J. Geophys. Res. Planets. V. 119(5). P. 1013-1036.
- Song, Y., Chen, B., Nishio, M., & Akai, M. (2005). The study on density change of carbon dioxide seawater solution at high pressure and low temperature. Energy, 30(11-12), 2298-2307.
- Tobie G., Gautier D., Hersant F. Titan's bulk composition constrained by Cassini-Huygens: implication for internal outgassing // Astrophys. J. 2012. V. 752(2). P. 125.
- Uchida T., Hondoh T., Mae S., Kawabata J. (1995). Physical data of CO2 hydrate. Direct Ocean Disposal of Carbon Dioxide, 45-61.
- Wagner, W., & Pruß, A. (2002). The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. Journal of physical and chemical reference data, 31(2), 387-535.

УДК 550.843 (543.559)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДОКС СОСТОЯНИЯ ИМПАКТИТОВ ИЗ УДАРНЫХ КРАТЕРОВ ЭЛЬГЫГЫГГЫН И ЖАМАНШИН ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ Жаркова Е.В., Луканин О.А., Цехоня Т.И., Сенин В.Г.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва (zharkova@geokhi.ru; lukanin@geokhu.ru; tsekhonya@geokhi.ru)

DETERMINATION OF REDOX STATE OF IMPACTITES FROM IMPACT CRATORS OF EL'GYGYTGEN AND JAMANSHIN BY ELECTROCHEMICAL METHOD Zharkova E.V., Lukanin O.A., Tsekhonia T.I., Senin V.G.

V.I.Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (zharkova@geokhi.ru; lukanin@geokhu.ru; tsekhonya@geokhi.ru)

Abstract. The results of electrochemical measurements of the intrinsic oxygen fugacity (fO_2) of impact glasses from two impact craters El'gygytgyn (Chukotka) and Zhamanshin (Kazakhstan), which may contribute to a deeper understanding of the redox conditions for the formation of impact transformation products of the Earth's crust, are presented. For the study, we took four samples of glasses from impact bombs of various sizes in the El'gygytgen crater, as well as two samples of irgizite and one sample of zhamanshinite from the Zhamanshin crater. The fO_2 measurements were carried out on a high-temperature setup based on two solid electrolytes in the temperature range $800 - 1050^{\circ}$ C and normal pressure. The fO_2 values of impactites from the El'gygytgen crater are located in the region between the wüstite-magnetite (WM) - iron-wüstite (IW) buffer equilibria and are significantly more reduced compared to typical magmatic melts of crustal and mantle origin. The oxygen fugacity of impact glasses from the Zhamanshin crater varies over a wide range. Irgizite glasses are the most oxidized. The fO_2 values of irghizites $\geq fO_2$ (WM), and with an increase in temperature ($\geq 1000-1050^{\circ}$ C), they approach and even exceed fO_2 (QFM). The fO_2 of zhamanshinite glass in the entire studied temperature range is below fO_2 (WM) and corresponds to the values for impact glasses from the El'gygytgyn crater.

Keywords: intrinsic oxygen fugacity, impaktites, tektites, Elgygytgyn and Zhamanshin impact crater

Введение. Высокоскоростные ударно взрывные события играют важную роль в химическом преобразовании планетарного вещества особенно на ранних этапах формирования Земли и других планетных тел. Импактитовые и тектитовые стекла, образующиеся в результате ударного взаимодействия земных горных пород (мишени) и метеоритов (ударника) в условиях сверхвысоких давлений и температур, являются продуктами закалки высокотемпературных расплавов или жидких конденсатов паровой фазы (Базилевский и др. 1983, Melosh, 1989; Heinen, 1998 и др.). Одна из особенностей стекол импактного происхождения – их более восстановленный характер по сравнению с породами мишени. Наиболее ярко это проявляется в тектитах - природных стеклах размером от нескольких мм до нескольких см, которые далеко удалены от ударного родительского кратера, так что их генетическая связь не всегда остается определенной. Тектиты имеют низкие соотношения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (0.02-0.12) значительно ниже, чем предполагаемые для них источники - породы мишени различного состава (>0.2-0.25) (Fudali, 1987; Луканин, Кадик, 2007 и ссылки в ней). Низкие значения собственной летучести кислорода (fO2) тектитовых стекол, измеренные электрохимическим методом, также свидетельствуют об их весьма восстановленном состоянии (Walter, Doan 1969; Brett, Sato M., ,1984; Кадик и др., 2003). Импактные стекла в отличие от тектитов находятся вблизи или непосредственно в самих метеоритных кратерах. Они образуют импактные бомбы размером от нескольких см до нескольких метров, состоящие практически полностью из стекла. К этому же типу можно отнести и тектитоподобные иргизиты ударного кратера Жаманшин. Импактные стекла имеют заметно более высокие значения Fe³⁺/ΣFe (0.25 - 0.50), чем тектиты (Луканин, Кадик, 2007; Воловецкий и др., 2010). Сравнение их с исходными породами в ряде случаев дает основание считать, что образование импактитовых расплавов, также, как и тектитов сопровождается реакциями восстановления окисного железа (Базилевский и др. 1983; Фельдман, 1990; Dressler, Reimold, 2001 и др.). Причины восстановления Fe³⁺ в импактном процессе остаются предметом дискуссии. В качестве одной из возможных причин рассматривается влияние восстановленного вещества ударника (металлического железа, углистого вещества) на редокс состояние тектитов и импактитов, образующихся из смеси материала мишени и ударника. Вместе с тем, по-видимому, основной причиной восстановительного характера стекол импактного происхождения являются редокс реакции с участием ионов железа и других элементов, обусловленные изменением T-P-fO₂ режима при плавлении и испарении вещества мишени, испытавшего мощное ударное воздействие (Яковлев и др. 1992; Луканин, Кадик, 2007).

В сообщении приводятся результаты электрохимического определения редокс состояния импактных стекол двух крупных ударных кратеров Элгыгытгын и Жаманшин. Полученные данные способствуют более глубокому пониманию окислительно-восстановительных условий при формировании продуктов импактного плавления и испарения.

Объект и методика исследования. Ударный кратер Элгыгыттын (Чукотка) - крупнейший из молодых кратеров Земли (диаметр ~18 км, возраст ~3.5 млн. лет). Породы мишени представлены в основном вулканитами кислого состава: риолитами и в меньше степени андезитами и дацитами (Фельдман, 1990; Koeberl et al., 2013). Для исследования были взяты стекла из трех найденных вблизи кратера импактных бомб разного размера: ~ 2 см (обр. Э-1а), 30 см (Э-37в), 3х0.6 м (Э-55в), а также фрагмент (~ 6 см) бомбы неизвестного размера (обр. Э113-1). Кратер Жаманшин (Казахстан) имеет диаметром ~7 км, возраст ~ 1 млн. лет. Он образован в толще метаморфизованных вулканических пород, главным образом, основного и среднего состава, которые включают также глинистые сланцы и кремнистые породы. Вблизи и в самом кратере находятся различного вида импактные стекла - тектитоподобные иргизиты и жаманшиниты (Изох, 1991; Jonašova et al., 2016 и др.). Измерения fO_2 проводились для двух образцов стекол иргизитов, представляющих собой фрагменты трубчатых тел диаметром 0.8-1.5 см и длиной до 3 см (обр. Ирг-Н и Ирг-М). Третий образец жаманшинит (Ж-77в) – является фрагментом импактной бомбы из кратера размером ~ 20 см.

Для экспериментальных определений собственной летучести кислорода использовались небольшие кусочки стекол (1-3 мм), тщательно отобранные под бинокуляром с тем, чтобы избежать присутствия в стекле внешних корок выветривания, пузырьков, а также видимых кристаллических и иных включений. Химический состав измеренных образцов представлен в табл. 1.

		77 36		D 1	D 07	D 55	D 110 1
Окисел	Ж // в	Ирг- М	Ирг-Н	9-la	Э—3/в	Э-55в	9-113-1
SiO ₂	77.88	54.37	78.43	66.8	69.71	72.22	71.37
TiO ₂	0.53	0.80	0.71	0.48	0.36	0.28	0.32
Al ₂ O ₃	11.47	20.67	9.20	17.16	16.14	15.53	15.48
FeO	4.26	7.54	4.24	3.86	2.75	2.18	2.41
MnO	0.1	0.15	0.04	0.01	0.05	0.01	0.08
MgO	0.69	2.84	2.07	1.32	0.97	0.27	0.86
CaO	0.53	8.22	1.83	3.61	2.78	1.71	2.25
Na ₂ O	1.14	3.75	0.70	2.97	2.67	2.58	2.89
K ₂ O	2.55	1.39	2.19	4.34	4.15	4.63	4.28
Cr_2O_3	0.03	0.00	0.02	0.09	0.03	0.00	0.00
NiO	0.00	0.00	0.02	0.01	0.03	0.00	0.00
CuO	0.03	0.00	0.05	0.00	0.12	0.00	0.08
Сумма	99.21	99.73	99.50	100.65	99.77	99.42	100.03

Таблица 1. Химический состав импактных стекол из кратеров Жаманшин и Эльгыгытгын

Определения собственной летучести кислорода образцов проводились на ысокотемпературной установке на основе двух твердых циркониевых электролитов при нормальном давлении в интервале температур от 800°C до 1050°C с шагом 30-50°C при нагреве и охлаждении каждого образца. Более детально о методике см. в (Кадик и др., 1989).

Результаты. Для каждого образца результаты измерений собственной летучести кислорода в зависимости от температуры описываются линейным уравнением вида (рис. 1 и 2):

$$\log fO_2 = A - B/T(K)$$

Точность измерения при циклическом повышении и понижении температуры во время экспериментов составляет ±0.1-0.2 лог. единицы. Значения коэффициентов уравнения «А» и «В» для всех исследованных образцов представлены в табл. 2.

Образец	Α	В	*n	**r
Э-1а, бомба разм. ~1-1.5см	14.153	35285	9	0.994
Э-37в, бомба разм. ≥30см	18.060	39720	8	0.984
Э-55в, бомба разм. ≅ 3 м	11.382	32510	8	0.985
Э-113-1, бомба разм.неизв.	16.519	37653	7	0.980
Иргизит Ирг-М,	20.690	41630	8	0.991
Иргизит Ирг-Н	27.577	49718	8	0.994
Жаманшинит Ж 77в	15,649	37391	7	0,992

Таблица 2. Значения коэффициентов «А» и «В» в эмпирической зависимости log fO₂ = A – B/T(K) для измеренных образцов импактных стекол

*п - количество экспериментальных точек; **r – коэффициент корреляции.



Рис. 1. Температурная зависимость собственной летучести кислорода стекол импактных бомб из кратера Эльгыгытгын. Пунктирные линии – буферные равновесия: IW - железо-вюстит, WM - вюстит-магнетит, QFM – кварц-фаялит-магнетит, QFI - кварц-фаялит-железо.

Электрохимические определения fO_2 импактных стекол из кратера Эльгыгытгын располагаются в области между буферными равновесиями вюстит-магнетит (WM) - железо-вюстит (IW). Линии температурной зависимости для трех образцов (Э-37в, Э-1а и Э-113-1) очень близки к линии буферного равновесия WM (рис. 1). Несколько отличается линия для образца Э-55в. Она имеет меньший наклон, демонстрирую тем самым более низкие значения fO₂ при повышенных температурах (> 950°C) по сравнению с другими. Корреляции положения линий в зависимости от состава и размера импактных бомб не наблюдается. Следует отметить, что при температурах, соответствующих стеклованию кислых силикатных расплавов (900-850°C), значения fO₂ для всех образцов сближаются. При температурах выше температуры плавления (≥ 950-1000°C) значения fO₂ импактных стекол на 2-3 порядка ниже fO₂ буфера кварц-фаялит-магнетит (QFM), которые характерны для кислых магматических расплавов. Сравнение с имеющимися определениями собственной fO_2 различных типов тектитов показывает, что импактные стекла Эльгыгытына соответствуют некоторым разновидностям индошинитов, но являются более окисленными относительно молдавитов, для которых значения fO2 близки к буферу IW (Кадик и др., 2003). По данным мессбауэровской спектраскопии исследуемые импактные стекла Эльгыгытгына имеют более высокие отношения Fe³⁺/ΣFe (0.16-0.20), чем молдавиты (0.06-0.08) (Русаков и др. 2007, Воловецкий, 2010).



Рис. 2. Температурная зависимость собственной летучести кислорода стекол импактных бомб из кратера Эльгыгытгын. Пунктирные линии – буферные равновесия: IW - железо-вюстит, WM - вюстит-магнетит, QFM – кварц-фаялит-магнетит, QFI - кварц-фаялит-железо.

Летучесть кислорода для двух образцов иргизитов разной основности (Ирг-М, Ирг-Н) в изученном интервале температур располагается в области между буферными равновесиями WM и QFM (рис. 2). Это хорошо согласуется с имеющимися электрохимическими определениями fO_2 для иргизитового стекла кислого состава (Кадик и др., 2003). Линии температурной зависимости fO_2 иргизитов (особенно для Ирг-Н) имеют заметно более крутой наклон, чем соответствующие линии для Ж-77в и импактитовых стекол кратера Эльгыгытгын (рис. 2). При повышенных температурах ($\geq 1000^{\circ}$ C) fO_2 иргизитов достигает значений буфера QFM. Стекло жаманшинита (Ж-77в) имеет существенно более восстановленный характер, все экспериментальные точки для этого образца попадают в область между буферами WM и IW, также, как и для импактных стекол Эльгыгытгына (рис. 1). Эти данные подтверждаются мессбауэровскими определениями соотношения Fe³⁺/ΣFe в стеклах иргизитов и жаманшинитов (Русаков и др. 2007, Воловецкий, 2010): в стекле Ж-77в обнаружено аномально низкое значение Fe³⁺/ΣFe =0.10 по сравнению со стеклами иргизитов (0.28-0.35), а также других образцов жаманшинита (0.24-0.41).

Заключение. 1. Летучести кислорода стекол импактных бомб кратера Эльгыгыттын, измеренные электрохимическим методом при 850-1050°С, на 2-3 порядка ниже значений fO₂(QFM). Таким образом, образующиеся в результате ударного события импактные расплавы являются существенно более восстановленными по сравнению с типичными магматическими расплавами корового и мантийного происхождения. Степень восстановленности импактных стекол Эльгыгытгына сравнима с некоторыми видами индошинитов, но несколько меньше чем у молдавитов, которые генетически связанны с формированием кратера Рис (Германия), имеющим больший диаметр ~ 25 км.

2. Летучести кислорода импактных стекол кратера Жаманшин, как показывают измерения, варьируют в широких пределах. Иргизитовые стекла кислого и среднего состава являются наиболее окисленными. Значения fO_2 иргизитов $\geq fO_2$ (WM), а при повышении температуры ($\geq 1000-1050^{\circ}$ С) они приближаются и даже превосходят fO_2 (QFM). Вместе с этим для стекла жаманшинита во всем изученном интервале температур fO_2 почти на порядок ниже fO_2 (WM) и близки к значениям для импактных стекол из кратера Эльгыгытгын.

3. Измеренные летучести кислорода импактных стекол кратеров Эльгыгытгын и Жаманшин, а также тектитов в целом хорошо коррелируют со степенью окисленности железа: чем меньше в стеклах $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, тем ниже fO_2 .

4. Редокс состояние импактных расплавов (стекол), образующихся в результате ударных событий, определяется множеством факторов. Предполагается, что главным восстановительным фактором является температура вещества, испытывающего ударное воздействие. Максимум достигаемой температуры зависит от мощности ударного события, которая проявляется в размерах кратера. Кроме этого, важное значение имеет, очевидно, исходный состав и редокс состояние пород мишени и ударника. С этой точки зрения разнообразие пород мишени кратера Жаманшин, присутствие среди них метаморфизованных разнообразных магматических и осадочных пород объясняет формирование импактных стекол со столь разной степенью восстановленности. Породы мишени кратера Эльгыгытгын близки по составу и редокс состоянию. Вследствие этого генетически связанные с этим кратером импактиты являются более однородны и в целом являются более восстановленными.

Работа выполнена по государственному заданию ГЕОХИ РАН_№ 0137-2019-0017 и частичной поддержке РФФИ № 17-05-00713.

Литература

- Базилевский А.Т., Иванов Б.А., Флоренский К.П. и др. 1983. Ударные кратеры на Луне и планетах. М.: Наука, 226 с.
- Воловецкий М.В. 2010. Валентное и структурное состояние атомов железа в стеклах ударного и вулканического происхождения. Дисс. соиск. канд. хим. наук. Москва, ГЕОХИ, 128 с.
- Кадик А.А., Луканин О.А., Жаркова Е.В., Фельдман В.И. 2003. Режим кислорода и водорода (воды) при формировании тектитов. Геохимия. № 9, С.950-967.
- Луканин О.А., Кадик А.А. 2007. Декомпрессионный механизм восстановления окисного железа тектитовых расплавов при их формировании в импактном процессе. Геохимия, № 9. С.933-961.
- Изох Э.П. 1991. Импактный кратер Жаманшин и проблема тектитов. Геология и геофизика. № 4.

C. 3-15.

- Русаков В.С., Воловецкий М.В, Луканин О.А. 2007. Мессбауэровские исследования стекол ударного и вулканического происхождения. Вестник Московского университета. Физика. №3. С. 57-62.
- Фельдман В.И. Петрология импактитов. 1990. М.: Изд-во МГУ. 299 с.
- Яковлев О.И., Диков Ю.П., Герасимов М.В. 1992. Проблемы окисления и восстановления в ударном процессе. Геохимия. № 12. С. 1359 1370.
- Brett R. and Sato M. 1984. Intrinsic oxygen fugacity measurements on seven chondrites, a pallasite, and a tektite and redox state of meteorite parent bodies. Geochim. Cosmochim. Acta. V. 48. P. 111-120.
- Dressler B.D., Reimold W.U. 2001. Terrestrial impact rocks and glasses. Earth-Science Reviews. V.56. No 1-4. P. 205-284.
- Fudali R.F., Dyar M.D., Griscom D.L., Schreiber H.D. 1987. The oxidation state of iron in tektite glass. Geochim. Cosmochim. Acta. V. 51. P. 2749-2756.
- Heinen G. 1998. Tektites witnesses of cosmic catostrophes. Imprmerie, Luxembourg, 189 p
- Jonašova S., Ackerman L., Žak K, Skala R., Durisova J., Deutsch A., Magna T. 2016. Geochemistry of impact glasses and target rocks from the Zhamanshin impact structure, Kazakhstan: Implications for mixing of target and impactor matter. Geochim. Cosmochim. Acta. V. 190. P. 239-264.
- Kadik A.A., Zharkova Ye.V., Kovalenko V.I., Ionov D.A., 1989. Uppermantle redox conditions: oxygen fugacity measurement on peridotite xenoliths from the Shavaryn Tsaram volcano, Mongolia. Geochem. Int. V. 26. No 1. P.12-19.
- Koeberl C., Pittarello L., Reimold W. U., Raschke U., Brigham-Grette_J., Melles M., Minyuk P. 2013. El'gygytgyn impact crater, Chukotka, Arctic Russia: Impact cratering aspects of the 2009 ICDP drilling project. Meteoritics & Planetary Science. V 48. No 7. P. 1108–1129.
- Melosh H.J. 1989. Impact cratering A geologic process. Oxford Monographs on Geology and Geophysics, No 11. Oxford University Press. N.Y., Claredon Press. Oxford. 245 p.
- Walter L.S., Doan A.S. 1969. Determination of the P₀₂-T equilibrium of indishinite tektite (abst.) NASA Astrophysics Data System (ADS). Meteoritical Society. V.4. P. 295-296.

УДК 550.47 ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ СТАДИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПРИ АБИОГЕНЕЗЕ Иванов А.А., Севастьянов В.С., Шныкин Б.А., Долгоносов А.А., Кривенко А.П., Приймак С.В., Галимов Э.М.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (aiva@geokhi.ru)

EVALUATION OF THE VARIOUS ENERGY SOURCES EFFECTIVENESS AT THE STAGE OF PREBIOLOGICAL STRUCTURES FORMATION DURING ABIOGENESIS. Ivanov A.A., Sevastyanov V. S., Shnykin B.A., Dolgonosov A. A., Krivenko A.P., Priymak S.V., Galimov E.M.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (aiva@geokhi.ru)

Abstract. Any transformation of organic matter has its own energy format, which makes possible synthesis, destruction or structure formation, which requires individual sources of power for each process.

In theoretical and experimental modeling of abiogenesis processes, classically considered energy sources, such as atmospheric electric discharges, radioactive and cosmic radiation, meteorite and comet impacts, volcanic eruptions and other thermal sources, are more suitable for the primary synthesis of low molecular weight organic compounds. However, for the stage of the subsequent formation of prebiological structures from them, these energy sources are ineffective. The reason for this assessment is their irregularity and non-local application, their insufficiently short duration, energy redundancy, or energy insufficiency. In addition to that, for the formation of prebiological structures and the formation of protobionts from them, a special relief of the place with the conditions of soft energy supply of this process over a geologically long period of time is necessary, and that must be protected from the destructive influence of the above energy sources.

All these requirements are met by an unaccounted and not previously considered by anyone source of energy and the place of probable formation of prebiological structures, from which, under the given conditions, protobionts could form. Such a place could be abrasive shores, in the caverns of which, during the surf, a pneumatic shock occurred, regularly pumping the multiphase bubbly medium with the energy generated from compounds of the organic broth.

Keywords: pneumatic impact, protobionts, abiogenesis, peptides, microspheres, multiphase bubble medium, caverns of abrasive shores

Анализ результатов экспериментально-теоретических исследований по проблеме абиогенного самозарождения жизни современных работ и работ прошлых лет показал, что для этого многостадийного процесса всех классически рассматриваемых источников энергии естественной природы недостаточно, так как ни один из них не подходит для регулярного энергообеспечения завершающей стадии структурного формирования протобионтов. Вероятно, для этой цели необходим источник энергии иной природы. Такой источник энергии должен отвечать всем требованиям, которые позволят сформировать клеточные структуры из компонентов, синтезированных в предыдущих стадиях абиогенеза при участии тех самых, классически рассматриваемых, источников энергии, таких как атмосферные электрические разряды, вулканические извержения и другие термальные источники, кометные и метеоритные удары, радиоактивное и космическое излучение, включая ультрафиолет Солнца. Кроме всего, такой источник энергии должен универсально подходить и для инициирования синтеза из простых "кирпичиков" жизни (аминокислот, нуклеотидов, сахаров, жирных кислот), разные классы органических полимеров, из которых состоит всё живое вещество: липиды, углеводы, пептиды, нуклеиновые кислоты.

Так как каждый процесс требует своего формата энергии движущих сил, то одним из основных направлений в наших исследованиях, стал поиск универсального источника энергии, подходящего и для образования предбиологических структур из органических полимеров, и для процесса последующей самоорганизации из них первых предшественников жизни - протобионтов.

В ту пору, когда молодая Земля представляла собой большой химический реактор из простых газов, таких как CO₂, CO, CH₄, H₂, H₂S NH₃, а также других химических веществ, шёл молекулярный синтез, в том числе и органических соединений - обязательных предшественников жизни. Но такая обстановка подходила в основном для стадии синтеза низкомолекулярных органических соединений,

и до возникновения жизни было ещё очень далеко. Это было время первичного синтеза таких соединений, как формальдегид (HCOH), уксусный альдегид (H₄C₂O), цианистый водород (HCN), цианоацетилен (HC₃N), мочевина (H₄CN₂O), уксусной (H₄C₂O₂), муравьиной (H₂CO₂), щавелевой (H₂C₂O₄) кислот и других низкомолекулярных органических соединений, как правило, с резким и едким запахом (Опарин, 1957). Трудно представить, что в такой обстановке могла бы зародиться жизнь! Однако в дальнейшем, при определённых условиях, на основе этих соединений уже могли бы образоваться более сложные органические вещества, в том числе и первые биологические кирпичики, из которых состоит всё живое: аминокислоты, нуклеотиды, жирные кислоты, сахариды. И тогда уже большая часть этих соединений могла бы непосредственно участвовать в будущих биологических процессах (Галимов, 2001). И, казалось бы, самое время появится первым зачаткам жизни! Но похожие органические соединения, как сегодня известно, имеются не только на Земле, а и в космосе, что не делает Земные условия того времени для их синтеза исключительными (Kwok, 2018; López-Sepulcre, 2019: Rubin, 2019: Sharma, 2019). А это значит, что особенность условий планеты - в чём-то другом, в том, что конкретно повлияло на дальнейший ход событий, впоследствии полностью изменивших её облик, сделав Землю уникальным, на сегодняшний день, объектом Вселенной. Когда же и как на Земле возникли эти особенности условий, при которых появился требуемый источник энергии, что ознаменовало качественный переход от количественного разнообразия органических веществ к образованию из них первых биологически значимых структур?!

Но могла ли в принципе на ранней Земле абиогенно, в условиях бескислородной атмосферы при жёстком космическом излучении возникнуть и развиться жизнь?! Вероятно - могла, но не в мелких и открытых водоёмах, и не в горячих источниках гидротерм или в кальдерах вулканов, как в основном это принято пока считать на сегодняшний день, а в ячейках каверн абразивных берегов первичного океана, экранируемых от мощного космического излучения скальными породами. Энергию для такой теневой стадии могли регулярно поставлять волны. Энергией волн прибоя в частично замкнутых полостях ячеек, содержавших незначительное количество так называемого первичного бульона. возбуждался пневмоудар, который порождал в них кратковременный скачок давления и температуры. Таким образом, пневмоудар, возникающий с регулярной периодичностью в ячейках абразивных берегов при воздействии волн прибоя, в каждой из них организует своего рода отдельно обособленный термобароциклер. То есть вода прибоя в мириадах скальных пустот, регулярно работая как поршень, в каждой отдельно взятой ячейке систематически сжимала и разогревала воздух, газируя и карбонизируя при этом находящийся внутри органический бульон горячими от пневмоудара пузырьками. В зависимости от силы удара волн, размера и расположения ячеек, мгновенная температура сжатого в них воздуха могла подскакивать на сотни градусов, а давление до 10 и выше атмосфер (Ivanov, 2018). Поэтому на сферической границе горячих от ударного сжатия пузырьков, из органического бульона коагулировались содержащиеся в нём пептиды, образуя микросферы, крайне необходимые для начала формирования протобионтов. При очередном ударе волн микросферы, бомбардируясь горячими пузырьками, дробились, объединялись, изменяясь в размерах и формах. В дальнейшем, на полипептидной оболочке микросфер, находящихся в активной многофазной пузырьковой среде ячеек каверн, как с внутренней, так и с внешней стороны, могло происходить образование требуемых для начала обмена веществ структур и соединений. Этому способствовал не только пневмоудар, но и постоянно вбрасываемый в зону ячеек солнечный фотодиссоциат, образующийся в минерализованной воде и ионизованной атмосфере. Как представляется, в результате длительного структурнохимического преобразования полипептидных микросфер появлялись клеткоподобные структуры. Регулярная пульсация давления и температуры в полостях ячеек инициировала в этих клеткоподобных структурах первичный метаболизм, по сути, постепенно превращая их в примитивных протобионтов. Очевидно, что начало образования полипептидных оболочек микросфер — это ключевой момент перехода от простого синтеза органических соединений к структурному формированию первых пробиотических клеток. Это очень важный момент, так как жизнь начинается с клетки, а клетка с оболочки, организующей внутреннее пространство клетки для всего её будущего содержимого. Но главное в том, что термобароциклический режим пульсации многофазной пузырьковой среды, возникающий во множестве кавери абразивных берегов и активно поллерживаемый на протяжении геологически длительного периода времени – природный процесс, способный регулярно инициировать образование высокомолекулярных органических соединений, генерировать полипептилные микросферы и другие предбиологические структуры, принуждая их к метаболизму! Никакой известный на сегодняшний день естественный природный процесс не способен обеспечить для структурной стадии абиогенеза на ранней Земле такой формат энергии и условий!

Предложенный нами силовой источник, порождаемый прибоем волн, никогда не оставляет в покое многофазную пузырьковую среду, накачивает её энергией пневмоудара, поддерживая её внутри каверн в постоянном движении.

Для стадии абиогенного структурообразования протобионтов эффективность предложенного нами источника энергии, по сравнению с классическими источниками энергии, рассматриваемыми ранее, - гораздо выше. Это показывают результаты экспериментального моделирования процессов образования органических полимеров и полипептидных микросфер при пневмоударе, которые численно и визуально отражены в наших работах (Ivanov, 2019), а более подробно изложены в работе этого года (Иванов, 2020). В итоге, следует перечислить сравнительные преимущества идеи данного подхода по отношению к источникам "жесткой" энергии, таких как электрические разряды молний, вулканической, гидротермальной, или космической природы, в результате действия которых в структурообразующей стадии абиогенеза образуются не полые полипептидные микросферы, а капли разнородных жидкостей (коацерваты) или микросферические конгломераты, формирующиеся на горячих вулканических частицах.

1. В отличие от мелководных водоёмов или первичного океана, в кавернах его же абразивных берегов концентрация высокомолекулярных органических веществ может быть на порядки выше - и это самое существенное преимущество! (Кстати, и сегодня в открытом океане, по сравнению с его прибрежьем, на порядок меньше биомассы.)

2. Высокая эффективность образования микросфер, т.к. испещрённая кавернами абразивная береговая линия первичного океана, благодаря регулярной работе прибоя морских волн, ежеминутно могла генерировать громадное их количество.

3. Изначально полые, разного объёма микросферы с электронейтральной оболочкой из коагулированных пептидов имели широкий диапазон величин размера пор, способных пропускать строительные компоненты, которые требовались для формирования структур внутреннего компартмента клетки.

4. Источник энергии циклический, кратковременный, точечный и мягкий, т.к. энергия пневмоудара, полученная от прибоя морских волн, передаётся пузырькам воздуха, газирующим первичный бульон каверн.

5. Высокая частота циклов пневмоудара, а значит и скорость образования органических полимеров и формирующихся из них структурных компонентов протобионтов.

6. Защищённость предбиологических структур и протобионтов от пагубного действия ультрафиолета и других неблагоприятных физических факторов.

7. Способность источника энергии работать круглосуточно, непрерывно - днём и ночью.

8. Режим циклов нагрева-охлаждения при повышенном и пониженном давлении.

9. Органические и неорганические соединения, а также и их радикалы, образующиеся на кромке каверн под действием УФ-излучения Солнца с каждой волной моментально забрасываются в реакторную зону ячеек, где, при действии пневмоудара, происходит их дальнейшее преобразование.

10. Активность многофазной водно-пузырьковой среды реакторной зоны ячейки каверн может поддерживаться на протяжении геологически длительного периода времени.

Литература

Галимов Э.М.. Феномен жизни. URSS. 2001. 256 стр.

Иванов А.А., Теневая стадия абиогенеза, стр. 70, изд. Икар, Москва, 2020 (в печати)

Опарин А.И.. Возникновение жизни на Земле. АН СССР, Москва, 1957г. 457 стр.

- Ivanov A.A., Sevastyanov V.S., Voropaev S.A., Dolgonosov A.A. Microscale processes of thermal coagulation of polypeptides during pneumatic impact. Goldschmidt2018, August 12-17, Boston, USA.
- Ivanov A.A., Sevastyanov V.S., Shnykin B.A., Dolgonosov A.A., Krivenko A.P., Priymak S.V., Roslyakova A.S., Galimov E.M. Self-organization of prebiological environment in the conditions of early Earth. //Experiment in Geosciences 2019 Vol. 25 N 1.
- Sun Kwok. Formation and delivery of complex organic molecules to the Solar System and early Earth Vancouver, Canada, 2018, Handbook of Astrobiology, Vera Kolb (ed.), CRC Press, p.165.
- Ana López-Sepulcre, Nadia Balucani, Cecilia Ceccarelli, Claudio Codella, Francois Dulieu, Patrice Theulé, Interstellar formamide (NH2CHO), a key prebiotic precursor, //ACS Earth and Space Chemistry, 2019, 3 (10), P. 2122-2137.
- Mohit K. Sharma, Transfer of radiation in the formic acid: A precursor for amino acids, J. Astrophys. Astr. (2019) 40:10.
- Martin Rubin*, David V. Bekaert, Michael W. Broadley, Maria N. Drozdovskaya, and Susanne F. Wampfler, Volatile species in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko investigating the link from the ISM to the terrestrial planets, ACS Earth Space Chem. 2019, 3, 9, 1792–1811.

УДК 523-52 ВЕРОЯТНОСТИ СТОЛКНОВЕНИЙ ОКОЛОЗЕМНЫХ ОБЪЕКТОВ С ЗЕМЛЕЙ Ипатов С.И.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (siipatov@hotmail.com)

THE PROBABILITIES OF COLLISIONS OF NEAR-EARTH OBJECTS WITH THE EARTH Ipatov S.I.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (siipatov@hotmail.com)

Abstract. The probability of a collision of a 1-km Earth-crossing object with the Earth per year averaged over small time interval can be smaller than 10^{-8} by a factor of several. Similar probability for 1-km object averaged over millions of years can be close to 10^{-8} , because for such time intervals the distribution over orbital elements of such objects can include those orbital elements at which the probabilities of collisions with the Earth are greater than for the present orbits of the 1-km objects.

Keywords: near-Earth objects, probabilities of collisions, the Earth, orbital elements

Вероятности столкновений объектов, пересекающих орбиту Земли, с Землей. В (Werner, Ivanov, 2015; Емельяненко, Нароенков, 2015; Granvik и др., 2018) вероятность p_E столкновения 1-км объекта, пересекающего орбиту Земли, (ОПОЗ) с Землей за 1 год считалась близкой к (3-4)·10⁻⁹. Согласно (Morbidelli и др., 2020), вероятность столкновения объекта, сближающегося с Землей, (ОСЗ) с Землей за год равна 1.33·10⁻⁹. При отношении числа ОСЗ к числу ОПОЗ k_{ECO}=1.72 для ОПОЗ эта вероятность соответствует $p_{\rm E} \approx 2.3 \cdot 10^{-9}$. Эти оценки $p_{\rm E}$ в 2-5 раз меньше оценок, сделанных на основе рассмотрения орбит наблюдаемых крупных ОПОЗ Bottke и др. (1994) и Dvorak и Pilat-Lohinger (1999), использовавшими алгоритмы, близкие к алгоритму из (Wetherill, 1967), а также Ипатовым (Ипатов, 2000; Ipatov, 2001; Ipatov, Mather, 2004a-b), применявшим совсем другой алгоритм вычисления вероятностей столкновений тел с планетами. Вероятность *p*_E столкновения ОПОЗ с Землей за один год равна $1/T_{\rm E}$, где $T_{\rm E}$ – это характерное время от текущего момента времени до столкновения ОПОЗ с Землей. Из-за столкновений с другими небесными телами и выброса на гиперболические орбиты динамическое время жизни ОПОЗ обычно меньше T_E. Значение T_E используется ниже для учета вероятности столкновения и характеризует характерное время до столкновения ОПОЗ с Землей для модели, в которой ОПОЗ остаются все время на своих орбитах, никуда не уходят и ни с чем кроме Земли не сталкиваются. При $T_{\rm E}=100$ млн. лет вероятность $p_{\rm E}=1/T_{\rm E}$ столкновения ОПОЗ с Землей за 1 год равна 10⁻⁸.

В (Bottke и др., 1994; Dvorak, Pilat-Lohinger, 1999; Ипатов, 2000; Ipatov, 2001; Ipatov, Mather, 2004а-b) вычислялись вероятности p_E столкновений с Землей наблюдаемых ОПОЗ (при известных значениях больших полуосей, эксцентриситетов и наклонений орбит этих ОПОЗ), а затем определялось среднее значение этой вероятности за один год. Значение p_E в этих работах было близко к 10⁻⁸. В (Ипатов, 1995, 2000; Ipatov, 2001; Ipatov, Mather, 2004а-b) при вычислении $T_{\rm E}$ рассматривались все ОПОЗ, известные на момент вычисления. В (Ипатов, 1995) для 93 ОПОЗ, известных в 1991 году, было получено T_E=76 млн. лет. Значение T_E было получено равным 134 млн. лет для ОПОЗ в (Bottke и др., 1994), равным 100 млн. лет для 417 ОПОЗ в (Ипатов, 2000), равным 120 млн. лет для 54 астероидов группы Аполлона в (Dvorak, Pilat-Lohinger, 1999) и равным 105 млн. лет для 363 объектов Аполлона в (Ипатов, 2000; Ipatov, 2001). Другие цитируемые выше авторы, в отличие от Ипатова, при оценках T_E использовали в основном алгоритмы, близкие к алгоритму, рассмотренному в (Wetherill, 1967), который представляет собой развитие идей Эпика (Öpik, 1951). Число известных ОПОЗ уже в 2001 году (в частности, рассмотренных в (Ipatov, Mather, 2004а-b)) превышало современное число ОПОЗ с диаметром не менее 1 км, причем рассмотрение большего числа ОПОЗ только немного уменьшало T_E. В (Ipatov, Mather, 2004а-b) значения T_E были получены равными 15, 164 и 67 млн. лет для 110 астероидов группы Атона, 643 астероидов группы Аполлона и всех ОПОЗ, соответственно. Изменения больших полуосей, эксцентриситетов и наклонений орбит астероидов со временем в этих расчетах не рассматривались. Аполлонцы в этих расчетах составляли 85% всех ОПОЗ, а значения T_E для них были в 2.4 раза больше, чем для всех ОПОЗ. Меньшие, чем в (Ипатов, 2000), значения T_E для всех ОПОЗ в (Ipatov, Mather, 2004a-b) были обусловлены несколькими атонцами с небольшими наклонениями орбит, обнаруженными в начале 2000-х годов. При увеличении наклонения орбиты атонца 2000 SG344

от его нынешнего значения, равного 0.1° , до 1° , значения $T_{\rm E}$ в (Іраtov, Mather, 2004a) были получены равными 28 млн. лет и 97 млн. лет для атонцев и всех ОПОЗ, соответственно. Эти большие, чем при рассмотрении атонца 2000 SG344 с его нынешним наклонением орбиты, времена $T_{\rm E}$ иллюстрируют важность учета небольшого числа астероидов с высокой вероятностью их столкновений с Землей. Ипатов (1995, 2000) отмечал, что при использовании одних и тех же формул, значение $T_{\rm E}$, вычисленное для всех ОПОЗ, в несколько раз меньше, чем для средних значений наклонений и эксцентриситетов для этих же ОПОЗ. Исследования эволюции орбит объектов, первоначально пересекавших орбиту Юпитера, и резонансных астероидов показали (Іраtov, Mather, 2003, 2004a-b, 2007), что вероятность столкновения одного такого объекта с Землей может быть больше, чем для тысяч других объектов, первоначально имевших близкие орбиты.

В (Іраtov, Mather, 2004a-b) расчеты $T_{\rm E}$ проводились для элементов современных орбит ОПОЗ. Однако аналогичные значения $T_{\rm E}$ =67 млн. лет могли быть и для интервала в 1 млрд. лет, так как некоторые ОПОЗ с довольно большой вероятностью раньше также могли иметь аналогичные небольшие наклонения. Наклонения орбит ОПОЗ меняются со временем. В (Іраtov, Mather, 2004a-b) рассматривалось 110 атонцев. Если наклонения орбит случайным образом распределены в диапазоне от 0 до 11°, то одно из них будет меньше 0.1° (выше обсуждался вклад в $T_{\rm E}$ атонца 2000 SG344 с наклонением орбиты равным 0.1°). Если наклонения случайным образом распределены в диапазоне от 0 до 22°, то одно из них будет иметь значение в диапазоне от 0 до 0.2°, то есть в среднем будет равно 0.1°.

Алгоритмы вычисления вероятности столкновений тел с планетами использовались Ипатовым (1993, 2000, 2019) при изучении процесса аккумуляции планет. Эти алгоритмы, ориентированы на рассмотрение вероятностей столкновений большого числа планетезималей в течение больших интервалов времени. В эти алгоритмы было заложено осреднение по различным ориентациям орбит (при фиксированных значениях больших полуосей, эксцентриситетов и наклонений орбит). Полученные оценки времен роста планет хорошо согласуются с данными работ различных авторов. Например, полученный в (Ипатов, 2019) на основе вычисления таких вероятностей столкновений вывод о формировании половины масс Земли и Венеры за время не более 5 млн. лет независимо сделан в (Lammer и др., 2019) на основе изучения изотопного состава благородных газов в атмосферах этих планет. Наши оценки p_E=1/T_E согласуются с многочисленными моделями аккумуляции Земли. В большинстве расчетов аккумуляции Земли из планетезималей (как для аналитических оценок, так и при численном интегрировании уравнений движения или при учете гравитационных взаимодействий методом сфер), сделанных различными авторами (см. ссылки в (Ипатов 2000, 2019)), практически все окружающие тела выпадали на Землю за время, не превышавшее 100 млн. лет. Такое время (100 млн. лет) практически полной аккумуляции Земли считается общепринятым последние 60 лет. Результаты моделирования эволюции дисков гравитирующих тел, объединяющихся при столкновениях, показали (Ипатов, 1993, 2000), что на конечных стадиях аккумуляции Земли средние эксцентриситеты орбит планетезималей могли превышать 0.4, то есть могли быть сравнимыми с эксцентриситетами орбит современных ОПОЗ. В (Ипатов, 2019) на основании скоростей столкновений планетезималей с почти сформировавшейся Землей был сделан вывод о том, что эксцентриситеты орбит планетезималей, столкнувшихся с Землей, в основном превышали 0.3. Поэтому трудно предположить, что значения T_E для планетезималей, выпадавших на почти сформировавшуюся Землю, были значительно меньше, чем для современных ОПОЗ.

При вычислении вероятности столкновений тел с планетой другими авторами часто использовался подход, основанный на идеях Эпика, в частности, модификация уравнения Эпика, сделанная в (Wetherill, 1967). Эта модификация уравнения с некоторыми изменениями рассматривалась в последующих работах ряда авторов. В (Dones и др., 1999) проводилось сравнение вероятностей столкновений мигрировавших тел с планетами для расчетов с помощью алгоритма, основанного на алгоритме, использовавшимся в (Wetherill, 1967), с результатами расчетов путем численного интегрирования. В частности, на рис. 6 из (Dones и др., 1999) вероятности столкновений тел, выброшенных с Луны, с Венерой и тел, выброшенных с Марса, с Землей немного больше, при численном интегрировании, чем при расчетах с помощью метода Эпика. В (Vokrouhlický и др., 2012) и (Pokorny, Vokrouhlický, 2013) рассматривалась модификация алгоритма (Wetherill, 1967), учитывающая изменения аргумента перигелия астероида из-за влияния Юпитера и других планет. Отметим, что в рассматриваемом нами алгоритме тоже бралось среднее значение по различным значениям аргумента перигелия. Рокоrny и Vokrouhlický (2013) провели сравнение числа столкновений тел с планетами земной группы в случае расчетов тремя методами: путем численного интегрирования уравнений движения, с помощью алгоритма (Wetherill, 1967) и с помощью упоминавшейся выше

модификации этого алгоритма. На основе данных таблицы 1 работы (Pokorny, Vokrouhlický, 2013), можно сделать вывод о том, что модифицированный алгоритм дает немного более точные значения вероятности столкновений, чем алгоритм из (Wetherill, 1967). Для Земли алгоритм из (Wetherill, 1967) завысил на 8% вероятность столкновения, а для Меркурия и Марса – занизил вероятность столкновения примерно в 1.5 раза. Большие отличия для Меркурия и Марса, возможно, связаны с большими эксцентриситетами и наклонениями орбит этих планет, для которых метод Эпика хуже работает. Результаты работ (Dones и др., 1999) и (Pokorny, Vokrouhlický, 2013) позволяют предположить, что полученные в (Bottke и др., 1994; Dvorak, Pilat-Lohinger, 1999) с помощью алгоритма, аналогичного алгоритму, рассмотренному в (Wetherill, 1967), оценки характерного времени столкновения ОПОЗ с Землей, близкие к 10^{-8}) вряд ли будут отличаться от оценок, полученных путем численного интегрирования, больше, чем на 1/3.

Вероятность столкновения с Землей объекта, сближающегося с Землей, при различном числе рассматриваемых объектов. В отличие от упоминавшихся выше работ, использовавших некоторые формулы при оценках вероятностей столкновений тел с планетами, при оценках вероятностей столкновений ОСЗ с Землей Емельяненко и Нароенков (2015) использовали результаты численного интегрирования эволюции орбит известных ОСЗ на интервале, равном 600 годам. Вычислялось число сближений ОСЗ с Землей до 0.05 а.е. и относительные скорости при таких сближениях. В (Емельяненко, Нароенков, 2015) частота столкновений с Землей объектов ярче 18 звездной величины Н была получена равной 0.53 млн. лет. При современной оценке числа 1 км ОСЗ равной 920, и отношении числа ОСЗ к числу ОПОЗ, равном 1.72, частота, равная 0.53 млн. лет, соответствует T_E=283 млн. лет. По нашему мнению, результаты расчетов, приведенные в (Емельяненко, Нароенков, 2015), не исключают возможности меньших значений T_E (и больших значений $p_{\rm E}$), если рассматривать вероятности столкновений 1 км OC3 с Землей на интервалах времени, гораздо больших 600 лет. По нашему мнению, распределение 1 км ОСЗ по их орбитам за миллионы лет могло быть близко к распределению большого числа небольших объектов за сотни лет, и большой вклад в общую вероятность столкновений ОСЗ с Землей (или с Луной) могло вносить небольшое число ОСЗ в те интервалы времени, когда они двигались по орбитам, характеризующимся относительно большими вероятностями столкновений с Землей (или Луной), например, по орбитам, почти лежавшим в плоскости эклиптики.

Для объектов с абсолютной звездной величиной *H*<27 в (Емельяненко, Нароенков, 2015) коэффициент учета гравитационной фокусировки из-за гравитационного поля Земли (по сравнению с отсутствием этого учета) был в 240/130=1.846 раза больше, чем для объектов с H<18, из-за возможности сближений ОСЗ с Землей с меньшими скоростями. При такой гравитационной фокусировке для 1 км ОПОЗ вместо 283 млн. лет T_E равнялось бы 283/1.846=150 млн. лет. Если рассматривать интервал времени, равный не 600 годам, а сотням миллионов лет, то можно допустить, что в распределении по скоростям сближений 1-км ОПОЗ с Землей появятся также небольшие относительные скорости, как и в случае большей статистики сближений меньших ОСЗ с Землей за 600 лет. Хотя отличие в гравитационной фокусировке при рассмотрении больших интервалов времени для 1-км ОСЗ может быть меньше, чем для сравнения с объектами с $H \le 27$, так как объекты с $H \le 27$ легче открыть в случае медленного движения. Большая статистика столкновений может существенно уменьшать характерное время T_E до столкновений тел с Землей. При этом важно увеличение доли сближений ОСЗ с Землей с небольшими относительными скоростями, а не изменение среднего значения этих скоростей. При одинаковых значениях средних скоростей сближений среднее значение коэффициента учета гравитационной фокусировки может быть больше, если будут меньше минимальные скорости сближений или/и будет больше доля тел с минимальными скоростями сближений. Кроме того, значения T_E могут быть меньше, если будут меньше наклонения гелиоцентрических орбит ОСЗ.

Как отмечалось в работах (Ipatov, Mather 2003, 2004а-b, 2006; Ipatov, 2019), основной вклад в значение вероятности столкновений тел с Землей за динамические времена жизни тел может вносить небольшая доля рассматриваемых мигрирующих тел, и вклад одного тела в общую вероятность столкновений тел с Землей может быть даже больше, чем сотен или тысяч других тел с близкими начальными орбитами. Например, в (Маров, Ипатов, 2018; Ipatov, 2019) вероятности *p*_E столкновений планетезималей из зоны питания Юпитера и Сатурна с Землей за динамические времена жизни планетезималей могли отличаться в десятки раз для различных групп, каждая из которых состояла из 250 планетезималей, с близкими начальными орбитами. По-моему, гораздо больший, чем упоминавшееся выше увеличение коэффициента гравитационной фокусировки, вклад в возможность

увеличения вероятностей столкновений 1-км околоземных объектов с Землей при рассмотрении интервала в миллионы лет по сравнению с оценками вероятности за сотни лет могли внести возможности перехода отдельных ОПОЗ на такие орбиты, при которых вероятность столкновения с Землей (или Луной) была больше, чем суммарная вероятность для сотен других ОПОЗ.

Сравнение вероятности столкновений ОСЗ с Землей с данными наблюдений метеоров. На рис. 26 работы (Granvik и др., 2018) вероятность выпадения на Землю астероидов ярче 18-ой звездной величины (то есть в среднем с диаметром не менее 1 км) составляет около 2·10⁻⁶, то есть с учетом числа ОПОЗ вероятность столкновения одного ОПОЗ с Землей составляет около 4.10⁻⁹. Оценки вероятности столкновений ОПОЗ с Землей в (Granvik и др., 2018) делались не для орбит наблюдаемых ОПОЗ, а для астероидов, приходящих к орбите Земли из семи различных источников, но согласовывались с наблюдаемым распределением орбит околоземных объектов. На рис. 26 из работы (Granvik и др., 2018) приведена кривая зависимости числа столкновений за год с Землей тел с абсолютной яркостью, меньшей Н, от Н. При Н около 25-26 абсолютных звездных величин, точки на этой кривой соответствуют значениям вероятности, в несколько раз (почти на порядок) меньшим приведенных на этом же рисунке значений вероятности выпадения на Землю объекта типа Тунгусского объекта, а также вероятностей выпадения болидов, взятых из (Brown и др., 2013). На рис. 26 работы (Granvik и др., 2018) экстраполяция кривой вероятности столкновения с Землей объектов с 17≤Н≤25 до данных о наблюдаемых болидах с $H \ge 26$ согласуется с данными (Brown и др., 2002), но не согласуется с данными более поздней работы (Brown и др., 2013). Для согласования с данными (Brown и др., 2013) и с вероятностями выпадения на Землю объектов типа Тунгусского явления, кривая вероятности столкновения с Землей при $17 \le H \le 25$ должна лежать гораздо выше кривой, приведенной на рис. 26 работы (Granvik и др., 2018), и такая более высокая кривая лучше согласуется с используемой нами вероятностью p_E столкновения одного ОПОЗ с Землей за год близкой к 10⁻⁸ (то есть вероятность выпадения на Землю объекта с *H*=18 близка к 5·10⁻⁶, так как число таких ОПОЗ порядка 500). В (Harris, D'Abramo, 2015) характерное время между выпадениями на Землю объекта типа Тунгусского явления считается равным примерно 500 годам (такое реальное событие произошло всего около 100 лет назад), а по данным кривой на рис. 26 работы (Granvik и др., 2018) такое характерное время превышает 1000 лет. Если поднять вверх кривую, приведенную на рис. 26 работы (Granvik и др., 2018), в соответствии с полученной в (Bottke и др., 1994; Dvorak, Pilat-Lohinger, 1999, Ипатов, 2000; Ipatov, 2001; Ipatov, Mather, 2004а-b) вероятностью *p*_E столкновения ОПОЗ с диаметром не менее 1 км с Землей за год, близкой к 10⁻⁸, то полученная кривая будет гораздо лучше согласовываться с современными данными о вероятностях выпадений болидов, взятыми из (Brown и др., 2013), и с ожидаемой частотой выпадений на Землю объектов типа Тунгусского явления, чем кривая на цитируемом рисунке.

Вероятности столкновений ОСЗ с Землей при рассмотрении различных интервалов времени. Противоречия между различными оценками p_E , отличающимися в несколько раз, может и не быть. Эти оценки вероятностей могут относиться к различным интервалам времени. Оценки (Werner, Ivanov, 2015; Емельяненко, Нароенков, 2015; Granvik и др., 2018) соответствуют вероятностям выпадения 1 км тел на Землю в ближайшее время. Например, в (Емельяненко, Нароенков, 2015) рассматривается время +/- 300 лет. При рассмотрении вероятностей столкновений 1 км тел с Землей в течение миллионов лет их распределение по элементам орбит может включать такие элементы орбит, при которых вероятности столкновений с Землей больше, чем для орбит ОСЗ в настоящее время. Понашему мнению, хотя число 1 км околоземных объектов и их типичные элементы орбит в течение миллионов лет могли быть примерно такими, как в настоящее время, за эти миллионы лет элементы орбит отдельных околоземных объектов могли принимать такие значения, при которых вероятности собъектов могли принимать такие значения, при которых вероятности собъектов могли принимать такие значения, при которых вероятности объектов могли принимать такие значения, при которых вероятности объектов могли принимать такие значения, при которых вероятности объектов могли принимать такие значения, при которых вероятности столкновених объектов могли принимать такие значения, при которых вероятности столкновених объектов могли принимать такие значения, при которых вероятности столкновених объектов могли принимать такие значения, при которых вероятности столкновенных объектов могли принимать такие значения, при которых вероятности столкновених объектов могли принимать такие значения, при которых вероятности столкновених орбит отдельных околоземных объектов могли принимать такие значения, при которых вероятности столкновения объектов с Землей могут быть больше, чем вероятности, основанные на современных орбитах 1 км ОСЗ.

Выводы. Вероятность столкновения 1-км ОПОЗ с Землей за 1 год при осреднении на небольшом интервале времени может быть в несколько раз меньше 10⁻⁸. Такая вероятность для 1-км тел, осредненная на интервале в миллионы лет, может быть близка к 10⁻⁸, так как на таких интервалах времени распределение таких объектов по элементам орбит может включать такие элементы орбит, для которых вероятности столкновений с Землей больше, чем для современных орбит 1-км ОПОЗ.

Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН № 0137-2020-0004. Сравнение вероятностей столкновений околоземных объектов с Землей, полученных различными методами, было поддержано грантом Минобрнауки «Теоретические и экспериментальные исследования формирования и эволюции внесолнечных планетных систем и характеристик экзопланет». Литература

- Емельяненко В.В., Нароенков С.А. Динамические особенности опасных околоземных объектов // Астрофизический бюллетень. 2015. Т. 70. № 3. С. 361-368.
- Ипатов С.И. Миграция тел в процессе аккумуляции планет // Астрон. вестн. 1993. Т. 27. N 1. С. 83-101.
- Ипатов С.И. Миграция малых тел к Земле // Астрон. вестн. 1995. Т. 29. № 4. С. 304-330.
- Ипатов С.И. Миграция небесных тел в Солнечной системе. Изд-во УРСС. 2000. 320 с. http://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_29239, http://booksee.org/book/1472075.
- Ипатов С.И. Вероятности столкновений планетезималей из различных областей зоны питания планет земной группы с формирующимися планетами и Луной // Астрон. вестн. 2019. Т. 53. № 5. С. 349-379. https://rdcu.be/bRVA8, http://arxiv.org/abs/2003.11301.
- Маров М.Я., Ипатов С.И. Доставка воды и летучих к планетам земной группы и к Луне // Астрон. вестн. 2018. Т. 52. № 5. С. 402-410. https://arxiv.org/abs/2003.09982.
- Bottke W.F., Nolan M.C., Greenberg R., Kolvoord R.A. Collisional lifetimes and impact statistics of near-Earth asteroids // Hazards due to comets and asteroids / Ed. Gehrels T. The University of Arizona press. Tucson & London. 1994. P. 337-357.
- Brown P., Spalding R.E., ReVelle D.O., Tagliaferri E, Worden S.P. The flux of small near-Earth objects colliding with the Earth // Nature. 2002. V. 420. P. 294–296.
- Brown P.G., Assink J.D., Astiz L., Blaauw R., Boslough M.B., Borovička J., Brachet N., Brown D., Campbell-Brown M., Ceranna L., Cooke W., de Groot-Hedlin C., Drob D.P., Edwards W., Evers L.G., Garces M., Gill J., Hedlin M., Kingery A., Laske G. A 500-kiloton airburst over Chelyabinsk and an enhanced hazard from small impactors // Nature. 2013. V. 503. Issue 7475. P. 238-241.
- Dones L., Gladman B. Melosh H.J., Tonks W.B., Levison H.F., Duncan M. Dynamical lifetimes and final fates of small bodies: Orbit integrations vs Opik calculations // Icarus. 1999. V. 142. N 2. P. 509-524.
- Dvorak R., Pilat-Lohinger E. On the dynamical evolution of the Atens and the Apollos // Planet. Space Sci. 1999. V. 47. P. 665-677.
- Gladman B., Michel P., Froeschlé C. The near-Earth object population // Icarus. 2000. V. 146. № 1. P. 176-189.
- Granvik M., Morbidelli A., Jedicke R., Bolin B., Bottke W.F., Beshore E., Vokrouhlický D., Nesvorný D., Michel P. Debiased orbit and absolute-magnitude distributions for near-Earth objects // Icarus. 2018. V. 312. P. 181-207.
- Harris A.W., D'Abramo G. The population of near-Earth asteroids // Icarus. 2015. V. 257. P. 302-312.
- Ipatov S.I. Comet hazard to the Earth // Adv. Space Research. 2001. V. 28. P. 1107-1116.
- Ipatov S.I. Migration of planetesimals to the Earth and the Moon from different distances from the Sun // 50th Lunar and Planet. Sci. Conf. 2019. #2594 (abstract).
- Ipatov S.I., Mather J.C. Migration of trans-Neptunian objects to the terrestrial planets // Earth, Moon, and Planets. 2003. V. 92. P. 89-98. http://arXiv.org/format/astro-ph/0305519.
- Ipatov S.I., Mather J.C. Comet and asteroid hazard to the terrestrial planets // Advances in Space Research. 2004a. V. 33. P. 1524-1533. http://arXiv.org/format/astro-ph/0212177.
- Ipatov S.I., Mather J.C. Migration of Jupiter-family comets and resonant asteroids to near-Earth space // "Astrodynamics, Space Missions, and Chaos", ed. by E. Belbruno, D. Folta, and P. Gurfil, Annals of the New York Academy of Sciences. 2004b. V. 1017. P. 46-65. http://arXiv.org/format/astro-ph/0308448.
- Ipatov S.I., Mather J.C. Migration of small bodies and dust to near-Earth space // Advances in Space Research. 2006. V. 37. P. 126-137. http://arXiv.org/format/astro-ph/0411004.
- Ipatov S.I., Mather J.C. Migration of comets to the terrestrial planets // Proc. of IAU Symp. No. 236 "Near-Earth Objects, Our Celestial Neighbors: Opportunity and Risk". Cambridge: Cambridge Univ. Press. 2007. P. 55-64. http://arXiv.org/format/astro-ph/0609721.
- Lammer H., Scherf M., Leitzinger M., Odert P., Kubyshkina D., Burger C., Johnstone C.P., Maindl T., Güdel M., Tosi N., Erkaev N.V., Fossati L. Atmospheric noble gas isotope and bulk K/U ratios as a constraint on the early evolution of Venus and Earth // The Tenth Moscow Solar System Symposium 10M-S3 (Space Research Institute, Moscow, Russia, October 7-11, 2019). https://ms2019.cosmos.ru/. 2019. 10MS3-VN-03. P. 70-71.
- Morbidelli A., Delbo M., Granvik M., Bottke W.F., Jedicke R., B. Bolin, Michel P. Debiased albedo distribution for near-Earth objects // Icarus. 2020. V. 340. Id. 113631. 8 p.
- Öpik E.J. Collision probabilities with the planets and the distribution of interplanetary matter // Proc. R. Irish Acad. Sect. A. 1951. V. 54. P. 165-199.
- Pokorny P., Vokrouhlicky D. Opik-type collision probability for high-inclination orbits: Targets on eccentric orbits // Icarus. 2013. V. 226. P. 682-693.
- Vokrouhlický D., Pokorny P., Nesvorný D. Opik-type collision probability for high-inclination orbits // Icarus. 2012. V. 219. P. 150-160.
- Werner S.C., Ivanov B.A. Exogenic dynamics, cratering, and surface ages // Treatise on Geophysics (Second Edition). 2015. V. 10. P. 327–365.
- Wetherill G.W. Collisions in the asteroid belt // J. Geophys. Res. 1967. V. 72. P. 2429-2444.

УДК 523.42:551; 550.34.01 ОПЕНКИ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛИЗАНИИ ЛЬЛА (СОЛИЛИФИКАНИИ ОКЕАНА)

ДЛЯ МОДЕЛИ ЧАСТИЧНО ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО ТИТАНА

Кронрод В.А., Дунаева А.Н.¹, Кусков О.Л.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (va_kronrod@mail.ru)

ESTIMATES OF ICE CRYSTALLIZATION ENERGY (OCEAN SOLIDIFICATION) FOR THE MODEL OF PARTIALLY DIFFERENTIATED TITAN

Kronrod V.A., Dunaeva A.N., Kuskov O.L.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (va_kronrod@mail.ru).

Abstract. The problem of matching of the internal structure of the partially differentiated Titan models with the Love numbers k_2 and heat fluxes from the satellite is discussed. The values of the Love numbers obtained from cosmic observations unambiguously indicate the presence of a water ocean under the ice-shell of Titan. The energy release from the crystallization of ice in the ocean due to the cooling of Titan has been estimated. Quasistationary Titan models for two values of time are considered. The balance equations for surface heat flux are iteratively solved. The energy release of ice crystallization processes is currently determined by the change in the volume of the ocean (increase in ice volume) in the considered time interval and is estimated: $Q_{C} \sim 6.3 \cdot 10^{10}$ W. The corresponding contribution of crystallization to the surface heat flux $F_C \sim 0.76$ mW/m².

Keywords: Titan, internal structure, Love numbers, water ocean, crystallization

Введение. Научно-исследовательские миссии к Юпитеру и Сатурну ("Галилео", "Кассини-Гюйгенс") позволили получить принципиально новую информацию о спутниковых системах этих планет. Основными параметрами, дающими ограничения на толщину ледяной коры и внутреннего океана Титана, а также на упругие и плотностные свойства его недр являются числа Лява k_2 , h_2 , характеризующие отклик спутника на приливное возмущение. В результате обработки данных гравитационного поля Титана, выполненных в ходе шести пролетов спутника аппаратом Кассини, были рассчитаны два значения числа Лява k_2 : 0.589±0.075 и 0.637±0.112 (±1 σ), в дальнейшем обозначенные (k_2)_I (less et all., 2012). Дополнительная обработка результатов еще четырех пролетов космической станции позволила получить уточненное значение k_2 =0.616±0.067 (Durante et al., 2019), в дальнейшем (k_2)_D. Полученные значения k_2 определенно указывают на наличие больших масс жидкости в недрах Титана, вызывающих мощные приливные напряжения и деформации в спутнике. Однако достоверных экспериментальных данных о глубине и составе предполагаемого внутреннего океана, а также о мощности (толщине) внешней ледяной коры пока не получено.

Величины момента инерции и массы Титана допускают построение двух основных типов моделей внутреннего строения спутника (Дунаева и др., 2014, 2016). Полностью дифференцированные модели включают водно-ледяную оболочку (ВЛО) (с океаном или без него), гидросиликатную мантию и, возможно, силикатное ядро (Fortes, 2012; Sohl и др., 2014). В частично дифференцированных моделях нет полного разделения льда и железокаменной компоненты. Мантия спутника состоит из недифференцированной каменно-ледяной смеси (Fortes, 2012; Дунаева и др., 2014, 2016).

Модели Титана. В настоящей работе рассматриваются частично дифференцированные модели. Предполагается, что спутник состоит из трех оболочек (Дунаева и др., 2016; Kuskov, Kronrod, 2005): (1) ледяная кора из гексагонального льда $Ih \pm$ подстилающий водный слой (океан) \pm льды высокого давления III, V, VI); (2) промежуточного каменно-ледяного слоя (мантии), состоящего из гомогенной смеси льдов высокого давления и железокаменного материала; (3) центрального железокаменного (rock-iron) ядра, состоящего из смеси силикатов и сплавов на основе железа. Геохимические ограничения на состав железокаменного материала Титана устанавливаются по аналогии с материалом галилеевых спутников Юпитера, для которых показана изохимичность валового состава веществу обыкновенных L/LL хондритов, содержащих до 10–15% Fe–FeS (Kronrod, Kuskov, 2006). Плотность хондритового материала выбиралась в диапазоне 3.3-3.6 г/см³ (Kuskov, Kronrod, 2005).

Алгоритм расчета радиального строения спутника описан в работах (Дунаева и др. 2014, 2016). В результате решения находятся: распределение по глубине мантии плотности льдов высокого давления и их фазовые границы; массовые концентрации льдов и породы в каменно-ледяной мантии; мощность и плотность ледяной Іһ-коры, внутреннего океана и высокобарных льдов в составе ВЛО;

размеры и плотность железокаменного ядра; соотношение вода(лед)/порода в мантии Титана и в спутнике в целом.

Тепловой поток из Титана. Как показано в работах (Дунаева и др. 2014, 2016), поверхностный тепловой поток (F) из недр Титана при заданной фазовой диаграмме воды фактически определяет строение внешней Ih-коры и мощность океана во всех моделях спутника. Учитывая это обстоятельство и результаты (Beuthe, 2015), где показана однозначная зависимость чисел Лява от мощности Ih-коры для тонких по сравнению с радиусом спутника ледяных оболочек, в наших расчетах поверхностный тепловой поток (F) применяется в качестве главного параметра моделей. Мощность океана монотонно возрастает, а толщина Ih-коры уменьшается с увеличением величины F, Puc.1. Высокобарные льды (III,V,VI) имеют максимальную мощность 270 км при малых значениях F и исчезают при F > 5.5 мВт/м². Следует отметить, что при тепловом потоке F<Fo (Fo=3.3 мВт/м2) ВЛО Титана представлена только льдами (внутренний океан не образуется), тогда как при более высоких тепловых потоках F>Fo у спутника формируется внутренний океан.



Рис. 1. Спектр моделей, использованных для расчетов приливных чисел Лява *k*2, *h*2 Титана. Точками показаны размеры железокаменного (Fe-Si) ядра спутника при различных значениях плотности железокаменной компоненты.



Рис. 2. Зависимость чисел Лява Титана k_2 (а) и h_2 (б) от мощности ледяной Ih-коры при различных значениях поверхностного теплового потока спутника. Штриховкой показана область экспериментальных величин (k_2)_D (Durante и др., 2019). Сплошная и пунктирная линии – допустимые интервалы чисел Лява (k_2)_I $\pm 1\sigma$: 0.589 \pm 0.075 и 0.637 \pm 0.112, соответственно, полученные на основе анализа данных гравитационного поля (Iess и др., 2012). Крест в нижней части рисунка соответствует значениям параметра k_2 в моделях спутника без внутреннего океана.

На рис.2 показано соотношение между поверхностными тепловыми потоками F, соответствующей им толщиной ледяной Ih-коры (H_{Ih}), и числами Лява k₂, h₂, рассчитанными для моделей частично дифференцированного Титана. Также для сравнения представлены параметры $(k_2)_{I\pm}1\sigma$ и $(k_2)_D$, полученные из данных космических экспериментов. Сравнение модельных чисел Лява k₂ с числами Лява $(k_2)_I$, $(k_2)_D$ показывает, что расчетные значения k₂ должны удовлетворять условиям k₂>0.51 для $(k_2)_I$ и k₂>0.55 для $(k_2)_D$, что соответствует ограничениям по тепловым потокам F>5 мВт/м² и F>6 мВт/м². Для смещения модельных величин k₂ в интервал допустимых значений $(k_2)_D$ необходимо поднять минимальное значение поверхностного потока до 6.3 мВт/м². Возникает вопрос, какой может быть величина теплового потока F с поверхности Титана?

Энергия кристаллизации. Каждую рассчитываемую модель Титана можно представить как квазистационарную тепловую модель в момент времени (*t*), в которой поверхностный тепловой поток Титана *F* складываются из следующих составляющих: потока, обусловленного радиоактивным распадом долгоживущих изотопов (*F_R*), потока от диссипативных процессов (*F_T*), вызванных приливными эффектами, и потока от энергии фазового перехода (кристаллизации), выделяемой при замерзании океана (*F_C*). Оценки величин *F_R* и *F_T* дают величины: F_R =4.15 мBт/м², $F_T \sim 0.9$ мBт/м². В настоящей работе обсуждается величина энергии кристаллизации *F_C*.

Приближенные оценки средней энергии кристаллизации льда (солидификации океана), выделяемой за время эволюции Титана дают величину $Q_C \sim 0.5 \cdot 10^{12}$ Вт (Choukroun, Grasset, 2010). Для более точного вычисления вклада энергии кристаллизации составим приближенные балансовые уравнения поверхностных потоков *F*:

$$F_{i} = (F_{R})_{i} + (F_{T})_{i} + (F_{C})_{i}$$

$$(F_{C})_{2} = (V_{2} - V_{1})^{*} \Phi^{*} \rho_{o} / (t_{2} - t_{1}) / S, \quad (i=1, 2), \qquad (1)$$

где индексы (*i*) соответствуют временам t_1 , t_2 , ($t_2 > t_1$); V_i , – объем внутреннего океана, ρ_o – средняя плотность океана, Ф – средняя по массе энергия фазового перехода вода-лед, S – площадь поверхности Титана. В силу неопределенности величин энергий диссипации и кристаллизации принято: $(F_T)_1 = (F_T)_2$, $(F_C)_1 = (F_C)_2$. В ходе решения (1) рассматриваются две модели Титана. Первая модель для настоящего времени t_2 с $(F_R)_2 = 4.15$ мВт/м², и вторая модель для времени t_1 с потоком $(F_R)_1$. Модели должны быть максимально идентичны по составу, размерам железокаменного ядра и каменно-ледяной мантии; отличаются в основном только строением ВЛО. Количество радиогенных изотопов по законам радиоактивного распада уменьшается с течением времени, что приводит к уменьшению F_R : $(F_R)_2 = (F_R)_1$ - ΔF_R . Задавая величину ΔF_R (в пределах 1 мВт/м2), мы тем самым неявно задаем время t_1 , которое несложно определить по зависимости F_R от времени. Средняя константа радиоактивного распада принята 1.38·10-17 с⁻¹ (Grasset, и др., 2000). Уравнения (1) решаются итерационно. На каждой *n*-ой итерации по времени $(t_1)_{n-1}$ с помощью интерполяции вычисляются $(F_C)_n$, затем $(F_R)_{1n}$, F_{1n} , F_{2n} , и по отношению $(F_R)_{1n}/(F_R)_2$ находится время t_{1n} . Здесь индекс *n* присваивается параметрам на *n*-ой итерации. В результате вычислительной процедуры находятся время t₁, поверхностный поток в настоящее время F₂ и вклад в поверхностный поток энергии кристаллизации F_C. Теплота фазового перехода задается по (Kirk, Stevenson, 1987), где приведены средние значения Ф в поле устойчивости фаз по давлению. Фазы кристаллизующихся льдов определяются из сравнения решений для времен *t*₁, t_2 . В результате решения были получены модели Титана для времени t_1 и t_2 .

Для времени $t_1 \approx t_2 - 350$ млн лет поверхностный тепловой поток определен 6.3 мВт/м², мощность ледяной коры в Титане составляла 93 км, глубина океана – 310 км. Энерговыделение процессов кристаллизации льда в настоящее время определяется по изменению объема океана за время t_1 - t_2 (см. (1)) и оценивается: $Q_C \approx 6.3 \cdot 10^{10}$ Вт. Соответствующий вклад кристаллизации в тепловой поток $F_C \sim 0.76$ мВт/м².

Модель спутника для настоящего времени имеет мощность коры 100 км, глубину океана 280 км. Поверхностный тепловой поток состоит из вклада энергии диссипации ($F_T \sim 0.9 \text{ MBT/m}^2$), энергии кристаллизации ($F_C \approx 0.76 \text{ MBT/m}^2$), энергии радиоактивного распада ($F_R = 4.15 \text{ MBT/m}^2$) и составляет $F \approx 5.8 \text{MBT/m}^2$. Вклад энергии кристаллизации в поверхностный поток ~ 13%.

Числа Лява в моделях Титана. Полученная выше величина теплового потока обеспечивает хорошую корреляцию соответствующих ей значений мощности ледяной коры спутника и глубины внутреннего океана с экспериментальными значениями числа Лява (k₂)₁. Действительно, согласно проведенным расчетам значение F=5.8 мBт/м² приводит к наличию в спутнике ледяной коры

мощностью порядка 100 км и внутреннего океана глубиной 280 км. Параметр k_2 для такой модели равен 0.53, что укладывается в доверительный интервал значения $(k_2)_I$, однако несколько ниже величины $(k_2)_D$. Как следует из рис. 2, для смещения модельных величин k_2 в интервал допустимых значений $(k_2)_D$ величины поверхностных потоков Титана должны быть не ниже 6.3 мВт/м². Тепловому потоку 6.3 мВт/м² соответствуют модели Титана с мощностью водного океана \geq 310 км под ледяной Іһкорой мощностью 90.3 км.

В то же время можно заметить, что оценка теплового потока Титана 5.8 мВт/м² с учетом погрешности близка к величине F=6.3 мВт/м², необходимой для согласования модельных значений k₂ и чисел Лява (k₂)_D, полученных по данным гравитационного поля (Durante и др., 2019). В этом случае учет погрешности вычислительного метода, а также влияния некоторых допущений, принятых в модели, может скорректировать полученные результаты. Есть основания полагать, что модельное значение числа Лява, рассчитанное для упругих модельных значений модуля сдвига, вероятно, можно увеличить на пять процентов ($\Delta k_2 = ~0.02-0.03$), обеспечив перемещение расчетного значения k₂ в доверительный интервал (k₂)_D.

Заключение

1. На основе анализа квазистационарных моделей внутреннего строения Титана проведены оценки энерговыделения в результате процессов кристаллизации льда в океане вследствие охлаждения Титана $Q_{\rm C}$ ~6.3 10^{10} Вт и соответствующего вклада в поверхностный тепловой поток $F_{\rm C}$ ~0.76 мВт м⁻².

2. Получены ограничения на строение ВЛО, оценки модельных чисел Лява и максимальных поверхностных тепловых потоков для L/LL хондритового состава железокаменной компоненты с учетом радиогенной и приливной энергии, а также энергии кристаллизации льда в океане.

Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН № 0137-2020-0004 при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ по проекту № 18-05-00685.

Литература

- Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л. (2014) Модели Титана с водно-ледяной оболочкой, каменноледяной мантией и ограничениями на состав железокаменной компоненты. Докл. РАН 454(3), 1-6.
- Дунаева А. Н., Кронрод В. А., Кусков О. Л. (2016). Физико-химические модели внутреннего строения частично дифференцированного Титана // Геохимия, 2016, № 1, с. 1–23.
- Beuthe M. Tidal Love numbers of membrane worlds: Europa, Titan, and Co. Icarus 258 (2015), 239–266.
- Choukroun, M., Grasset, O., 2010. Thermodynamic data and modeling of the water and ammonia–water phase diagrams up to 2.2 GPa for planetary geophysics. J.Chem. Phys. 133 (14), 144502. http://dx.doi.org/10.1063/1.3487520.
- Durante, D., Hemingway, D. J., Racioppa, P., Iess, L., & Stevenson, D. J. (2019). Titan's gravity field and interior structure after Cassini. Icarus, 326, 123-132.
- Fortes A.D. (2012). Titan's internal structure and the evolutionary consequences. Planetary and Space Science 60, 10-17.
- Iess L., Jacobson R.A., Ducci M., Stevenson D.J., Lunine J.I., Armstrong J.W., Asmar S.W., Racioppa P., Rappaport N.J., Tortora P. (2012) The tides of Titan. Science 337(6093), 457-459.
- Kirk, R. L., and D. J. Stevenson 1987. Thermal evolution of a differentiated
- Ganymede and implications for surface features. Icarus 69, 91–134.
- Kronrod V.A., Kuskov O.L. (2006) Chemical differentiation of the Galilean satellites of Jupiter: 4. Isochemical models for the compositions of Io, Europa, and Ganymede. Geochemistry International 44, 529-546.
- Kuskov O.L., Kronrod V.A. (2005) Internal structure of Europa and Callisto. Icarus 177, 550-569.
- Sohl F., Solomonidou A., Wagner F.W., Coustenis A., Hussmann H., Schulze-Makuch D. (2014) Structural and tidal models of Titan and inferences on cryovolcanism. Journal of Geophysical Research: Planets 119(5), 1013-1036.

УДК 550.41:550.42 ВЛИЯНИЕ ТЕРМАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ НА РАЗМЕРЫ ЯДРА ЛУНЫ Кронрод Е.В., Кусков О.Л., Кронрод В.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (e.kronrod@gmail.com)

EFFECT OF THE THERMAL STATE ON THE CORE RADIUS OF THE MOON Kronrod E.V., Kuskov O.L., Kronrod V.A.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (e.kronrod@gmail.com)

Abstract. Effect of the temperature distribution in the lunar mantle on the size of the Fe-S core of the Moon was studied. The problem was solved by a joint inversion of seismic (P- and S-wave velocities from Apollo data) and selenodetic (mass and moment of inertia) data using the Gibbs free energy minimization method for phase equilibria calculations. It was found that the radii of the Fe-S core with an average density of 7.1 g/cm³ and sulfur content of 3.5-6 wt.% are in the range of 50-350 km with the most probable value of about 300 km (~ 1% of the mass of the Moon) and are rather weakly dependent from the thermal regime of the Moon.

Keywords: Moon, internal structure, chemical composition, temperature, thermodynamic properties

Введение. Особое место в термохимической эволюции Луны связано с изучением центральной зоны (ядра) и прилегающей к ядру области на границе между твердой мантией и жидким или частично расплавленным ядром. Средняя плотность Луны указывает на дефицит металлического железа, но вопрос о составе, свойствах и размерах лунного ядра остается нерешенным. Состав ядер крупных спутников (Луна, Ио, Европа и Ганимед) часто рассматривается в виде модельного железосульфидного сплава, представляющего собой жидкий и/или твердый Fe-Ni раствор с примесью серы. По космохимическим данным содержание серы изменяется от ~2% в обыкновенных хондритах и углистых хондритах CO и CV до ~6 мас.% в энстатитовых и углистых хондритах CI. Результаты экспериментов Apollo и их математическая обработка привели к построению целого ряда сейсмических моделей Луны, но не дали прямых сведений о наличии ядра. Экспериментальных данных по физическим свойствам расплавов Fe-S при P-T условиях ядра Луны довольно мало. В настоящей работе на основе совместной инверсии сейсмических и гравитационных данных методом Монте-Карло в сочетании с методом минимизации свободной энергии Гиббса исследовано влияние термального состояния на размеры ядра Луны в системе Fe-S. Основная задача состоит в обращении геофизических данных в геохимические модели внутреннего строения мантии и ядра Луны. В качестве основных граничных условий использованы сейсмические модели из экспериментов Apollo, масса и момент инерции из данных миссии GRAIL.

Модель Луны. Рассматривается пятислойная модель сферически симметричной Луны, дифференцированной в результате частичного плавления первоначально однородного тела. Глубина проплавления принимается 750 км, что соответствует сейсмической границе по данным (Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006). Луна состоит из анортозитовой коры, трехслойной мантии и железо-сульфидного ядра (Weber et al., 2011; Wieczorek et al., 2013; Williams et al., 2014). Входные параметры модели Луны приняты следующими: масса (7.3463×10²² кг), средний радиус (1737.15 км) и безразмерный момент инерции ($I_S = (I/MR^2) = 0.393112 \pm 0.000012$) по (Williams et al., 2014); состав, средняя толщина ($H_{cr} = 34$ км) и плотность ($\rho_{cr} = 2.6$ г/см³) коры по (Taylor, 1982) и (Wieczorek et al., 2013); средняя плотность Fe-S-ядра ($\rho = 7.1$ г/см³) по (Kuskov, Belashchenko, 2016a,b). Скорости *P*-, *S*волн ($V_{P,S}$) в мантии приняты по сейсмической модели (Gagnepain-Beyneix et al., 2006). Из условия магматического океана (LMO) предполагается, что состав первичной нижней мантии, не затронутой процессами магматической дифференциации, должен быть равен современному составу равномерно перемешанных вышележащих оболочек (коры, верхней и средней мантии), образовавшихся в результате дифференциации LMO вплоть до границы с нижней мантией. Границы между средней и нижней мантией варьировались и фиксировались на глубинах 500, 625 и 750 км (Nakamura, 1983; Lognonné, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Kronrod, Kuskov, 2011).
Метод решения, ограничения на модель. Реконструкция химического состава мантии и размеров ядра производится методом Монте-Карло совместной инверсией гравитационных и сейсмических данных с учетом масс-балансовых петрологических соотношений. Моделирование фазового состава и физических свойств мантии проведено с помощью метода минимизации свободной энергии Гиббса и уравнений состояния минералов в приближении Ми-Грюнайзена-Дебая на основе программного комплекса THERMOSEISM и согласованной базы данных по термодинамическим константам минералов с учетом параметров взаимодействия для моделей твердых растворов (Kuskov et al., 2014). Состав, средняя толщина и плотность анортозитовой коры, средняя плотность Fe-S ядра фиксированы. Химический состав, минералогия и физические свойства каждой зоны мантии определяются в результате решения обратной задачи в рамках системы NaTiCFMAS для широкого диапазона концентраций основных оксидов (Ringwood, Essene, 1970; Jones, Palme, 2000). Результаты по определению химического состава мантии представлены в работах (Кронрод и др., 2018; Kuskov et al., 2019).

Рассматриваются решения для двух характерных профилей для «холодной» ($T_{150\text{км}} = 600^{\circ}\text{C}$, $T_{500\text{к}} = 900^{\circ}\text{C}$, $T_{1000\text{км}} = 1100^{\circ}\text{C}$) и «горячей» ($T_{150\text{км}} = 700^{\circ}\text{C}$, $T_{500\text{км}} = 1100^{\circ}\text{C}$, $T_{1000\text{км}} = 1300^{\circ}\text{C}$) моделей из возможного для мантии диапазона температур, приведенных в (Кронрод и др., 2018).

Состав и плотность ядра. В работах (Kuskov, Belashchenko, 2016 a, b) методом молекулярной динамики (МД) проведено моделирование термодинамических свойств твердых и жидких Fe-S растворов (плотность, скорость звука, параметр Грюнайзена и др.). Сравнение МД расчетов плотности жидкого железа с экспериментом (Elanskii, Kudrin, 2015; Nishida et al., 2016) при нормальном давлении показывает хорошее согласие в пределах 1%. И в расчетах, и в опытах плотность расплавов Fe–S заметно уменьшается с ростом концентрации серы.

В табл. 1 приведены зависимости плотности растворов Fe-S от температуры при давлении 5 ГПа (ячейки с жидкими состояниями тонированы). Из табл. 1 следует, что в центре Луны (~5 ГПа) Fe-10 ат.% S сплав является твердой фазой при 1800 К и жидкой при 2000 К, то есть линия ликвидуса располагается между этими границами. При 5 ГПа/1800 К и содержании серы <14 ат.% система Fe-S представляет собой твердый раствор. При 5 ГПа и 1800-2000 К чистое железо имеет плотность 7.4-7.5 г/см³, что соответствует оценкам (Antonangeli et al., 2015; Nishida et al., 2016 и др.), но на 0.5 г/см³ ниже, нежели в модели внутреннего ядра (Weber et al., 2011). При наличии 10% никеля в ядре его плотность должна возрасти на ~ 1%.

Температура, К	Плотность (г/см ³) при концентрации серы, ат.%								
	0	6	10	14	18				
298	8.18	7.80	7.56	7.25	6.90				
500	8.14	7.78	7.50	7.17	6.82				
1000	8.02	7.64	7.38	6.99	6.61				
1500	7.87	7.23	6.96	6.66	6.34				
1800	7.47	7.08	6.81	6.51	6.18				
2000	7.39	7.00	6.73	6.41	6.08				
2200	7.31	6.90	6.62	6.31	5.98				
2500	7.18	6.76	6.48	6.17	5.82				

Таблица 1. Зависимость плотности растворов Fe-S от температуры при 5 ± 0.02 ГПа

Примечания: Тонированы ячейки с жидкими растворами

Согласно моделям, построенным по данным GRAIL, радиус флюидного ядра составляет 200-380 км, а радиус твердого внутреннего ядра оценивается в интервале 0-280 км (Williams et al., 2014). Геофизические данные указывают на неоднородности в строении ядра, позволяют установить ограничения на размеры внешнего и внутреннего ядер, но не дают возможности для определения их плотности. Поэтому плотность вещества, слагающего ядро, остается неизвестным параметром и вводится из других соображений.

Здесь в соответствии с табл. 1 для жидкой компоненты принята плотность 6.73 г/см³, а для твердой 7.47 г/см³, что соответствует средней плотности Fe-S ядра 7.1 г/см³ с примерным содержанием серы 6-10 ат. % (3.5-6 мас.%).

Результаты. На рис. 1 приведены результаты расчетов по влиянию термального состояния на размеры ядра Луны в виде частотных распределений, средние значения которых соответствуют решениям, удовлетворяющим заданным условиям на толщину и плотность коры, массу и момент инерции Луны, скорости распространения P-,S-волн в мантии (Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Wieczorek et al., 2013; Williams et al., 2014), а также ограничениям на химический состав трехслойной мантии (рис. 1), ее минералогию и плотность. Для жидкой компоненты принята плотность 6.73 г/см³, а для твердой 7.47 г/см³, что соответствует средней плотности Fe-S ядра 7.1 г/см³ с примерным содержанием серы 6-10 ат.% (3.5-6 мас.%). Как можно видеть из рис. 1, размеры ядра находятся в интервале 50-350 км с наиболее вероятным значением около 300 км и довольно слабо зависят от теплового режима. Это связано с тем, что изменение температуры на 200°С приводит к изменению плотности Fe-S расплава в пределах 1%. Проведенное тестирование показало, что вариации в толщине коры и глубинах расположения сейсмических границ практически не влияют на расчетные значения размеров ядра.



Рис. 1. Гистограммы рассчитанных радиусов Fe-S ядра Луны со средней плотностью 7.1 г/см³ и содержанием серы 3.5-6 мас.% для двух сценариев термального состояния для холодной (слева) и горячей (справа) моделей.

Выводы. Плотность расплавов Fe–S слабо зависит от изменения температуры, но заметно уменьшается с ростом концентрации серы. Плотность расплавов Fe-6-10 ат.% S (3.5-6 мас.% серы) на 20-30% превышает плотность жидкого ядра Луны, принятую в сейсмических моделях. Пересмотр значений плотности Fe-S ядра приводит к ревизии его размеров и массы, поскольку с учетом выполнения ограничений на массу и момент инерции Луны увеличение плотности ядра должно приводить к уменьшению его радиуса. Радиусы Fe-S ядра со средней плотностью 7.1 г/см³ и содержанием серы 3.5-6 мас.% находятся в интервале 50-350 км с наиболее вероятным значением около 300 км (~1% от массы Луны) и довольно слабо зависят от теплового режима Луны.

Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН № 0137-2020-0004 при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ (проект 18-05-00225) и программы Президиума РАН № 17.

- Antonangeli D., Morard G., Schmerr N.C., Komabayashi T., Krisch M., Fiquet G., Fei Y. Toward a mineral physics reference model for the Moon's core. PNAS. 2015. V. 112. P. 3916-3919.
- Elanskii G.N., Kudrin V.A. Structure and properties of iron-base melts. //Bull. South Ural State Univ. Ser. Metallurgy. 2015, V. 15, P. 11–19.
- Gagnepain-Beyneix J., Lognonné P., Chenet H., Lombardi D., Spohn T. A seismic model of the lunar mantle and constraints on temperature and mineralogy //Phys. Earth Planet. Inter. 2006, V. 159, P. 140-166.
- Jones J.H., Palme H. Geochemical constraints on the origin of the Earth and Moon. // Origin of the Earth and Moon / Eds. Canup R.M. et al. Tucson: Univ. Arizona Press. 2000, P. 197-216.
- Kronrod V.A., Kuskov O.L. Inversion of seismic and gravity data for the composition and core sizes of the Moon // Izv. Phys. Solid Earth. 2011, V. 47, P. 711-730.

- Kuskov O.L., Kronrod V.A., Kronrod E.V. Thermo-chemical constraints on the interior structure and composition of the lunar mantle // Phys. Earth Planet. Inter. 2014, V. 235. P. 84-95.
- Kuskov O.L., Belashchenko D.K. Thermodynamic properties of Fe-S alloys from molecular dynamics modeling: Implications for the lunar fluid core // Phys. Earth Planet. Inter. 2016a, V. 258. P. 43–50.
- Kuskov O.L., Kronrod E.V., Kronrod V.A. Thermo-chemical constraints on the lunar bulk composition and the structure of a three-layer mantle. //Phys. Earth Planet. Inter. 2019, V 286, 1-12.

Lognonné P. Planetary seismology // Annu. Rev. Earth Planet. 2005, V. 33. P. 571-604.

- Nakamura Y. (1983) Seismic velocity structure of the lunar mantle. //J. Geophys. Res. V. 88. P. 677-686.
- Nishida K., Suzuki A., Terasaki H., Shibazaki Y., Higo Y., Kuwabara S., Shimoyama Y., Sakurai M., Ushioda M., Takahashi E., Kikegawa T., Wakabayashi D., Funamori N. Towards a consensus on the pressure and composition dependence of sound velocity in the liquid Fe–S system. //Phys. Earth Planet. Inter. 2016, V. 257. P. 230–239.
- Ringwood A.E., Essene E. Petrogenesis of Apollo 11 basalts, internal constitution and origin of the Moon. //Proc. Apollo 11th Lunar Sci. Conf. 1970, V. 1, P. 769-799.
- Taylor S.R. Planetary Science: A Lunar Perspective. // LPI. Houston. TX. 1982, 481 p.
- Weber R.C., Lin P., Garnero E.J., Williams Q., Lognonné P. Seismic detection of the lunar core. // Science. 2011, V. 331. P. 309–312.
- Wieczorek M.A., Neumann G.A., Nimmo F., Kiefer W.S., Taylor G.J., Melosh H.J., Phillips R.J., Solomon S.C., Andrews-Hanna J.C., Asmar S.W., Konopliv A.S., Lemoine F.G., Smith D.E., Watkins M.M., Williams J.G., Zuber M.T. The crust of the Moon as seen by GRAIL. // Science. 2013, V. 339. P. 671– 675.
- Williams J.G., Konopliv A.S., Boggs D.H., Park R.S., Yuan D-N., Lemoine F.G., Goossen S., Mazarico E., Nimmo F., Weber R.C., Asmar S.W., Melosh H.J., Neumann G.A., Phillips R.J., Smith D.E., Solomon S.C., Watkins M.M., Wieczorek M.A., Andrews-Hanna J.C., Head J.W., Kiefer W.S, Matsuyama I., McGovern P.J., Taylor G.J., Zuber M.T. Lunar interior properties from the GRAIL mission. // J. Geophys. Res. Planets. 2014, V. 119. doi: 10.1002/2013JE004559.
- Кронрод Е.В., Кронрод В.А., Кусков О.Л., Нефедьев Ю.А. Геохимические ограничения на валовый состав Луны // Доклады Академии Наук, 2018, Vol. 483, No. 3 // Doklady Earth Sciences, 2018, Vol. 483, Part, pp. 1475–1479.

УДК 550.42

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА УГЛИСТЫХ ХОНДРИТОВ СО И СV

Куюнко Н.С., Алексеев В.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (AVAL37@mail.ru)

THERMOLUMINESCENT RESEACH AND DETERMINATION OF METAMORPHISM DEGREE OF CARBONACEOUS CO AND CV GROUP CHONDRITES

Kuyunko N.S., Alexeev V.A.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (AVAL37@mail.ru)

Abstract. The results of thermoluminescent studies of 11 samples of carbonaceous chondrites CO and CV groups from the meteorites collection of the Geochemistry Institute of the Russian Academy of Sciences are presented. The measurements of natural and x-ray radiation induced in laboratory condition thermoluminescence were made relative to Dhajala H3.8 chondrite. The temperature maximums of thermoluminescent glow for the researched meteorites were determined. The intensity of the natural and x-ray radiation induced in laboratory condition thermoluminescence were calculated by the area under the luminescence curve. The emission curves of the x-ray radiation induced thermoluminescence of carbonaceous chondrites have a complex shape with a peak in the temperature range 100-130 °C. In some samples, less pronounced peaks are recorded at temperatures above 150 °C.

It was found that the thermoluminescence intensity calculated from the area under the glow curve and the height of the low-temperature peak (100-130 °C) correlate with the metamorphism degree of carbonaceous chondrites. The calculated subtypes are in good agreement with the data of other researchers.

Keywords: thermoluminescence, meteorites, carbonaceous chondrites, meteorite metamorphism

Термолюминесцентный метод является одним из наиболее простых и надежных методов регистрации структурных изменений вещества. Он широко используется для исследования метеоритов – оценки орбит, ударно-тепловой истории, идентификации образцов-находок и др.

С целью расширения базы данных по термолюминесценции (ТЛ) метеоритов в настоящей работе выполнены измерения естественной (ТЛнат) и наведенной рентгеновским излучением термолюминесценции (ТЛинд) 11 образцов углистых хондритов СО и СV групп.

Для исследования валовые пробы метеоритов массой 0.7-1.0 г дробили и измельчали в яшмовой ступке под слоем этилового спирта. После высыхания в течение суток на воздухе отделяли магнитную фракцию ручным магнитом. Из немагнитной фракции каждого исследуемого образца методом квартования готовили три пробы массой по 2 мг. Каждую пробу помещали в чашку из бериллиевой фольги диаметром 6 мм и равномерно распределяли по дну с помощью капли ацетона под бинокуляром. Растворитель удаляли сушкой на воздухе в течение суток. Термолюминесценцию регистрировали на модифицированной лабораторной установке. Изготовленный на основе платы L-154 интерфейс позволил регистрировать на компьютере ток фотоумножителя и температуру нагрева образца. Дискретность регистрации составляла 1 °С.

Результаты термолюминесцентных исследований углистых хондритов представлены на рисунках 1-3 и в таблице 1.

Кривые свечения наведенной рентгеновским излучением термолюминесценции углистых хондритов имеют сложную форму с пиком в области температур 100-130°С. У некоторых образцов фиксируются менее выраженные пики при температурах выше 150°С. Расчеты параметров термолюминесценции проводились по полученным спектрам ТЛ свечения (Таблица 1). Использовали среднюю величину трех измерений. Значения естественной и наведенной рентгеновским излучением термолюминесценции рассчитаны по величине площади, под кривой высвечивания, в интервале температур 50-350 °С в относительных единицах путем нормирования к соответствующим значениям для хондрита Dhajala H3.8.

На основании модельных экспериментов (Ивлиев и др., 1995, 1996, 2002) по исследованию термолюминесценции в олигоклазе, кальците и кварце, подвергнутых ударной нагрузке сферическими сходящимися волнами, показана высокая чувствительность ТЛ характеристик к облучению от внешнего радиоактивного источника. Так же сделан вывод, что вариации индуцированной ТЛ

обусловлены изменениями кристаллической структуры полевого шпата в результате ударно-теплового метаморфизма.

Метеорит	Символ	Тип	Подтип	Тмакс,°С	ТЛинд.	Высота пика	Высота пика Dhajala	Высота отн. Dhajala
Felix	Fe	CO	3,4	106	0,0856	0,380	3,596	0,106
Isna	Is	CO	3,7	108	0,2056	1,288	3,596	0,358
Kainsaz	Ka	CO	3,2	105	0,1372	0,673	3,202	0,210
Lance	La	CO	3,4	106	0,1538	0,723	3,596	0,201
Ornans	Or	CO	3,4	107	0,0556	0,271	3,990	0,068
Warrenton	Wa	CO	3,6	106	0,1815	1,234	3,596	0,343
Allende	Al	CV	3,2	105	0,0561	0,427	3,202	0,133
Axtell	Ax	CV	3,0	113	0,0053	0,031	3,990	0,008
Ефремовка	Ef	CV	3,2	108	0,0983	0,280	3,202	0,088
Грозная	Gr	CV	3,2	107	0,0149	0,062	3,202	0,019
Leoville	Le	CV	3,3	192	0,0866	0,257	3,202	0,080

Таблица 1. Результаты термолюминесцентных исследований углистых хондритов СV и СО групп



Рис. 1. Спектры естественной термолюминесценции углистых хондритов CV и CO групп.



Рис. 2. Спектры индуцированной рентгеновским излучением термолюминесценции углистых хондритов CV и CO групп.



Рис. 3. Зависимость высоты пика (а) и ТЛинд (б) от петрологического типа углистых хондритов CV и CO групп относительно метеорита Dhajala H3.8.

В исследовании (Sears et al., 1980) по ТЛ данным для неравновесных обыкновенных хондритов обнаружена метаморфическая последовательность. Измерения наведенной рентгеновским излучением в лабораторных условиях термолюминесценции для более чем 50 обыкновенных неравновесных хондритов позволили нам (Куюнко и др., 2015) установить корреляционную зависимость ТЛинд с петрологическим подтипом в интервале 3.0-3.9 и использовать ее для классификации образцовнаходок.

Термолюминесцентные исследования, выполненные (Sears, 1991, Guimon, 1995), показали, что углистые хондриты также составляют метаморфическую последовательность, подобную для неравновесных обыкновенных хондритов, несмотря на различие соотношения элементов и изотопного состава кислорода. Было показано, что по интенсивности свечения в низкотемпературном пике ТЛ (до 130°C) в углистых хондритах типа СО и СV можно выделить 10 подтипов 3.0-3.9 аналогично обыкновенным неравновесным хондритам, отражающих степень и характер метаморфизма их родительских тел. На рис. 3 прослеживается связь высоты низкотемпературного пика и интенсивности индуцированной термолюминесценции, наведенной рентгеновским излучением в лабораторных условиях, с петрологическим подтипом исследованных углистых хондритов.

Выводы

Измерения наведенной в лабораторных условиях рентгеновским излучением термолюминесценции могут быть использованы для оценки характера и степени метаморфизма родительских тел углистых хондритов СО и СV групп.

Работа частично поддержана Программой № 12 Президиума РАН.

- Ивлиев А.И., Бадюков Д.Д., Кашкаров Л.Л. (1995) Исследования термолюминесценции в образцах, подвергнутых экспериментальной ударной нагрузке. I: Олигоклаз. //Геохимия. № 9. С. 1368-1377.
- Ивлиев А.И., Бадюков Д.Д., Кашкаров Л.Л. (1996) Исследования термолюминесценции в образцах, подвергнутых экспериментальной ударной нагрузке. II: Кварц. //Геохимия. № 10. С. 1011-1018.
- Ивлиев А.И., Бадюков Д.Д., Куюнко Н.С., Козлов Е.А. (2002) Исследования термолюминесценции в образцах, подвергнутых экспериментальной ударной нагрузке. III: Кальцит. //Геохимия. № 8. С. 820-833.
- Куюнко Н.С., Ивлиев А.И., Алексеев В.А. (2015) Определение степени метаморфизма обыкновенных неравновесных хондритов термолюминесцентным методом. //Труды ВЕСЭМПГ-2015, **1**, 293-296.
- Guimon R.K., Symes S.I., Derek W.G. et al. (1995) Chemical and physical studies of type 3 chondrites XII: The metamorphic history of CV chondrites and their components. //Meteoritics. V.30. N6. P.704-714.
- Sears D.W.G., Grossman J.N., Melcher C.L., et al. (1980) Measuring metamorphic history of unequilibrated ordinary chondrites. //Nature, **287** (5785), 791-795.
- Sears D.W.G., Batchelor J.D., Lu J., Keck B.D. (1991) Metamorphism of CO and CO-like chondrites and comparison with type 3 ordinary chondrites. //Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites, 4, 319-343.

УДК 552.63

К ВОПРОСУ ФОРМИРОВАНИЯ РОДИТЕЛЬСКИХ ТЕЛ ПАЛЛАСИТОВ: ОБ ОСОБЕННОСТЯХ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ПАЛЛАСИТА ОМОЛОН Лаврентьева З.А., Люль А.Ю. Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (lavza@mail.ru)

институт геолимии и иналитической лимии им. Б.й. Берниоского 1 A11, тосква (шvzu@muu.ru)

TO QUESTION ABOUT FORMATION OF THE PALLASITE PARENT BODIES: ON THE PECULIARITIES OF TRACE ELEMENT COMPOSITION OF MINERAL COMPONENTS FROM THE OMOLON PALLASITE Lavrentjeva Z.A., Lyul A.Yu. V.I.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (lavza@mail.ru)

Abstract. In the present paper the results of trace element abundances in the accessory minerals and fragments from the Omolon pallasite are reported. Based on the study of the features of lithophile and siderophile trace element distributions, it is assumed that Omolon pallasite body was formed as impact-brecciated mixture of material in the result of the large impacts between asteroids.

Keywords: mineral fractions, trace element distributions, pallasites

Палласиты являются весьма дифференцированными метеоритами, содержащими две главные фазы, оливин и Fe, Ni-металл (Buseck, 1977). На основании химического состава металла и силикатов палласиты классифицированы на главную, главную аномальную, Eagle Station и пироксенсодержащую группы (Wasson and Choi, 2003). Главная группа палласитов, которая, как предполагается, имела одно родительское тело, могла быть образована: 1) около поверхности тела (Mittlefehldt, 1980; Davis and Olsen, 1991); 2) близко к центру тела (Davis and Olsen, 1991; Wahl, 1965); 3) в металл оливиновых контактных зонах изолированных металлических линз (Urey, 1956) или 4) на границах ядро-мантия (Wasson and Choi, 2003; Scott, 1977). Относительно происхождения палласитов и их родительских тел среди исследователей пока нет единого мнения. Наиболее признанной является модель, согласно которой палласиты были образованы на границе ядро – мантия в дифференцированных родительских телах (Scott, 1977; Wasson and Choi, 2003). В то же время палласиты могли быть образованы не на границе ядро-мантия, а как ударно-брекчированная смесь материала ядра и мантии. Смешение небольших количеств металла из ядра с оливином мантии могло быть результатом сильных ударов между астероидами (Asphaug et al., 2006). Такие столкновения могли превратить сталкивающиеся объекты в ряд дифференцированных тел с различными металл силикатными соотношениями.

В настоящей работе проведены исследования и получены новые сведения о составе минеральных фракций из палласита Омолон, которые рассматриваются с позиции космохимической истории палласитов. Предварительное исследование показало, что метеорит Омолон относится к главной группе палласитов с низкожелезистым оливином (Fa – 12,3 %) (Bondar et al., 2002). Палласит Омолон испытал две ударные деформации, о чем свидетельствуют данные по химическому составу непрозрачных минералов и петрографии этого метеорита (Sharygin et al., 2006). Основная цель работы – полнее оценить петрогенезис палласитов, опираясь на данные по распределению микроэлементов в отдельных минеральных фазах.

Образцы и методы исследования. Мы исследовали минеральные фракции: тридимита (SiO₂), троилита (FeS), добреелита (Cr₂FeS₄), металла (Fe, Ni – фазы), магнетита (FeFe₂O₄) и четырех фрагментов из палласита Омолон, которые были отобраны вручную с использованием иголки под бинокулярным микроскопом MБС-2 и стереоскопическим микроскопом MПС-2. Железоникелевую фазу отделяли ручным магнитом и магнитной иголкой. Определения содержаний элементов во фракциях проводились в Центральной лаборатории анализа вещества ГЕОХИ РАН оптимизированным вариантом инструментального нейтронно-активационного анализа. Метод разработан для анализа внеземного вещества (Колесов, 2001).

Результаты и их обсуждение. Рассматриваются особенности микроэлементного состава акцессорных минералов и фрагментов, выделенных из палласита Омолон. Анализ полученных данных химического состава фракций показал:

В тридимите из палласита Омолон (фракция M, Puc. 1), наблюдается обогащение РЗЭ с явным преобладанием тяжелых (Lu /La)_M/(Lu /La)_{C1} =1.97 и положительной Eu аномалией - (Eu/Sm)_M (Eu/Sm)_{C1} = 2.37.



Рис. 1. Нормированные к C1-хондритам содержания микроэлементов в акцессорных минералах из палласита Омолон. 1 – фракция А (чистый оливин), 2 – фракция М (тридимит).

Распределение элементов в тридимите свидетельствует о том, что он является минералом - концентратором тяжелых редкоземельных элементов. Тридимит по сравнению с чистым оливином (фракция A, Puc. 1) сильно обогащен РЗЭ, Na, Ca, Sc и сидерофильными элементами. Присутствие тридимита в оливиновых зернах необычно, фаза кремнезема и форстерита несовместимые минералы, которые не образуются в присутствии друг друга. В палласите главной группы Fukang (Della Giustina et al., 2011), также как в Омолоне, обнаружен тридимит, который, как представляется авторами работы, был образован после оливина. Тридимит является полиморфным SiO₂, который кристаллизуется в узком пределе низкого давления и высокотемпературных условиях. Он может быть устойчивым при вакууме и температурах 867 и 1470°C (Della-Giustina et al., 2011). Тридимит не может быть стабильным при давлениях > 0.4 ГПа при любой температуре, даже при незначительной продолжительности. Поэтому он признан индикатором давления для земных и планетарных материалов (Della-Giustina et al., 2019).

В троилите (фракция G, Puc. 2) наблюдается обогащение хромом, железом, иридием и кобальтом относительно никеля - (Cr, Fe, Ir, Co /Ni)_G/(Cr,Fe, Ir, Co /Ni)_{Cl} = 590.0; 301.7; 8.0; 4.0, соответственно. Такое распределение сидерофильных элементов в троилите свидетельствует о том, что Cr, Fe, Ir и Co проявляют более халькофильные свойства, чем Ni. Обогащение хромом троилита может быть связано с присутствием добреелита.



Рис. 2. Нормированные к С1-хондритам содержания микроэлементов в акцессорных минералах из палласита Омолон. 1 – фракция G (троилит), 2 – фракция L (добреелит).

В добреелите (фракция L, Рис. 2) распространенности железа и цинка $(Fe,Zn)_L/(Fe,Zn)_{C1} = 1.0$ и соотношение $(Ir/Ni)_L/(Ir/Ni)_{C1} = 1.0$ соответствуют C1 хондритам. Распространенности среднелетучих Zn и Na с близкими температурами конденсации в этом сульфиде сильно различаются (Zn /Na)_L/(Zn / Na)_{C1} = 16.7, так как проявляют разные геохимические свойства. Добреелит обогащен Co и Au относительно Ni и Ir. Распределения сидерофильных элементов в троилите и добреелите

свидетельствуют о том, что эти минералы формировались в разных условиях, очевидно, троилит при более высокой температуре.

Согласно полученным данным содержание Со (0.16 масс %) в никелистом железе (фракция К, Рис.3) в палласите Омолон значительно ниже, чем в железных метеоритах (0.4 - 0.7 масс %), энстатитовых и обыкновенных хондритах (0.3 - 1.3 масс %) (Scott, 1972).



Рис. 3. Нормированные к C1-хондритам содержания микроэлементов в акцессорных минералах из палласита Омолон. 1 – фракция Н (магнитит), 2 – фракция К (металл).

Никелистое железо палласита Омолон содержит Au (0.6 мкг/г) в количествах меньших, чем Е - и Н - хондриты, но выше нижнего предела для железных метеоритов. Распространенности Ir, Co Au в Fe, Ni-фазе в палласите относительно Ni и C1 хондритов меньше единицы, и, следовательно, ниже космических.

В магнетите, (фракция H, Puc.3) распространенности Fe, Co и Ir относительно Ni выше, чем в металле – (Fe,Co,Ir/Ni)_H/(Fe,Co,Ir/Ni)_{C1} = 6.0; 0.7; 0.08, соответственно, а соотношение $(Au/Ni)_{H}/(Au/Ni)_{C1} = 0.33$ идентично таковому в металле палласита.

Фрагменты, обогащенные тугоплавкими литофильными элементами. В палласите Омолон выделены четыре фрагмента N, O, P и R с высоким содержанием тугоплавких литофильных элементов (Puc.4).



Рис. 4. Нормированные к С1-хондритам содержания микроэлементов во фрагментах N, O, P, R из палласита Омолон.

Все фрагменты обогащены легкими РЗЭ, Na, Ca, Sc, Cs. Во фрагментах N, O, P и R наблюдается заметное фракционирование между легкими и тяжелыми РЗЭ – $(La/Lu)_N / (La/Lu)_{C1} = 9.7$; $(La/Lu)_O / (La/Lu)_{C1} = 5.2$; $(La/Lu)_P / (La/Lu)_{C1} = 6.6$; $(La/Lu)_R / (La/Lu)_{C1} = 16.2$ с положительными аномалиями Eu в N – фрагменте и отрицательными Eu аномалиями в O и R фрагментах. Во фрагментах палласита Омолон степень фракционирования между легкими и тяжелыми РЗЭ увеличивается с возрастанием в них содержания Na. Очевидно, легкие РЗЭ и Na входят в один минерал. В палласитах фазой – носителем для таких элементов как Na, K, U и Th являются фосфаты (Buseck and Holdsworth, 1977). В

палласите Омолон обнаружены два фосфата (Sharygin et al., 2006): стенфилдит Ca₄ Mg $_3$ Fe₂ (PO₄)₆ и витлокит (Ca Mg Fe²⁺)₃ (PO₄)₂. Витлокит в данном случае представляет геохимический интерес, поскольку в нем содержится то небольшое количество щелочей, которые имеются в палласитах (Buseck and Holdsworth, 1977). Следовательно, легкие РЗЭ и Na во фрагментах концентрируются в витлоките.

Заключение. На основании полученных данных об особенностях распределения литофильных и сидерофильных микроэлементов в акцессорных минералах и фрагментах их палласита Омолон сделано предположение, что такие распределения элементов произошли в процессе смешения материала ядра с оливином мантии из разных дифференцированных родительских тел. Такое смешение могло быть результатом сильных ударов между астероидами (Asphaug, 2006).

- Asphaug E., Agnor C.B., Williams Q. (2006) Hut and run planetary collisions. //Nature. V. 438. P. 155 160.
- Buseck P.R. (1977) Pallasite meteorites mineralogy, petrology and geochemistry.//Geochim. Cosmochim. Acta, V.41. № 6. P. 711 740.
- Buseck P. R. and Holdsworth E. (1977) Phosphate minerals in pallasite meteorites. //Mineral. Mag. 1977.V. 41, № 317. P. 91 102.
- Bondar Yu. V., Kashkarov L. L., Perelygin V.P. (2002) Tracks and dislocations in silicate minerals of the Omolon pallasite. //Lunar Planet. Sci. Conf. 33th. Houston: LPI, 2002, CD #1067.
- Davis A. M. and Olsen E. J. (1991). Phosphates in the pallasite meteorites as probes of mantle processes in small planetary bodies. //Nature. V. 353. P. 637 640.
- Della-Giustina D. N., Lauretta D. S., Hill D. H., Killgore M., Yang H. and Downs R. T. (2011) Implications of the presence of tridymite in Fukang pallasite. //Lunar Planet. Sci. Conf. 42th. 2011. Houston: LPI 2011. CD # 1915.
- Della-Giustina D. N., Habib N., Domanik K.J., Lauretta D. S., Hill D. H., Lauretta D. S., Goreva Y. S., Killgore M., Hexiong Y. and Downs R. T. (2019) The Fukang pallasite: characterization and implications for the history of the main-group parent body. //Meteoritics & Planetary Science, 54, Nr 8, 1781 1807.
- Колесов Г.М, Шубина Н.А., Люль А.Ю. (2001). Оптимизация инструментального нейтронноактивационного анализа внеземного вещества: фрагментов лунных пород, метеоритов, хондр и ультратугоплавких включений. //Журнал аналитической химии, Т.56, № 11, с.1169 - 1172.
- Mittlefehldt D.W. (1980). The composition of mesosiderite olivine clasts and implications for the origin of pallasites.// Earth Planet. Sci. Lett., V.51. № 1, P. 29 40.
- Scott E.R.D. (1972). Chemical fractionation in iron meteorites and its interpretation. //Geochim. Cosmochim. Acta, V.36. №11. P. 1205 1236.
- Scott E. R. D (1977). Geochemical relationships between some pallasites and iron meteorites.// Mineral. Mag. Vol. 41. № 318. P. 265 272.
- Sharygin V.V., Kovyasin S.V., Podgornykh N.M. (2006) Mineralogy of olivine hosted inclusions from the Omolon pallasite. // Lunar Planet. Sci. Conf. 37th. Houston: LPI, 2006, CD #1235.
- Urey H. C.(1956) Diamonds, meteorites, and the origin the solar system. //Astrophys. J., Vol. 124. P. 623 637.
- Wahl W. The pallasite problem. (1965). // Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 29. №3. P. 177 181.
- Wasson J. T. and Choi B. G. (2003) Main–group pallasites: chemical composition, relationship to III AB irons, and origin. //Geochim. Cosmochim. Acta, V. 67. №16. P. 3079 3096.

УДК 550.42

О ВЛИЯНИИ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СИДЕРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ ОТДЕЛЬНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ Н-ГРУППЫ Люль А.Ю., Лаврентьева З.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (ajull@mail.ru)

ON AN INFLUENCE OF THE METAMORPHIC PROCESSES ON SIDEROPHILE ELEMENT DISTRIBUTIONS BETWEEN THE MAJOR COMPONEMTS OF THE H-GROUP OF ORDINARY CHONDRITES

Lyul A.Yu., Lavrentjeva Z.A.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (ajull@mail.ru)

Abstract. Analysis of the siderophile element contents in the metal and silicate fine-grained fractions of the H-group ordinary chondrites shows that the secondary processes in the parent body did not lead to a noticeable redistribution of elements between major chondritic components.

Keywords: ordinary chondrites, H-group, major components, siderophile elements, parent body, secondary processes

Элементный состав отдельных компонентов хондритов отражает как космохимическое фракционирование элементов в период формирования вещества хондритов в протопланетном облаке, так и последующие геологические процессы, протекавшие в их родительских телах. Несмотря на то, что распространенности породообразующих элементов в хондритах подобны таковым Солнечной фотосфере, наблюдаемые значительные различия в составе отдельных компонентов хондритов групп обусловлены последующими пост-аккреционными изменениями их первичного состава в родительских телах под воздействием вторичных термальных и водных процессов. Изучение свойств обыкновенных хондритов, наиболее многочисленной группы метеоритов, позволяет получать информацию как о первичных процессах, действующих в ранней Солнечной системе, так и о вторичных процессах, протекавших в родительских телах этой группы метеоритов. Наблюдаемые в настоящее время тренды фракционирования элементов в веществе хондритов являются индикаторами конденсационных и метаморфических процессов, протекавших на разных стадиях эволюции вещества хондритов. Обыкновенные хондриты представлены тремя группами, различающимися как по содержанию в них железа и сидерофильных элементов, так и по распределению этих элементов между основными компонентами метеоритов: хондрами металлическим железом и тонкозернистым веществом, заполняющим пространство между этими фракциями хондритов. Для оценки влияния вторичных процессов в родительских телах на первичный состав основных компонентов хондритов рассмотрены данные по содержанию сидерофильных элементов в отдельных компонентах обыкновенных хондритов Н-группы, характеризующейся высоким содержанием металлического железа. Полученные методом ИНАА данные по содержанию сидерофильных элементов в металле (8 об.%), тонкозернистой фракции (10-15 об.%) хондрах (60-80 об.%) (Scott, 2007) хондритов приведены в таблицах.

Результаты и их обсуждение

Металлическая фракция хондритов представлена изолированными зернами камасит + тэнит + плессит состава и ее химический состав определяется соотношением данных компонентов.

Как следует из данных Табл. 1а с содержание сидерофильных элементов в неравновесных обыкновенных хондритах не зависит от степени индивидуального метаморфизма метеорита. Из особенностей состава неравновесных хондритов можно отметить значительные вариации содержания никеля, обусловленные возможно соотношением тэнита и камасита в выделенной фракции хондритов. Данные по составу металла равновесных обыкновенных хондритов представлены в Табл. 16.

Хондрит	Тин	Fe,%	Ni,%	Co,%	Ir, мкг/г	Аи, мкг/г
Tieshitz	H3	88	11,1	0,57	3,7	1,3
Dimmitt	H3,4	93	6,0	0,34	2,8	0,92
MAC88174	H3,5	83	13	0,40	3,9	1,71
ALHA77299	H3,7	90	11,6	0,44	3,6	1,54
WIS91627	H3,7	86	8,8	0,41	3,3	1,24
Dhajala	H3,8	89	9,8	0,42	4,0	1,32
EET87778	H3,9	85	9,1	0,43	3,4	1,2
Mean	H3,4	87	10,4	0,42	3,7	1,4
σ		3	1,9	0,06	0,4	0.23

Таблица 1а. Содержание сидерофильных элементов в Fe,Ni-фракции неравновесных хондритов Н-группы (Лаврухина и др., 1982; Kong et al., 1997; Rambaldi, 1977)

Как следует из данных Табл. 1а с содержание сидерофильных элементов в неравновесных обыкновенных хондритах не зависит от степени индивидуального метаморфизма метеорита. Из особенностей состава неравновесных хондритов можно отметить значительные вариации содержания никеля, обусловленные возможно соотношением тэнита и камасита в выделенной фракции хондритов. Данные по составу металла равновесных обыкновенных хондритов представлены в Табл. 16.

Таблица 16. Содержание сидерофильных элементов в Fe,Ni-фракции равновесных хондритов Нгруппы (Лаврухина и др., 1982; Kong et al/, 1997; Rambaldi, 1977)

Хондрит	Тин	Fe,%	Ni,%	Co,%	Ir, мкг/г	Аи, мкг/г
Ochansk	H4	92	7,9	0,51	3,1	1,1
Y91434	H4	89	9,3	0,46	3,0	1,3
Pultusk	H5	92	7,5	0,47	2,2	1,04
Richardon	H5	89	8,8	0,42	3,1	1,2
Y791328	H5	89	8,0	0,50	3,1	1,2
Pshibram	H5	91	7,1	0,48	1,9	1,18
Y74014	H6	87	10	0,49	3,2	1,31
Доронинск	H6	90	8,7	0,44	3,0	1,12
Mean	H4-6	89	9,1	0,49	3,2	1,25
σ		1,5	0,9	0,02	0,2	0,08

Аналогично неравновесным хондритам, в равновесных также не прослеживается четко выраженной зависимости содержания сидерофильных элементов в металле от степени метаморфизма хондритов. Возможно, вариации состава металла в обыкновенных хондритах обусловлены соотношением в нем камасита и тэнита.

Тонкозернистая фракция обыкновенных хондритов. Сложенная силикатными минералами немагнитная тонкозернистая фракция (10-15 об.%), заполняющая пространство между хондрами и частицами металла, также является основным компонентом обыкновенных хондритов Н-группы (Scott, 2007). В процессе термального метаморфизма возможно изменение ее химического состава в результате перераспределения сидерофильных элементов между другими компонентами хондритов. Для оценки влияния метаморфических вторичных процессов на химический состав тонкозернистой фракции хондритов компонента рассмотрены данные по содержанию в ней сидерофильных элементов с разными коэффициентами распределения между металлом и силикатной фракцией метеоритов.

Как следует из данных Табл. 2а вариации содержания сидерофильных элементов в тонкозернистой фракции неравновесных Н-хондритов значительно превышают таковые для металла хондритов данной группы. Эти различия частично обусловлены разным содержанием металла в выделенных фракциях, но, в основном, соотношением в камасита и тэнита.

Таблица 2а. Содержание сидерофильных элементов в тонкозернистой фракции	и неравновесных
хондритов Н-группы. (Kong et al., 1997; Rambaldi, 1977)	

Хондрит	Тин	Fe,%	Ni,%	Co,%	Ir, мкг/г	Аи, мкг/г
Grady	H3	17,6	0,296	155	0,13	0,054
MAC88174	H3,5	13,7	0,251	138	0,14	0,04
ALHA77299	H3,7	14,3	0,225	106	0,16	0,028
WIS91627	H3,7	15,1	0,362	185	0,25	0,044
Dhajala	H3,8	17	0,111	110	0,12	0,015
EEt87778	H3,9	13,2	0,324	100	0,33	0,034
Mean	H3	15,1	0,261	132	0,18	0,035
σ		1,6	0,08	30	0,07	0,012
σ,%		11	31	23	38	34

Таблица 26. Содержание сидерофильных элементов в тонкозернистой фракции равновесных хондритов Н-группы. (Kong et al., 1997; Rambaldi, 1977)

Хондрит	Тип	Fe,%	Ni,%	Со, мкг/г	Ir, мкг/г	Аи, мкг/г
Оханск	H4	18,3	0,496	230	0,33	0,055
Y791434	H4	16,2	0,526	185	0,39	0,043
Richardon	H5	15,4	0,821	110	0,71	0,074
Y791323	H5	18,7	0,917	390	0,37	0,064
Y74014	H6	16,1	0,350	160	0,23	0,036
mean		16,9	0,621	215	0,41	0,054
σ		1,3	0,21	95	0,18	0,014
σ,%		7,6	33	44	25	52

Особенностью состава данной фракции равновесных хондритов является значительный разброс содержания в ней сидерофильных элементов. Причем, при практически одинаковом содержании железа в неравновесных и равновесных хондритах в этой группе наблюдаются значительные различия в содержании других сидерофилов, особенно Ni, Ir и Au – элементов, концентрирующихся преимущественно в тэните.

Таблица 3. Коэффициенты (К) распределения сидерофильных элементов (К) между металлической и тонкозернистой фракциями обыкновенных хондритов Н-группы разных петрологических типов (данные Табл. 1 и 2)

Фракции	Тип	К	б	б, %
Fe (мет.) \ Fe (т.з.ф.).	H3	5,9	0,44	7,5
	H4-6	5,4	063	6,1
Ni (мет.) \ Ni (т.з.ф).	H3	41	23	56
	H4-6	52	17	33
Со (мет.) \ Со (т.з.ф.)	H3	33	7,8	23
	H4-6	35	9,4	27
Ir (мет.) \ Ir (т.з.ф.)	H3	18	8,5	45
	H4-6	8,4	3,6	43
Au (мет.) \ Au (т.з.ф.)	H3	44	23	53
	H4-6	24	15	63

Из приведенных в Табл. 3 данных следует, что величина коэффициентов распределения железа и кобальта между металлом и силикатной тонкозернистой фракцией не зависит от петрологического типа хондритов. Также можно отметить значительное различие в величине коэффициентов распределения между отдельными фракциями элементов с сильными сидерофильными свойствами (Au и Ir). При переходе от неравновесных хондритов к равновесным величина данных коэффициентов

заметно уменьшается. Относительно высокое содержание сидерофильных элементов в немагнитной фракции Н-хондритов и наблюдаемые различия в коэффициентах их распределения между металлом и тонкозернистой фракцией хондритов возможно обусловлены присутствием в фракции ней субмикронных зерен металла, образованного в других окислительно-восстановительных условиях состав которых отличен от состава основной Fe,Ni-фазы хондритов (Horan et al.).

Заключение

Анализ данных по содержанию сидерофильных элементов в металле и тонкозернистой фракции хондритов Н-группы разных петрологических типов показал, что метаморфические процессы не оказали существенного влияния на содержание сидерофильных элементов в данных фракциях хондритов. Наблюдаемые различия в содержании данной группы являются первичными, обусловлены процессами, протекавшими в родительском теле хондритов.

- Лаврухина А.К., Люль А.Ю., Барышникова Г.В. (1982). О распределении сидерофильных элементов в Fe,Ni-фазе обыкновенных и энстатитовых хондритов. // Геохимия. № 5. С. 645-663.
- Люль А.Ю., Лаврентьева З.А. (2018). О фракционировании сидерофильных элементов в тонкозернистой фракции обыкновенных хондритов разных химических групп (2018). //Материалы 18-ой международной конференции «Физико-химические и петрографические исследования в науках о Земле. Москва. С. 168-171.
- Chou C.L., Baedecker P.A., Wasson J.T. (1973). Distribution of Ni, Ga, Ge and Ir between metal and silicate portions of H-group chondrites. // Geochim. Cosmochim. Acta. V.37. P. 2150-2171.
- Horan M.F., C.M.O'D Alexander, Walker R.J. (2009). Highly siderophile element evidence for early solar system processes in components from ordinary chondrites. //Geochim. Cosmochim. Acta, V.73. P. 6954-6957.
- Kong P., Ebihara M. (1997). The origin and nebular history of the metal phase of ordinary chondrites. //Geochim. Cosmochim. Acta, V.61. P. 2317-2329.
- Rambaldi E.R., Cendales M., Thacker R. (1978). Trace element distribution between magnetic and nonmagnetic portions of ordinary chondrites. // Earth Planet. Sci. Lett. V.40. P. 175-168.
- Scott E.R.D. (2007). Chondrites and Protoplanetary disk. // Ann. Rev. Earth Planet. Sci. V.35. P. 577-620.

УДК 523.3-1/-8; 551.4.024 ИМИТАТОРЫ ЛУННОГО ГРУНТА ДЛЯ ШИРОКОМАСШТАБНЫХ НАТУРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ Маковчук В.Ю., Гришакина Е.А., Слюта Е.Н.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (Makovchuk.vladislav@yandex.ru).

LUNAR SOIL IMITATORS FOR LARGE SCALE FIELD EXPERIMENTS Makovchuk V.Y., Grishakina E.A., Slyuta E.N.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (Makovchuk.vladislav@yandex.ru)

Abstract. All lunar soil models and imitators are usually made for imitating one or two main properties required for research, modelling and carrying out experiments. It's almost impossible to make full analog of moon regolith which matches all main properties - physical, thermal, electromagnetic and also chemical and mineral composition. Depending on objectives of research and required amounts or lunar soil imitator, used components and production technologies can vary significantly. For example, for testing instruments and soil intake devices using cryovacuum stands in low temperatures and with varying humidity, high quality lunar soil imitator is needed, similar not only by granulometric composition and main physical properties, but also by main rock forming mineral contents different for maria and highland areas of the Moon. For this types of research small amounts of lunar soil imitators of tens and hundreds of kilograms are required. For large-scale natural experiments, for example for drop tests and landing tests of «Luna» mission spacecrafts, building a moondromes (lunadromes) for testing self-moving and other vehicles made for movement on moon surface, for projecting and testing of moon infrastructure elements, for development and building processing facilities for extraction and enrichment of required resourses etc. significantly larger amounts of soil imitators (tens and hundreds of tons) are required. This means that technologies for making small amounts of soil imitators for more precise research are not applicable here, because fine milling of components in large quantities, spreading using sieves and partial mixing require expensive technologies and cost a lot.

Keywords: Moon, soil imitator, physical and mechanical properties, geotechnical model

Все аналоги и модели лунного грунта изготавливаются, как правило, с целью имитации одногодвух основных свойств, необходимых для исследования, моделирования и проведения экспериментов. Практически невозможно создать на основе земных горных пород полный аналог лунного реголита, соответствующий всем основным свойствам – физико-механическим, теплофизическим, электромагнитным, химическому и минеральному составу (Slyuta, 2014). В зависимости от задач исследований и требуемых объемов грунта-аналога применяемые компоненты и технологии его изготовления могут существенно различаться. Так для широкомасштабных натурных экспериментов, например, для бросковых испытаний и отработки посадки космических аппаратов миссии «Луна», для создания лунодромов с целью испытания самоходных или иных транспортных средств для передвижения по лунной поверхности, для проектирования и испытания элементов лунной инфраструктуры, для разработки и создания технологических комплексов по добыче и обогащению необходимых ресурсов, и т.д., требуются объемы грунта-аналога, измеряемые десятками и сотнями тонн.

При выборе компонентов грунта-аналога для широкомасштабных натурных экспериментов учитывалось несколько основных требований: а) модель лунного грунта должна имитировать только основные физико-механические свойства; б) составляющие грунта-аналога должны обладать относительно низкой стоимостью и легкой промышленной доступностью в больших объемах; в) изготовление грунта-аналога и его укладка должна проводиться с помощью доступных промышленных методов и инструментов.

В соответствии с исходными требованиями были отобраны следующие компоненты: «Песок шлаковый 0.1-5 мм», «Щебеночно-песчаная смесь 0.1-10 мм», «Шлак гранулированный», «Зола-уноса Черепетской ГРЭС», «Зола-уноса Каширской ГРЭС», «Зола-уноса Рязанской ГРЭС», «Кварцевый песок 0.5-1.0 мм». Товарные названия компонентов даны без изменений.

В качестве испытуемых свойств компонентов определялись физико-механические характеристики: гранулометрический состав, объемный вес, удельный вес, пористость, влажность,

угол внутреннего трения, сцепление и т.д. После тестирования всех исходных образцов на вышеперечисленные свойства производилось их смешивание в следующих пропорциях, взятых по массе: шлак – 33%, зола – 40%, кварцевый песок – 27%. Такое сочетание компонентов позволило получить лунный грунт-аналог с наиболее приближенными к лунному реголиту физико-механическими свойствами (Табл. 16 в (Slyuta, 2014)). Для полной апробации нами были подобраны и изготовлены 3 смеси лунных грунтов-аналогов (ЛГА) следующего компонентного состава:

1) ЛГА-1 – щебеночно-песчаная смесь 0.1-10 мм (27 %), кварцевый песок 0.5-1.0 мм (33 %), золауноса Рязанской ГРЭС (40 %);

2) ЛГА-2 – песок шлаковый 0.1-5 мм (27 %), кварцевый песок 0.5-1.0 мм (33 %), зола-уноса Черепетской ГРЭС (40 %);

3) ЛГА-3 – песок шлаковый 0.1-5 мм (27 %), кварцевый песок 0.5-1.0 мм (33 %), зола-уноса Каширской ГРЭС (40 %).

Все смеси были испытаны согласно методикам, описанным в ГОСТ 25100-2011, ГОСТ 12536-2014, ГОСТ 5180-2015 и ГОСТ 12248-2010 (табл. 1-3).

Обра зец	Сложение	Влаж- ность, %	Плот- ность грунта в рыхлом состояни и, г/см ³	Плот- ность сухого грунта, г/см ³	Плот- ность частиц, г/см ³	Порис- тость, %	Коэф. пористо сти, д.е.	Уплотня емость, д.е
ЛГА	рыхлое	0	1.50	1.50	2 56	41.30	0.70	1 1 /
-1	плотное	0	1.93	1.93	2.30	24.72	0.33	1.14
ЛГА	рыхлое	0	1.35	1.35	2.25	42.34	0.73	0.09
-2	плотное	0	1.71	1.71	2.55	27.02	0.37	0.98
ЛГА	рыхлое	0.95	1.25	1.24	2 42	48.90	0.96	1 29
-3	плотное	0.85	1.72	1.70	2.42	29.59	0.42	1.28

Таблица 1. Физические свойства смесей ЛГА

Таблица 2. Прочностные свойства смесей ЛГА

Образец	Сложение	Плотность грунта, г/см ³	Коэффициент трения	Угол внутреннего трения, ⁰	Сцепление, МПа
	рыхлое	1.52	0.39	21	0.000
JII A-1	плотное	1.91	1.04	46	0.011
	рыхлое	1.38	0.36	20	0.000
JII A-2	плотное	1.67	0.69	35	0.034
ЛГА-3	рыхлое	1.28	0.32	18	0.023
	плотное	1.51	0.48	26	0.059

Таблица 3. Физико-механические свойства смесей ЛГА

Образец	Сложение	Верти каль- ное давле- ние	Отн. дефор- мация	Коэф. порис тости	Коэффиц Сжима- емости	Одометри- ческий модуль деформации	Компрес- сионный модуль деформа- ции	Стати- ческий модуль упругости
		МΠа	д.е.	д.е.	1/Мпа	МПа	МПа	МПа
		0	0.000	0.668				
		0.025	0.085	0.491	7.109	0.1	0.1	5.3
		0.05	0.099	0.463	1.094	0.9	0.8	12.5
		0.1	0.109	0.443	0.416	2.4	2.1	18.7
		0.3	0.127	0.405	0.190	5.3	4.7	42.7
	рыхлое	0.5	0.136	0.385	0.095	10.5	9.3	99.6
		0	0.000	0.383				
ЛГА-1	плотное	0.025	0.002	0.379	0.126	7.9	5.9	15.7

Образец	Сложение	Верти каль- ное давле- ние МПа 0.05 0.1	Отн. дефор- мация д.е. 0.003 0.006	Коэф. порис тости д.е. 0.378 0.375	Коэффиц Сжима- емости 1/Мпа 0.047 0.071	Одометри- ческий модуль деформации <u>МПа</u> 21.1 14.1	Компрес- сионный модуль деформа- ции МПа 15.7 10.4	Стати- ческий модуль упругости МПа 23.5 47.0
		0.3	0.012	0.366	0.041	24.1	17.9	75.2
		0.5	0.016	0.361	0.028	36.2	26.9	224.9
		0	0.000	0.878				
		0.025	0.112	0.668	8.392	0.1	0.1	8.3
		0.05	0.121	0.651	0.708	1.4	1.3	13.8
		0.1	0.132	0.630	0.419	2.4	2.1	20.7
		0.3	0.153	0.590	0.199	5.0	4.5	47.3
	рыхлое	0.5	0.163	0.571	0.094	10.6	9.5	165.6
		0	0.000	0.528				
		0.025	0.013	0.508	0.786	1.3	0.9	10.6
		0.05	0.015	0.505	0.157	6.4	4.7	14.2
		0.1	0.019	0.498	0.122	8.2	6.1	21.3
		0.3	0.029	0.483	0.076	13.1	9.7	42.5
ЛГА-2	плотное	0.5	0.036	0.474	0.048	20.8	15.5	135.6
		0	0.000	0.900				
		0.025	0.219	0.483	16.652	0.1	0.1	4.1
		0.05	0.231	0.461	0.890	1.1	1.0	8.2
		0.1	0.246	0.432	0.575	1.7	1.5	11.7
		0.3	0.275	0.378	0.274	3.6	3.2	27.3
	рыхлое	0.5	0.290	0.349	0.141	7.1	6.3	163.7
		0	0.000	0.621				
		0.025	0.008	0.608	0.500	2.0	1.5	4.5
		0.05	0.014	0.598	0.389	2.6	1.9	8.0
		0.1	0.020	0.588	0.204	4.9	3.6	10.0
		0.3	0.040	0.555	0.164	6.1	4.5	29.2
ЛГА-3	плотное	0.5	0.053	0.535	0.102	9.8	7.3	95.9

На основе анализа полученных в результате измерений данных можно сказать, что все три предложенные смеси удовлетворяют практически всем необходимым требованиям, однако у модели ЛГА-3 наблюдается наилучшее подобие физико-механических свойств, что делает этот грунт-аналог наиболее хорошим выбором для проведения широкомасштабных натурных испытаний посадочных устройств, в том числе для подготовки российской лунной программы.

Литература

ГОСТ 12248-2010. Грунты. Методы лабораторного определения характеристик прочности и деформируемости. – Введен 2012-01-01 – М.: Стандартинформ, 2011. – 78 с.

ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. – Введен 2015-07-01. – М.: Стандартинформ, 2015. – 18 с.

ГОСТ 25100-2011. Грунты. Классификация. – Введен 2013-01-01 – М.: Стандартинформ, 2013. – 63 с.

ГОСТ 5180-2015. Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. – Введен 2016-04-01. – М.: Стандартинформ, 2016. – 20 с.

Slyuta E.N. (2014) Physical and mechanical properties of the lunar soil (a review). Solar System Research. V. 48, № 5. P. 330–353.

УДК 622.02, 523.34-83 ОСОБЕННОСТИ ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ ЗЕ

ОСОБЕННОСТИ ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ ЗЕМНЫХ АНАЛОГОВ КОМПОНЕНТ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ ПРИ ОБЪЕМНОМ СЖАТИИ

Никитин С.М.¹, Горбацевич Ф.Ф.², Скрипник А.Я.³, Бельтюков Н.А.⁴, Морозов И.А.⁴ ¹ЛП ООО «ЛС-КАМ», Москва; ²Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты; ³Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва; ⁴Горный институт УрО РАН, Пермь (archont@mail.ru)

BRITTLE FRACTURE FEATURES OF TERRESTRIAL ANALOGUES OF ORDINARY CHONDRITES COMPONENTS UNDER VOLUMETRIC COMPRESSION

Nikitin S.M.¹, Gorbatsevich F.F.², Skripnik A.Ya.³, Beltyukov N.A.⁴, Morozov I.A.⁴ ¹LP LLC "LS-KAM", Moscow, ²Geological Institute KSC RAS, Apatity; ³V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow; ⁴Mining Institute UB RAS, Perm (archont@mail.ru)

Abstract. The article discusses terrestrial rocks, which are analogues of the mineralogical and geochemical structural elements that determine the conditions of deformation and destruction of stone meteorites. The selection of rocks was carried out on the basis of the manifestations of signs of mechanical shock in the structure and composition of the substance of ordinary chondrites. In comparison with the data on the physicomechanical properties of the Tsarev meteorite, new results are considered for determining the strength and deformability under volumetric compression of gabbro, diabase, obsidian, and quartz glass samples (Karman scheme in the modes with 5, 15, 25, 35, and 45 MPa latteral load). The brittleness and strength of the geomaterial is controlled by anomalies in the load-deformation characteristics which correspond to the substance is simultaneously controlled by the methods of optical fractography and electron microscopy.

Keywords: ordinary chondrites, crack, hondra, shock metamorphism, durability, fragility

Решение многих космологических задач, связанных с процессами разрушения космических тел в их истории происхождения, эволюции и распада требует развития теории прочности, опирающейся на эксперименты с гетерогенными и поликомпонентными горными породами и композитами и позволяющей адекватно описывать многообразие форм и состояния вещества вселенной на всех стадиях её развития.

Минералого-геохимический анализ внеземного вещества- метеоритов показывает необходимость детального рассмотрения процессов разрушения с учетом иерархии структурновещественных отношений между основными агрегатами компонент тела, организация которых соответствует мезоуровню их устройства.

Отличаясь по размерам, форме, концентрации и структурной позиции эти компоненты обладают рядом индивидуальных физико-механических свойств во многом определяющих характер реакции космических тел, поступающих на Землю в виде метеороидов, Структурный анализ показывает, что в ряде случаев структурно-вещественные ассоциации, играют самостоятельную роль в строении вещества и могут рассматриваться в качестве индивидуальных отдельных образований или тел. Вместе с тем фактических данных, как теоретического, так и экспериментального толка, относящихся к таким объектам, изменяющим свое поведение, как при высоких термодинамических параметрах, так и в условиях динамических и статических воздействий, явно недостаточно.

Настоящая работа является продолжением впервые выполненных нами определений параметров физико-механических свойств метеорита Царев при обобщенном неравнокомпонентном сжати и в диапазоне боковых нагрузок 5 – 35 МПа (Никитин и др.) на образцах правильной формы. Анализ полученных результатов позволил обратить внимание на ряд аномальных эффектов локализации динамического разрушения образцов при их переходе в стадию запредельного деформирования, аналогичных ранее описанным Бриджменом и известных, как «реологический взрыв». Сопоставление формы нагрузочно-деформационных характеристик с характером разрушения хондрита Челябинск, отраженным на кривой светимости Челябинского болида, позволил сделать предположение об аналогии динамических процессов разрушения астероида в атмосфере и образцов метеорита Царев на прессе. Анализ баланса энергии разрушения, выполненный на основе сравнения данных по прочности метеорита Царев при одноосном сжатии на образцах полуправильной формы с результатами расчетов Григоряна С.С. указывает, что процесс в целом определяется диссипацией внутренней энергии, аккумулированной в веществе на контактах и фазовых границах неоднородностей разного

структурного уровня. Обращение к физико-механическим свойствам земных аналогов компонент, имеющих широкое распространение в составе обыкновенных хондритов типа L, имеет целью идентификацию источников и форм разрушения в зависимости от степени стеснения деформаций и интенсивности нагрузки.

Объектом исследования является фрагмент № 15383.5 метеорита Царев L5 S2 W1. Согласно структурно-петрографическим классификационным данным, полученным ранее при изучении фрагментов №15380, №15384 и №15390, метеорит Царев является ударно-метаморфизованым брекчированным хондритом (Мигдисова и др.1982г.). Следы ударных событий отражаются в составе и строении хондр, изменчивости их величины и деформации контуров. Немаловажное диагностическое значение имеют также фрагменты мартенситной структуры, наблюдаемой во включениях никелистого железа.

Рассматривая все типы хондр, представленных в метеорите, можно отметить их обычное разнообразие, начиная с преобладающих микропорфировых, включая балочные, эксцентрическилучистые и полнокристаллические и заканчивая пользующимися наименьшим распространением колосниковыми хондрами. Связующая хондры матрица сложена тонкокристаллическим агрегатом из зерен силикатов, непрозрачных минералов и обломков хондр. Наличие последних можно отнести к результату ударного динамического события, которое претерпел метеорит в своей космической истории, также как изгиб и деформацию балок внутри хондр можно рассматривать как следствие статической релаксации последствий этого события. Мезостроение образца Царев представлено на фото 1. и фото 2.



Фото 1. Зернограничное разрушениее и ветвление трещин.



Фото 2. Трансформная структура трещины – магистральный разрыв.

Выбор земных горных пород, рассматриваемых в качестве аналогов компонент элементов структуры обыкновенных хондритов, был сделан с учетом минерального состава метеорита (оливин, пироксены, плагиоклаз, маскелинит, фосфаты, никелистое железо, троилит, хромит, ильменит, рутил) и его структурных особенностей (раскристаллизованное стекло) определяющих поведение при деформировании и разрушении. Объектами исследований земного вещества, выбранного в качестве аналогов отдельных компонент метеорита, послужили образцы габбро, диабаза, обсидиана и кварцевого стекла.

Петрографический анализ исходного строения объектов позволил отметить некоторые общие особенности, свойственные и метеориту, и земным горным породам. Одним из наиболее ярких примеров такой общности явилось поведение кристаллов плагиоклаза. В образцах габбро, испытавшие сингенетические механические воздействия зерна плагиоклаза приняли изогнутую форму, напоминающую изогнутые балки, отмеченные в структуре хондр метеорита Царев

При этом кристаллы не потеряли своей сплошности, что говорит об их деформации в упругопластическом состоянии. В диабазе, на 90% сложенном крупно-таблитчатыми лейстами плагиоклаза превалируют полисинтетические формы, сдвиг по двойниковым швам в которых облегчает деформационные процессы в пластичности. Стекла выбраны в качестве образцов хрупких материалов природного (обсидиан) и искусственного происхождения.

Все разновидности горных пород были испытаны по методике, ранее использованной при испытании метеорита. Образцы правильной формы, размером 25x25x50 мм были подвергнуты объемному сжатию на прессе MTS-815 (Mechanik Test Sistem), снабженном сервоприводом и позволяющим проводить испытания по кармановской схеме, поддерживая боковую нагрузку постоянной. Испытания проводились при осевом сжатии с боковым подпором ($\sigma 2=\sigma 3$) = 5, 15, 25 и 35МПа. Обработка полученных нагрузочно-деформационных характеристик производилась методами линейной аппроксимации в пределах упругости на допредельной и запредельной стадиях, причем фиксировались значения предельных нагрузок и деформаций для оценки величины пределов

прочности, упругости в режиме остаточной прочности. Особое внимание при этом уделялось характеру бокового сжатия, особенностью регистрации которого явилась повышенная чувствительность системы стабилизации боковой нагрузки сервоприводом пресса к локализации процессов разрушения образцов при росте трещин.



Фото 3. Формы и механизмы разрушения обыкновенных хондритов и земных горных пород. Метеориты: **a**-SAUH-001, **б** – Царев, **в** – Ghubara. Горные породы: \mathbf{r} – габбро, **д** – диабаз, **е** – обсидиан

Анализ образцов после объемного сжатия и гранулоскопия разрушенного материала выполнялась с использованием оптического (Olimpus) и электронных микроскопов (VEGA 3 LMH с системой Oxford Instruments INCA Energy 250/X-max 20 и Phenom XL). Анализ изображений поверхности образцов, фото 3, позволяет идентифицировать механизмы разрушения в структуре объектов исследований. Так разрушение метеорита Sayh al Uhaymir (SAUH-001) преимущественно по границам хондр сопровождается разрушением их комплексов со вскрытием внутренней структуры, способной к концентрации энергии хрупкого разрушения, фото 3а. При разрушении метеорита Царев, фото 3б, обнаружена поверхность скола со следами усталостного роста микротрещины. Разрушение метеорита Ghubara, фото 3в, сопровождается интенсивным дроблением материала с аккумуляцией пылевой фракции в устьях и внутри трещин. Микросферовидная организация поверхности разрушения габбро, напоминающая микросферы хондритов, возможно связана с микродроблением в условиях поворотных мод деформации, фото 3г, а одинаковая блочная форма разрушения, свойственна и диабазу, и вулканическому стеклу. Однако геометрия их блоков разная. Диабаз разрушается на продольные блоки, так как их форма определяется геометрией плагиоклазов, тогда как блочность обсидиана изометрична, фото 3 д, е.

Согласно ранее полученным данным, исследованные метеориты существенно различаются по прочности, наиболее слабым оказывается Ghubara, его прочность при сжатии составляет $\sigma_{cx} = 72$ МПа, а при растяжении $\sigma_p = 24$ МПа, тогда как у SAUH-001 $\sigma_{cx} = 105$ МПа и $\sigma_p = 18$ МПа. Метеорит Царев оказался наиболее прочным $\sigma_{cx} = 188$ МПа и $\sigma_p = 30$ МПа, но и наиболее хрупким, его хрупкость в относительном выражении σ_{cx}/σ_p почти в 2 раза выше, чем у метеорита Ghubara. Именно высокая хрупкость метеорита Царев нашла отражение в испытаниях в объемно-напряженном состоянии, выполненных нами ранее (Никитин, Паньков и др.2013). Обнаруженные эффекты динамического разрушения образцов проявились в виде аномалий на диаграммах в области запредельного деформирования. Динамические ударные процессы реализовались при росте магистральных трещин в зажатой среде.

Степень дефектности образцов оценивалась по скоростям упругих волн, измерения которых выполнены на дефектоскопе УД2Н-П с частотой 312,5 кГц, Табл.1.

Полученные при испытании образцов в камере объемного сжатия данные позволяют отметить ряд особенностей, отличающих поведение хондрита Царев в целом от поведения его предполагаемых компонент. Если материал хондрита в окрестности предельных нагрузок обнаруживает признаки взрывного разрушения, с четко видимым отрицательным спадом нагрузки, то даже у габбро модуль спада практически аналогичен спадающей нагрузке обсидиана и кварцевого стекла. Особенностью последнего является способность проявлять пластичность в области больших боковых нагрузок, при 45 МПа. При этом обсидиан разрушается хрупко и сохраняет упругие свойства вплоть до разрушения

на пределе прочности. Отдельные динамические события, связанные с проявлениями хрупкого разрушения, фиксируются знакопеременной аномалией боковой нагрузки на образец, рис.1 в Табл.2. При этом, вязкое разрушение соответствует отрицательным, а хрупкое положительным аномалиям. плагиоклазового диабаза фиксируется во всем диапазоне бокового сжатия, рис.3 в Табл.2.

№пп		Плотность,	Скорости упругих волн		
	горная порода	δ , g/sm ³	Vp, m/s	Vs, m/s	
1	Габбро (Головинское м-ние)	3,04	6421	3845	
2	Диабаз плагиоклазовый	2,75	4491	2934	
3	Обсидиан (Армения)	2,33	5893	3452	
4	Стекло кварцевое	2,84	5839	3456	
5	Метеорит Царев, хондрит L5 S2 W	3,43	6802	3917	

Таблица 1. Физические свойства образцов горных пород – аналогов вещества обыкновенных хондритов

Отличительной особенностью поведения горных пород в облясти 5-10 МПа, т.е. в условиях близких к одноосному сжатию, является локализация максимума прочности образцов в области, соответствующей остаточной прочности, фиксируемой на диаграммах при средних, 15 -25 МПа, и больших боковых нагрузках, 35-45 МПа.

Таблица 2. Основные формы деформирования и разрушения образцов в объемно-напряженном состоянии: рис.1. – аномалия боковой нагрузки образца обсидиана, $\sigma_2 = \sigma_3 = 25$ МПа, рис2 – сводная диаграмма деформирования обсидиана, рис. 3 – характеристика диабаза $\sigma_2 = \sigma_3 = 25$ МПа



Полученные результаты экспериментальных исследований подтверждают качественные выводы относительно неоднородности механизмов деформирования и разрушения вещества обыкновенных хондритов в части хрупкости хондр и вязкости матрикса и служат основой разработки численно обеспеченной физико-математической модели процесса разрушения внеземного вещества как в его космической истории, так и в процессах взаимодействия с атмосферами планет.

Авторы выражают глубокую благодарность операторам, оказавшим огромную помощь в проведении петрографических и электронно-микроскопических исследованиях образцов: Коротченкову О.Ю. (ГИ УрО РАН), Ханина В.И и Вахаева П.В (ООО «Мелитэк»), Никольского М.С. (ИГЕМ РАН).

- Мигдисова Л.Ф., Заславская Н.Н., Иванов А.В., Щербовский Е.Я..Особенности состава и структуры метеорита Царев // Метеоритика, вып.41, С.13-30.
- Никитин С.М., Скрипник А.Я., Горбацевич Ф.Ф., Асанов В.А., Паньков И.Л., Бельтюков Н.Л., Якушов А.С. Деформация и разрушение образцов метеорита Царев при объемном сжатии. // Труды ВЕСМПГ-2015, М. 2015. С.311-315.
- Slyuta E.N., Nikitin S.M., Korochantsev A.V., Lorents C.A., Skripnik A.Ya. 2010. Strong physical and mechanical anisotropy of ordinary chondrites. 40-th Lunar and Planetary Science Conference, Abstr.1051.

УДК 550.42 АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ СОСТАВ КОМПОНЕНТОВ КСЕНОНА В НАНОАЛМАЗЕ МЕТЕОРТОВ Фисенко А.В., Семенова Л.Ф.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (anat@chgnet.ru)

ALTERNATIVE COMPOSITION OF XENON COMPONENTS IN METEORITE NANODIAMOND Fisenko A.V., Semjonova L.F.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (anat@chgnet.ru)

Abstract. The contents of alternative xenon components — Xe-P3fr, Xe-P6, and Xe-pr — in the nanodiamond of meteorites of various chemical classes and petrological types are calculated. The Xe-pr component used instead of Xe-HL consists mainly of Xe isotopes formed in p- and r-processes of nucleosynthesis during a type II supernova explosion. The results showed the following: 1. Xe-P3fr and Xe-P6, which are almost normal in isotopic composition, are the main components of xenon in meteorite nanodiamonds. 2. The relative content of Xe-pr in the nanodiamonds of thermally metamorphosed meteorites does not exceed 15% of the total xenon content in the diamond of each meteorite, which is significantly lower than that for Xe-HL (at least 65%). 3. Xenon components are in the series Xe-P3 <Xe-pr << Xe-P6 in terms of increasing the degree of preservation under thermal metamorphism, which indicates the content of noble gas components in individual diamond grain populations with different thermo-oxidative stability. The contents of the Xe components obtained under the assumption of the presence of Xe-pr or Xe-HL in the meteoritic nanodiamond are compared,

Keywords: nanodiamond, meteorites, xenon components, isotopic composition of xenon

Введение

Ксенон в наноалмазе метеоритов обычно принимается как смесь таких основных компонентов как Xe-P3, Xe-P6 и Xe-HL (Huss, Lewis, 1994a). Вместе с тем, возможен также альтернативный состав этой смеси, состоящий из Xe-P3fr, Xe-P6 и Xe-pr компонентов (Фисенко, Семенова, 2020). В обоих составах компоненты Xe-P3, Xe-P3fr и Xe-P6 подобны составу солнечного ксенона. Изотопные составы компонентов Xe-HL и Xe-pr резко аномальны из-за одновременного обогащения легкими и тяжелыми изотопами. Эти компоненты различны между собой, так как Xe-HL – это смесь нормальной и аномальной субкомпонентов, а Xe-pr компонента состоит в основном из изотопов Xe, образующихся в p- и r-процессах нуклеосинтеза при взрыве сверхновой II типа. Поэтому Xe-pr компонента существенно более обогащена легкими и тяжелыми изотопами, чем Xe-HL. Нами было показано, что использование Xe-pr компоненты вместо Xe-HL приводит к резкому понижению относительного содержания Xe-pr по сравнению с Xe-HL в алмазе метеоритов Orgueil (CI), Tieschitz (H3.6) и Indarch (EH3-4) (Фисенко, Семенова, 2020). В данной работе мы приводим вычисления содержаний альтернативных компонентов Xe-P3fr, Xe-P6 и Xe-pr в валовом наноалмазе метеоритов различных химических классов и петрологических типов, а также их сопоставление с данными, полученными при использовании Xe-HL компоненты.

Определение содержаний компонентов ксенона в наноалмазе метеоритов

Способ вычисления содержаний компонентов ксенона приведен в (Фисенко, Семенова, 2020). Здесь отметим следующее. Вычисления содержаний альтернативных компонентов ксенона были проведены на основании измеренных содержаний ксенона и его изотопного состава в наноалмазе разных метеоритов в (Huss, Lewis, 1994а). При расчетах было принято во внимание, что благородные газы в выделенных фракциях алмазов содержат также Xe-S, фазой носителем которого являются нанозерна SiC. Вычисления проводились при использовании следующих уравнений:

 $\begin{aligned} X + Z + Y + V &= [^{132} \text{Xe}]_m \\ (^{130} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{P3}} \times X + (^{130} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{P6}} \times Z + (^{130} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{S}} \times V \\ &= (^{130} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{P3}} \times X + (^{134} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{P6}} \times Z + (^{134} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{pr}} \times Y + (^{134} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{S}} \times V \\ &= (^{134} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{P3}} \times X + (^{134} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{P6}} \times Z + (^{134} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{pr}} \times Y + (^{134} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{S}} \times V \\ &= (^{136} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{P3}} \times X + (^{136} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{P6}} \times Z + (^{136} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{pr}} \times Y + (^{136} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{S}} \times V \\ &= = (^{136} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_m \times [^{132} \text{Xe}]_m, \end{aligned}$

где переменные X, Z, Y, V – содержания 132 Xe-P3fr, 132 Xe-P6, 132 Xe-pr и 132 Xe-S, соответственно. Подстрочные индексы P3, P6, S и pr относятся к изотопным составам компонентов ксенона (табл.1),

тогда как $m - \kappa$ содержаниям ¹³²Хе и изотопным отношениям ксенона, использованным нами на основании измеренных в (Huss, Lewis, 1994а) при пиролизе наноалмаза метеоритов.

При вычислениях содержаний компонентов Хе в наноалмазе всех метеоритов мы использовали масс-фракционированный Хе-РЗ (0.99%/ат.ед. (Huss et al., 2008), обозначен как Xe-P3fr). Возможно, что низкотемпературный Xe-P3 в алмазе слабо термально метаморфизованных метеоритах не фракционирован, но при вычислениях мы не принимали это во внимание.

Все вычисления были проведены при нормировании уравнений к измеренным отношениям ^{130,134,136}Xe/¹³²Xe без учета погрешностей их измерений. Поэтому полученные содержания компонентов Xe в наноалмазе метеоритов представляют собой один из вариантов возможных их значений. Тем не менее, единый способ определения этих содержаний позволил выявить особенности компонентов ксенона при использовании в расчетах компонента Xe-pr вместо Xe-HL.

Компо- нент	$\frac{\frac{124}{Xe}}{\frac{132}{Xe}}$	$\frac{\frac{126}{Xe}}{\frac{132}{Xe}}$	$\frac{\frac{128}{Xe}}{\frac{132}{Xe}}$	$\frac{\frac{129}{\text{Xe}}}{\frac{132}{\text{Xe}}}$	$\frac{\frac{130}{\text{Xe}}}{\frac{132}{\text{Xe}}}$	$\frac{\frac{131}{Xe}}{\frac{132}{Xe}}$	$\frac{\frac{134}{Xe}}{\frac{132}{Xe}}$	$\frac{{}^{136}\mathrm{Xe}}{{}^{132}\mathrm{Xe}}$
Xe-P6 ¹	0.438	0.444	8.90	111.4	16.60	82.14	32.91	31.00
	$\pm 25^{3}$	± 28	± 20	± 8	± 11	± 47	± 50	
Xe-S ²	0	0.033	21.59	11.8	48.26	18.6	2.22	0.24
		± 19	± 14	± 1.1	± 42	± 1.2	± 53	0.34
Xe-P3fr	0.415	0.380	7.74	101.1	15.59	81.51	38.45	32.23
Xe-pr	43.35	19.29	139.5	553.4	0	374.80	2570	3833
	1		0		2			

Таблица 1	. Изотопный со	гав компонентов	в ксенона	$(^{132}$ Xe=100)
-----------	----------------	-----------------	-----------	-------------------

¹ – Huss, Lewis, 1994а; ² –Lewis et al., 1994; ³ – последние значащиеся цифры.

Результаты и обсуждение

Вычисленные содержания компонентов Xe-P3fr, Xe-P6 и Xe-pr в наноалмазе различных метеоритов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Содержания компонентов ксенона и изотопные отношения ^{124-129,131}Хе для алмаза метеоритов. Курсив – результаты измерений (Huss, Lewis,1994a)

Sample	¹³² Xe-P3fr	¹³² Xe-pr	¹²⁴ Xe	¹²⁶ Xe	¹²⁸ Xe	¹²⁹ Xe	¹³¹ Xe
Sumpro	$(^{132}$ Xe-P6)	$(^{132}$ Xe-S)	$\frac{110}{132}$ Xe				
Orgueil	47.92	0.132	0.560(3)	0.452(2)	8.34(3)	105.7(3)	82.84(25)
C(I)	1.407	0.33	0.526	0.428	8.201	101.7	81.79
Semarkona	31.54	0.156	0.631(3)	0.479(2)	8.57(3)	109.2(3)	83.30(25)
LL(3.0)	1.287	0.16	0.616	0.470	8.472	103.2	82.60
Bishunpur	23.36	0.172	0.721(4)	0.520(3)	9.01(3)	110.6(3)	83.59(25)
LL(3.1)	1.742	0.15	0.705	0.511	8.794	104.4	83.17
Ragland	22.14	0.216	0.773(4)	0.546(3)	9.01(3)	109.7(3)	83.95(25)
LL(3.5)	2.920	0.002	0.784	0.547	9.00	106.1	84.08
M.Madaras	19.30	0.179	0.760(4)	0.544(2)	9.44(3)	107.7(3)	83.87(25)
L(3.5)	2.773	0.024	0.763	0.541	8.961	105.9	83.88
ALHA77214	20.92	0.206	0.775(4)	0.540(4)	8.95(3)	107.3(3)	82.87(25)
L(3.5)	3.328	0.007	0.779	0.548	9.01	106.3	84.03
Tieschitz	21.23	0.208	0.771(6)	0.542(5)	9.02(3)	110.0(3)	84.01(25)
H(3.6)	3.519	0.049	0.775	0.546	9.048	106.1	83.89
Qingzhen	20.57	0.202	0.772(5)	0.553(4)	8.99(3)	106.4(3)	83.72(25)
EH(3)	3.153	0.091	0.777	0.547	9.05	105.9	83.81
Indarch	23.78	0.263	0.770(3)	0.545(4)	9.10(3)	106.7(3)	83.68(25)
EH(4)	6.770	0.102	0.783	0.554	9.16	106.9	83.93
Leoville	23.08	0.191	0.752(4)	0.533(3)	8.88(3)	112.4(3)	83.83(25)
CV(3.0)	1.836	0.085	0.742	0.528	8.87	105.1	83.59
Vigarano	18.46	0.168	0.770(4)	0.540(3)	8.99(3)	111.9(3)	84.01(25)
CV(3.3)	1.864	0.020	0.769	0.542	8.94	105.7	83.92
Allende	21.36	0.221	0.790(5)	0.551(5)	9.11(3)	107.3(3)	84.34(25)
CV(3.2)	3.557	0.018	0.796	0.556	9.05	106.6	84.21
Kainsaz	20.62	0.192	0.771(4)	0.540(3)	9.46(3)	107.0(3)	83.98(25)
CO (3.2)	2.510	0.046	0.769	0.542	8.97	105.7	83.85

Реальность вычисленных содержаний компонентов Хе может следовать из степени совпадения вычисленных изотопных отношений ^{124-129,131}Хе/¹³²Хе с измеренными. Эти отношения были вычислены на основании полученных нами содержаний компонентов ксенона и их изотопных составов (таблицы 1, 2). На основании полученных данных (таблица 2) отметим следующее. Отклонения вычисленных отношений от измеренных не превышают в основном 1-2%, что может указывать на достоверность вычисленных компонентов ксенона. Кроме этого, такое совпадение является сильным аргументом в пользу одной популяции зерен алмаза, содержащих легкие и тяжелые изотопы ксенона, образованных в р- и г-процессах нуклеосинтеза при взрыве сверхновой II типа. Наблюдаемое существенное различие



Рис. 1. Относительные содержания компонентов Хе с Хе-НL (треугольники) или Xe-pr (кружки).

алмаза Orgueil обусловлено, вероятно, для значительной долей низкотемпературного Хе-РЗ, масс-фракционированным. принятого нами Вероятно также, что отклонения вычисленных 129 Xe/ 132 Xe лля алмаза некоторых отношений связано метеоритов с неучтенной долей ¹²⁹Хе, образованного в результате избыточного распада ¹²⁹ I. Наблюдаемое занижение вычисленного отношения ¹²⁸Хе/¹³²Хе относительно измеренного только для алмаза метеоритов Kainsaz и Mezo Madaras остается открытым вопросом.

Вычисленные содержания компонентов ксенона при использовании HL и pr компонентов, как и следовало ожидать, значительно различаются между собой. Это можно видеть по данным на рис.1, приведены относительные содержания где компонентов ксенона, полученные нами в этой работе и по данным (Huss, Lewis, 1994b). На этом рисунке по оси абсцисс расположены алмазы метеоритов в ряду увеличения температуры их метаморфизма. Штрих пунктирные линии на рис.1 и 2 соответствуют температуре метаморфизма (330 °C) для метеорита Leoville (Huss, Lewis, 1994b). Существенный результат проведенных вычислений выявленное резкое уменьшение содержания компоненты Xe-pr относительно Xe-HL в алмазе термально метаморфизованных метеоритов. Если Xe-pr содержание В алмазе наиболее метаморфизованных Allende и Indarch не превышает 15% от всего ксенона, то содержание Хе-НL составляет не менее 65%. Низкое содержание Хе-рг

компоненты соответствует выводу в работе (Lewis et al, 2019) о минимальном содержании популяции зерен наноалмаза в Allende, образованных при взрыве сверхновой II типа и являющейся, наиболее вероятно, фазой носителем аномального по изотопному составу ксенона. Таким образом, при Xe-pr компоненте основной массой зерен алмаза, содержащих благородные газы, являются популяции зерен



Рис. 2. Отношения компонентов Хе в алмазах метеоритов, претерпевших разный термальный метаморфизм.

с Xe-P3fr и Xe-P6. Эти компоненты Xe, как отмечалось выше, почти изотопно нормальные.

Изменения относительных содержаний компонентов РЗ и рг в алмазе метеоритов существенно зависят от температуры метаморфизма родительских тел метеоритов. По данным на рис. 1 можно выделить две группы алмаза метеоритов, резко различающиеся изменениями относительных содержаний компонентов ксенона РЗ и pr. В первой группе, включающей метеориты, претерпевшие °C, ЭТИ метаморфизм ДО 330 изменения максимальны. Во второй группе, т.е. при T>330 °C, они минимальны. Вероятно, резкие изменения относительных содержаний компонентов ксенона в

алмазах первой группы метеоритов обусловлены наличием в исходном/первичном наноалмазе компоненты благородных газов с низкой термостабильностью. Этой компонентой является низкотемпературная компонента Xe-P3 (Huss, Lewis 1994a). По данным на рис. 1 эта компонента при термальном метаморфизме до 330 °C удаляется из наноалмаза практически полностью.

На рис. 2 приведены изменения отношений компонентов ксенона в алмазах метеоритов. Можно выделить следующие особенности этих изменений. При увеличении температуры метаморфизма до 330 °C отношения Xe-P3fr/Xe-pr и Xe-P6/Xe-pr вначале уменьшаются и затем слегка увеличиваются. Следовательно, до этой температуры метаморфизма из алмазов происходило удаление в основном низкотемпературного ксенона Xe-P3 и Xe-P6 компонентов. Возможно, эти удаления происходили без существенного разрушения зерен алмаза. При увеличении температуры метаморфизма выше 330 °C отношение Xe-P3fr/Xe-pr продолжает уменьшаться, но в меньшей степени, тогда как отношение Xe-P6/Xe-pr резко увеличивается. Эти различия можно интерпретировать, предполагая, что разные компоненты благородных газов содержатся в разных популяциях зерен алмаза с разной термостабильностью. Вероятно, компоненты ксенона по увеличению степени сохранности при термальном метаморфизме находятся в ряду Xe-P3fr < Xe-pr << Xe-P6. Поэтому разрушение зерен популяций в разной степени привело к наблюдаемым изменениям компонентов ксенона.

Заключение

Результаты вычислений содержаний альтернативных компонентов ксенона (Xe-P3fr, Xe-pr, и Xe-P6) в алмазах метеоритов различных химических классов и петрологических типов при использовании Xe-pr вместо Xe-HL показали следующее. 1. Основными по содержанию компонентами ксенона в наноалмазе метеоритов являются Xe-P3fr и Xe-P6, ксенон которых почти нормален по изотопному составу. Предполагается, что масса популяций зерен наноалмаза с благородными газами компонентов P3fr и P6 также будет основной массой среди зерен с благородными газами, если концентрации атомов ксенона в зернах наноалмаза одинаковы для всех его компонентов. 2. Относительное содержание Xe-pr компоненты в наноалмазе термально метаморфизованных метеоритов не превышает 15% от общего содержания ксенона в алмазе данного метеорита. Эта величина существенно меньше таковой для Xe-HL – не менее 65% по данным в (Huss, Lewis, 1994b). 3. Компоненты ксенона находятся в ряду Xe-P3<Xe-P6 по увеличению степени сохранности при термальном метаморфизме, что указывает на содержание ксенона компонентов в индивидуальных популяциях зерен алмаза с разной термоокислительной стабильностью.

- Фисенко А.В., Семенова Л.Ф. (2020) Наноалмаз в метеоритах: альтернативный состав компонентов ксенона. // Астрономический вестник, том 54, **3**, 278-288. DOI: 10.31857/S0320930X20030044. (A. V. Fisenko, L. F. Semjonova. Meteoritic Nanodiamonds: Alternative Composition of Xenon Components. ISSN 0038-0946, Solar System Research, 2020, Vol. 54, No. 3, pp. 253–262).
- Huss G.R. and Lewis R.S. (1994a) Noble gases in presolar diamonds I: Three distinct component and their implication for diamond origins // *Meteoritics*, **29**, 791–810.
- Huss G.R and Lewis R.S. (1994b) Noble gases in presolar diamonds II: component abundances reflect thermal processing, // *Meteoritics*, **29**, 811–829.
- Huss G.R., Ott U., and Koscheev A.P. (2008) Noble gases in presolar diamonds III: implantation experiments with synthetic nanodiamonds, *Meteoritics & Planetary Science*, **43**, 1811–1826.
- Lewis R.S., Amari S.A., and Anders E. (1994) Interstellar grains in meteorites. II. SiC and its noble gases // *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 471–494.
- Lewis J.B, Floss C., Isheim D., Daulton T.L., Seidman D.N., and Ogliore R. (2019) Origins of meteoritic nanodiamonds investigated by coordinated atom-prob tomography and transmission electron microscopy studies //*Meteoritics & Planetary Science*, https://doi.org/10.1111/maps.13373.

УДК 523.681 МИКРОСТРУКТУРА И СОСТАВ ЧАСТИЦ САМОРОДНОГО ЖЕЛЕЗА КОСМИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ Цельмович В.А.¹, Максе Л.П.²

¹Геофизическая обсерватория «Борок», филиал Института физики Земли им.О.Ю. Шмидта РАН, Борок, Ярославская область; ²ООО «МАЕРПРО», Могилев, Республика Беларусь (tselm@mail.ru, larissa_maxe@rambler.ru)

MICROSTRUCTURE AND COMPOSITION OF PARTICLES OF NATIVE IRON OF COSMIC ORIGIN

Tselmovich V.A.¹, Maxe L.P.²

¹Borok Geophysical Observatory, Schmidt Institute of Physics of the Earth, RAS, Borok, Yaroslavl' Region; ²LLC «MAERPRO», Mogilev, Republic of Belarus, (tselm@mail.ru, larissa_maxe@rambler.ru)

Abstract. In this work, the authors identified and studied iron particles extracted from samples of native trepel and magnetic concentrate of trepel as carriers of information about their origin using TMA and MSA method, pointed out their informative content, and explored the morphology and composition of particles in the content of astromineralogy of native metals and hydride theory. Scaly particles of native iron are found in a variety of environments of different ages and origin: peat, trepel, sedimentary rocks. They can be considered as highly informative indicators of cosmic dust.

Keyword: native iron, electron microprobe analysis, cosmic dust, trepel

Самородное железо (СЖ), которое обнаруживается в метеоритах, осадках, в различных земных породах (от ксенолитов и мантийных гипербазитов, до океанских базальтов и Сибирских траппов) представляет собой важный источник информации о широком спектре геофизических процессов, а также процессов в околоземном и межзвездном пространстве. Микрозондовый анализ (МЗА) и термомагнитный анализ (ТМА) образцов СЖ позволяют сформировать базу данных о происхождении и преобразовании химических элементов в процессе эволюции вещества Вселенной.

К особенностям частиц СЖ, обнаруживаемых в земных породах, относятся не только их магнитные свойства, но отличительные морфологические характеристики. Изучению СЖ в объектах и породах посвящено много научных работ (Печерский и др., 2012-2019), в них обсуждаются результаты МЗА и ТМА и формируются выводы на их основе. В отношении СЖ из метеорита Челябинск (Марков и др., 2015) было показано, что основные магнитные минералы метеорита представлены двумя группами СЖ, точнее, двумя железо-никелевыми сплавами (отличающимися различной концентрацией никеля: низкой и относительно высокой) и сульфидами железа. Результаты МЗА и ТМА позволили сделать вывод, что сплавы имеют одинаковую кристаллическую решетку (объемноцентрированную) камасита. В метеорите Челябинск были обнаружены и магнетитовые шарики, характерные и для других метеоритов и осадков, но они являются продуктами плавления метеорита в земной атмосфере (соединения железа окислены до магнетита) (Марков и др., 2015).

В то же время обобщение результатов ТМА и МЗА множества проб метеоритов разных типов, позволило придти к выводу о трех группах самородных металлов в метеоритах и двух основных «способах» образования чистого железа. СЖ может кристаллизоваться из расплава, но может образоваться и при распаде твердого железоникелевого раствора. Таким образом, в составе метеоритов и метеоритного вещества наблюдается СЖ и два его сплава с никелем (сплав с низкой концентрацией никеля и с высокой). (Печерский и др, 2015). Следует отметить, что и первый, и второй вариант образования СЖ указывает также и на варианты образования чистого никеля, что будет учтено авторами в данной работе.

Дальнейшими исследованиями было выявлено, что частицы СЖ, обнаруженные в земных породах, по составу, форме и размеру, схожи с частицами внеземного железа, извлеченными из осадков и метеоритов, и при этом, в отличие от метеоритных, среди них преобладают безникелевые. Было сделано предположение, что преобладание чистого СЖ в осадках обусловлено тем, что в межпланетную пыль попадает, в основном, материал верхней мантии планет – источников пыли, тогда как материал нижней мантии и ядра планет попадает на Землю преимущественно в виде метеоритов». Исходя из результатов ряда работ Печерским Д.М. (Печерский и др., 2012 – 2019) была предложена модель строения планет Солнечной системы, «ядром» которой являются СЖ и железо-никелевые сплавы (Печерский и др., 2017). Задачу распознавания происхождения СЖ решали при анализе

четвертичных осадков с использованием M3A и TMA, сравнивали с ранее изученными объектами Евразии и Атлантики и сделали вывод о преимущественно космическом происхождении СЖ в объектах исследования (Печерский и др., 2013). В осадочных породах также встречаются частицы чистого никеля внеземного (космогенного) происхождения, поскольку постоянно падающие на Землю частицы космической пыли содержат никель. Атмосферу Земли частицы размером менее 50 мкм преодолевают, не нагреваясь, и сохраняют исходную форму, состав и магнитные свойства, свидетельствующие о единой, предположительно кометно-пылевой природе некоторых осадков, следов катастроф, найденных в торфах (Цельмович и др., 2019).

Информативность КВ, теория и практическая задача. Ранее, используя МЗА и ТМА, авторы исследовали космогенное вещество (КВ), извлеченное из трепела месторождения «Стальное» (Республика Беларусь) – осадочной породы, сформировавшейся в период 60 – 30 млн лет назад и сделали вывод, что состав общего фонового потока частиц железа (СМ, сплавов, магнетитового) в разные геологические периоды примерно одинаков (Цельмович и др., 2019).

Информационное содержание КВ различается значительно и обусловлено длительной космической историей конденсированной фазы вещества от звездного синтеза до «прибытия» на Землю. Не идентичность информативности метеоров и метеоритов была высказана и обоснована теорепически (Ларин, 1975). Метеориты достигают поверхности Земли и оставляют информационный след, сконцентрированный в локальных осадках. Метеоры и большая часть болидов полностью разрушаются в атмосфере, претерпевая физикохимические изменения (во время взрыва, горения в атмосфере) и выпадают в виде фрагментов и частиц различной степени изменения исходного тела. Соответственно, болиды, метеориты и метеоры оставляют разный информационный след в земных осадках. Было высказано мнение, что в кислородной атмосфере Земли метеорная материя дифференцируется и преобразуется в зависимости от температуры нагрева и взаимодействия с кислородом. Кислородная атмосфера – причина разделения метеорной материи на сгораемую и несгораемую часть: поверхности Земли достигают несгораемые фрагменты (Ларин, 1975). Различия в изменении состава метеоритов можно наблюдать визуально по коре плавления и их внутренней части, представленных в различных коллекциях (окисленная часть, оплавленная и фрагменты, не пострадавшие от взаимодействия с атмосферой).

Характер горения метеоров в атмосфере, спектральные характеристики указывают на реакции гидридов и соответственно их наличие в составе метеоров. Научное исследование и гипотеза о роли гидридов в формировании конденсированной фазы вещества позволили создать гидридную теорию, которая постулирует изначально водородный (гидридный) состав Земли и следствием которой является преобладание металлов в составе планеты (Ларин, 1975). Информационные различия космической пыли, метеорного и метеоритного вещества служат обоснованием гипотез и теорий происхождения самородных металлов на Земле, формирования планет и их эволюции. Гидридная теория Земли может быть использована для анализа состава и морфологии космогенного вещества, извлеченного из земных осадков. (Персиков и др., 2019; Мананков, 2014; Ларин, 1975). В работах ученых самородные металлы (СМ) рассматриваются либо с позиций их происхождения и преобразований на Земле, в рамках геофизики и геохимии, либо с позиций астрофизики и астрохимии – звездного синтеза и эволюции химических элементов.

Исследуя пробы трепела месторождения «Стальное», авторы исходили из предположения, что порода является своеобразным коллектором КВ, может содержать СМ, может накапливать и сохранять вещество, как геологических событий, так и событий астрономического масштаба. Извлечение из трепела частиц, которые могут быть отнесены к КВ или веществу геохимических преобразований осуществляли с применением неодимовых магнитов и методики шлихов.

В работе авторы выделили и изучали методом ТМА и МЗА частицы железа, извлеченные из частных проб нативного трепела и магнитного концентрата трепела, в качестве носителей информации об их происхождении, отметили их информативное содержание, рассматривали морфологию и состав частиц в свете астроминералогии самородных металлов и гидридной теории (Мананков, 2014; Ларин, 1975). Стандартные задачи исследования ориентировали на поиск возможных «отпечатков» космических процессов, преобразования СМ в вакууме, процессов преобразования в атмосфере и водной среде.

МЗА частиц КВ. Из накопленной базы данных ТМА и МЗА частиц, извлеченных из нативного трепела и магнитного концентрата трепела, а также частиц, извлеченных из торфа (месторождений Республики Беларусь) для сравнительной оценки были отобраны 15. Данные МЗА (TESCAN VEGA2, ГО Борок, ИФЗ РАН) представлены на рисунках 1 и 2.

На рис. 1а и 16 представлены изображения внутренних областей магнетитовых сфер, в которых отражено сжатие струи расплава металла в магнитном поле и ее закручивание. Изображения указывают

на высокую разность температур внешнего и внутреннего слоя вещества сферы. В обоих случаях наблюдается корреляция толщины струи с толщиной самой сферы.

Изображение на рис. 1в представляет вытянутую (из расплава) частицу с шагом «винта» около 20 мкм. Скручивание струй жидких металлов и сплавов обусловлено магнитогидродинамическими свойствами расплава, движущегося в магнитном поле (Фрик и др., 2009, Jaworski et al., 2010). Вытянутость частиц и шаг «винта», вероятнее всего, зависят от ее массы и химического состава, скорости движения в плотных слоях атмосферы.

Морфология частиц на рис. 1а, 1б, и 1в обусловлена преобразованием, возможно не однократным, их исходного состава и первоначальной формы.

На рис. 1г дано изображение абляционной Мt-сферы, заполненной продуктами высокотемпературного воздействия – своеобразный «шлак».

На абляционной сфере на рис.1д заметен «центр», а на поверхности имеется несколько частиц сульфида железа, предположительно биогенного (на свежедобытом трепеле наблюдаются макроскопические включения биогенного пирита по останкам древних организмов).

Частица интерметаллида на рис.1е предположительно имеет след температурного и магнитного воздействия, выраженный в расслоении струи.

Изображения частиц на рис.1ж и 1з указывают на вероятность происхождения никелевой «ленты», как самородного металла, путем ее вытеснения из магнетитовой сферы, подобной той, которая изображена на рис. 1з. Температуры плавления сплава железа, магнетита и никеля различны, никель дольше остается в расплавленной форме и может быть вытеснен между кристаллитами взрывным процессом. Горение железа, в присутствии воды или в воде, сопровождается выделением водорода и кислорода, которые образуя смесь, взрываются и создают избыточное давление.

Гладкая поверхность частицы на рис.1и указывает на ее железоникелевый состав, заметен рисунок, характерный для петрографических шлифов FeNi-сплавов.



Рис. 1. Частицы КВ со следами воздействия магнитным полем и атмосферой Земли.

На рис.2 представлены частицы СЖ. Частицы железа чешуйчатой формы на рис.2a, 2б и 2в имеют характерные особенности: они пронизаны микропорами с устьями, расширяющимися вовне. Изображение на рис.2a позволяет рассмотреть эти своеобразные «выхлопы», которые могут рассматриваться как следы первоначального присутствия газообразующего компонента в космогенных частицах СМ.

В частицах, представленных на рис. 2a, 1б и 2в, микропоры и полости остаются не заполненными продуктами окисления и не несут следы последующего биоповреждения. В то же время на поверхности этих чешуек встречаются одинаково ровные круглые отверстия, которые могут быть следами воздействия частиц с очень высокой, вероятно, космической энергией.

Ряд частиц, изображенных на рис.2г, 2д, 2е, представляют измененные СМ. На рис.2г – частица СМ, на поверхности которой сформировался гематит. На рис.2е представлена поверхность, подвергшаяся биоповреждению, на ней заметны «жерла» (5 – 10 мкм) – отверстия выхода газов и следы химического преобразования вещества (растрескивание).

Осколок Мt-сферы – полусфера, на рис.2 д, вместила рыхлые неметаллические продукты и частицы СМ, как контейнер.



Рис. 2. Частицы космогенного вещества - СМ и частицы, преобразованные земной средой.

Выводы. Чешуйчатые частицы СМ и частный случай – СЖ, обнаружены в самых различных средах разного возраста и происхождения: торфе, трепеле, осадочных породах. Они могут быть отнесены к высокоинформативным индикаторам КВ, они более насыщены первичной информацией о составе и морфологии, чем скрученные в спирали и частицы-микросферы. Биоповреждения чешуйчатых частиц СМ понижают их космогенную информативность, но могут указывать на геохимические процессы в палеопериоды. Преобразованные частицы КВ обладают меньшей космогенной информативностью, но большей геохимической.

Работа выполнена по гос. заданию № АААА-А17-117040610183-6.

- Ларин В. Н. Гипотеза изначально гидридной Земли (новая глобальная концепция). М., «Недра», 1975. 100 с.
- Мананков А.В. Геохимия самородных металлов и интерметаллических соединений на Земле, в метеоритах и на Луне // Структура и свойства металлов при различных энергетических воздействиях и технологических обработках: Материалы научного семинара с международным участием, посвящ. 80-и летнему юбилею проф. Козлова Э.В. Томск: ТГАСУ. 2014, С. 79 86.
- Марков Г.П., Печерский Д.М., Цельмович В.А. Магнитные минералы метеорита Челябинск. // Астрономический вестник. Исследования солнечной системы. 2015, Т 49. № 5, С. 340 – 352.
- Персиков Э. С., Бухтияров П. Г., Аранович Л. Я., Некрасов А. Н., Шапошникова О. Ю. Экспериментальное моделирование процесса образования самородных металлов (Fe, Ni, Co) в земной коре при взаимодействии водорода с базальтовыми расплавами. //Геохимия, 2019, Т. 64, № 10, С. 1015 1025.
- Печерский Д. М., Марков Г. П., Цельмович В. А., Шаронова З. В. Внеземные магнитные минералы. //Физика Земли, 2012, № 7 8, С. 103 120.
- Печерский Д. М., Марков Г. П., Цельмович В. А. Чистое железо и другие магнитные минералы в метеоритах. //Астрономический вестник. Исслед. солнечной системы. 2015, Т 49. № 1, С. 65 – 75.
- Печерский Д.М., Кузина Д.М., Марков Г.П., Цельмович В.А. Самородное железо на Земле и в космосе. // Физика Земли, 2017, № 5, С. 44 62.
- Фрик П.Г., Хрипченко С.Ю. Магнитная гидродинамика от проблем металлургии до галактик // Вестник пермского научного центра, 2009, № 1, с. 5–9.
- Цельмович В. А. Чистый никель как индикатор космогенного вещества // Мат. девятнад. междунар. конф. «Физико-химические и петрофизические исслед. в науках о Земле». М., 2018. С. 330.
- Цельмович В.А., Куражковский А.Ю., Казанский А.Ю., Щетников А.А., Бляхарчук Е.А., Филлипов Д.А/ Исследования динамики поступления космической пыли на земную поверхность по торфяным отложениям. // Физика Земли, 2019б, №3, с. 150 – 160.
- Цельмович В.А., Максе Л.П. Космогенное вещество из трепела месторождения «Стальное». //Труды Всероссийского ежегодного семинара по эксперим. минералогии и геохимии. 2019, С. 325 328.
- Jaworski M. A. et al. Thermoelectric Magnetohydrodynamic Stirring of Liquid Metals. Phys. Rev. Lett. 104, 094503 (2010).

УДК 544.31:536.422 ХИМИЧЕСКОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПЕРОВСКИТА ПРИ ИСПАРЕНИИ Шорников С.И.¹, Яковлев О.И.¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (sergey.shornikov@gmail.com)

THE CHEMICAL FRACTIONATION OF PEROVSKITE AT EVAPORATION Shornikov S.I.¹, Yakovlev O.I.¹

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (sergey.shornikov@gmail.com)

Abstract. The effect of redox conditions on the direction of melt composition changes at evaporation is shown for the perovskite melt. The proposed approach allows us to take into account the experimental conditions and calculate the thermodynamic parameters characterizing the melt evaporation.

Keywords: thermodynamic properties of oxide melts, evaporation, perovskite CaTiO₃

Как показано ранее (Yakovlev & Shornikov, 2019), химическое фракционирование расплава в процессе испарения в условиях вакуума можно рассчитать по уравнению Герца-Кнудсена для скорости испарения (*J*) компонента из многокомпонентного расплава, учитывая закон Рауля-Генри:

$$J = \frac{x\gamma p}{\sqrt{2\pi RTM}} , \qquad (1)$$

где x, γ , p° , M – концентрация (мольная доля), коэффициент активности, давление пара и молекулярный вес компонента расплава, соответственно. В соотношении (1) не указан коэффициент испарения компонента, которым в случае испарения расплава можно пренебречь (Shornikov, 2015).

В случае перовскита CaTiO₃ давления пара компонентов расплава (CaO и TiO₂) можно легко рассчитать из термохимических данных (Глушко и др., 1978–1982; Balducci et al., 1985): соответственно 1.514×10^{-5} и 2.702×10^{-5} атм при температуре 2278 К. Воспользовавшись данными о коэффициентах активностей оксидов в расплавах системы CaO–TiO₂, определенных массспектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (Shornikov, 2020) можно рассчитать зависимость изменения состава расплава перовскита при испарении. Как видно из рис. 1a (линия 1), расплав теряет TiO₂ до концентрации 41.25 мол. % TiO₂ и конгруэнтно испаряется при условии:



Рис. 1. Зависимости изменения состава (а) и веса (б) расплава перовскита в процессе испарения при температуре 2278 К, определенные экспериментально (символы) Жанг и др. (Zhang et al., 2014) и рассчитанные в настоящей работе (линии) без учета окислительно-восстановительных условий (1), для случая нейтральных окислительно-восстановительных условий (2), а также для случаев испарения расплава из молибденовой эффузионной ячейки по Кнудсену (3) и в вакуумной печи с вольфрамовым нагревателем по Лэнгмюру (4).

$$\frac{x_{\text{CaO}}\gamma_{\text{CaO}}p_{\text{CaO}}^{\circ}}{\sqrt{M_{\text{CaO}}}} = \frac{x_{\text{TiO}_{2}}\gamma_{\text{TiO}_{2}}p_{\text{TiO}_{2}}^{\circ}}{\sqrt{M_{\text{TiO}_{2}}}} = 2.263 \times 10^{-7} \text{ atm} \times (\Gamma/\text{MOJb})^{-\frac{1}{2}}.$$
(2)

Реакция	,	Константа равновесия реакции	<i>K</i> _{<i>r</i>_{<i>i</i>},2278}
${CaTiO_3} = (CaTiO_3)$	(3)	$K_3 = p_{\text{CaTiO}_3} / a_{\text{CaTiO}_3}$	7.267×10^{-9}
$(CaTiO_3) = (CaO) + (TiO_2)$	(4)	$K_4 = p_{\text{CaO}} p_{\text{TiO}_2} / p_{\text{CaTiO}_3}$	2.372×10^{-6}
(CaO) = (Ca) + (O)	(5)	$K_5 = p_{\rm Ca} p_{\rm O} / p_{\rm CaO}$	3.573×10^{-4}
$(\mathrm{TiO}_2) = (\mathrm{TiO}) + (\mathrm{O})$	(6)	$K_6 = p_{\text{TiO}} p_{\text{O}} / p_{\text{TiO}_2}$	1.917×10^{-7}
(TiO) = (Ti) + (O)	(7)	$K_7 = p_{\rm Ti} p_{\rm O} / p_{\rm TiO}$	5.351×10^{-10}
$2(\mathrm{TiO}_2) = (\mathrm{Ti}_2\mathrm{O}_4)$	(8)	$K_8 = p_{\text{Ti}_2\text{O}_4} / p_{\text{TiO}_2}^2$	3.197×10^{-3}
$(Ti_2O_4) = (Ti_2O_3) = (O)$	(9)	$K_9 = p_{\text{Ti}_2\text{O}_3} p_0 / p_{\text{Ti}_2\text{O}_4}$	2.092×10 ⁻⁸
$(O_2) = 2(O)$	(10)	$K_{10} = p_0^2 / p_{0_2}$	1.872×10^{-5}
$\{CaTiO_3\} = [CaO] + \{TiO_2\}$	(11)	$K_{11} = a_{\text{CaO}} a_{\text{TiO}_2} / a_{\text{CaTiO}_3}$	8.551×10 ⁵
[CaO] = (CaO)	(12)	$K_{12} = p_{\text{CaO}} / a_{\text{CaO}}$	1.225×10^{-7}
${TiO_2} = (TiO_2)$	(13)	$K_{13} = p_{\mathrm{TiO}_2} / a_{\mathrm{TiO}_2}$	2.264×10^{-5}
$[W] + 3(O) = [WO_3]$	(14)	$K_{14} = a_{WO_3} / a_W p_O^3$	3.054×10 ¹⁴

Таблица 1. Константы равновесия реакций испарения перовскита при температуре 2278 К (Глушко и др., 1978–1982; Balducci et al., 1985; Shornikov, 2019)

Примечание: круглыми скобками обозначена газовая фаза, квадратными – кристаллическая, фигурными – жидкая.

Из экспериментальных данных (Shornikov, 2019) следует, что расплав перовскита {CaTiO₃} испаряется, образуя по реакции (3) газообразный перовскит (CaTiO₃), диссоциирующий по реакции (4) на газообразные оксиды (CaO) и (TiO₂), которые формируют состав газовой фазы над расплавом, представленный в табл. 1 согласно реакций (5) – (10), пренебрегая незначительными количествами молекул (Ca₂), (O₃) и (O₄) в газовой фазе (менее 10^{-7} мол. %).

На основании значений констант равновесия (K_r), приведенных в табл. 1 (Глушко и др., 1978– 1982; Balducci et al., 1985; Shornikov, 2019), и экспериментальных концентрационных зависимостей активностей оксидов CaO, TiO₂ и CaTiO₃ (a_i) в расплавах системы CaO–TiO₂ при температуре 2278 K (Shornikov, 2020), рассчитанных согласно равновесий (11) – (13), были рассчитаны общее давление пара (p_{tot}) и парциальные давления компонентов газовой фазы (p_i) для любого состава расплава, испаряющегося в различных окислительно-восстановительных условиях, определяемых парциальным давлением кислорода (p_0). В этом случае давления пара компонента расплава p° в соотношении (1) рассчитывалось из величины парциального давления преобладающей формы пара над [CaO] и {TiO₂} – (Ca) и (TiO₂), соответственно, по соотношению:

$$p^{\circ} = p_i / x_i, \qquad (3)$$

где x_i – концентрации (Ca) и (TiO₂) в паре над оксидами, равные 0.548 и 0.839 при температуре 2278 К, соответственно. Результаты расчетов изображены линиями на рис. 1 и 2**a**–**b**.

В случае отсутствия окислительно-восстановительных воздействий p_0 таково, что общее давление над расплавом перовскита (p_{tot}) минимально (рис. 2**a**, символы **I**). При этом расплав перовскита в ходе испарения теряет TiO₂ до состава с концентрацией, равной 44.83 мол. % TiO₂, испаряющегося конгруэнтно (Рис. 1**a**, линия **2**). Отличие от результатов расчета по соотношению (1) (Рис. 1**a**, линия **1**) может быть вызвано наличием газообразного (CaTiO₃) в газовой фазе, препятствующего уменьшению {TiO₂} в конденсированной фазе, чем пренебрегалось в этих расчетах.



Рис. 2. Общее и парциальные давления компонентов газовой фазы над расплавом перовскита в зависимости от p_0 (**a**) и в процессе его испарения в различных окислительно-восстановительных условиях (**б**), а также над расплавами системы CaO–TiO₂ в случае отсутствия окислительно-восстановительных воздействий (**в**) и в условиях испарения из молибденовой эффузионной ячейки (по Кнудсену) (**г**) при температуре 2278 К.

Обозначения:

(а) символы соответствуют определенным экспериментально при испарении {CaTiO₃} из молибденовой эффузионной ячейки (Шорников, 2019) (**II**), а также рассчитанным при отсутствии окислительно-восстановительных воздействий (**I**) и для случая восстановительных условий в вакуумной печи с вольфрамовым нагревателем по Лэнгмюру (**III**): 1 - (Ca); 2 - (CaO); 3 - (Ti); 4 - (TiO); 5 - (TiO₂); 6 - (Ti₂O₃); 7 - (Ti₂O₄); 8 - (CaTiO₃); 9 - (O); 10 - (O₂); 11 - общее давление. (б) символам (1–4) соответствуют таковые на рис. 1; 5 и 6 – результаты, полученные в работах (Zhang et al., 2014) и (Шорников, 2019), соответственно.

(в, г) символам (1–11) соответствуют таковые на рис. 2а.

Из сопоставления концентрационных зависимостей парциальных давлений над расплавами системы CaO–TiO₂ при температуре 2278 K, рассчитанных при отсутствии окислительновосстановительных воздействий (рис. 2в) и определенных экспериментально при испарении из молибденовой эффузионной ячейки (по Кнудсену) (Рис. 2г), можно легко заметить увеличение общего давления (Рис. 2г, линия 11), вызванного возрастанием p_{Ca} (Рис. 2г, линия 1) и p_{TiO} (Рис. 2г, линия 4), вследствие убывания p_O (Рис. 2г, линия 9) согласно равновесий (5) и (6), соответственно. Отмеченные закономерности в зависимостях p_i от p_O в случае испарения перовскита из молибденовой эффузионной ячейки (Рис. 1а, линия 3) приводят к обогащению расплава {TiO₂} до концентрации 55.18 мол. % TiO₂, которая далее испаряется конгруэнтно (без изменения состава).

Экспериментальные результаты, полученные Жанг и др. (Zhang et al., 2014) при испарении в вакууме (не превышающем величины 1.32×10^{-9} атм) расплава перовскита, нагреваемого до температуры 2278 К с помощью вольфрамовой печи, представлены на рис. 1 и 2**a**, **б**.

Можно заметить значительное химическое фракционирование расплава перовскита: при количестве массопотерь, равных 83.40 вес. %, концентрация {TiO₂} в расплаве составляла 68.30 мол.

% TiO₂, (Рис. 1**a**, символы и линия **4**). Заметно и возрастание скорости испарения (Рис. 1**6**, символы и линия **4**) по сравнению с таковыми для случаев испарения расплава в химически нейтральных условиях (Рис. 1**6**, линии **1** и **2**) и из молибденовой эффузионной ячейки (Рис. 1**6**, линия **3**), определяемых углом наклона зависимостей массопотерь от времени испарения. Рассчитанное по данным, полученным Жанг и др. (Zhang et al., 2014), p_0 над расплавом составляло 8.53×10^{-8} атм (Рис. 2**a**, символы **III**, линия **9**), что приблизительно в 3 раза меньше, чем таковое равновесное в условиях молибденовой эффузионной ячейки, равное 2.72×10^{-7} атм (Рис. 2**a**, символы **II**, линия **9**).

Такой характер испарения расплава перовскита, вероятно, обусловлен протеканием реакций кислорода, образующегося по реакциям (5) - (10) в составе газовой фазы над расплавом, с материалом вольфрамового нагревателя, в результате которого могли образовываться газообразные оксиды вольфрама (WO₂) и (WO₃), уменьшая тем самым количество (О) и (O₂) и, вместе с тем, вызывая согласно констант равновесия реакций (5) - (10), увеличение парциальных давлений дефицитных по кислороду молекулярных форм пара – (Ca), (Ti), (TiO), (Ti₂O₃) и общего давления над расплавом, что в итоге и определяет тренд испарения расплава. Заметим, что наличие восстановительных условий не влияет на величины парциальных давлений (CaO), (TiO₂), (Ti₂O₄) и (CaTiO₃) (Рис. 2a, линии 2, 5, 7, 8).

Наличие [WO₃] в количестве от 0.06 до 0.6 вес. % в составе остаточных расплавов системы CaO– MgO–FeO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂, обнаруженного в подобных экспериментах, выполненных Ванг и др. (Wang et al., 2001) на той же самой аппаратуре, использованной в работе (Zhang et al., 2014), свидетельствует о протекании реакции (14), характеризующей подобные взаимодействия с материалом нагревателя. Однако расчет величины p_0 над расплавом перовскита по реакции (14) затруднен отсутствием данных о значениях активности [WO₃] (или других возможных оксидов вольфрама) в остаточных расплавах.

Таким образом, в настоящей работе на примере испарения расплава перовскита показано влияние окислительно-восстановительных условий, определяемых величиной парциального давления кислорода, на направление изменения состава расплава при испарении. Предлагаемый подход позволяет учесть условия проведения эксперимента и рассчитать термодинамические параметры, характеризующие процесс испарения расплава и тренд испарения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-05-00801А).

- Глушко В. П., Гурвич Л. В., Бергман Г. А., Вейц И. В., Медведев В. А., Хачкурузов Г. А., Юнгман В. С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник (под ред. В. П. Глушко) / М.: Наука. 1978–1982.
- Balducci G., Gigli G., Guido M. Identification and stability determinations for the gaseous titanium oxide molecules Ti₂O₃ and Ti₂O₄ // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 4. P. 1913–1916.
- Shornikov S. I. Vaporization coefficients of oxides contained in the melts of Ca–Al–inclusions in chondrites // Geochem. Int. 2015. V. 53. № 12. P. 1080–1089.
- Shornikov S. I. Mass spectrometric investigation of evaporation processes of perovskite // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 6. P. 1024–1031.
- Shornikov S. I. Study of CaO–TiO₂ melts by Knudstn effusion mass spectrometry // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 7. P. 1289–1299.
- Wang J., Davis A. M., Clayton R. N., Mayeda T. K., Hashimoto A. Chemical and isotopic fractionation during the evaporation of the FeO–MgO–SiO₂–CaO–Al₂O₃–TiO₂ rare earth element melt system // Geochim. Cosmochim. Acta. 2001. V. 65. № 3. P. 479–494.
- Yakovlev O. I., Shornikov S. I. Chemical and isotopic fractionation of magnesium and silicon at evaporation of Ca–Al–inclusions of chondrites // Geochem. Int. 2019. V. 57. № 8. P. 851–864.
- Zhang J., Huang S., Davis A. M., Dauphas N., Hashimoto A., Jacobsen S. B. Calcium and titanium isotopic fractionations during evaporation // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. V. 140. P. 365–380.

УДК 551.4:552.6 ОБЩИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОТДЕЛЬНЫХ ФРАГМЕНТОВ ЛАДОЖСКОГО КОСМИЧЕСКОГО ТЕЛА Юрковец В.П.

The Academy of DNA Genealogy, Boston, USA (valery.yurkovets@gmail.com)

GENERAL MORPHOLOGICAL FEATURES OF SOME FRAGMENTS OF THE LADOGA SPACE BODY

Yurkovets V.

The Academy of DNA Genealogy, Boston, USA (valery.yurkovets@gmail.com)

Abstract. The study of the catastrophe layers of the near zone of the Ladoga impact led to the discovery of several fragments of the Ladoga space body that had a common for this group morphology. The article offers a probable explanation for the discovered phenomenon.

Keywords: Ladoga impact-volcanic structure; catastrophe layers; meteorites

Опыт изучения Ладожской импактно-вулканической структуры, в числе прочего, показал, что некоторые особенности внешнего облика могут быть общими (едиными) для каменных метеоритов – в том случае, если они являются осколками единого материнского тела, образовавшимися в ходе его разрушения при сближении с Землёй, и, кроме того, если они представлены магматическими породами внеземного происхождения, имеющими первичную отдельность. Так, в катастрофных слоях ближней зоны Ладожского импакта в ходе нескольких лет её изучения были найдены больше десятка каменных метеоритов, предварительно отнесённых к эвкритам (Юрковец, 2015). Наряду с их едиными структурными и текстурными особенностями, магнитности, единым петрологическим составом, одинаковой плотностью, одинаковым ячеистым строением поверхности, наличию внеземных минералов в составе, большинство образцов, отобранных в катастрофных слоях ближней зоны Ладожского импакта, в которых предполагаются фрагменты Ладожского космического тела, обладают также единой, независимо от размера, макроформой - сферическим, несколько вытянутым вдоль одного из рёбер тетраэдром – рис 1.



Рис. 1.

Под катастрофными слоями в импактологии понимают горизонты осадочных пород, как правило глин, с примесью продуктов ударного метаморфизма - мельчайшими обломками диаплектовых и высокобарических минералов, микросферами импактного стекла (размерами максимум в десятки микрон), очень редко мелкими обломочками метеоритов. Мощность таких слоев невелика (редко больше 1-2 см) и соответствует расчетному количеству сверхтонких (пылевых) выбросов для кратера диаметром более 100-150 км при условии, что этот материал более или менее равномерно распределился по поверхности Земли (Фельдман, 1999). Т.е. «классические» катастрофные слои - результат выброса в атмосферу тончайших продуктов импакта, которые после длительного путешествия во взвешенном состоянии равномерным слоем покрывали поверхность нашей планеты.

Что касается катастрофных слоёв ближней зоны, то они названы так по аналогии, поскольку образовались одновременно с материалом «классических» катастрофных слоёв и в результате тех же

процессов. Принципиальная разница состоит в том, что в ближней зоне продукты импакта разлетаются с космическими скоростями, в результате чего они в значительной мере сами становятся агентами импактного метаморфизма в породах, подвергшихся их воздействию (Юрковец, 2016). Кроме того, в ближней зоне не образуется стекло - здесь происходит испарение пород ударника и мишени, а обломки космического тела имеют самостоятельное метеоритное происхождение и «макроскопическую» (до нескольких десятков сантиметров в поперечнике) размерность – рис. 1. Их нахождение в катастрофных слоях ближней зоны можно объяснить продолжающимся после падения основного тела падением обломков, образовавшихся в результате его разрушения в гравитационном поле Земли после прохождения предела Роша - границы, где его собственная гравитация, становится меньше гравитации приближающейся Земли (Пухляков, 1970).





Очевидно, они представляют собой мелкие обломки более крупных тел, сопровождавших их падение вместе с основной группой. Как можно видеть на рис. 1, при этом наблюдается отчётливая закономерность – чем более крупнозернистой является структура обломка, тем крупнее сам обломок. На рис. 2 крупным планом показано сопоставление двух наиболее выразительных образцов: со среднезернистой и мелкозернистой структурой (нижний и верхний соответственно). Обломок с среднезернистой структурой во много раз больше обломка с мелкозернистой структурой. Из чего следует - размер отдельности метеорита является функцией размера зерна в нём.

Пожалуй, единственная причина, которую можно предложить в качестве объяснения образования ладожских обломков подобной закономерной формы и связанной с величиной зерна их размерности, является первичная отдельность в эвкритах, являющихся магматическими породами, которые когда-то слагали, возможно, астероид Веста, эвкриты которого близки по составу к ладожскому астероиду (Юрковец, 2015). Первичная отдельность образуется при остывании магматических пород, формируя систему пересекающихся трещин, по которым, судя по всему, происходит разрушение космического тела при пересечении им предела Роша.

Что касается связи размерности обломков и зерна, то единственное, что пока можно по этому поводу уверенно сказать, состоит в том, что такая связь очевидна. Возможно, её причины будут найдены в неких структурных особенностях ладожского эвкрита.

Литература

Пухляков Л. А. Обзор тектонических гипотез. Томск. Изд. ТГУ. 1970. 266 с.

Фельдман В. И. Петрология импактитов. М.: Изд-во МГУ. 1990. 300 с.

- Юрковец В.П. 2015. Внеземные минералы в породах Приладожья. Труды ВЕСЭМПГ. Отв. редактор А.А.Кадик. /М: ГЕОХИ РАН, 2015. 343 с. ISBN 978-5-905049-11-8
- Юрковец В.П. Муассанит в породах Приладожья как индикатор ладожского импакта. Труды ВЕСЭМПГ 2016. Отв. редактор А.А.Кадик. /М: ГЕОХИ РАН, 2016. 122 с. ISBN 978-5-905049-11-8.
УДК 550.344 АНОМАЛИИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ И ИХ ВОЗМОЖНАЯ РОЛЬ В СЕЙСМОТЕКТОНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ Жариков А.В.¹, Лебедев Е.Б.², Родкин М.В.^{1,3-5}

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва; ³Институт теории прогноза землетрясений и математической геофизики РАН, Москва, ⁴Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН, Южно-Сахалинск, ⁵Институт проблем нефти и газа РАН, Москва (vil@igem.ru)

ANOMALIES OF ROCK PHYSICAL PROPERTIES DUE TO PHASE TRANSITIONS AND THEIR POSSIBLE ROLE IN SEISMOTECTONIC PROCESSES Zharikov A.V.¹; Lebedev E.B.², Rodkin M.V.^{1, 3-5}

Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry RAS, Moscow; ²V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow; ³Institute of Earthquake Prediction Theory and Mathematical Geophysics, Moscow, ⁴Institute of Marine Geology and Geophysics FEB RAS, Yuzhno-Sakhalinsk, ⁵Oil and Gas Research Institute RAS, Moscow (vil@igem.ru)

Abstract. Anomalies of rock elastic properties caused by α - β transition in quartz and their possible effect on the microcracks formation and seismicity are considered. Temperature trends of quartz-containing rocks are characterized by strong inversions in *PT*-conditions of the quartz α - β transition. It is noteworthy that the elastic properties of rocks changed much more significantly than one would expect if based on changes in the properties of quartz individual grains and the mineral content in the rocks. It is assumed that the phase transition can generate a trigger effect, initiating a sharp increase in the velocities of fluid waves, which are associated with seismotectonic processes.

Keywords: phase transitions, elastic properties of rocks, seismicity

Общеизвестна важность фазовых переходов для понимания строения и физики Земли (Калинин и др., 1989; Родкин и др., 2009; Родкин и Рундквист, 2017; и др.). С фазовыми переходами связывают основные сейсмические границы в мантии. Изменения плотности при фазовых превращениях играют решающую роль в процессах субдукции. В дополнение к этому, фазовые превращения сопровождаются комплексом аномалий упругих, транспортных и прочностных свойств твердых тел (Калинин и др., 1989; Родкин и Рундквист, 2017; и др.).

Непосредственно исследование этих фазовых превращений, однако, сильно затруднено необходимостью проведения экспериментов и прецизионных измерений в условиях очень высоких температур и давлений. Поэтому для прямых экспериментальных исследований в большей степени подходит α-β переход в кварце, реализующийся при несколько более низких температурах и давлениях. К сожалению, этот переход не является типичным переходом І-го рода, так как происходящие при нем изменения плотности и теплосодержания весьма малы. Относительное изменение объёма при фазовом α-β переходе в кварце составляет менее 0.6%, поэтому данное превращение даже иногда относили к переходам II –го рода. Тем не менее, это превращение оказалось наиболее популярным в экспериментальных исследованиях (Kern, 1979; Калинин и др., 1989; Никитин и др., 2009; Родкин и др., 2009). Дополнительным аргументом в пользу изучения α-β перехода в кварце является то, что это - самый распространённый минерал в земной коре.

Кварц при T=573°C и атмосферном давлении испытывает структурный фазовый переход из низкотемпературной тригональной α -фазы в высокотемпературную гексагональную β -фазу. При повышении давления температура α - β перехода возрастает (при давлении 106.5 МПа она составляет 595°C, при давлении 939 МПа - 810°C). Отсюда можно оценить наклон кривой фазового равновесия Клапейрона-Клаузиуса dT/dp ~ 0.25°C/МПа (Калинин и др., 1989; Никитин и др., 2009; Родкин и др., 2009). Из сопоставления кривой равновесия α - β превращение может происходить в областях с ее повышенной мощностью. Например, реализации α - β превращения можно ожидать в областях центрального Тибета, где мощность земной коры аномально велика и составляет до 70-80 км. Однако, в подавляющей части земной коры выполняются условия стабильности низкотемпературной α -фазы, и переход происходит уже в верхней мантии. Следует ожидать развития превращения и в областях субдукции, также на уровне верхней мантии.

Физико-химические свойства геоматериалов

Понятен интерес к а-в превращению и в плане исследования связанных с ним аномалий физических свойства вещества земной коры и мантии. В качестве таких аномалий в первую очередь рассматриваются аномалии упругих свойств и возможность развития так называемой трансформационной сверхпластичности (Greenwood & Johnson, 1965; Kern, 1979; Калинин и др., 1989). Возможность развития трансформационной сверхпластичности при полиморфном (структурном) α-β переходе в кварце, применительно к процессам в горных породах, обсуждалась в работах (Калинин и др., 1989; Schmidt et al., 2003; Родкин и др., 2009), в последней их этих монографий приведены результаты наиболее комплексных исследований. В совокупности, полученные экспериментальные данные показывают развитие в процессе α-β также и деформационно-прочностных. В частности, значительные деформации в области реализации α-β перехода наблюдались в кварците и синтетическом кварце под воздействием сравнительно небольших внешних напряжений. Настоящая работа посвящена, в основном, аномалиям упругих свойств и их возможной связи с микротрещиноватостью и сейсмичностью.



В

Рис. 1. Зависимости скоростей продольных волн (а,б), пористости (в) и проницаемости (г) в образцах амфиболитов от температуры.

(а) Образец 43276. Р_{обж.}= 600 МПа, Р_{пор}=0, Т_{а-в} =715°С,

(б,в,г) Образец УЩ. Робж. = Рпор. = 300 МПа (б), Та-в = 650°С.

Синие знаки - опыты в присутствии воды, красные - в сухих условиях.

Экспериментальные исследования упругих и транспортных свойств кварцсодержащих пород при высоких температурах и давлениях проводились как в «сухих» условиях, так и при насыщении водными флюидам. Эксперименты показали существенную изменчивость полученных температурных трендов скоростей продольных волн. При этом, для кварцсодержащих пород характерны сильные инверсии, приуроченные к *РТ*-области α-β перехода. Показательно, что физические, в частности, упругие свойства пород изменялись намного значительней, чем можно было бы ожидать, исходя из изменений свойств отдельного зерна кварца и содержания минерала в породе (Рис. 1). Выше указывалась, что при а-β-превращении происходит весьма незначительное изменение плотности, следовательно, такие изменения могли привести только к весьма слабым аномалиям упругих свойств. Можно предположить, что к аномально сильному падению упругих характеристик приводило образование микротрещин на границах зёрен кварца. При этом образование микротрещин на границах зерен кварца, содержание которого в исследованных амфиболитах составляло до 20 % (Kern et al, 2001, Zharikov et al., 1993) могло приводить к образованию в породе флидопроводящих кластеров и, как следствие, к резкому, пороговому росту проницаемости (Zharikov et al., 1993). Этот аспект представляется нам весьма важным.

Предположение о возможности интенсивного трещинообразования, вызванного фазовым переходом, согласуется с другими экспериментальными данными. В (Калинин и др., 1989) приводятся примеры, что при фазовых превращениях часто резко изменяется характер разрушения твёрдых тел. В частности, даже при относительно небольших напряжениях может возникать активное трещинообразование, прозрачные образцы теряют прозрачность, иногда образец как бы рассыпается в порошок. Естественно, что активное трещинообразование должно сопровождаться резким ростом проницаемости.

Заметим, что эффект резкого роста проницаемости в горных породах в определённых условиях, по-видимому, находит достаточно веские подкрепления и по сейсмологическим данным. Такие аномалии, по-видимому, систематически возникают при сильных землетрясениях. В работах (Родкин, 2008; Rodkin & Tikhonov, 2016; Родкин и Рундквист, 2017) по результатам анализа обобщённой окрестности сильного землетрясения был выявлен эффект аномального уменьшения глубины фор- и афтершоков. Пример такой аномалии приведен на рис. 2. На рисунке видно, средняя глубина землетрясений в близкой окрестности обобщённого сильного землетрясения резко уменьшается (при построении обобщённой окрестности использовался мировой каталог землетрясений ISC). Характер нарастания аномалии в фор- и в афтершоковой области лучше виден в логарифмической шкале по оси времени: значения средней глубины землетрясений и в форшоковой, и в афтершоковой последовательности изменяются к моменту обобщённого сильного землетрясения как log Δt , где Δt время от момента обобщённого сильного землетрясения (Рис. 3). Аналогичные аномалии были выявлены по другим данным, в частности, и на основе региональных каталогов сейсмичности. Заметим при этом, что подобной аномалии не было выявлено для зон срединно-океанических хребтов, что можно объяснить иным температурным и флюидным режимом этих областей, в которых основной вклад даёт не водный флюид, а флюидосодержащий расплав.



Рис. 2. Пример аномалии уменьшения средней глубины землетрясений в обобщённой окрестности сильного землетрясения. Нулевой момент времени отвечает моменту обобщенного сильного землетрясения.

Выявленную аномалию наиболее резонно объяснять ростом проницаемости очаговой области, приводящей к быстрому прорыву лёгких флюидных масс в верхние горизонты литосферы.



Рис. 3. Тенденции изменения средней глубины форшоков (а) и афтершоков (б) в окрестности обобщённого сильного землетрясения.

Имея в виду данные по аномалии упругих свойств в области α-β перехода в кварце можно предположить, что этот переход порождает триггерный эффект, инициируя резкое возрастание скоростей перемещения волн флюидов, с которыми связаны сейсмотектонические процессы. Близкие по характеру процессы могут иметь место и при других, менее исследованных, фазовых превращениях.

Работа выполнена в рамках плана НИР ИГЕМ, ИТПЗ (тема АААА-А19-119011490129-0) и ИМГиГ (тема АААА-А18-118012290125-2.2) и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-05-00466).

Литература

- Калинин В.А., Родкин М.В., Томашевская И.С. Геодинамические эффекты физико-химических превращений в твердой среде. М., Наука, 1989, 158 с.
- Никитин А.Н., Васин Р.Н., Родкин М.В. Возможное влияние полиморфных переходов в минералах (на примере кварца) на сейсмотектонические процессы в литосфере. // Физика Земли, 2009. № 4. С. 67-75.
- Родкин М.В. Роль глубинного флюидного режима в геодинамике и сейсмотектонике. М., Нац. Геоф. Ком., 1993, 194 с.
- Родкин М.В. Сейсмический режим в обобщенной окрестности сильного землетрясения. // Вулканология и сейсмология, 2008. № 6. С. 66-77.
- Родкин М.В., Никитин А.Н., Васин Р.Н. Сейсмотектонические эффекты твердофазных превращений в геоматериалах. М., ГЕОС, 2009, 198 с.
- Родкин М.В., Д.В. Рундквист. Геофлюидодинамика. Приложение к сейсмологии, тектонике, процессам рудо- и нефтегенеза. Изд-во «Интеллект», Долгопрудный, 2017, 288 с.
- Greenwood G.W., Johnson R.H. The deformation of metals under small stresses during phase transition. // Proc. Roy. Soc. London A. 1965. V. 283. № 1394. P. 403-422.
- Kern H. Effect of high-low quartz transition on compressional and shear wave velocities in rocks under high pressure. // Phys. Chem. Minerals. 1979. V. 4. № 2. P. 161-171.
- Kern, H. Popp, T., Gorbatsevich F., Zharikov A., Lobanov K.V. and Smirnov Y.P. Pressure and temperature dependence of Vp and Vs in rocks from the superdeep well and from surface analogues at Kola and the nature of velocity anisotropy //Tectonophysics. 2001. V. 338. P. 113-134.
- Rodkin M.V., Tikhonov I.N. The typical seismic behavior in the vicinity of a large earthquake. // Physics and Chemistry of the Earth, 2016. V.95. P. 73-84.
- Zharikov A.V., Pek A.A., Lebedev E.B., Dorfman A.M., Zebrin S.R. The effect of water fluid at temperature up to 850oC and pressure of 300 MPa on porosity and permeability of amphibolite. // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 1993. V. 76. No 3/4. P. 219-227.

УДК 665

КОРРЕЛИРОВАННОСТЬ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НАФТИДОВ И КАУСТОБИОЛИТОВ С ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ РАЗЛИЧНЫХ ГОРИЗОНТОВ ЗЕМНОЙ КОРЫ И БИОТЫ

Родкин М.В.

Институт теории прогноза землетрясений и математической геофизики РАН, Москва; ²Институт проблем нефти и газа РАН, Москва ИТПЗ (rodkin@mitp.ru)

CORRELATION OF THE TRACE ELEMENTS CONCENTRATIONS IN CRUDE OILS AND CAUSTOBIOLITES WITH THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE EARTH'S CRUST DIFFERENT LAYERS AND BIOTA Dedition M V

Rodkin M.V.

Institute of Earthquake Prediction Theory and Mathematical Geophysics RAS, Moscow; Oil and Gas Research Institute RAS, Moscow (rodkin@mitp.ru)

Abstract. The correlation coefficients of the trace element (TE) concentrations in crude oils, carbonaceous matter of the crust, bitumen and asphalts with the chemical compositions of living matter and the upper and the lower continental crust are calculated. A regression relationship was found between the difference in the correlation coefficients of the TE concentrations in the sample with the average chemical composition of the lower and the upper Earth's crust and the correlation coefficient for the TEs of the sample concentrations with the average chemical composition of biota. The obtained empirical relationship is interpreted in the framework of the scheme of oil generation according with scheme of a non-equilibrium flow reactor.

Keywords: trace elements in crude oil, correlations, oil generation, uprising deep fluid flow

Ранее (Готтих и др., 2007; 2008; 2009; Готтих и Писоцкий, 2010; и др.) было показано, что микроэлементный (МЭ) состав нефтей несёт несомненную глубинную компоненту. Это результат был весомо подкреплён в (Родкин и др., 2016), где было показано, что состав МЭ таких каустобиолитов как угли и горючие и черные сланцы близок к химическому составу глин и верхней континентальной коры, в то время, как МЭ состав нефтей указывает на более тесную связь с химическим составом нижней коры. Результат этот был проинтерпретирован в рамках модели неравновесного проточного реактора (Родкин, 2002; 2004; Родкин, Рукавишникова, 2015), согласно которому необходимым условием массированного нефтеобразования является «промыв» содержащих органику нефтематеринских толщ восходящим потоком свежемобилизованных слабоминерализованных глубинных флюидов. Предполагается, что этот поток несёт глубинную метку о глубинах своего зарождения, что и находит отражение в МЭ составе нефтей.

Использованный в (Родкин и др., 2016) метод анализа состоял в расчёте величин корреляционной связи МЭ состава каустобиолитов (нефтей, углей, горючих и черных сланцев) со средним химическим составом различных горизонтов континентальной земной коры и живого вещества. Оригинальным моментом было то, что расчёт проводился не для величин концентраций, а для логарифмов концентраций. Для величин концентраций, концентрации большинства элементов оказались бы фактически неотличимы от нуля, а переход к логарифмам обеспечил возможность учёта данных и для самых малых концентраций.

Оказалось, что содержание МЭ углей и горючих сланцев лучше коррелирует с химическим составом верхней коры, в то время как корреляция концентраций МЭ в нефтях выше с составом нижней континентальной коры. Корреляционная связь МЭ состава нефтей с живым веществом статистически значима, но корреляция существенно слабее, чем для углей и сланцев и чем с составом нижней коры. При все корреляционные связи для нефтей оказалась существенно слабее, чем для углей, черных и горючих сланцев, что указывает на более сложный и многофакторный характер процесса нефтегенеза. Результаты расчётов величин корреляций для средних значений МЭ состава нефтей, углей, черных и горячих сланцев представлены в таблице 1. В качестве модели химического состава земной коря при этих расчётах были использованы данные (Тейлор, Мак-Леннан, 1988), где кора представлена состоящей из двух этажей – верхней и нижней коры.

Ниже представлены результаты продолжения этих исследований. Делается попытка рассмотреть эволюцию органического вещества в составе осадочного слоя, от исходных форм рассеянного органического вещества к нефти и к остаткам нефти. А именно, рассматривается тенденция изменения

Физико-химические свойства геоматериалов

значений коэффициентов корреляции концентраций МЭ соответствующих образцов с химическим составом разных горизонтов земной коры и со средним и дифференцированным на типы живых организмов составом биоты. Рассматриваются величины таких корреляций для углеродистого вещества земной коры, различных нефтей, битумов и асфальтенов. Области получаемых значений сравниваются с полученными ранее значениями для средних МЭ составов глин, углей, горячих и черных сланцев и нефти. При этом используется более детальная модель химического состава континентальной коры, дифференцирующая её не на два, а на три глубинных этажа (Rudnick, Gao, 2003), а также более дифференцированные данные о химическом составе живого вещества, в частности, о составе бактерий (Bowen, 1966).

В результате предыдущих расчётов было получено, что значения коэффициентов корреляции могут быть довольно изменчивы, они сильно зависят от числа и набора используемых элементов и от особенностей метода анализа. При этом, однако, величина разности коэффициентов корреляции с химическим составом верхней и нижней коры оказывается существенно более устойчивой, чем сами эти значения корреляции.

Таблица	1.	Коэффициенты	корреляции	между	ΜЭ	составом	глин,	сланцев,	нефтей,	золы	И	ΜЭ
составом	коғ	тинентальной ко	эры, по (Родк	хин и др	., 201	6)						

Параметры	Глины	Угли	Горючие сланцы	Черные сланцы	Нефти
Число сравниваемых элементов	33	33	31	33	28
Верхняя кора	0.98	0.92	0.94	0.87	0.56
Нижняя кора	0.94	0.89	0.90	0.87	0.70
Число сравниваемых элементов	23	23	23	23	20
Средний состав живого вещества	0.85	0.81	0.81	0.78	0.56

Исходя из вышесказанного, в качестве параметров для сравнения ниже используется разница коэффициентов корреляции МЭ состава данного образца с химическим составом нижней и верхней коры, и коэффициент корреляции МЭ состава образца со средним химическим составом биоты. В отдельных случаях использовались также коэффициенты корреляции с отдельными типами живого вещества (водные и наземные растения, водные и наземные животные, бактерии). Первый параметр - разница коэффициентов корреляции МЭ состава данного образца со средним химическим составом биоты вижей и верхней коры (Rlower crust – Rupper crust); этот параметр характеризует относительный вклад приповерхностных и глубинных процессов, здесь в качестве модели состава верхней и нижней коры использована более детальная модель (Rudnick, Gao, 2003), чем использовавшаяся ранее модель (Тейлор, Мак-Леннан, 1988). Второй параметр - коэффициент корреляции МЭ состава образца со средним химическим составом биоты (Rbiota) – естественным образом характеризует тесноту связи с захороненным органическим веществом. В качестве модели среднего состава живого вещества использовалась модель А.П. Виноградова (Пунанова, 1974); в качестве более дифференцированной модели, по разным типам живых организмов, в частности по составу бактерий, использовались данные (Bowen, 1966).

Сразу подчеркнём, что наличие обоих компонент связи - с составом живого вещества, и с составом земной коры, вполне очевидно. Дискуссионны их относительный вклад, и изменение этого вклада в процессе преобразования захороненного органического вещества вплоть до его преобразования сначала в нефть, а потом в битумы и асфальты. Конечным элементом этой последовательности, по-видимому, являются шунгиты и, в более глубоких горизонтах земной коры, графиты.

На рисунке 1, построенном по данным (Готтих и др., 2007; Готтих, Писоцкий, 2010; Ясыгина и др., 2008; Иванов и др., 2005; Готтих и др., 2007; 2008; 2009), представлены результаты расчётов величин разницы коэффициентов корреляции МЭ состава различных исследованных образцов со средним химическим составом нижней и верхней коры в сопоставлении с коэффициентом корреляции МЭ состава образца со средним химическим составом биоты. Результатов для нескольких образцов, коэффициенты корреляции по которым выходили за рамки рисунка, тем самым существенно отличаясь от типичных значений, были отброшены, как предположительно не точные; это позволило и улучшить масштаб рисунка.



Рис. 1. Соотношение разницы коэффициентов корреляции МЭ состава образца со средним химическим составом нижней и верхней коры (Rlower crust – Rupper crust) с коэффициентом корреляции МЭ состава образца со средним химическим составом живых организмов (Rbiota). Красные точки осреднённые данные (подписаны). Зелёные точки – нефти; черные кружки и точки – битумы и асфальты соответственно; синие крестики и кружки – значения корреляции для углеродистого вещества со средним составом живого вещества и бактерий соответственно.

Как видно из рисунка, и по осреднённым данным по глинам, углям, сланцам и нефти, и по данным о МЭ составе отдельных образцов углеродистого вещества земной коры, нефтей, битумов и асфальтов наблюдается чёткая регрессионная зависимость между теснотой связи с химическим составом живого вещества и разницей коэффициентов корреляции с химическим составом нижней и верхней коры. Один конец этой зависимости отвечает высоким значениям корреляции с составом живого вещества и более высокой корреляцией с составом верхней коры, нежели нижней. Этот конец регрессионной зависимости отвечает данным для глин, углей, сланцев и углеродистого вещества земной коры. Другой конец этой зависимости соответствует наиболее слабой связи с составом живого вещества и более высокой корреляции с составом нижней континентальной коры, нежели верхней. Эта часть зависимости отвечает продуктам деградации нефти – битумам и асфальтам. Средняя часть зависимости отвечает собственно нефти. Все точки, отвечающие анализам образцов нефти, характеризуются положительными значениями Rlower crust – Rupper crust. Для углеродистого вещества земной коры приведены значений корреляции не только со средним составом живого вещества, но и с составом бактерий. Эта связь, несмотря на меньший набор элементов, оказалась неожиданно более тесной и единообразной. Этот вопрос требует дальнейших исследований; не исключено, что он (а также некоторые иные особенности) указывают на существенно большую, чем это обычно предполагается, роль подземной бактериальной биосферы в эволюции углеродистого вещества.

Полученная эмпирическая регрессионная зависимость естественным образом находит объяснения в рамках нефтегенеза по схеме проточного неравновесного реактора (Родкин, 2002; 2004; Родкин, Рукавишникова, 2015; Родкин, Рундквист, 2016), в рамках которого условием массированного нефтегенеза является «промывка» нефтематеринских толщ восхоляшим потоком свежемобилизованного слабоминерализованного водного флюида. Эта модель объясняет и отклонение от приведенной зависимости, выражающееся в том, что для нефтей и нефтепроявлений Камчатки более тесна связь наблюдается не с нижней, а с верхней и средней корой (Родкин, Пунанова, 2019). Этого следует ожидать, так как в условиях более высоких глубинных температур на Камчатке, реакции дегидратации протекают на меньших глубинах, и восходящий поток свежмобилизованных слабоминерализованных вод несёт метку о меньшей глубине зарождения потока. Заметим в заключении, что типичность существования сильных восходящих потоков флюида находит подтверждение в результатах анализа характера сейсмичности в обобщённой окрестности сильного землетрясения (Родкин, 2020).

Работа выполнена в рамках плана НИР ИПНГ РАН, тема «Фундаментальный базис инновационных технологий нефтяной и газовой промышленности (фундаментальные, поисковые и прикладные исследования)» (№ 0139-2019-0009, система «ПАРУС») и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-05-00466).

Литература

- Готтих Р. П., Б. И. Писоцкий, Д. И. Журавлев. Роль эндогенных флюидов в формировании углеродсодержащих пород в геологическом разрезе нефтегазоносных провинций. //Доклады Академии наук. 2007, 412, N 4, C. 524-529.
- Готтих Р.П., Лукин А.Е., Писоцкий Б.И. Геохимические аспекты образования углеродистых веществ Днепровского грабена и юга Сибирской платформы. //ДАН, 2008, том 419, №5.
- Готтих Р.П., Лукин А.Е., Писоцкий Б.И. Парагенезис самородных элементов, интерметаллидов и нафтидов в глубокозалегающих горизонтах осадочного чехла Днепровского грабена. //Доклады Академии наук. 2009, 428, N 3, C. 376-381
- Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. Элементы-примеси как индикаторы геодинамических обстановок нефтенакопления // Докл. РАН. 2010. Т.433, № 4. С. 507–511.
- Иванов К.С., Ронкин Ю.Л., Федоров Ю.Н. (2005) Некоторые предварительные результаты исследований микроэлементов нефтей на примере залежей Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. //Известия Уральского государственного горного университета. Специальный выпуск. С.113-117.
- Пунанова С.А. (1974) Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции. М.: Недра, 214 с.
- Родкин М.В. Рециклинг углерода в зонах субдукции и роль процессов рециклинга в образовании месторождений УВ в преддуговых и задуговых бассейнах. В кн.: Дегазация Земли и генезис углеводородных флюидов и месторождений. М., ГЕОС, 2002, С. 221-253.
- Родкин М.В. Происхождение нефти: старый спор новые аргументы. Наука в России. 2004, №5, С. 28-33.
- Родкин М.В., Рукавишникова Т.А. Очаг нефтеобразования как неравновесная динамическая система модель и сопоставление с эмпирическими данными. //Геология нефти и газа. 2015, 3, С. 63-68.
- Родкин М.В., Рундквист Д.В., Пунанова С.А. Об относительной роли нижнекоровых верхнекоровых процессов в формировании микроэлементного состава нефтей. //Геохимия, 2016, № 11, С.1025–1031.
- Родкин М.В., Пунанова С.А. Идеи Д.И.Менделеева и происхождение нефти. Природа, 2019, 10, 23-30.
- Родкин М.В. Типовая фор- и афтершоковая аномалия эмпирика, интерпретация. Вулканология и сейсмология. 2020, 1, С.64-76.
- Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. М., Мир, 1988.
- Ясыгина Т.А., Рассказов С.В. Редкоземельные элементы с тетрад-эффектом: проявление в палеозойских гранитоидах Окинской зоны Восточного Саяна. //Геохимия. 2008, 8, С.877-889.
- Bowen H. J., 1966. Trace elements in biochemistry. Acad. press. London and New York. 241p.
- Rudnick, R. L., Gao, S., 2003. Composition of the continental crust. In The Crust. 3. Elsevier. 3: 64.

УДК 550.4.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД ОЗЕР ВЛАДИМИРСКОЙ ОБЛАСТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСА АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Гришанцева Е.С.¹, Алехин Ю.В.¹, Дроздова О.Ю.¹, Демин В.В.², Завгородняя Ю.А.² ¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва; ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ф-т почвоведения, Москва (shes99@mail.ru)

EXPERIMENTAL STUDIES OF ORGANIC MATTER IN NATURAL WATERS OF LAKES IN THE VLADIMIR REGION USING A SET OF ANALYTICAL METHODS Grishantseva E.S., Alekhin Yu.V., Drozdova O.Yu., Demin V.V., Zavgorodnaya Yu.A.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow (shes99@mail.ru)

Abstract. Organic matter in natural waters takes an active part in the migration of trace elements, playing a crucial role in the biogeochemical cycles of trace elements. The paper discusses the results of research on the organic matter of natural waters of lakes in the Vladimir region, obtained using a set of analytical methods. As objects of study selected representative waterbodies with different levels of primary productivity: eutrophic lake Ershevik, dystrophic lake Ignatkovo. The proposed set of analytical methods for determining the content, composition and forms of finding organic matter and related trace elements includes determining the content of dissolved organic carbon and N on the liquid element analyzer LiquiTOC trace, Elementar; studying the molecular mass distribution of organic matter by high-performance liquid chromatography in a variant of gelpenetrating chromatography; studying the forms of finding organic matter and trace elements of water density using a Specord 50 (ANALYTIK JENA) and 511 UV/Vis (Portlab) spectrophotometer to study the absorption spectra of samples in the UV and visible regions of the spectrum, followed by the calculation of indicators that characterize the dissolved organic matter, the degree of its humification, the proportion of autochthonous and allochthonous organic matter.

Keywords: organic matter, natural waters, complex of analytical methods

Целью исследования являлось изучение, типизация и сравнительный анализ органического вещества природных вод озер Владимирской области. Выявление региональных и локальных различий в миграции ионных форм, органических комплексов, взвесей в природных водах имеет большое практическое значение для прогнозирования и обоснования количественных моделей эволюции речного стока под влиянием различных природных и антропогенных факторов. Для получения информации об устойчивых корреляционных связях между микроэлементами и органическим веществом, а также механизмах их совместного транспорта и депонирования в различных природных условиях, в качестве объектов исследования были выбраны водоемы с различным уровнем первичной продуктивности: эвтрофное озеро Ершевик и дистрофное озеро Игнатково во Владимирской области на водосборном бассейне р. Клязьма. Вода оз. Ершевик характеризуется нейтральными значениями рН около 7, в то время как для оз. Игнатково рН 5.7. Более высокие показатели цветности, перманганатной окисляемости и БПК5 получены для оз.Ершевик: цветность -179 град. Сг-Со шкалы; ПО 20 мг O₂/дм³; БПК5 2 мг O₂/дм³.

Органическое вещество в природных водах принимает активное участие в процессах миграции микроэлементов, играя определяющую роль в биогеохимических циклах микроэлементов. В работе обсуждаются результаты исследования органического вещества природных вод озер Владимирской области, полученные с применением комплекса аналитических методов. В качестве объектов исследования выбраны репрезентативные водоемы с различным уровнем первичной продуктивности: эвтрофное озеро Ершевик, дистрофное озеро Игнатково. Отдельно анализировали воды поверхностного эуфотического горизонта, придонного горизонта и иловые воды, выделенные из донных отложений.

Для изучения распределения органического вещества и микроэлементов в природных водах по размерным фракциям и отделения истинно растворенных форм металлов от взвешенных и коллоидных частиц природных вод применяли метод каскадной мембранной и ультрафильтрации с диаметром пор 0,45 мкм, 0,22 мкм и 1 кДа (0,014 мкм) на установке Amicon с последующим анализом содержания большого числа микроэлементов в выделенных фракциях природных вод методом ИСП-МС (ELEMENT-2, Thermo Scientific) (Алехин, 2010). В пробах природных вод определяли гидрохимические показатели по стандартным методикам ГОСТ. Предложенный комплекс

Экспериментальная геоэкология

аналитических методов для определения содержания, состава и форм нахождения органического вещества и связанных с ним микроэлементов, также включает определение содержания POУ и N на жидкостном элементном анализаторе LiquiTOC trace, Elementar; спектрофотометрическое измерение плотности вод на спектрофотометре Specord 50 (ANALYTIK JENA) и 511 UV/Vis (Portlab) для исследования спектров поглощения проб в УФ и видимой областях спектра; изучение молекулярномассового распределения OB методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в варианте гель-проникающей хроматографии на хроматографе Agilent 1100 с диодно-матричным детектором. Колонка TSK G2000SW 7,5*300 мм. Элюент 0,1 М фосфатный буфер pH 7+0,1% ДСН (додецилсульфат натрия). Скорость – 0,5 мл/мин. Объем пробы 50 мкл. По полученным результатам выполнялся расчетом показателей, характеризующих растворенное органическое вещество, степень его гумификации, долю автохтонного и аллохтонного органического вещества.



Рис. 1. Спектры поглощения растворенного органического вещества в природных водах.



Рис. 2. Диаграммы массового распределения органического вещества и микроэлементов по размерным фракциям природных вод (на примере оз. Ершевик).



Рис. 3. Хроматограмма молекулярно-массового распределения органического вещества природных вод (фильтрат 0.2 мкм).

По спектрам поглощения (Рис.1) рассчитывались показатели, характеризующие растворенное органическое вещество: SUVA, E254/E436. Показатель SUVA рассчитывался как отношение поглощения на 254 нм к содержанию растворенного органического углерода в пробе (Табл.1). Значение SUVA>4 свидетельствует о преобладании гидрофобного и особенно ароматического материала, а то время как SUVA<3 соответствует наличию в основном гидрофильного материала (Edzwaid, Tobiason 1999). Отношение Е254/Е436 рассчитывается для оценки преобладания автохтонного или аллохтонного растворенного органического углерода (Battin, 1998). Для оз. Ершевик получены более высокие значения оптической плотности, которые коррелируют со степенью гумификации растворенного органического вещества, для оз. Игнатково эти показатели были в 2 раза ниже. Преобладающая роль гидрофобной и ароматической фракции в составе органического вещества характерна оз. Ершевик, особенно в летний период, в то время как для дистрофного озера Игнатково характерно преобладание гидрофильной фракции органического вещества. Высокие значения отношения E254/E436, особенно для придонного горизонта и иловых вод, полученные для оз. Ершевик, подтверждают преобладающую роль автохтонного органического вещества, образованного в результате биогеохимической деятельности водных растений и планктона внутри водоема. Для дистрофного озера Игнатково полученные показатели ниже, что свидетельствует о большом вкладе терригенного органического вешества в составе РОВ.

	РОУ, мг/л	N, мг/л	E ₂₅₄	E436	C/ N	SUVA	E254/E436				
озеро Ершевик											
исходная	19,3	1,09	0,868	0,053	18	5	16				
поверхностн. воды (< 0,2 мкм)	18,3	0,98	0,698	0,048	19	4	15				
поверхностн. воды (< 1 кДа)	16,5	0,89	0,496	0,021	19	3	24				
придонные воды (< 0,2 мкм)	16,4	0,97	0,540	0,029	17	3	19				
придонные воды (< 1 кДа)	14,7	0,99	0,392	0,013	15	3	30				
иловые воды (< 0,2 мкм)	6,6	4,70	0,123	0,005	1,4	2	25				
иловые воды (<1 кДа)	5,7	4,56	0,095	0,002	1,3	2	48				
		озеро Игна	атково								
исходная	9,9	0,51	0,306	0,019	19,4	3	16				
поверхностн. воды (< 0,2 мкм)	9,3	0,39	0,295	0,021	23,8	3	14				
поверхностн. воды (< 1 кДа)	8,8	0,32	0,243	0,011	27.5	3	22				
придонные воды (< 0,2 мкм)	10,0	1,03	0,36	0,029	9,7	4	12				
придонные воды (< 1 кДа)	7,0	0,62	0,179	0,008	11,3	3	22				
иловые воды (< 0,2 мкм)	8.7	1,59	0,187	0,018	5.5	2	10				
иловые воды (< 1 кДа)	6.3	0,97	0,114	0,010	6.5	2	11				

Таблица 1. Основные характеристики органического вещества природных вод озер Влалимирской области

Изучение распределения органического вещества природных вод по размерным фракциям свидетельствует о преобладании низкомолекулярного органического вещества (<1кДа), доля которого

достигает 98% (Нис. 2). Не более 39% РОУ представлено фракцией от 0,2 мкм до 1 кДа. Распределение органического вещества и микроэлементов по фракциям идентичны для исследуемых озер и позволяет выявить общую закономерность поведения микроэлементов, характерную для экосистем водоемов средней полосы. Сравнительная характеристика органического вещества поверхностных вод показала, что малые озера характеризуются довольно высокими содержаниями РОУ 9-19 мг/л.

Результаты исследования молекулярно-массового распределения органических веществ методом ВЭЖХ показали, что полученные для поверхностных вод хроматограммы характеризуются мономодальным распределением, имеют идентичную форму. В поверхностных водах обоих озер в составе органического вещества преобладают низкомолекулярные органические соединения со средневесовыми молекулярными массами массой M_w=269 Da для оз. Игнатково и M_w=258 Da для оз. Ершевик (Нис.3). Причем концентрация их в оз. Игнатково существенно выше, чем в оз. Ершевик.

Обработка аналитических данных методом факторного и корреляционного математического анализа с помощью программы «Gold-reoxимик» позволила выделить несколько групп элементов по степени корреляции их содержания с содержанием РОУ, Fe и Mn.



Рис. 4. Дендрограмма корреляционных связей.

Предложенный комплекс аналитических методов позволяет провести комплексное исследование содержания, состава и форм нахождения органического вещества и связанных с ним микроэлементов для выявления закономерностей совместной миграции в водных экосистемах.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 19-05-00519, 18-05-0016.

Литература

- Алехин Ю.В, Ильина С.М., Лапицкий С.А., Ситникова М.В.Результаты изучения совместной миграции микроэлементов и органического вещества в речном стоке бореальной зоны// Вестн. Моск. унта. Сер.Геол.2010. №6, С 49-55.
- Edzwald J.K., Tobiason J.E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view. Water Science and Technology, 40, 1999. P. 63-70.
- Battin T.J. Dissolved organic materials and its optical properties in a blackwater tributary of the upper Orinoco River, Venezuela. Organic Geochemistry, 28, 1998, P. 561-569.

УДК 543.51, 553.086, 543.062, 546.65, 546.791, 546.795, 553.08 ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЭГИРИНОВОГО И ЛОПАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТОВ РУДНИКА КАРНАСУРТ (ЛОВОЗЁРСКИЙ МАССИВ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

Ермолаева В.Н.^{1,2}, Бычкова Я.В.³, Когарко Л.Н.², Михайлова А.В.², Ван К.В.¹ ¹Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область; ²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва; ³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва (cvera@mail.ru).

LEACHING OF RARE-EARTH AND RADIOACTIVE ELEMENTS FROM LOPARITE AND AEGIRINE CONCENTRATES FROM KARNASURT MINE (LOVOZERO MASSIF, KOLA PENINSULA)

Ermolaeva V.N.^{1,2}, Bychkova Ya.V.³, Kogarko L.N.², Mikhailova A.V.², Van K.V.¹ ¹D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district; ²V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow; ³M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (cvera@mail.ru)

Abstract. Efficiency of leaching of rare-earth (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb μ Lu) and radioactive (Th μ U) elements with 4% solution of HCl and mixes of 4% solution of HCl with 2% solutions of ammonium oxalate, ammonium difluoride and trilone B from loparite and aegirine concentrates (Karnasurt mine, Lovozero massif) was studied. For their determination in solutions was applied highly sensitive mass-spectrometry with inductive coupled plazma (ICP-MS).

Keywords: Lovozero massif, rare-earth and radioactive elements, leaching, ICP-MS analysis

Введение

Изыскания альтернативных сырьевых источников редких металлов и разработка эффективных технологических решений для их переработки являются актуальной задачей. Для изучения эффективности извлечения Th, U и *REE* в настоящей работе проведены эксперименты по их выщелачиванию из лопаритового и эгиринового концентратов рудника Карнасурт (Ловозёрский массив, Кольский полуостров). В качестве реагентов использовались 4% раствор HCl, а также смеси 4% раствора HCl с 2% растворами оксалата аммония, дифторида аммония и трилона Б. Целью проводимых работ по выщелачиванию является сравнение эффективности извлечения редкоземельных и радиоактивных элементов разными реагентами. Массив практически целиком сложен предельно щелочными (агпаитовыми до ультраагпаитовых) породами. Ранее нами были проведены эксперименты по выщелачиванию вышеперечисленных компонентов из эвдиалитового концентрата Ловозёрского массива (перспективного источника для производства РЗМ в России), показавшие высокую степень и избирательный характер извлечения радиоактивных и редкоземельных элементов (Ермолаева и др., 2019).

Исследование исходного химического состава концентратов проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, 20 кВ, 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчёта состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составил 157-180 нм. Диаметр зоны возбуждения – не более 5 мкм. Время накопления сигнала составляло 100 секунд. В качестве стандартов использовались: MgF₂ на F, альбит на Na, MgO на Mg, Al₂O₃ на Al, SiO₂ на Si, LaPO₄ на P, FeS₂ на S, NaCl на Cl, санидин на K, волластонит на Ca, SrF₂ на Sr, BaF₂ на Ba, монофосфаты REE (La, Ce, Pr, Nd), PbTe на Pb, ThO₂ на Th, UO₂ на U; чистые Ti, Mn, Fe, Zn, Y, Zr, Nb, Hf и Ta на соответствующие элементы. По данным электронно-зондового микроанализа лопаритовый концентрат состоит преимущественно из лопарита, в качестве дополнительных минеральных фаз содержит также нефелин, эгирин, альбит, лампрофиллит; эгириновый концентрат состоит преимущественно из эгирина, также содержит нефелин, натролит, лампрофиллит, эвдиалит, ильменит, пирротин.

Для проведения опытов по выщелачиванию концентраты перетирали до пудры, отбирали навеску массой 100 мг, заливали 20 мл реагента (по 3 опыта с каждым реагентом) и оставляли при

Экспериментальная геоэкология

комнатной температуре в закрытых пластиковых пробирках на 30 дней. Затем смесь отфильтровывали, отбирали аликвоту 50 мкл и разводили до 1 мл. Осадки разлагали, полученные растворы разводили до 50 мл. Для приготовления растворов для ICP MS анализа использовались пластиковые резьбовые градуированные лабораторные пробирки с крышкой на 15 и 50 мл (Axygen, CША). Растворы взвешивали на электронных весах серии Adventurer Pro, аликвотные части растворов отбирались пипетками Eppendorf Research на 100 и 1000 мкл. Для определения концентраций элементов в растворах выщелачивания брали аликвотную часть раствора (50 мкл), разбавляли до 1 мл и проводили анализ.

Для определения общего содержания Th, U и *REE* пробы разлагали смесью 1.5 мл HF:HNO₃=5:1 и 0.5 мл 10.5H HCl в микроволновой печи Mars, далее выпаривали их 3 раза под ИК-лампами, добавляя к сухим солям по 1 мл 10.5H HCl и разбавляли до 50 мл 0.5H HNO₃, перемешивали и оставляли до полного растворения осадка (около 3 суток). Далее брали аликвоту (150 мкл), разводили до объема 15 мл и проводили анализ. Для измерения использовали многоэлементные калибровочные стандарты.

Измерение содержания элементов в растворах, полученных в результате выщелачивания, а также в растворах, полученных в итоге разложения исходных концентратов, проводили методом массспектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) на масс-спектрометре высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме Finnigan Element 2. Пределы обнаружения (ПО) элементов составляли от 0.01 нг/г для тяжелых и средних по массе элементов (U, Th, *REE* и др.) Погрешность анализа составляла 1-3 отн. %.

Результаты и их обсуждение

Усреднённые содержания % выщелачивания *REE*. Th и U из лопаритового и эгиринового концентратов рудника Карнасурт представлены в таблицах 1,2 и на рисунках 1,2.

Компонент		% в	ыщелачивания	
Реагент	HCl	HCl+ оксалат аммония	HCl+ дифторид аммония	HCl+ трилон Б
La	0.25	0.56	0.00	0.24
Ce	0.24	0.49	0.00	0.23
Pr	0.24	0.47	0.00	0.23
Nd	0.24	0.42	0.00	0.22
Sm	0.24	0.37	0.01	0.23
Eu	0.29	0.40	0.01	0.27
Gd	0.32	0.57	0.01	0.30
Tb	0.21	0.33	0.00	0.19
Dy	0.57	0.66	0.02	0.55
Но	0.84	0.87	0.00	0.76
Er	0.29	0.42	0.01	0.28
Tm	3.01	2.28	0.32	2.06
Yb	1.08	1.05	0.18	1.01
Lu	1.98	1.52	0.36	1.39
Th	0.51	0.67	0.02	0.44
U	0.31	0.80	0.18	0.29

Таблица 1. Средние содержания % выщелачивания *REE*, Th и U из лопаритового концентрата рудника Карнасурт



Рис. 1. Результаты выщелачивания *REE*, Th и U (в % от исходного содержания) из лопаритового концентрата (Ловозёрский массив, Кольский полуостров) растворами: *1* – HCl, *2* – HCl+оксалата аммония, *3* – HCl+дифторида аммония, *4* – HCl+трилона Б по данным ICP MS.

Компонент		% выі	целачивания	
Реагент	HC1	HCl+ оксалат аммония	HCl+ дифторид аммония	HCl+ трилон Б
La	8.30	13.67	14.53	7.09
Ce	8.19	13.70	14.68	6.98
Pr	8.61	14.05	14.94	7.33
Nd	9.08	14.60	15.15	7.87
Sm	11.77	17.35	15.81	11.10
Eu	14.84	19.93	17.78	13.69
Gd	11.47	18.36	18.51	10.39
Tb	13.69	19.21	16.46	12.36
Dy	39.36	40.83	20.72	37.26
Но	49.55	49.60	20.46	43.92
Er	20.15	24.68	17.64	18.94
Tm	56.36	51.48	25.72	50.22
Yb	36.35	35.15	24.48	35.53
Lu	24.53	24.57	21.14	23.61
Th	11.36	15.36	11.63	8.31
U	21.69	39.75	28.94	20.95

Таблица 2. Средние содержания % выщелачивания *REE*, Th и U из эгиринового концентрата рудника Карнасурт



Рис. 2. Результаты выщелачивания *REE*, Th и U (в % от исходного содержания) из эгиринового концентрата (Ловозёрский массив, Кольский полуостров) растворами: *1* – HCl, *2* – HCl+оксалата аммония, *3* – HCl+дифторида аммония, *4* – HCl+трилона Б по данным ICP MS.

Степень извлечения *REE*, Th и U из лопаритового концентрата невысока (до 3 %), смесь раствора HCl с дифторидом аммония почти не извлекает эти элементы (Табл. 1, Рис. 1). В случае эгиринового концентрата наблюдается более эффективное извлечение *REE*, Th и U (7.0-56.4%), причём наиболее эффективная степень извлечения наблюдается для тяжёлых *REE* и U (табл. 2, рис. 2). Из лопаритового и эгиринового концентратов извлечение происходит гораздо менее эффективно, чем из эвдиалитового концентрата (Ермолаева и др., 2019), что может объясняться нахождением этих элементов в лопаритовом и эгириновом концентратах в более трудноизвлекаемой форме (в виде породообразующих силикатов, а также в виде акцессорных оксидов – лопарита и пирохлора), тогда как в эвдиалитовом концентрате, видимо, большая часть этих элементов входит в состав акцессорных силикатов (торит, ловозерит), силикофосфатов (стенструпин, карнасуртит), фосфатов (монацит, рабдофан), в том числе подвергшихся гидротермальному изменению, в более логамия силикатов форме.

Полученные данные демонстрируют избирательный характер извлечения *REE*, Th и U различными растворами из лопаритового и эгиринового концентратов рудника Карнасурт.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0137-2019-0014.

Литература

Ермолаева В.Н., Бычкова Я.В., Когарко Л.Н., Михайлова А.В., Ван К.В. Выщелачивание редкоземельных и радиоактивных элементов из эвдиалитового концентрата рудника Карнасурт (Ловозёрский массив, Кольский полуостров) //Труды всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЭСЭМПГ-2019). Москва, 17-19 апреля 2019 г. С. 362-364.

УДК 550.4.02 ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗВЕСТНЯКОВ МОРСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Лакштанов Л.З., Карасева О.Н.

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область, (olga@iem.ac.ru)

STUDY OF THE MECHANISMS OF CHALK RECRISTALLIZATION Lakshtanov L.Z., Karaseva O.N.

D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (olga@iem.ac.ru)

Abstract. For each chalk sample, the induction period of the homogeneous nucleation of a supersaturated CaHCO3 solution, obtained by dissolving the samples at $pCO_2 = 1$ atm, was measured in the process of balancing to atmospheric CO₂ pressure. Crystallization ability of chalks was correlated with the content of polysaccharides and cyclic hydrocarbons. Using the vapor adsorption method, the effect of biopolymers (Alg and pAsp) adsorbed on calcite on free surface energy was studied. Adsorbed biopolymers reduce the effective free energy of the surface, and therefore, for high supersaturation, reduce the nucleation rate.

Keywords: chalk, calcite, nucleation, induction period, surface free energy

Продолжено изучение влияния органического вещества, содержащегося на поверхности природных мелов, на их перекристаллизацию. В работе был использован порошок кальцита (CaCO₃, Sigma) и образцы мела маастрихтского возраста, отобранные из водо- и газонасыщенных отложений Северного моря, а также из Ольборгского карьера, Дания.

Для каждого образца был измерен индукционный период гомогенной нуклеации пересыщенного раствора CaHCO₃, полученного при растворении образцов мела при $pCO_2 = 1$ атм, в процессе переуравновешивания до атмосферного давления углекислоты. Проведена корреляция кристаллизационной способности мела с содержанием полисахаридов и циклических углеводородов. На рис. 1 показаны значения индукционного периода гомогенной нуклеации в результате дегазации CO₂ из растворов, насыщенных кальцитом, а также различными образцами мела при парциальном давлении CO₂ = 1 атм, а затем помещенных в атмосферные условия ($pCO_2 = 10^{-3.5}$). Этот так называемый метод быстрого контролируемого осаждения (FCP) часто используется для оценки эффективности ингибиторов образования накипи (Gauthier et al., 2012; Hamdi et al., 2016).



Рис. 1. Дзета-потенциал (ромбы) образцов кальцита и мела при pH 9,6 как функция относительной поверхностной концентрации связей С-О. Мел 2-3t обрабатывали H_2O_2 (Belova et al., 2012) и индукционный период гомогенной нуклеации при дегазации CO_2 из растворов, насыщенных кальцитом, а также различными образцами мела (контроль по изменению pH (квадраты) и по изменению мутности (треугольники).

Во время дегазации CO₂ пересыщение раствора относительно кальцита, S, не является постоянным, но увеличивается (для кальцита, S = 1-5,9 при t = 0 до t_{ind} , для мела 2-3, S = 1 до 8,1 при t = 0 до t_{ind}), поэтому измеренные значения периода индукции не могут быть использованы в уравнениях теории нуклеации для расчета, например, энергии свободной поверхности результирующей фазы. Однако эти значения периода индукции можно использовать для сравнения между различными образцами мела и кальцита. Индукционный период, определяемый скачком pH, значительно выше, чем измеренный по изменению мутности, что объясняется гораздо более медленной дегазацией. Площадь контакта раствора с воздухом почти в 2 раза меньше из-за pH-микроэлектрода, введенного в кювету. Однако кривые для данных периода индукции, полученных разными методами, имеют одинаковую форм.

На рис.1 показано, что период индукции гомогенной нуклеации для всех образцов, а также значения дзета-потенциала хорошо коррелируют с относительной поверхностной концентрацией связей С-О, то есть с концентрацией полисахаридов на поверхности образцов. Для образцов мела из бассейна Северного моря (образцы 2-3 и 2-4) индукционный период намного больше, чем для чистого кальцита или мела Ольборга, что объясняется значительно более высокой поверхностной концентрацией концентрацией полисахаридов, на поверхности этих образцов.

С помощью метода адсорбции пара было изучено влияние адсорбированных на кальците биополимеров на свободную поверхностную энергию. Образцы кальцита с адсорбированными полимерами были подготовлены для экспериментов по осаждению, а также измерению адсорбции пара. Порошок кальцита массой 2 г помещали в 50 мл насыщенный по кальциту раствора при pH 8,5 и определенное количество раствора биополимера. После 2 или 24 часов суспензию отфильтровывали, промывали насыщенным кальцитом раствором и сушили вымораживанием.

Результаты определения полной поверхностной энергии γ^{s} и свободной энергии границы раздела кальцит - вода γ^{sw} приведены в таблице 1. Относительная погрешность в оценке количества адсорбированного пара и, следовательно, работы смачивания составляет 2%. Для образца чистого кальцита определенная полная поверхностная энергия γ^{s} хорошо согласуется с нашими предыдущими результатами (Lakshtanov et al., 2015).

Свободная энергия поверхности раздела γ^{sw} была получена из уравнения:

$$\gamma^{sw} = \gamma^{s} + \gamma^{L} - W_{A}$$
, где W_{A} – работа адгезии.

Мы оценили свободную поверхностную энергию кальцит - вода в 129,3 мДж / м², что близко к 120 мДж / м² (Söhnel and Mullin ,1982). Следует отметить, что результаты для полной поверхностной энергии и распределения ее полярной и дисперсионной составляющих зависят от выбора эталонного пара. В наших измерениях мы использовали этанол.



Рис. 2. Эффективная свободная энергия границы раздела γ^{eff} для кальцита с адсорбированными полимерами a) Alg и b) pAsp (полученная несколькими методами) в зависимости от концентрации полимера: треугольники - из кинетики осаждения; квадраты - из измерений адсорбции пара (24-часовая адсорбция полимера); ромбы - из измерений адсорбции пара (2 часа адсорбции полимера); крестики – из измерений адсорбции пара (чистый кальцит); заполненные квадраты - теоретическое значение, γ_{cw} , для границы раздела чистый кальцит -вода (Söhnel and Mullin 1978).

	Конц.,	Время	Повер	хн. энергия у ^s ,	mJ/m ²	Энергия
Образец	g/L	адсорбции days	дисп.	поляр.	полная	поверхности раздела у ^{sw} , mJ/m ²
Кальцит	-	-	2.9	328.3	331.2	129.3
Кальцит + Alg	0.013	2	81.5	211.9	293.4	74.0
_	0.1	2	12.3	331.6	343.9	123.9
	0.17	2	76.9	204.3	281.3	68.0
	0.013	24	53.0	261.8	314.8	88.5
	0.1	24	91.0	199.2	290.2	72.3
	0.1	24	90.0	246.3	336.3	96.3
	0.17	24	39.3	262.4	301.8	84.6
	0.17	24	18.3	327.1	345.4	119.9
Кальцит +	0.0043	2	33.0	260.3	293.3	82.0
pAsp	0.0087	2	49.7	176.7	226.4	43.5
	0.025	2	36.0	218.3	254.2	60.1
	0.0435	2	31.1	236.0	267.1	68.4
	0.0435	2	36.8	285.8	322.7	97.3
	0.0043	24	18.9	234.8	253.7	67.1
	0.0087	24	25.6	159.9	185.6	30.5
	0.025	24	56.0	164.5	220.4	40.2
	0.0435	24	93.9	102.4	196.3	34.1
	0.87	24	1.8	947.5	949.4	569.8

Таблица 1. Поверхностные энергии для кальцита и кальцита с адсорбированными Alg и pAsp

Эффект более выражен для pAsp, чем для Alg, а также при более длительном времени адсорбции. Например, свободная энергия границы раздела кальцит - вода падает с 129,3 мДж / м² для чистого кальцита до 30,5 мДж/м², когда pAsp (8,7 мг/л) адсорбируется в течение 24 часов. Однако при еще более высокой концентрации pAsp (870 мг/л) поверхностная энергия очень высока из-за высокого поглощения воды. Это явление может быть объяснено тем, что при высоких концентрациях pAsp достигается полное покрытие поверхности, и поверхность раздела кальцит - вода больше не существует. В этом случае мы наблюдали только взаимодействие молекул воды с pAsp, который известен образованием гидрогелей для удержания воды (Meng et al., 2015); высокое водопоглощение приводит к ошибочным значениям поверхностной энергии.

Адсорбированные биополимеры уменьшают эффективную свободную энергию поверхности, и, следовательно, для высокого пересыщения уменьшают скорость нуклеации, то есть увеличивают период индукции, как мы наблюдали в экспериментах.

Литература

- Belova D.A, Johnsson A, Bovet N, Lakshtanov L.Z, Stipp S.L.S. (2012) The effect on chalk recrystallization after treatment with oxidizing agents. //Chem. Geol. 291: 217–223.
- Gauthier G., Chao Y., Horner O., Alos-Ramos O., Hui F., Lédion J., Perrot H. (2012) Application of the Fast Controlled Precipitation method to assess the scale-forming ability of raw river waters. //Desalination, 299: 89-95.
- Hamdi R., Khawari M., Hui F. and Tlili M. (2016) Thermodynamic and kinetic study of CaCO3 precipitation threshold. //Desalination and Water Treatment 57: 6001-6006.
- Lakshtanov L.Z., Belova D.A., Okhrimenko D.V., Stipp S.L.S. (2015) Role of alginate in calcite recrystallization. //Cryst. Growth Des. 15: 419-427.

Söhnel O., Mullin J.W. (1982) Precipitation of calcium carbonate. // J. Cryst. Growth, 60: 239-250.

УДК 621.039.743; 546.799.4/5; 552.523 ДИФФУЗИЯ ЭЛЕМЕНТОВ РАО В ГЛИНЯНЫХ ЗАЩИТНЫХ БАРЬЕРАХ Мартынов К.В., Коневник Ю.В., Захарова Е.В.

Институт физической химии и электроники им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва (mark0s@mail.ru)

DIFUSION OF RW ELEMENTS IN CLAY SAFETY BARRIERS

Martynov K.V., Konevnik Yu.V., Zakharova E.V.

A.N. Frumkin Institutee of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow (mark0s@mail.ru)

Abstract. Processes of pore diffusion and sorption of RW elements in compacted ($\rho_r = 1.74-1.86 \text{ g/cm}^3$) samples of clay barrier materials saturated with model underground water were studied in the experimental cell by the through diffusion method at room temperature. Numerical values of effective (D_e) and apparent (D_a) diffusion coefficients and sorption capacity coefficients (α) of clay materials were defined for elements forming neutral (HTO⁰) and charged (Cs⁺, Sr²⁺, UO₂²⁺, Br⁻, SeO₃²⁻) particles of different size with different sorption capacity in aqueous solution. It was found that by the value of diffusion-sorption characteristics in the pore solution of barrier materials, the studied elements form rows: $D_e - \text{Sr}>\text{HTO}>\text{Br}>\text{Cs}>\text{U}>\text{Se}$, $D_a - \text{Br}=\text{Sr}>$ U>Cs=Se, $\alpha - \text{Sr}>\text{Cs}>\text{U}=\text{Se}=\text{Br}$.

Keywords: migration of radionuclides, clay safety barrier, retardation mechanisms, pore diffusion, effective diffusivity, apparent diffusivity, sorption capacity, distribution coefficient

Федеральная целевая программа «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016-2020 годы и на период до 2030 года» предусматривает масштабные работы по изоляции радиационноопасных объектов: пунктов захоронения и консервации радиоактивных отходов (PAO). Все объекты должны быть оборудованы барьерами безопасности из природных глинистых материалов. Глиняные барьеры защищают объекты от сквозной фильтрации подземных вод, предотвращая наиболее опасный адвективный механизм миграции загрязнения. Единственно возможным способом выхода растворенных в подземной воде элементов РАО остается диффузия в поровом растворе глиняных барьеров. Главной задачей при выборе барьерного материала является обеспечение максимальной сорбционной емкости при минимальных коэффициентах диффузии.

Коэффициент сорбционной емкости барьерного материала (α) зависит от коэффициента сорбционного распределения (*K*_d) и плотности скелета (ρ_τ):

$$\alpha = K_d \cdot \rho_{\rm T} + 1.$$

Эти характеристики должны обеспечивать необходимое поглощение суммарной активности $(A_{\rm T})$ массой барьерного материала $(M_{\rm T})$ в физико-химических условиях объекта, определяющих удельные активности радионуклидов (a) в поровом растворе:

$$M_{\mathrm{T}} = A_{\mathrm{T}}/(K_d \cdot a).$$

Заполнение сорбционной емкости барьера происходит при нестационарной диффузии, которая характеризуется действительным коэффициентом диффузии:

$$D_a = D_e/\alpha$$
,

где D_e – эффективный коэффициент поровой диффузии. Если емкость барьера недостаточна для сорбции всей суммарной активности, то диффузия переходит в стационарную фазу и радионуклиды выходят за пределы барьера с постоянной скоростью

$$A/t = (D_e \cdot \Delta a \cdot S)/L,$$

где *А* – суммарная активность радионуклидов, прошедших через барьер за время *t*, *S*/*L* – соотношение площади и толщины барьера.

В работе (Ochs M., Talerico C., 2004) постулируется, что для бентонитовых материалов значения эффективных коэффициентов поровой диффузии для воды и катионов радионуклидов кроме Cs⁺ одинаковы (для $\rho_T = 1.57$ г/см³ $D_e = 1.2 \cdot 10^{-6}$ см²/с), для Cs⁺ – больше в 3 раза, а для несорбирующихся анионов – меньше в 12 раз. Это предположение позволяет оценивать диффузионно-сорбционные процессы в глиняных барьерах только на основании коэффициента самодиффузии воды, определяемого по тритиевой метке (HTO) и коэффициентов сорбционного распределения,

определяемых для дисперсных материалов. Задачей настоящего исследования была проверка такого допущения по результатам изучения методом сквозной диффузии диффузионно-сорбционных характеристик для уплотненных глинистых барьерных материалов, используемых на объектах ГК «Росатом».

Изученные материалы представляли собой сухие дисперсные барьерные смеси, состоящие из 30 масс. % бентонита месторождения 10-й Хутор (Республика Хакасия) и 70 масс. % белого каолина (КБ) или черной тугоплавкой полиминеральной глины (ТБ) Кампановского месторождения (Красноярский край) (Табл. 1). Содержание кристаллических фаз в материалах определялось методом рентгенографического количественного фазового анализа (РКФА) на рентгеновском дифрактометре X-pert Pro (PANalytical, Нидерланды).

Материал	Монтмориллонит	Каолинит	Иллит	Кварц	КПШ	Плагиоклаз	Карбонаты
КБ	33	41	2	12	9	2	1
ТБ	35	32	2	28	2	-	1

Таблица 1. Минеральный состав барьерных материалов по данным РКФА, масс. %

Экспериментальные методы изучения диффузии в плотных глинистых образцах разнообразны (Garcia-Gutierrez M. et al., 2006). Самым эффективным методом является сквозная диффузия, позволяющая независимо определить главные диффузионно-сорбционные характеристики: D_e и а. Единственный недостаток этого метода заключается в том, что реальное располагаемое время для экспериментов не позволяет использовать его для сильно сорбирующихся ($K_d > 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$) радионуклидов.

Методика и оборудование при исследовании диффузии в плотных глинах были те же, что для кристаллических пород (Мартынов К.В. и др., 2017). Эксперименты проводились во фторопластовой диффузионной ячейке при нормальных условиях. Однако сама экспериментальная ячейка (Martynov K.V. et al., 2014) для рыхлых материалов потребовала небольшой доработки в виде перфорированного фторопластового контейнера, в который помещался образец диаметром 3.5 см ($S = 9.62 \text{ см}^2$) и толщиной L = 3.0-3.6 мм, приготовленный из дисперсного материала осевым прессованием под давлением 100 МПа. Плотность скелета для образцов из материала КБ составила 1.74-1.78 г/см³, из материала ТБ – 1.85-1.86 г/см³.

Сущность метода сквозной диффузии заключается в изменении удельных активностей (концентраций) радионуклида (элемента) при его диффузии из раствора с высокой концентрацией (из камеры-источника) через поровый раствор образца в раствор с низкой концентрацией (в камеруприемник) (рис. 1а). Эффективный коэффициент диффузии рассчитывается из наклона стационарного участка кривой выхода (рис. 1б):

$D_e = (A \cdot L) / (\Delta a_t \cdot S \cdot t).$

Для не радиоактивных элементов вместо удельной и суммарной активности используются масса (M) и градиент концентрации (ΔC_t). Градиентные величины берутся как средневзвешенные для каждого интервала времени (рис. 1в).



Рис. 1. Сквозная диффузия НТО через образец КБ ($\rho_{\rm T} = 1.78$ г/см³, L = 3.2 мм): а – изменение удельной активности ³Н в камерах ячейки, б – удельный суммарный выход активности ³Н в приемник, в – изменение средневзвешенного значения градиента удельной активности ³Н.

Приведенный на рис. 1 пример относится к диффузии несорбирующейся нейтральной частицы – тритированной воды (HTO⁰). Если частица, образуемая радионуклидом, сорбируется на минералах глинистого материала, как это имеет место для элементов, показанных на рис. 2, то кривая выхода

будет характеризоваться временем задержки (*t*₃), по которому определяется действительный коэффициент диффузии:

$$D_a = L^2 / (2\pi \cdot t_3).$$

В качестве модельной подземной воды использовался водный раствор реагентов CaCl₂, MgSO₄·7H₂O и NaHCO₃, содержащий (мг/л) Na⁺ – 75, Mg²⁺ – 7, Ca²⁺ – 27, HCO₃⁻ – 198, Cl⁻ – 48, SO₄²⁻ – 27, с величиной pH=7.8, соответствующий по концентрациям главных компонентов подземной воде Енисейского участка, где строится глубинный пункт захоронения PAO (Мартынов К.В. и др., 2017). Кроме радиоизотопа ³H с исходной удельной активностью 160 Бк/мл, измерявшейся методом жидкостного сцинтилляционного счета на автоматическом низкофоновом α - β -спектрометре Tri-Carb 3180TR/SL (Perkin Elmer, CША), в камеру источника добавлялся раствор стабильных элементов (Br – 1.5, Se – 1.2, Sr – 0.74, Cs – 1.5, U – 0.009 мг/л), содержания которых определялись на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Elan-6100 (Perkin Elmer, США). В измеренные величины суммарной активности ³H вводилась поправка на радиоактивный распад:

$$A = A_{u_{3M}} \cdot exp(\lambda \cdot t),$$

где λ - постоянная распада. Выбранные для изучения диффузии элементы образуют в растворе разные по заряду и размеру частицы: нейтральные молекулы (HTO⁰), простые и сложные катионы (Cs⁺, Sr²⁺, UO₂²⁺) и анионы (Br⁻, SeO₃²⁻).

Результаты экспериментов по сквозной диффузии шести изученных элементов в поровом растворе образцов глинистых материалов показаны на рис. 2. Так как испытанные материалы имеют близкий минеральный состав, диффузионные кривые выхода элементов для них подобны. Чуть меньшие количества прошедших через образцы элементов для материала ТБ связаны с чуть большими значениями плотности скелета. Для всех элементов диффузионные выходы описаны линейными зависимостями с высокой достоверностью (одиннадцать из двенадцати имеют R^2 >0.99), что подтверждает стационарный режим диффузии. Выход всех элементов кроме трития характеризуется небольшой сорбционной задержкой. Значения диффузионно-сорбционных характеристик изученных образцов, рассчитанные из коэффициентов аппроксимирующих уравнений, показаны на рис. 2, приведены в табл. 2. Более наглядными для сравнения, эти характеристики показаны на рис. 3 в виде гистограмм.



Рис. 2. Сквозная диффузия элементов через образцы КБ (L = 3.2-3.6 мм) и ТБ (L = 3.0-3.2 мм).

	Материал	К	КБ ($\rho_{\rm T} = 1.74-1.78 \ {\rm г/cm}^3$)					ТБ ($\rho_{\rm T}$ = 1.85-1.86 г/см ³)					
	Элемент	HTO	Br	Se	Sr	Cs	U	HTO	Br	Se	Sr	Cs	U
	$D_e \cdot 10^7$, cm ² /c	3,10	1,63	0,34	6,50	1,38	0,64	2,88	1,10	0,25	4,90	0,69	0,61
ſ	$D_a \cdot 10^8$, см ² /с	-	3,42	0,58	2,67	0,74	1,32	-	2,01	0,60	2,62	0,55	1,16
ſ		-	5	6	24	19	5	-	5	4	19	13	5

Таблица 2. Диффузионно-сорбционные характеристики уплотненных глинистых материалов

Первое, что обращает на себя внимание – это значения эффективного коэффициента поровой диффузии НТО (самодиффузии). Они на два десятичных порядка ниже, чем самодиффузия воды в объемном растворе – 2.4 · 10⁻⁵, см²/с. Это означает, что реальная просветность и эффективная

пористость в водонасыщенных глинистых материалах, уплотненных до $\rho_{\rm T} = 1.8$ г/см³, составляют примерно $\varepsilon_{\rm e}$ =0.01 при том, что расчетное значение пористости должно быть ε =0.35. Такой эффект возникает при водонасыщении образцов в результате набухания смектитовых минералов (монтмориллонит), составляющих значительную часть изученных материалов (табл. 1).

По абсолютному значению коэффициенты самодиффузии в изученных материалах при равной плотности примерно в два раза ниже, чем в бентонитах по данным (Ochs M., Talerico C., 2004) – $6.7 \cdot 10^{-7}$ см²/с. Такое расхождение, безусловно, является значимым, тем более что бентониты, содержащие вдвое больше монтмориллонита, должны иметь эффективную пористость ниже чем смешанные материалы.



Рис. 3. Диффузионно-сорбционные характеристики уплотненных глинистых материалов КБ $(\rho_r = 1.74 - 1.78 \text{ г/см}^3)$ и ТБ $(\rho_r = 1.85 - 1.86 \text{ г/см}^3)$.

Соотношение эффективных коэффициентов самодиффузии и поровой диффузии для катионов и анионов по нашим данным также отличается от модели (Ochs M., Talerico C., 2004). «Быстрее» воды (примерно вдвое) оказался не цезий, а стронций. Значения D_e для остальных заряженных частиц меньше, чем для НТО, причем для простых, однозарядных катиона (Cs⁺) и аниона (Br⁻) отличие составляет 2-3 раза, а для сложных, более крупных и заряженных (UO₂²⁺ и SeO₃²⁻) – 5-12 раз.

Таким образом, модель оценки эффективных коэффициентов диффузии для частиц разного заряда и размера в поровом растворе уплотненных глинистых материалов, предложенная в работе (Ochs M., Talerico C., 2004), представляется слишком упрощенной, не отвечающей реальным соотношениям и абсолютным значениям этих характеристик.

Вместе с тем, диапазон вариации значений D_e для самых разных элементов составляет чуть более одного десятичного порядка. Сорбционная задержка радионуклидов барьерными материалами при диффузионном переносе характеризуется коэффициентами сорбционной емкости (\Box) или сорбционного распределения (K_d). Эти характеристики гораздо более вариативны для разных элементов и сильно зависят от их концентрации, фонового состава раствора и физико-химических параметров (температура, давление, окислительно-восстановительные и кислотно-щелочные условия). Из изученных катионов величины \Box оказались близкими к ожидаемым только для стронция (Табл. 2, Рис. 3). Для цезия и урана значения \Box гораздо ниже обычно наблюдаемых при аналогичных физико-химических условиях из-за достаточно высоких концентраций, вызывающих понижение K_d в результате отклонения сорбционного распределения от изотермы Генри. Наблюдавшаяся небольшая сорбционная задержка «не сорбирующихся» анионов (брома и селена) является интересным фактом, требующим дальнейшего изучения.

Скорость заполнения сорбционной емкости защитного барьера, определяющая время выхода радионуклидов за его пределы (время проскока), характеризуется действительным коэффициентом диффузии (D_a), отражающим наложение эффектов поровой диффузии и сорбционной задержки. Для изученных материалов D_a уменьшается в последовательности: бром, стронций, уран, цезий, селен (Табл. 2, Тис. 3), в которой эти элементы будут преодолевать барьер и выходить в окружающую среду со скоростями, определяемыми величинами эффективных коэффициентов диффузии (D_e) и градиентов удельной активности или концентрации (Δa или ΔC).

Литература

Мартынов К.В., Коневник Ю.В., Захарова Е.В. Барьерные свойства кристаллических горных пород при миграции радионуклидов // Радиохимия. 2017. Т. 59. № 4. С. 371–378.

- Garcia-Gutierrez M., Cormenzana J.L., Missana T. et al. Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite // J. Iber. Geol. 2006. Vol. 32. No. 1. P. 37–53.
- Martynov K.V., Konstantinova L.I., Konevnik Yu.V., Proshin I.M., Zakharova E.V. Tritium diffusion through pore solution of crystal rocks (gneiss, lamprophyre) // Experiment in Geosciences. 2014. Vol. 20. No. 1. P. 94– 97.
- Ochs M., Talerico C. SR-Can. Data and uncertainty assessment. Migration parameters for the bentonite buffer in the KBS-3 concept Technical Report TR-04-18. Stockholm, 2004. 155 p.

УДК 550.424: 550.4.02: 550.41: 550.42 АДСОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ РТУТИ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ПОРОДАМИ МАЙКОПСКОЙ СЕРИИ

Салаватова Д.С., Фяйзуллина Р.В., Бычков Д.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва (salavatova-jamilya2012@yandex.ru, fiaizullina@geol.msu.ru, krok@geol.msu.ru)

ADSORPTION EXTRACTION OF MERCURY IONS FROM AN AQUEOUS SOLUTION BY ROCKS OF THE MAYKOP SERIES

Salavatova D.S., Fiaizullina R.V., Bychkov D.A.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (salavatovajamilya2012@yandex.ru, fiaizullina@geol.msu.ru, krok@geol.msu.ru)

Abstract. The behavior of mercury in the mud volcanic process has not been sufficiently studied. Mercury accumulates on clays by adsorption from water, and then desorption occurs and it begins its own behavior in the mud volcanic system. The determination of sorption characteristics for clays of the Maykop series of varying degrees of transformation has become our first priority. In this work, we studied the dependence of mercury adsorption on the pH of the solution and the duration of the contact of the solution with the adsorbent. Experimental adsorption isotherms are obtained, which are analyzed using the equations of Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, and Toth. It has been shown that the observed adsorption process is described by the Redlich-Peterson and Toth models, which indicates the predominantly chemical nature of adsorption and that the adsorption centers are not identical in their properties.

Keywords: mercury adsorption, mercury in mud volcanoes, adsorption isotherms, Maykop series

Грязевой вулканизм обеспечивается двумя процессами. Во-первых, это процесс изменения осадочных пород или так называемый иллит-смектитовый переход, т.е. преобразование смешаннослойных глин с высоким содержанием воды в гидрослюдистые минералы типа иллита с меньшим ее содержанием. Во-вторых – процесс выделения воды, в результате которого происходит изменение сорбционных свойств глинистых минералов: их удельная поверхность уменьшается и соответственно осуществляется переход компонентов, которые находились в сорбированном комплексе смешаннослойных смектитов в новообразованную воду. Поведение ртути в этих условиях в достаточной степени не изучено. Ртуть накапливается на глинах путем адсорбции из воды, и затем происходит ее десорбция, и она начинает собственное поведение в грязевулканической системе. О поведении ртути в процессах грязевого вулканизма в современной литературе говорится мало. Так, например, в работе португальских коллег (Mieiro, Pato et al., 2007) изучены керны осадков грязевого вулкана в Кадисском заливе (Атлантический океан, Португалия, Испания) и показано, что содержание ртути в них варьировалось от 9.0 до 86.2 нг/г. Имеются обобщенные данные по содержанию ртути в водах грязевых вулканов Керченского полуострова, Северо-Западного Кавказа, Азербайджана и Туркмении, которые составили от 0,2 до 0,5 мкг/л, со средней концентрацией 0,38±0,19 мкг/л, посчитанной на основании 10 замеров (Иванов, 1996). Таким образом, целью настоящего исследования стало изучение сорбционных свойств глин майкопской серии различной степени преобразованности по отношению к ионам ртути (II). Температура воздуха лаборатории на протяжении всех экспериментов составила 25,6±2,3°С. Для измерения равновесной концентрации ртути был использован метод «холодного пара» с атомно-абсорбционным окончанием на универсальном комплексе ртутеметрическом УКР-1МЦ с приставкой ПАР-3м («ЭкОН», Москва). Восстановителем служил 1% раствор борогидрида натрия в 1% растворе щелочи натрия. Для контроля кислотности растворов был использован pH-метр «Эксперт-001» («Эконикс-Эксперт», Москва). В качестве pHэлектрода использовался комбинированный стеклянный электрод «ЭСК-10601» («Измерительная техника», Москва). Концентрацию адсорбированной ртути определяли по разнице концентраций в растворах по формуле (Фяйзуллина и др., 2020):

$$\Gamma_i = \frac{(C - C_i) \cdot m_{p - pa}}{m_{cop \tilde{b} e h ma}},$$
(1)

где Γ_i – величина адсорбции (нг/г); C и C_i – исходная и равновесная концентрации ионов металла в растворе (нг/г); m_{p-pa} – масса раствора (г); $m_{copбeнma}$ – масса адсорбента (г). Степень извлечения ртути (E,

%) из растворов рассчитывалась по формуле:

$$E = \frac{C - C_i}{C} \cdot 100\% . \tag{2}$$

Влияние рН. Было показано, что максимальная адсорбция ртути происходит при pH=3-4 (Салаватова, Фяйзуллина, 2019) и составляет 240 мкг/г (E=99,3%). При рассуждении об изменениях степени извлечения элементов глинами в кислой среде нельзя исключать растворение глин. Однако растворение компонентов глин в среде с pH=3–4, на наш взгляд, маловероятно, поскольку изучаемые нами образцы глин содержат в основном глинистые минералы и кварц, которые обладают высокой кислотной стойкостью и не должны растворяться при данных условиях. Все описанные в настоящей работе эксперименты выполнены в диапазоне 3-4 единицы pH.

Кинетика адсорбции. Для изучения кинетики адсорбции на глине майкопской серии малой степени преобразованности было поставлено две серии: с перемешиванием и без него. В серии с перемешиванием пробирки взбалтывались вручную 3 раз в день. Время экспозиции составило от 15 минут до 1 месяца. На рисунке 1 видно, что спустя 4 дня в динамических условиях полнота удаления ртути достигает более 96% – процесс достигает равновесия. В условиях без перемешивания равновесие наступает только спустя 2 недели и сохраняется спустя месяц.



Рис. 1. Степень извлечения ртути в зависимости от времени (на оси абсцисс корень квадратный из времени в часах).

Изотермы адсорбции. Анализ изотерм адсорбции дает представление об особенностях процесса адсорбции, об эффективности выбранного сорбента и позволяет оценить целесообразность его применения для поглощения тех или иных веществ. В настоящей работе изотермы адсорбции были проанализированы с помощью уравнений Ленгмюра (Langmuir, 1916), Фрейндлиха (Freundlich, 1906), Редлиха-Петерсона (Redlich, Peterson, 1959) и Тота (Toth, 1971). Традиционно для нахождения параметров уравнений используют их линеаризованные формы. Однако, как показано в работе (Boulinguiez et al., 2008), гораздо эффективнее минимизировать нелинейный критерий хи-квадрат с помощью надстройки «поиск решения» в Microsoft Excel. Все дальнейшие результаты были получены с применением данного метода. Значения параметров уравнений и критерии χ^2 приведены в таблице 1. Критерий хи-квадрат рассчитывался согласно формуле:

$$\chi^{2} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\left(\Gamma_{i}^{pacy.} - \Gamma_{i}^{skcn.}\right)^{2}}{\Gamma_{i}^{skcn.}},$$
(3)

где χ^2 – критерий хи-квадрат, $\Gamma_i^{pacy.}$ – расчетная величина адсорбции (мг/г), $\Gamma_i^{scn.}$ – экспериментальная величина адсорбции (мг/г). Малое значение параметра χ^2 указывает на хорошее описание с помощью выбранной модели адсорбции.

Изотерма	Уравнение	Параметр	Значение	χ^2
Ленгмюра	$K_{I} \cdot C_{i}$	$\Gamma\infty$, мг/г	9,01	2,08
	$I_i = I \cdot \cdot \cdot \frac{E_i}{1 + K_L \cdot C_i}$	K_L	0,00147	
Фрейндлиха	1	n	2,08	0,677
	$\Gamma_i = K_F \cdot C_i^{\overline{n}}$	K_F	0,118	
Редлиха-	N C	g	0,641	0,241
Петерсона	$\Gamma_i = \frac{K_R \cdot C_i}{K_R \cdot C_i}$			
	$1 + a_R \cdot C_i^{g}$	a_R	0,113	
		K_R	0,0415	
Тота	$K_{T} \cdot C_{i}$	t	1,62	0,208
	$I_i = \frac{I_i}{I_i}$	a_T	38,3	
	$(a_T + C_i)^{\overline{t}}$	K_T	0,284	

		~			
І аплина І Папаметр	ы изотерм алсог	ющии пассчит	анные по четы р е	м молепям и к	питепии 🗸
Laominga I. Hapamer p	ы протеры адеор	John, pace mi		м модолли и к	phiophia

На рисунке 2 представлены изотермы адсорбции, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха и экспериментальные точки. Из полученных данных видно, что изотерма Ленгмюра плохо описывает процесс адсорбции. Это связано с тем, что уравнение Ленгмюра предполагает однослойную гомогенную адсорбцию с ограниченным числом эквивалентных адсорбционных центров, где каждый центр обладает постоянной энтальпией и энергией активации сорбции. Изотерма Фрейндлиха неплохо описывает процесс адсорбции в области высоких концентраций, но совершенно неприменима для области низких концентраций, за что неоднократно подвергалась критике.



Рис. 2. Изотермы адсорбции ртути на глине майкопской серии, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха.

Наиболее точно изученный процесс адсорбции описывают модели Редлиха-Петерсона и Тота (рис. 3), о чём свидетельствуют самые низкие значения χ^2 . Это говорит о преимущественно химической природе адсорбции и что адсорбционные центры не одинаковы по своим свойствам. Изотерма Редлиха-Петерсона (рис. 3*a*) была разработана как гибридная модель изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха. Изотерма Тота (Рис. 3*б*) разработана для улучшения аппроксимации изотермой Ленгмюра экспериментальных данных. Она полезна для описания гетерогенных адсорбционных систем и удовлетворительно описывает равновесия как при низких, так и при высоких концентрациях адсорбтива. Форма уравнения модели предполагает асимметричное квазигауссовское распределение энергии, при этом большинство адсорбционных центров имеют энергию адсорбции ниже среднего

значения. Полученные результаты показывают, что глины майкопской серии малой степени преобразованности активно сорбируют ртуть из водных растворов. Предельная адсорбция составляет более 10 мг/г (1 вес.%), что говорит о том, что в этих глинах может накапливаться значительное количество ртути.



Рис. 3. Изотермы адсорбции ртути на глине майкопской серии, рассчитанные по уравнениям Редлиха-Петерсона (*a*) и Тота (*б*).

Таким образом, было установлено, что при соотношении масс сорбента и раствора 1:500 адсорбционное равновесие наступает спустя 4 дня при активном перемешивании, и спустя 2 недели без перемешивания. К этому моменту полнота удаления достигает 96% и 94% соответственно. При более длительной экспозиции (1 месяц) равновесие сохраняется. Экспериментальные данные по адсорбции ртути лучше всего описываются уравнениями Редлиха-Петерсона и Тота.

Работа выполнена при поддержке грантов РНФ №19-17-00200 и РФФИ №19-05-00519.

Литература

Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Справочник, в 6 кн. Книга 5. М.: Недра, 1996. 352 с.

- Салаватова Д.С., Фяйзуллина Р.В. Моделирование адсорбции ртути (II) на глинах майкопской серии // Сборник материалов Х Всероссийской школы молодых ученых Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия. ИЭМ РАН Черноголовка, 2019. С. 122-124.
- Фяйзуллина Р.В., Кузнецов Е.В., Салаватова Д.С. Адсорбция ртути из водного раствора на синтетическом кремнийорганическом сорбенте // Вестник Моск. ун-та, 2020. Серия 4: Геология. № 3. С. 75-80.
- Boulinguiez B., Le Cloirec P., Wolbert D. Revisiting the determination of Langmuir parameters application to tetrahydrothiophene adsorption onto activated carbon // Langmuir, 2008. Vol. 24. P. 6420-6424.

Freundlich H.M.F. Over the adsorption in solution // J. Phys. Chem., 1906. Vol. 57. P. 385–470.

- Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids // J. Am. Chem. Soc., 1916. Vol. 38(11). P. 2221-2295.
- Mieiro C.L., Pato P., Pereira E., Mirante F., Coutinho J.A.P., Pinheiro L.M., Magalhães V.H., Duarte A.C. Total mercury in sediments from mud volcanoes in Gulf of Cadiz // Marine Pollution Bulletin, 2007. Vol. 54. P. 1539-1544.
- Redlich O., Peterson D.L. A useful adsorption isotherm // J. Phys. Chem., 1959. Vol. 63. P. 1024-1026.

Toth J. State equations of the solid gas interface layer // Acta Chem. Acad. Hung., 1971. Vol. 69. P. 311-317.

УДК 550.4+551.4+556.536 АМОРФНОЕ ВЕЩЕСТВО И ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ В ТЕХНОГЕННЫХ РЕЧНЫХ ИЛАХ Янин Е.П.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (yanin@geokhi.ru)

AMORPHIC SUBSTANCE AND CLAY MINERALS IN TECHNOGENIC RIVER SILTS Yanin E.P.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (yanin@geokhi.ru)

Abstract. Technogenic silts formed in the rivers of industrial regions represent a new type of modern channel deposits, which differ sharply from the background channel alluvium by granulometric characteristics, mineral composition and geochemical characteristics. Silts concentrate the bulk of the pollutants entering rivers with sewage and surface runoff and are the scene of the development of intense and extensive technogenic geochemical anomalies. A characteristic feature of silts is the presence in them of a significant amount of amorphous matter and clay minerals. The content of amorphous substance in the background alluvium is usually 10–11%, in silts it increases to 30%; the content of clay minerals in alluvium is less than 0.1%, in silts it reaches 1–3% and more. Amorphous matter and clay minerals largely determine the geochemical identity, cation exchange ability and instability (as a physicochemical system) of technogenic silts, determine their active secondary transformations and the behavior of chemical elements associated with silts (especially heavy metals).

Keywords: river, alluvium, technogenic silts, geochemical characteristics, mineral composition, amorphous matter, clay minerals

Необходимость выяснения роли хозяйственной деятельности человека в изменении минерального состава земной поверхности в свое время была обоснована В.И. Вернадским. В «Опыте описательной минералогии» он поставил перед собой задачу выяснить значение человека в генезисе минералов и пришел к выводу, что человек, изменяя характер химических процессов и химических продуктов, совершает в биосфере работу космического характера, которая «является с каждым годом все более значительным фактором в минеральных процессах земной коры и мало-помалу меняет их направление» (Вернадский, 1908, с. 138). Р. Шерлок (1922) и А.Е. Ферсман (1934) показали, что в результате хозяйственной деятельности человека в биосфере создаются новые типы горных пород, обладающие своеобразным минеральным составом и специфическими геохимическими свойствами.

Указанные процессы и явления особенно типичны для рек промышленно-урбанизированных районов, что обусловлено появлением здесь новых (техногенных) источников питания водотоков осадочным материалом и изменением параметров обстановки аллювиального осадконакопления. Это обусловливает образование в реках таких районов особой разновидности современных русловых отложений – техногенных речных илов, которые отличаются от типичного (фонового) аллювия морфологическим обликом, вещественным составом, физико-химическими свойствами и геохимическими характеристиками, которые относительно стабильны как в толще илов, мощность которых изменяется от 0,2–0,5 до 2–3,5 м, так и на значительные количества загрязняющих веществ, потенциально являются мощным источником их поступления в водную массу и биоту. Целью данной работы являлось установление роли аморфного вещества и глинистых минералов в формировании вещественного состава фонового руслового аллювия и техногенных илов.

Исследования были выполнены в бассейне р. Пахры – правом притоке р. Москвы. Пробы фонового аллювия (разнозернистые пески) отбирались в верховьях Пахры, расположенных вне зоны прямого техногенного воздействия, пробы техногенных илов (алевритовые и глинистые илы) – в р. Пахре (ниже г. Подольска – крупного промышленного центра Московской области), р. Петрице (в зоне влияния Львовского завода цветных металлов и предприятий г. Климовска) и р. Свинорье (в нее в свое время осуществлялся сброс сточных вод Апрелевского завода грампластинок). Из иловых карт очистных сооружений Подольска и Климовска были отобраны пробы осадков городских сточных вод (ОСВ), характеризующих состав техногенного осадочного материала, поступающего в реки с канализационным стоком. Отбор проб осуществлялся пластиковым совком (аллювий) и с помощью бура ТБГ-1 (техногенные илы и ОСВ) в белые полотняные мешочки; пробы высушивались на воздухе (в тени), просеивались через капроновое сито (диаметр отверстий 1 мм), квартовались и помещались в пакеты из кальки. Валовые содержания Cr, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd и Pb в пробах фонового аллювия, техногенных илов и ОСВ определялись атомной абсорбцией; олова – количественным эмиссионным спектральным методом; компоненты петрохимического состава отложений исследовались по стандартным методикам (сочетание гравиметрического, объемного комплексонометрического, потенциометрического, пламенно-фотометрического, фотоколориметрического методов), бенз(а)пирен и массовая доля нефтепродуктов – спектрофлуориметрическим анализом при низких температурах; определение количества аморфного вещества и идентификация глинистых минералов осуществлялось с помощью рентгенографического фазового полуколичественного анализа.

Фоновый аллювий, развитый в реках бассейна Пахры, близок составу природных почв и четвертичных отложений Русской равнины и характеризуется высокими содержаниями кремнезема и глинозема, что является следствием минерального состава (преобладание кварца, присутствие полевых шпатов) (Янин, 2007). Техногенные илы по своему гранулометрическому, минеральному и химическому составу резко отличаются от фонового аллювия, что обусловлено спецификой поступающего с освоенных территорий осадочного материала (в составе поверхностного стока и сточных вод) и своеобразием геохимических условий среды техногенного осадконакопления. Они характеризуются пониженными содержаниями кремнезема, высокими – глинозема, оксидов железа, органического вещества и ряда других соединений. Важнейшая особенность илов – очень высокие концентрации тяжелых металлов и органических веществ техногенного происхождения. В целом вещественный состав техногенных илов закономерно близок составу ОСВ (Табл. 1).

Volutionality	Фоновый	Te	хногенные речн	ые илы	OCP
Компоненты	аллювий	Пахра	Петрица	Свинорье	OCB
		Осно	овные, %		
SiO ₂	87,64	61,70	51,27	55,71	25,85
TiO ₂	0,20	0,38	0,547	0,58	0,23
Al_2O_3	4,89	8,63	8,38	9,32	4,60
Fe_2O_3	0,86	3,50	5,82	2,69	1,10
FeO	0,30	1,40	0,98	2,27	3,00
MnO	0,014	0,02	0,429	0,16	0,05
MgO	0,20	0,66	0,96	1,05	1,40
CaO	0,127	6,08	2,88	2,77	8,40
Na ₂ O	0,84	0,68	0,61	0,62	0,38
K ₂ O	1,36	1,62	1,69	1,76	0,80
P_2O_5	0,153	0,58	1,809	0,57	3,00
SO ₃	0,028	1,21	0,83	1,40	4,11
$\Pi\Pi\Pi^*$	3,26	13,42	24,77	20,89	47,79
Сумма	99,872	99,88	100,975	99,79	100,71
H_2O^-	1,73	3,72	4,16	4,57	7,81
H_2O^+	0,33	1,96	1,15	1,73	3,55
CO_2	0,04	1,82	1,12	0,98	2,75
Фтор	0,013	0,060	0,050	0,036	0,130
		Тяжелые м	иеталлы, мг/кг		
Хром	51	200	105	75	750
Никель	18	80	45	380	430
Медь	30	500	360	150	850
Цинк	99	300	950	149	995
Серебро	0,04	5,12	6,8	4,25	9,1
Кадмий	0,10	4,2	1,5	2,5	12,5
Олово	4,7	30	20,5	6,5	210
Свинец	29	400	986	85	1450
		Органически	е вещества, мг/к	Г	
Нефтепродукты	< 50	750	4300	300	16200
Бенз(а)пирен	< 0,01	0,03	1,41	0,01	0,14

Габлина 1	I. Химі	ический	состав	русловых	отложений	бассейна	Пах	ры и (ОСВ г	Поло	пьска
гаолица і	I. ZYRINI	1 CON MIN	COCTAB	русловыл	опложении	Oaccentra	пал	рыис		подо	льска

* Потери при прокаливании.

Экспериментальная геоэкология

Важнейшей особенностью ОСВ и соответственно техногенных илов является очень высокое содержание в них аморфных (рентгеноаморфных) веществ и повышенное количество глинистых минералов (Табл. 2, Рис. 1). Если в фоновом аллювии доля аморфной фазы составляет ~11%, то в техногенных илах она увеличивается до 17–30% и более. Высокая доля аморфных веществ в ОСВ свидетельствует о том, что сточные воды (техногенная взвесь) являются основным источником их поступления в водотоки.

Место	Глинистые минералы	Аморфное вещество	Основные глинистые минералы*		
Фоновый аллювий					
Верховья р. Пахры	< 0,1	11,4	Иллит		
Осадки городских сточных вод					
г. Подольск	6,2	31,6	Каолинит, хлорит, смектит, иллит		
г. Климовск	2,2	33,5	Иллит, каолинит, хлорит		
Техногенные илы, р. Пахра					
100 м ниже Черного	3,4	17,5	Иллит, смектит		
Техногенные илы, р. Петрица					
верховья	0,3	33,0	Иллит, каолинит, хлорит		
верховье, «пруд»	0,5	39,3	Иллит, каолинит, хлорит		
Климовск, центр	0,2	27,3	Иллит		
Климовск, центр	0,2	24,7	Иллит		
ниже Климовска	0,6	30,6	Иллит, каолинит, хлорит		
ниже Сергеевки	0,3	24,2	Иллит		
устье	0,1	27,7	Иллит		
Техногенные илы, р. Свинорье					
ниже Апрелевки	0,3	30,9	Иллит, каолинит, хлорит		
ниже Апрелевки	1,2	29,0	Каолинит, хлорит, иллит		
устье	0,1	24,7	Иллит		

Таблица 2. Аморфное вещество и глинистые минералы в различных образованиях, %

* В порядке убывания содержания.

Содержание глинистых минералов в фоновом аллювии не превышает 0,1%. В техногенных илах их количество заметно увеличивается, изменяясь от 0,2 до 3,4%. Особенно велико содержание глинистых минералов в осадках городских сточных вод, причем более высокие уровни глинистых минералов в ОСВ Подольска находят отражение в их существенно повышенных количествах в техногенных илах Пахры. В фоновом аллювии из глинистых минералов надежно идентифицирован лишь иллит. Более разнообразен состав глинистых минералов ОСВ, в которых обнаружены иллит, каолинит, смектит и хлорит. В техногенных илах практически повсеместно присутствует иллит, достаточно часто встречаются каолинит и хлорит. Характерно наличие значимых количеств смектита в ОСВ г. Подольска и в илах р. Пахры. Не исключено, что в данном случае смектит представляет собой тонкоземлистый агрегат глинистых минералов (болюс), состоящий главным образом из монтмориллонита, кварца и кальцита и образующийся в ходе очистки более минерализованных (нежели речные) сточных вод. Показательно, что в ОСВ и соответственно в техногенных илах довольно часто встречается аморфный оксид алюминия, а в илах р. Свинорье обнаружен достаточно редкий в природе аморфный карбонат кальция. В техногенных илах (тяжелая фракция) очень велико содержание (по сравнению с фоновым аллювием) гидроксидов железа (рис. 2). Хорошо известно, что в природных (естественных) условиях центральной части Русской равнины все эти минеральные образования, как правило, редко встречаются в типичном русловом аллювии, они в большей степени характерны для старичных и пойменных отложений (Лазаренко, 1964). Тем не менее их присутствие в русловых техногенных илах (в более высоких количествах) вполне закономерно, они, судя по всему, в значительных количествах поступают в водотоки в составе техногенной взвеси и (возможно) отчасти образуются непосредственно в речной среде в специфических условиях обстановки техногенного осадконакопления даже на стадии раннего диагенеза аллювиальных отложений. Не исключено, что глинистые минералы, присутствующие в техногенных илах, в основном также поступают в водотоки со сточными водами (с техногенным осадочным материалом). Можно с уверенностью предположить, что основу аморфного вещества илов составляют органическое вещество (в том числе техногенного происхождения – нефтепродукты, полициклические ароматические углеводороды, синтетические

Труды ВЕСЭМПГ-2020

поверхностно-активные вещества и др.), в определенном количестве присутствуют различные жиры и азотистые соединения, аморфные оксиды железа и (очевидно) кремния, различные органоминеральные образования, встречаются также аморфные оксиды алюминия и тонкоземлистые агрегаты глинистых минералов. Обычно наиболее высокими содержаниями аморфных веществ отличаются верхние слои (0–50 см) техногенных илов, нередко (по консистенции) представляющие собой своеобразный аморфный гидрогель.



3·-•глинистые минералы.¶



Рис. ·2. ·Гидроксиды ·железа · в ·русловых ·отложениях · (бассейн ·р. ·Пахры). ·Участки: ·¶ І·--фон, ·II ·- · сельскохозяйственный ·район, ·III ·-- · городской, ·IV ·-- ·водоемы ·на ·территории ·свалки · отходов ·(Янин, ·2018)¶

Безусловно, аморфное вещество техногенных илов играет важную геохимическую роль, поскольку во многом обусловливает их основные сорбционные свойства и способность к накоплению различных поллютантов, включая тяжелые металлы, т. е. в существенной мере определяет значимость илов, с одной стороны, как концентраторов загрязняющих веществ, с другой – как потенциальных источников вторичного загрязнения водной массы при вторичных (диагенетических) преобразованиях отложений. Наличие в илах значительного количества аморфного вещества существенно увеличивает их коллоидальную активность, набухание, водопроницаемость, липкость, гидрофильность. Следует также отметить, что русла загрязненных рек представляют собой своеобразные природные лаборатории, позволяющие изучать литологические, физико-химические, геохимические и другие аспекты аллювиального литогенеза; такие сведения крайне важны для понимания сущности осадочного процесса и породообразования

Работа выполнена в рамках государственного задания ГЕОХИ РАН.

Литература

- Вернадский В.И. Опыт описательной минералогии. Т.1. Самородные элементы. Вып. 1. СПб., 1908. 176 с.
- Лазаренко А.А. Литология аллювия равнинных рек гумидной зоны. М.: Наука, 1964. 236 с.

Ферсман А.Е. Геохимия. Т. 2. Л.: ОНТИ-Химтеорет, 1934. 254 с.

- Янин Е.П. Особенности минерального состава русловых отложений реки Пахры (Московская область) в зонах техногенного воздействия // Бюллетень МОИП. Отдел Геологический. – 2007. Т. 82. – Вып. 5. С. 48–55.
- Янин Е.П. Техногенные речные илы (условия формирования, вещественный состав, геохимические особенности). М.: НП «АРСО», 2018. 415 с.

Sherlock R. Man as a geological agent. An account of his action on inanimate nature. London, 1922. 372 p.

Yanin E.P. Material Composition and Geochemical Characteristics of Technogenic River Silts // Geochemistry International. 2019. V. 57. № 13. P. 1361–1454.

УДК 543.52 НОВЫЙ ТИП ДЕТЕКТОРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ГАММА-ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ Володин В.Д., Травкина А.В. Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (a_travkina@mail.ru)

NEW TYPE OF DETECTOR FOR HIGH-ENERGY $\gamma\text{-}RAY$ EMITTERS MEASURMENT Volodin V.D., Travkina A.V.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (a_travkina@mail.ru)

Abstract. The detector of γ -rays based on the registration of electron-positron pairs generated by γ -quanta is proposed. The efficiency of this process, and hence the efficiency of gamma-ray photon detection in this device is increases with energy. The efficiency of registration of high-energy γ -rays by the pair detector is investigated.

Keywords: high energy gamma-emitters, electron-positron pair, gamma spectrometry

Гамма-спектрометрический анализ свежего облученного ядерного топлива затруднен высокой загрузкой детектора, обусловленной слабо информативной низкоэнергетической частью спектра. При этом эффективность регистрации гамма- квантов с ростом энергии стремительно падает, снижая информативность высокоэнергетической части спектра, в которой располагаются характеристические линии короткоживущих осколков деления.

Предложен детектор, основанный на регистрации электрон-позитронных пар, порождаемых гамма- квантами, эффективность регистрации которых при этом не снижается, а растет с энергией, что устраняет вышеописанные трудности, возникающие при анализе свежих осколков деления.

Предложенный детектор в простейшем варианте представляет собой комбинацию из трех сцинтилляционных кристаллов пластинчатой формы, расположенных стопкой, каждый из которых снабжен собственным ФЭУ. При рождении электронно-позитронной пары в центральном кристалле и ее аннигиляции два гамма- кванта с энергией 511 кэВ, разлетаясь под углом 180°, одновременно поглощаются в боковых пластинах, вызывая одновременно вспышки сцинтилляции во всех трех кристаллах.

Схема возможного события успешной регистрации пары гамма- квантов представлена на рис.1.





На спектре, набираемом с центрального канала, при таком отборе остается лишь пик двойного вылета, что упрощает его вид и дальнейший анализ.

Созданный макет парного спектрометра в простейшем исполнении представляет собой трехканальный вариант с тремя кристаллами диаметром 50 и толщиной 15 мм каждый из CsI(Tl) со спектральным разрешением 10% по линии 667 кэВ.

Схема простейшего парного сцинтилляционного спектрометра и образцы модельных спектров излучения стандартного препарата ²³²Th представлены на рис. 2 и 3 соответственно.



Рис. 2. Схема парного сцинтилляционного спектрометра.



Рис. 3. Спектры излучения ²³²Th, зарегистрированные центральным кристаллом парного спектрометра, подключенным напрямую к MCA (1) и спектрометром в целом в режиме совпадений (2).

Методика и техника эксперимента

Оценочное моделирование парного детектора осуществляли методом Монте-Карло. При моделировании считалось, что детектор находится в однородном параллельном пучке гамма-квантов с энергией 2,6 МэВ, распространяющихся вдоль плоскости кристаллов со стороны одной из боковых поверхностей.

Помимо решения задачи гамма- спектрометрических измерений свежего облученного ядерного топлива, связанных с высокой загрузкой детектора, разработанный макет парного спектрометра благодаря эффективной регистрации высоко энергетического гамма- излучения может быть адаптирован для решения ряда геохимических задач. В частности, для изучения неравномерности радиоактивности морского дня, изучения и поиска полезных ископаемых (Sartini et al., 2011). Кроме того, описанный в данной работе прибор может применяться при мониторинге аварийных радиационных ситуаций в морской среде, позволяя обнаруживать сравнительно короткоживущие техногенные радионуклиды с высокими энергиями (Thornton et al., 2013).

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема 0137-2020-0010).

Литература

Sartini L., Simeone F., Pani P. et al., Nucl. Instrum. Meth. In Ohys. Res., Ser. A, 2011, v. 626-627, pp. S145-S147.

Thornton B., Oshnishi S., Ura T. et al. Continuous measurement of radionuclides distribution of Fukushima using a towed sea-bed gamma ray spectrometer. Deep-Seas Res. I, 2013, v. 79, pp. 10-19.

УДК 543.42

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ АНАЛИЗА НЕФТИ МЕТОДАМИ АЭС-ИСП И МС-ИСП Гребнева-Балюк О.Н., Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Лапшин С.Ю., Пряжников Д.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (grebneva@geokhi.ru)

STUDY OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF NATURAL HYDROCARBON SYSTEMS ON THE EXAMPLE OF OIL ANALYSIS BY ICP-AES AND SF-ICP-MS Kubrakova I.V., Tyutyunnik O.A., Lapshin S.Yu., Pryazhnikov D.V.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (grebneva@geokhi.ru).

Abstract. The elemental composition of oil characterizes age and its origin, source regions and migration routes; these data are used when searching for oil fields. Thus, it is desirable that the information on the composition of hydrocarbon systems be as complete as possible. The example of oil of various compositions shows the possibility of detailed elemental analysis by ICP-AES and SF-ICP-MS methods after microwave sample preparation. The conditions for the decomposition of samples of light and heavy oil were selected. The effects of residual acidity and residual carbon on the formation of an analytical signal in ICP methods were investigated. The possibility of ICP-AES determination of 20 elements at the level of 100n - 0.0n μ g / g and 42 elements of SF-ICP-MS determination at the level of 100n - 0.0n ng / g under the selected conditions of preparation and measurement was shown. The microelement composition of oil in a number of Tatarstan fields was studied, reflecting their geochemical specificity.

Keywords: elemental composition of oil, microwave sample preparation, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry, interferences

Данные об элементном составе природных углеводородных систем, в частности информация о группе редкоземельных элементов, важны для фундаментальных геохимических исследований, в том числе для понимания механизмов глубинных геохимических процессов, путей переноса и накопления металлов и условий рудообразования.

Основными методами, используемыми для элементного анализа нефти, являются атомноабсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией, пламенно-атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП).

Все перечисленные инструментальные методы анализа ориентированы, в основном, на анализ растворов. Причем ИСП-методы предъявляют достаточно жесткие требования к содержанию солей и органических веществ. Для получения растворов, отвечающих требованиям ИСП-спектрометров, используется микроволновая (МВ) пробоподготовка.

Цель данной работы – разработка аналитической схемы анализа нефти на базе MB пробоподготовки с последующим определением элементов спектральными методами с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП и МС-ИСП с высоким разрешением). На примере нефти месторождений Татарстана с различной вязкостью (легкая (1) и сверхвязкая (2)) показать применимость выбранных условий аналитической схемы.

Экспериментальная часть

Для MB разложения проб использовали лабораторную систему MARS6 (CEM Corp., CIIIA) (максимальная выходная мощность 1800 Вт, частота 2,45 ГГц) с сосудами iPrep (объём сосуда - 110 мл, максимальная температура – 280° C). Температуру реакционной смеси в каждом сосуде контролировали с помощью системы iWave. Одновременно можно проводить разложение до 12 образцов. Перед отбором пробы образцы нагревали на водяной бане при температуре $\approx 80^{\circ}$ C в течение 30 мин для гомогенизации проб. В сосуд помещали 200 - 1000 мг (с точностью до 0,1 мг) образца, добавляли 10 мл конц. HNO₃. Полученную смесь выдерживали в вытяжном шкафу в течение 10-15 мин во избежание резкого подъема давления в сосуде на начальной стадии разложения. После этого сосуды собирали и устанавливали в опорный модуль. Пробоподготовку проводили согласно следующей программе: набор температуры до 210-240°C в течение 25-35 мин; выдержка при заданной температуре (210, 220, 230, 240°C) в течение 10-20 мин; охлаждение (>80°C) – 15 мин. После охлаждения до 80°C полученный раствор количественно переводили в объем 25-100 мл бидистиллированной водой.

Определение элементов выполняли с использованием АЭС-ИСП спектрометра IRIS Intrepid II DUO (Thermo Electron Corp., США) с полупроводниковым CID-детектором. Спектральный диапазон прибора 165 – 1050 нм.

МС-ИСП измерения выполняли на спектрометре высокого разрешения с двойной фокусировкой ELEMENT XR (Finnigan MAT., Германия).

Правильность выбранных условий анализа контролировали с использованием стандартного образца состава (СОС) Conostan S-21 (SPC Science, Канада) с содержанием 100 мкг/г аналитов (Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn).

Результаты и их обсуждение

При выборе параметров MB разложения варьировали массу образца, температуру и время MB нагрева. Исследования проводили на примере разложения сверхвязкой нефти, как наиболее сложного объекта.

Установлено, что с увеличением навески образца расход кислоты увеличивается и, следовательно, остаточная кислотность снижается до уровня 0,3 М при разложении 1 г, что дает возможность проанализировать получаемый раствор методом АЭС-ИСП с минимальным разбавлением. Для АЭС-ИСП-определения раствор после разложения переводили в колбу объемом 25 мл. При использовании МС-ИСП-спектрометра с высоким разрешением, обеспечивающего существенно более низкие пределы обнаружения элементов, можно применять гораздо большее разбавление; в настоящей работе растворы после разложения разбавляли бидистиллированной водой в 50 раз.

Другим важным параметром является содержание в получаемых растворах остаточного углерода (отношение содержаний углерода до и после разложения). Результаты, полученные для остаточного углерода при температуре 220°С, показывают, что с увеличением навески увеличивается содержание остаточного углерода. Увеличение температуры с 220°С до 240°С приводит к снижению концентрации остаточного углерода.

Экспериментально показано, что образец нефти любого состава массой до 1000 мг разлагается полностью. Этому способствуют геометрия сосуда и выбранные условия МВ разложения.

В качестве «рабочей» выбрана масса 500±100 мг, которая достаточна для определения большинства содержащихся в нефти элементов; в то же время, «мягкие» условия разложения (температура 220-230°С) позволяют увеличить срок службы реакционных сосудов.

Элемент/длина волны, нм	Предел определения, мкг/г	Нефть 2, мкг/г	Нефть 1, мкг/г
A1396.1	0,4	8,8±0,3	6,5±0,2
Ba455.4	0,2	<ПО	<ПО
Ca317.9	0,04	$7,8{\pm}0,2$	7,1±0,2
Cd228.8	0,02	$1,10\pm0,05$	<ПО
Cr357.8	0,04	$0,30{\pm}0,05$	0,30±0,05
Cu324.7	0,02	0,16±0,01	<ПО
Fe259.9	0,4	9,3±0,3	$1,6\pm0,1$
K766.4	0,2	<ПО	2,9±0,1
Mg285.2	0,02	$0,18{\pm}0,01$	<ПО
Mn257.6	0,04	0,20±0,02	<ПО
Mo202.0	0,05	$0,5{\pm}0,05$	<ПО
Na818.3	1,0	4,5±0,1	<ПО
Ni231.6	0,06	39,0±0,5	22,8±0,7
P214.9	1,0	<ПО	<ПО
S182.0	4,0	40±1 мг/г	20,7±0,6 мг/г
Sn283.9	0,6	<ПО	<ПО
Sr407.7	0,4	<ПО	<ПО
Ti334.9	0,2	<ПО	<ПО
V292.4	0,2	190±5	$65,5\pm0,5$
Zn213.8	0,1	<ПО	<ПО

Таблица 1. АЭС-ИСП-определение содержания элементов методом АЭС-ИСП (n=3, P=0,95)
Полученные результаты по выбору условий MB разложения для последующего АЭС-ИСПопределения элементов в нефти показали, что в растворах после разложения нефти присутствуют остаточный углерод, который может оказывать влияние на формирование аналитического сигнала, в особенности, при МС-ИСП.

Нами показано, что при АЭС-ИСП определении присутствие углерода (в исследованных концентрациях лимонной кислоты 10, 100 и 900 мкг/мл в пересчете на углерод) не влияет на базовую линию для наиболее важных аналитов нефти - Ni, Fe, V. В случаях, если есть флуктуация базовой линии может быть использована коррекция фона.

В Табл. 1 приведены результаты АЭС-ИСП определения элементов, в том числе полученные методом стандартных добавок с использованием СОС Conostan S-21.

Показано, что в отличие от АЭС-ИСП, при МС-ИСП определении наличие углерода может оказывать значительное влияние на ряд изотопов. Так, например, для 63 Cu⁺ наблюдалось увеличение сигнала на 20%, для 60 Ni⁺ и 66 Zn⁺ на 30%, для 24 Mg⁺ и 39 K⁺ на 50%.

Важно отметить, что исследования показали практическое отсутствие влияния углерода на формирование аналитических сигналов РЗЭ – важнейших маркеров, характеризующих происхождение нефти. Это позволяет проводить определение всей группы на уровне низких концентраций без привлечения предварительного концентрирования. Результаты МС-ИСП-определения элементов приведены в Табл. 2.

Изотоп	Предел определения, нг/г	Нефть 2, нг/г	Нефть 1, нг/г
	Режим «низ	кое разрешение»	
${}^{9}\mathrm{Be}^{+}$	0,4	$7,5{\pm}0,5$	5,2±0,5
${}^{69}\text{Ga}^{+}$	0,2	60±2	21±1
$^{74}{ m Ge^{+}}$	0,1	5,3±0,5	3,1±0,3
$^{77}{ m Se^{+}}$	5,0	55±1	17±1
$^{85}Rb^{+}$	0,4	3,3±0,3	<ПО
$^{88}{ m Sr}^+$	0,04	30±5	10±1
$^{89}Y^{+}$	0,05	2,3±0,1	1,19±0,04
$^{90}{ m Zr^{+}}$	0,3	20±1	3,3±0,1
⁹³ Nb ⁺	0,4	<ПО	<ПО
$^{115}In^{+}$	0,08	3,9±0,1	4,33±0,03
$^{121}{ m Sb}^+$	0,5	1,50±0,05	5,3±0,5
$^{139}La^{+}$	0,06	2,3±0,2	1,50±0,05
$^{140}Ce^{+}$	0,06	2,0±0,1	1,30±0,01
141 Pr ⁺	0,02	0,50±0,05	0,40±0,04
$^{143}Nd^{+}$	0,06	0,±0,05	0,40±0,03
$^{147}Sm^{+}$	0,006	0,80±0,05	0,30±0,05
$^{151}Eu^{+}$	0,005	0,30±0,05	0,20±0,03
$^{157}\text{Gd}^{+}$	0,01	0,50±0,05	0,45±0,05
$^{159}{ m Tb}^+$	0,002	0,10±0,01	0,070±0,005
$^{161}\text{Dy}^+$	0,006	0,50±0,03	0,40±0,01
$^{165}\text{Ho}^{+}$	0,002	0,080±0,005	0,050±0,005
$^{166}{\rm Er}^{+}$	0,006	0,26±0,03	<ПО
$^{169}\text{Tm}^{+}$	0,002	<ПО	<ПО
$^{172}{ m Yb^{+}}$	0,008	0,20±0,02	0,10±0,01
$^{175}Lu^{+}$	0,004	0,050±0,005	0,030±0,005
$^{180}{ m Hf^{+}}$	1,0	<ПО	<ПО
$^{181}{ m Ta}^+$	2,0	<ПО	<ПО
$^{184}W^{+}$	8,0	<00	<ПО
$^{209}{ m Bi^{+}}$	0,6	<ПО	<ПО
$^{232}\text{Th}^{+}$	0,6	<00	<ПО
$^{238}U^{+}$	0,04	0,90±0,05	0,20±0,02

Таблица 2. Результаты МС-ИСП-определения элементов (n=3, P=0,95)

Изотоп	Предел определения, нг/г	Нефть 2, нг/г	Нефть 1, нг/г			
	Режим «среднее разрешение»					
$^{7}\mathrm{Li^{+}}$	9,0	<ПО	<ПО			
$^{24}Mg^+$	0,8	10±1	2,5±0,2			
$^{45}Sc^{+}$	0,04	$0,95{\pm}0,05$	$0,60{\pm}0,05$			
$^{55}Mn^{+}$	8,0	250±10	85±5			
⁵⁹ Co ⁺	0,2	28,2±0,7	28,4±0,2			
⁶³ Cu ⁺	1,0	40±1	12±1			
$^{66}Zn^{+}$	4,0	<ПО	<ПО			
$^{110}Cd^{+}$	0,6	$1100{\pm}100$	3,0±0,2			
$^{133}Cs^{+}$	0,6	<ПО	<ПО			
$^{205}\text{Tl}^{+}$	0,04	<ПО	$0,7{\pm}0,5$			
Режим «высокое разрешение»						
$^{75}As^{+}$	6,0	70±5	<ПО			

Важной геохимической характеристикой нефти является вид распределения содержаний элементов, отнесенных к их содержаниям в хондрите С1. Получаемая картина отражает не только условия формирования и особенности геологического материала, но и корректность полученных аналитических данных. Спектры распределения нормализованных к хондриту С1 содержаний РЗЭ для анализируемых образцов нефти представлены на Рис. 1.



Рис. 1. Распределение содержания РЗЭ в образцах (1) и (2), нормализованные на хондрит С1.

Выводы

Установлена возможность и выбраны условия микроволнового разложения образцов легкой и сверхвязкой нефти массой до 1000 мг. Исследованы влияния остаточной кислотности и остаточного углерода на формирование аналитического сигнала в АЭС-ИСП и МС-ИСП (высокое разрешение).

Показана возможность АЭС-ИСП определения 20 элементов на уровне 100n - 0,0n мкг/г и 42 элементов МС-ИСП определения (с высоким разрешением) на уровне 100n - 0,0n нг/г в выбранных условиях МВ подготовки и измерения.

Работа выполнена в рамках темы 0137-2019-0011 при частичной поддержке РФФИ (грант 18-29-06044 мк).

УДК 553.22+551.2

РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К ПРОМЫШЛЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ЗОЛОТО-ИЛЬМЕНИТОВЫХ РОССЫПЕЙ СИХОТЭ-АЛИНЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ ПИРО-ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ Молчанов В.П.¹, Медков М.А.², Юдаков А.А.²

¹Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, ²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, (vpmol@mail.ru)

DEVELOPMENT OF APPROACHES TO INDUSTRIAL PROCESSING OF GOLD-ILMENITE PLACERS OF THE SIKHOTE-ALIN WITH THE USE OF PYRO- HYDROMETALLURGICAL METHODS Molchanov V.P.¹, Medkov M.A.², Yudakov A.A.²

¹Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok, ²Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, (vpmol@mail.ru)

Abstract. During our research of capabilities of pyro-hydrometallurgical methods of enrichment we used the material of magnetic and nonmagnetic fraction of the gravity concentrate of gold-ilmenite placers of the Ariadnensky ultrabasic massif (Primorye) was a raw product. Whe next racting TiO_2 from ilmenite magnetic fraction using the traditional vitriolic method we replaced the liquid sulfating agent with solid ammonium sulfate. Water leaching at a temperature of 360° Callowedus to transfer all of the titanium and most of iron as very soluble in water double salts. When extracting gold from non magnetic fraction we used thio carbamide-thiosulphate leaching solutions (metal extraction grade equalled 89-90%) instead of cyanides. The conducted research allowedus to develop technology basics for gold-ilmenite placers' processing by methods of gravity, electromagnetic separation, pyro- hydrometallurgy thus observing the principles of rational environmental management and safety.

Keywords: titanium, gold, gravity, electromagnetic separation, pyro-hydrometallurgy, gold-ilmenite placers, Primorye

Приморье с давних пор известно своими золотыми россыпями (Леликов и др., 2013). Благородные металлы (БМ) добывали здесь еще со времен Бохайского царства (VIII-Хвв). К настоящему времени большинство россыпей БМ практически полностью исчерпали свой ресурсный потенциал. В этих условиях укрепление сырьевой базы региона связано с комплексными проявлениями экзогенной минерализации. Именно к ним относятся титаноносные россыпи Сихотэ-Алинского орогенного пояса, в которых минералы БМ являются попутными компонентами. Большинство из них пространственно и генетически связано с синорогенными интрузиями базит-ультрабазитов. Основными направлениями их освоения являются углубленная минералого-геохимическая оценка, комплексное использование и глубокая переработка сырья. Примером такого подхода могут послужить ильменитовые россыпи Ариадненского массива ультрабазитов, в которых авторами впервые обнаружены минералы БМ (Молчанов и др., 2017).

Ариадненский массив базит-ультрабазитов, расположенный в среднем течении р. Малиновка (площадь водосбора р. Уссури, притока р. Амур), относится к группе дифференцированных интрузий Ариадненского металлогенического пояса, приуроченных к Самаркинскому террейну юрской аккреционной призмы. В геологическом строении Ариадненского рудно-россыпного узла, совпадающего с контурами одноименного массива, принимают участие верхнеюрские турбидиты и олистостромы аккреционной призмы с включениями позднепалеозойских и нижнемезозойских океанических кремней, сланцев, известняков и базальтов, которые прорваны Ариадненской интрузией базит-ультрабазитов раннемелового возраста. Ее южная часть сложена перидотитами и оливиновыми пироксенитами, к северу преобладают ильменитовые и роговообманковые габбро, переходящие в диориты, монцодиориты и сиениты. Вышеперечисленные стратифицированные и магматические образования, в свою очередь, прорваны поздними гранитоидами, дайками основного и кислого состава позднемелового возраста (Геодинамика, 2006).

Ариадненский массив продуцирует ряд крупных титаноносных россыпей. Так, протяженность россыпей р. Тодохова и ее правого ручья р. Потапова составляет соответственно 4,8 км и 1,2 км при ширине до 520 м и 280 м, средней мощности продуктивного пласта 7,4 м и содержанием ильменита до

375,5 кг/м³. Балансовые запасы TiO₂ категории C₁+ C₂ по состоянию на 01.01.2019 г. составляют 702 тыс. т, а прогнозные ресурсы достигают 500 тыс.т.

Предварительные минералогические исследования исходных песков показали, что титан в россыпях представлен исключительно ильменитом, который является главным минералом для промышленного извлечения. Вещественному составу исходных продуктивных песков присуще преобладание TiO₂ (19,55 мас. %), SiO₂ (19,72 мас. %), Fe₂O₃ (19,9 мас. %), MgO (4,48 мас. %). Среди постоянных примесей фиксируются редкие, редкоземельные и благородные металлы. Редкоэлементный состав характеризуются присутствием Ta (до 100 г/т) и Nb (до 11 г/т). Концентрации редкоземельных элементов незначительно выше кларкового уровня. Содержание Au и Pt редко превышают 0,1г/т, в то время как Pd присутствует в количествах до 1,1 г/т. Нельзя не обратить внимание на высокий уровень концентрации V (до 730 г/т), Co (340 г/т), Zn (230 г/т).

После этого шлиховые пробы прошли обогащение на гравитационной установке. Полученные концентраты посредством электромагнитной сепарации были разделены на магнитную и немагнитную фракции. Вещественный состав гравитационных концентратов характеризуется высоким выходом магнитной фракции (93-95 мас. %) и низким - немагнитной (5-7 мас. %). Основу магнитной фракции составляет ильменит (до 95%). Изредка фиксируются зерна титаномагнетита. Химический состав магнитной фракции характеризуются высокими концентрациями TiO₂ (39,79 мас. %), Fe₂O₃ (34,47 мас. %), MgO (1,8 мас. %), MnO (0,42 мас. %). Нельзя не отметить повышенные концентрации SiO₂, Al₂O₃, CaO, вероятно, связанных с наличием во фракции сростков ильменита с амфиболами, пироксеном и плагиоклазом. Отличительной особенностью материала магнитной фракции является высокий уровень присутствия следующих элементов (г/т): V – 800, Nb - 210, Nd-100, Co - 290, Cu - 490 и Zr - 280.

Немагнитная фракция в сущности представляет собой смесь (мас.%) анортита (36,9), кварца (24,3), роговой обманки (17,6), сфена (15,4) и циркона (3,8). Кроме того, в незначительных количествах присутствуют монацит, рутил и апатит. Из рудных минералов преобладают сульфиды (единичные зерна пирита, арсенопирита, антимонита и галенита) и самородные металлы (золото, платина, цинк и никель). Немагнитный концентрат характеризуется следующим химическим составом (мас. %): SiO₂ - 49,6; CaO -13,2; Al₂O₃ – 11,0; TiO₂ – 9,4; ZrO₂ - 4,23; P₂O₅ – 4,15; Fe₂O₃ – 3,23; MgO – 1,84; Na₂O – 1,67; K₂O – 1,18; V₂O₅ – 0,096. Микроэлементы концентрата можно подразделить на две группы. Первая из них включает редкие и редкоземельные элементы (Γ /т): Hf - 830, Ce - 320, Y - 220. Во вторую входят благородные металлы - Au, Ag и Pt, концентрации которых меняются в пределах 05-3,0 г/т.

В задачи наших исследований входило изучение возможностей промышленного освоения золото-ильменитовых россыпей с использованием методов пиро-гидрометаллургии. В русле данной проблемы выполнен большой объем экспериментальных исследований, включающий исследования твердофазного взаимодействия материала магнитной фракции гравитационного концентрата (практически полностью сложенного ильменитом), с сульфатом аммония. Как известно (Редкие и рассеянные элементы 1996, Патент РФ, 2015), ильменит сравнительно легко разлагается кислотами, поэтому для его вскрытия широко используется сернокислотный способ. Это старейший промышленный способ извлечения TiO₂ из ильменита, который заключается в переводе ильменита в растворимые сульфаты. Процесс состоит из трех стадий и большого числа операций (сушки концентрата до влажности 0,5%, сульфатизации олеумом при 80-210°С при бурном выделении газов и разбрызгивании реакционной смеси, операции вызревания пористого продукта. сталии выщелачивания и восстановления железа в растворах чугунной стружкой и многие другие). Получаемый от кислотной обработки раствор очищают от железа методом кристаллизации закисного железа при охлаждении и затем направляют на гидролиз. При прокалке гидролизного осадка получают TiO₂.

Использование сернокислотной технологии связано с большим расходом концентрированной серной кислоты (4000-4500 кг/т целевого продукта) и, кроме того, приводит к существенному загрязнению окружающей среды, поскольку ежегодно сбрасываются сотни тысяч тонн сульфатсодержащих отходов в виде CaSO₄ и кислых промывных вод. Поэтому представляет интерес исследование возможности замены при сернокислотном вскрытии ильменита жидкого сульфатизирующего реагента твердым, в частности, сульфатом аммония (NH₄)₂SO₄. В процессе проведения эксперимента установлено:

1. Взаимодействие концентрата с (NH₄)₂SO₄начинается при достижении температуры термического разложения (NH₄)₂SO₄ (300⁰C) и протекает в температурном интервале 300-360⁰C с образованием смеси двойных солей – сульфата аммония и железа составов (NH₄)2Fe₂(SO₄)₃ и NH₄Fe(SO₄)₂ и сульфата аммония и титанила состава (NH₄)₂TiO(SO₄)₂.

2. Повышение температуры взаимодействия ильменитового концентрата с (NH₄)₂SO₄ выше 360⁰С приводит к термическому разложению двойных сульфатов аммония и титанила, а также аммония и железа до сульфатов и затем оксидов.

3. Водное выщелачивание продукта взаимодействия ильменитового концентрата с $(NH_4)_2SO_4$ при температуре 360⁰С позволяет перевести в раствор практически весь титан и основную массу железа в форме хорошо растворимых в воде двойных солей.

После прохождения стадии электромагнитной сепарации немагнитные составляющие гравитационного концентрата, включающие основную массу БМ, послужили исходным сырьем для гидрометаллургических исследований. Ранее нами установлено (Молчанов и др., 2004), что золото из указанного вида сырья эффективно извлекается при вышелачивании тиокарбамилно-тиопинатными растворами. Поскольку широкому промышленному использованию тиокарбамидного растворения БМ препятствует относительно высокая цена тиокарбамида и его потери на стадиях фильтрации и извлечения золота, предложен процесс извлечения золота из тиокарбамидных растворов с использованием жидкостной экстракции, как возможного способа снижения потерь тиокарбамида при переработке золотосодержащих концентратов. Кроме того, использование жидкостной экстракции на стадии извлечения золота и серебра из растворов выщелачивания, позволяет селективно извлекать благородные металлы с дополнительным отделением от примесей. Единственная проблема, которая возникает в этом случае – это вывод накапливающихся в обороте Fe, As, и Cu. Тем не менее, эта проблема разрешима, поскольку технология предусматривает полную нейтрализацию оборотных растворов известью после пяти – семи циклов выщелачивания для снижения общего солевого фона.

В качестве экстрагентов были использованы трибутилфосфат (ТБФ), дифенилтиомочевина (ДФТМ) и их смесь. Установлено, что образующаяся в процессе выщелачивания тиокарбамидные комплексы золота практически не экстрагируются индивидуальными экстрагентами и слабо экстрагируются смесью ДФТМ с ТБФ. Вместе с тем золото экстрагируется ТБФ, а также смесью ДФТМ с ТБФ с высокими коэффициентами распределения при введении в тиокарбамидные растворы тиоцинат-ионов. При этом установлено, что выделение тиоцината натрия в тиокарбамидные растворы не ухудшает показатели извлечения золота на стадии выщелачивания и, что особенно важно, экстракция не сопровождается переходом в органическую фазу тиокарбамида, поскольку золото экстрагируется в форме тиоцинатных комплексов. Таким образом, использование жидкостной экстракции на стадии извлечения золота из растворов выщелачивания позволяет избежать потерь тиокарбамида.

Необходимо отметить, что при наличии в растворах выщелачивания попутных компонентов, последние почти полностью переходят в органическую фазу. В этой связи нами предпринята попытка выделения всех металлов из органической фазы, минуя стадию промывки. Проведенные исследования показали, что наиболее эффективно металлы из органической фазы осаждаются боргидридом натрия. Так, при обработке экстракта раствором, содержащим 0,5 моль/л NaBH₄, на границе раздела фаз появляется черный осадок. При этом экстрагент не разрушается и не теряет способности экстрагировать БМ. Отфильтрованный межфазный осадок после промывки концентрированной азотной кислотой подвергался окислительной плавке. Сквозное извлечение золота из сырья по указанной схеме составляет 89-90%.

В заключении отметим, что предлагаемые технические решения являются лишь первым шагом в освоении золото-ильменитовых россыпей юга Дальнего Востока России. Очевидно, что дальнейшие исследования необходимо проводить в направлении комплексной переработки золото-титаноносных песков, что позволит снизить затраты на получение отдельных продуктов и обеспечить более высокую эффективность производства.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-05-00525.

Литература

- Геодинамика, магматизми металлогения Востока России /под ред. А.И. Ханчука. Кн.1. Владивосток: Дальнаука, 2006. 572 с.
- Леликов Е.П. Остров Аскольд: геологическое строение и золотоносность // Вестник ДВО РАН, 2013. № 6. С. 198-204.
- Молчанов В.П., Андросов Д.В.Минералы благородных металлов Ариадненского массива гипербазитов (Приморье). // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России. Якутск: СВФУ. 2017. С. 142-146.
- Молчанов В.П., Медков М.А., Хомич В.Г., Белобелецкая М.В. Исследования техногенных россыпей Приморья как источника доизвлечения благородных металлов //Геохимия, 2004. №6. С. 684-688.
- Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология / под ред. С.С. Коровина. Кн. II. М.: МИСИС, 1996. 461 с.
- Герасимова Л.Г., Касиков А.Г., Багрова Е.Г. Патент РФ. 2015. № 2571904 Способ переработки титансодержащего материала. Опубл. 27.12.2015 г.

УДК 550.84 (543.559)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ТОРФА МЕТОДАМИ ОКСИТЕРМОГРАФИИ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Сараева А.Е.¹, Михайлова А.В.¹, Погонин В.И.¹, Зуев Б.К.¹, Фадейкина И.Н.²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва; Государственный университет «Дубна», Дубна (zubor127@yandex.ru, saraeva.88@inbox.ru, i.fadeikina@yandex.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF HUMIC SUBSTANCES OF PEAT BY OXYTHERMOGRAPHY AND IR SPECTROSCOPY

Saraeva A.E.¹, Mikhailova A.V.¹, Pogonin V.I.¹, Zuev B.K.¹, Fadeykina I.N.²

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow; ²State University "Dubna", Dubna (zubor127@yandex.ru, saraeva.88@inbox.ru, i.fadeikina@yandex.ru)

Abstract. Carbon and its compounds play an exclusive role in the biosphere as an element that forms the basis of the life of autotrophic organisms. Therefore, the study of the quantitative distribution of organic carbon in the biosphere has always been one of the priority tasks in the field of earth sciences. To study the composition of peat, we used the electrochemical method. It is proposed to calibrate the device using a humic acid preparation with a known content of organic carbon. It was determined that peat oxidation in air occurs in the temperature range 200-400 °C. The functional groups of the organic part of peat were identified and the content of organic carbon was determined.

Keywords: peat composition, identification of humic substances, organic carbon, electrochemical method

Торфяная почва – многофункциональная природная система, которая является одним из наиболее сложных геологических объектов для моделирования. Существующие модели часто не учитывают многие факторы и не полностью отражают процессы минерализации и гумификации органического вещества торфа. Для улучшения теоретического моделирования, уточнения факторов, влияющих на образования гумуса и на накопление углерода, необходима эффективная взаимосвязь между разработчиками моделей и экспериментаторами. Поэтому экспериментальное изучение состава органического вещества и количественного содержания углерода является приоритетным направлением в моделировании состояния и функционирования почвенных и болотных систем.

Поскольку торф – горючее ископаемое, авторами предложено для определения органического углерода (Сорг) использовать электротермический анализ, используя современные инструментальные методы (Зауер Е.А., 2018). Одним из таких методов на сегодняшний день является метод окситермографии (Zuev and others, 2019). Этот метод можно применять в полевых условиях, для окисления требуются малые навески (1-4 мг) сухого вещества, метод экспрессный и не требует химических реактивов. Предложено калибровать установку по препарату гуминовых кислот (ГК), содержание органического углерода в которых известно. С ним же проведено построение градуировочного графика, что позволило напрямую определять содержание органического углерода в пробах торфа неизвестного состава. Измерения проводили в интервале температур 200-400 °С в присутствии кислорода воздуха. В отличие от других известных стационарных инструментальных методов (например, пиролизной хроматографии) методом окситермографии определяется именно органический углерод, а не общее содержание углерода, т. е. – органический и минеральный (неорганический). Экспериментально были выбраны условия окисления: температурный профиль, время окисления и другие параметры. Конструкция установки позволяет плавно изменять температурный профиль сжигания веществ и задавать необходимые параметры, отвечающие конкретным требованиям исследования. Калибровку прибора проводили по экспериментальному профилю, выбор которого сделан при сжигании разных навесок препаратов ГК.

Пробы торфа отбирали у п. Ненашкино, расположенного в Клепиковском районе Рязанской области (примерно в 4 км к северо-западу от центра г. Спас-Клепиков.). В п. Ненашкино располагалось и предприятие по добыче торфа. В настоящее время разработка торфа практически прекращена. Заброшенная территория преимущественно заболоченная, заросшая молодым лесом, местами торф лежит на поверхности, есть и затопленные участки. На части торфяных полей проводятся сельскохозяйственные работы. В августе 2019 г. отобраны пробы торфа с глубин: 20 см (образец №

1/19), 40 см (образец № 2/19) и 70 см (образец № 3/19). Торф отбирали на старых торфоразработках на возвышенном участке (низинное болото), поросшим лесом.

Использовали торговый препарат ГК производства НПО «Биолар» с характеристиками: зольность – 8.7%; гигроскопическая влажность – 6%, определен химический состав (масс. % от сухой массы): содержание углерода 42.4±0.3, азота – 0.82±0.02, водорода – 4.65±0.06 и кислорода (по разности) – 37.43. Сера, фосфор и фульвокислоты в образце отсутствуют.

Пробы торфа перед анализом высушивали до воздушно-сухого состояния, растирали и просеивали через сито геологическое лабораторное с размером ячеек 2 мм. Влажность и зольность образцов определяли гравиметрическим методом.

Окисление образцов проводили на установке окситермографа лаборатории химических сенсоров и определения газообразующих примесей ГЕОХИ РАН. Отбирали навески массой 2-7 мг и проводили по 5 параллельных измерений в одинаковых условиях окисления.

Для идентификации торфа и ГК использовали метод ИК-Фурье-спектрометрии. Твердые образцы растирали до мелкодисперсионных порошков и формовали таблетки с КВг в соотношении 1:100, получ-али прозрачные таблетки без включений воздуха. Спектры инфракрасного поглощения регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре FTIR IRAffinity (Shimadzu, Япония) с приставкой НПВО Miracle 10, в интервале частот 700-4000 см⁻¹, в таблетках КВг, с разрешением 4 см⁻¹ (рис. 1). Для расшифровки ИК-спектров использовали таблицы и научную литературу, посвященную исследованию почв и торфа (Тихова и др., 2013).



Рис. 1. ИК-спектры исследуемых образцов: 1-3 – торф Ненашкино, 4 – ГК Биолар.

Как видно из рис. 1, все ИК-спектры идентичны, обнаруженные функциональные группы совпадают. Поэтому использовать предложенный препарат ГК для построения градуировочного графика вполне обосновано. Нами использован препарат ГК как образец наиболее идентичный к горным породам, торфу, углям и осадкам. Применение в качестве образца сравнения ГК известного химического состава, позволяет проводить непосредственное определение органического углерода в сложных природных объектах. В докладе приведены первые результаты данной работы.

Выбранный профиль для метода окситермографии имеет две ступени, соответствующих температуре лодочки (температуре окисления) на первой ступени – 200-400 °C и на второй 500-650 °C, выбранной для гарантированного дожига проб и выхода прибора на уровень базовой линии. На практике оказалось, что для полного окисления торфа достаточно одной первой ступени (Рис. 2).



Рис. 2. Окситермограмма образцов торфа: 1 - № 1/19 (навеска 6.5 мг); 2 - № 2/19 (навеска 25 мг); 3 - № 3/19 (навеска 12 мг), 4 – базовая линия.

Далее по заданному профилю сжигали все образцы. Построен линейный градуировочный график, уравнение которого у=913850х+117.89, R²=0.9948. Анализ торфа приведен в таблице.

Таблица.	Содержание органического углерода в торфе урочища
	Ненашкино по данным окситермографии

Образец номер	Определенное содержание Сорг, %
<u>№</u> 2/19	49.3
<u>№</u> 3/19	53.7

Таким образом, продемонстрировано, что при сжигании на воздухе исследуемый торф практически полностью окисляется в интервале температур 200-400 °C и нет необходимости в высокотемпературном дожиге.

В данной работе показано, что метод окситермографии позволяет быстро и точно определить содержание органического углерода в торфе и торфяной почве при сравнении с ГК. Прибор имеет малые размеры - портативный, его технические параметры позволяют работать как в лабораториях, так и в полевых условиях. Метод является реагентонезависимым. Калибровка прибора по образцу ГК наиболее оптимальна для анализа торфа, т. к. ГК максимально соответствуют составу торфа, учитывая природную сложность и большую неоднородность этого объекта. Окситермография может количественно оценить содержание углерода в торфе более быстро и экономически эффективно по сравнению с традиционными лабораторными методами анализа. Малая проба (2-7 мг), неорганический углерод не мешает анализу, недостаток – наличие серы в образцах, которая уменьшает срок службы сенсора-детектора.

Литература

- Зауер Е.А. (2018) Современные автоматические CHNS/O/X-анализаторы органических соединений. // Аналитика и контроль. Т. 22, № 1. С. 6-19. DOI: 10.15826/analitika.2018.22.1.001
- Grigoriev, G. Y., Lagutin, A. S., Nabiev, S. S., Zuev, B. K., Filonenko, V. A., Legin, A. V., Kirsanov, D. O. (2019) Water quality monitoring during interplanetary space flights. *Acta Astronautica*, 163(Part A), 126-132.
- Тихова В.Д., Богданова Т.Ф., Фадеева В.П., Пиоттух-Пелецкий В.Н. (2013) Исследование фрагментарного состава гуминовых кислот различного происхождения с использованием компьютерной системы «ИК-эксперт». // Журн. аналит. химии 68 (1), 90-98.

УДК 543.062 ОПЫТ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА МЕТОДОМ ЭТААС В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ

Тютюнник О.А., Набиуллина С.Н., Кубракова И.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (NMlab@geokhi.ru)

EXPERIENCE OF DETERMINATION OF SELENIUM AND TELLURIUM BY ETAAS METHOD IN GEOLOGICAL SAMPLES Tyutyunnik O.A., Nabiullina S.N., Kubrakova I.V.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (NMlab@geokhi.ru)

Abstract. A method for determining selenium and tellurium in samples of rocks and ores of various compositions has been developed. Acid decomposition of samples was used, followed by determination of elements by atomic absorption with electrothermal atomization. The method allows determining Se and Te in a wide range of concentrations with detection limits of 0.4 and 0.06 mkg/g, respectively. The relative standard deviation depends on the content of elements and ranges from 0.01 to 0.1. The results of determination of selenium and tellurium in various samples of the international GeoPT program, as well as in samples of sulfide and low-sulfide ores of Norilsk, are presented.

Keywords: determination of Se, Te; ETAAS, sulphide and low-sulphide ores

Селен и теллур - достаточно редкие элементы, и обычно они присутствуют в заметных количествах только в сульфидных рудах гидротермального и метасоматического генезиса. Для селена, это, прежде всего, медно-колчеданные, медные и медно-никелевые руды. Для теллура - золотосеребряные эпитермальные руды с мышьяком и висмутом (Константинов и др. 2000; Tombros et al. 2008; Волошин и др. 2012). В месторождениях элементов платиновой группы минералы теллура встречаются на поздних стадиях формирования преимущественно с палладием и платиной - масловит, майченерит, меренскит (Балабонин и др 2000; Zhu et al. 2010; Spiridonov et al. 2015). Установлены положительные аномалии теллура и селена в железомарганцевых океанических корках (Hein et al. 2003). В ультраосновных породах выявлены самые низкие содержания теллура и селена, по-видимому, из-за невозможности их встраивания в кристаллы типичных минералов (оливин, пироксен, плагиоклаз и т.д.) (Schirmer et.al. 2014).

Селен и теллур активно используют как поисковый критерий при литохимических поисках, поскольку они парагенетически ассоциированы с золотом (Брюханова, 2007).

Для определения селена и теллура используют различные методы: электротермической атомизации в графитовой печи (ЭТААС), в том числе, с гидридной генерацией, (Da Luz Potes et al. 2019) масс-спектрометрии (ИСП-МС) с реакционными ячейками или с гидридной генерацией (Layton-Matthews et al. 2006; Makishima et al. 2009), атомно-флуоресцентной спектрометрии с гидридной генерацией (Marcucci et al. 2001). Поскольку содержания этих элементов очень низкие (кларк Se - n·10⁻⁵%, Te - n·10^{-6%}), то перечисленные методы используются в сочетании с различными вариантами концентрирования (Ghasemia et al. 2010).

Селен и теллур являются трудными для определения методом ИСП-МС, т.к. имеют высокую энергию ионизации, что приводит к низкой ионизационной эффективности (например, для Se -около 30%) (Wei et al. 2014), и поэтому низкую чувствительность. Кроме того, почти на всех изотопах присутствуют изобарические помехи.

Самый распространенный изотоп ¹³⁰Те имеет изобарное наложение от ¹³⁰Ва. Для анализа в большинстве случаев используют ¹²⁵Te, ¹²⁶Te (Filella et al. 2018), ¹²⁸Te (Hu et al. 2006), ⁸²Se (Wei et al. 2014). Изучено усиление сигнала для Те в присутствии углеродсодержащих соединений. Этот эффект был использован для определения Те при добавлении 4% этанола в качестве модификатора матрицы (Hu et al. 2006) или метана (Rodushkin et al. 2005) в распылительный механизм потока газа в дополнение к плазме. Для определения Se используют столкновительные ячейки с метаном (Wei et al. 2014).

Гидридная генерация, часто используемая для определения Se и Te, основана на выделении образующихся при комнатной температуре летучих гидридов селена и теллура. Такой способ выделения помогает отделить аналиты от мешающих компонентов и снизить пределы обнаружения (Seregina et al. 2020). Однако, например, определению Te с помощью гидридной приставки

препятствуют мышьяк и селен - 300 кратный избыток мышьяка и 120 кратный – селена снижают сигнал Те в два раза (Hall et al. 1997).

Трудность определения селена и теллура хорошо прослеживается в результатах анализа различных образцов программы тестирования геохимических лабораторий GeoPT. В таблице 1 приведены результаты, полученные нами в течение нескольких лет в сравнении с результатами, приведенными в отчетах. Можно видеть, что представленные результаты немногочисленны и отличаются на 2-4 порядка. Из 8 проанализированных образцов только в одном удалось аттестовать Se.

Образец	Эл е- ме нт	Наш и данн ые	Количест во лаборатор ий, принимав ших участие в анализе	Результаты участников, предоставивших данные по Se и Te
SyMP-1 (Syenite)	Se	1.08	126	0.465; 0.25; 0.15; 0.5; 6.038; 20.4; 1.08; 12.8; 0.8
MNS-1 (Nepheline syenite)	Se	1.04	114	1; 6.05; 0.22; 1.61; 1.04; 0.04
ShWYO-1 (Silty marine shale)	Se	2	128	1.52; 0.6; 14.3; 0.65; 0.768; 0.09; 0.717; 6.1; 0.27; 2; 3.85; 0.669; 0.8; 0.9
Siluic)	Те	0.05		0.43; 3.9; 0.031; 1.6; 0.12; 0.037; 0.05; 0.028
ShTX-1 (Calcareous organic-	Se	4.25	128	5.5; 7; 5; 0.12; 4.25; 12.76; 3.48; 7.2; 0.43; 4.78; 5.8; 28.2; 8.3; 6.77; 5.6; 6.2; 6.23
rich shale)	Те	0.2		3.8; 0.31; 0.057; 0.2; 0.3; 0.049; 0.059; 0.43; 0.16; 1.57
QS-1 (Oueenstene shale)	Se	0.94	123	2.01; 0.016; 0.1; 0.94; 12.4; 1; 0.52; 3.08; 1.454; 16; 1.4; 1.24
(Queenstone shale)	Те	0.07		0.053; 4.7; 0.07; 0.05; 0.1; 0.97; 0.078; 0.037; 1; 26.3
ADS-1 (Dolerite)	Se		128	59.3; 3.35; 2.39; 0.19; 1.8; 1; 0.7; 0.27; 0.15; 4.67; 1.9
	Te	0.25		2.1; 0.049; 0.02; 0.04; 0.05; 2; 0.639; 0.25
CM-1 (Carbonate mudrock)	Se	0.4	114	1.052; 0.32; 0.022; 0.4; 3.14; 1
	Te			3; 0.029; 0.31; 1.8
ShCX-1 (Calcareous shale)	Se	1.53	114	2.08; 1.9; 2.89; 1.53; 2.2; 2.6; 2.2; 3.89; 1.6; 1.19;1.8; 1.75; 2.03; 27.7
GONV-1 (Silicified siltstone)	Se	1.9	118	0.83; 1.1; 1.49; 2.68; 0.12; 11.45; 2.1; 2.9; 1; 1.2; 4.5; 1.9; 5.29; 4; 0.1; 1.61; 3.2; 1.58; 1.4; 2

Таблица 1. Результаты определения	Se и Te в образнах	программы GeoPT
raomiga i resymbration onpedementario	бе и те в образцая	inporpaining Geor

В данной работе исследована возможность прямого (без отделения матрицы) ЭТААС определения Se и Te в различных геологических образцах.

Навеску пробы разлагали кислотами (HF, HCl и HNO₃ (ос.ч)) с последующим доплавлением остатка с пероксидом натрия. В растворе методом ЭТААС (АА спектрометр Solaar MQZ, USA) определяли Se и Te (196.0 и 214.3 нм, соответственно) с использованием Ni(NO₃)₂ в качестве модификатора матрицы.

Поскольку стандартные образцы состава, аттестованные для этих элементов, практически отсутствуют, для контроля правильности определения использовали образцы Норильских малосульфидных месторождений и результаты МС-ИСП определения, выполненные в другой лаборатории и любезно предоставленные нам Н.А. Криволуцкой, а также метод добавок.

Результаты, полученные нами и методом ИСП-МС, сопоставлены в таблице 2. Можно видеть занижение результатов вследствие влияния солевого фона, присутствующего в растворах после разложения малосульфидных и сульфидных руд. Методом добавок выявлено, что подавление сигнала проявляется вплоть до разбавления проб в 10 раз (Табл.3). В силикатных породах занижений сигнала не наблюдалось.

Таблица 2. Результаты определения теллура и				
селена в образцах малосульфидных руд Норильска				
Метол		Те	Se mke/e	
опрелеления	Образен	тс, мкг/г	5C, MR1/1	
ЭТААС	N-2/4a	1.29	44.6	
ИСП-МС	N-2/4a	3.14	43.2	
ЭТААС	N 2/2	1.08	20.8	
ИСП-МС	N-2/2	1.79	14.5	
ЭТААС	N-2/4	2.36	21.3	
ИСП-МС	N-2/4	4.91	60.7	
ЭТААС	TG-21/1316.4	< 0.06	5.6	
ИСП-МС	TG-21/1316.4	0.02	< 0.4	
ЭТААС	TG-21 1333.6	0.09	10.1	
ИСП-МС	TG-21/1333.6	0.40	3.9	
ЭТААС	TG-21/1361.9	0.34	19.1	
ИСП-МС	TG-21/1361.9	0.46	39.7	
ЭТААС	TG-21/1362	0.44	56.2	
ИСП-МС	TG-21/1362	1.10	46.2	

Таблица 3. Влияние солевого фона на определение Те в образце сульфидной руды				
Разбавление,	Добавка,	Найдено,		
разы	ΗΓ	ΗΓ		
4	12,8	7		
6	11,7	7,9		

9.3

8.9

10

Пределы обнаружения рассчитаны по формуле: $c_{\min} = 3s_{\kappa ohtp}/S$, где $s_{\kappa ohtp}$ – стандартное отклонение аналитического сигнала контрольного опыта (с учетом кислотного разложения, сплавления и измерения); S – коэффициент чувствительности (тангенс угла наклона градуировочной зависимости). Для Se и Te они составляют соответственно 0.4 и 0.06 мкг/г. Относительное стандартное отклонение зависит от содержаний элементов и варьирует от 0.01 до 0.1.

Таким образом, показано, что использованная методика позволяет определять Se и Te в силикатных породах с пределами обнаружения 0.4 и 0.06 мкг/г соответственно.

Литература

- Балабонин Н.Л., Корчагин А.У., Субботин В.В., Нерадовский Ю.Н., Карпов С.М., Пахомовский Я.А., Савченко Е.Э. (2000). Минералы платиновых металлов и новые данные о главных минералах руд Федорово-Панского массива //Вестник МГТУ. 3 (2), 179-204.
- Брюханова Н.Н. (2007) Геохимия серы, селена, теллура и сопутствующих элементов в кайнозойских отложениях байкальской рифтовой зоны//Автореферат диссертации к.г.-м.н. Иркутск. 21 с.
- Волошин А.В., Чернявский А.В., Войтеховский Ю.Л. (2012) Теллуридная минерализация в золоторудных проявлениях Панареченской вулкано-тектонической структуры, Кольский полуостров //Вестник Кольского научного центра РАН. 1, 67-79.
- Константинов М.М., Варгунина Н.П., Косовец Т.Н., Стружков С.Ф., Сынгаевский Е.Д., Шишакова Л.Н. Золото серебряные месторождения. //Серия: Модели месторождений благородных и цветных металлов М. ЦНИГРИ. 2000. 242 с.
- Da Luz Potes M., Nakadi F.V., Grasel Frois C. F., Vale M.G.R., da Silva M.M. (2019) Investigation of the conditions for selenium determination by photochemical vapor generation coupled to graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Microch. J.*, 147, 324–332.

- Filella M., Rodushkin I. (2018) A concise guide for the determination of less-studied technology-critical elements (Nb, Ta, Ga, In, Ge, Te) by inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental samples // *Spectrochim. Acta Part B* 141, 80–84.
- Ghasemia E., Najafia N.M., Raofiea F., A.Ghassempourb (2010) Simultaneous speciation and preconcentration of ultratraces of inorganic tellurium and selenium in environmental samples by hollow fiber liquid phase microextraction prior to electrothermal atomic absorption spectroscopy determination // Analytica Chimica Acta. 670 (1–2), 18-23.
- Hall G.E.M., MacLaurin A.I., Pelchat, J.C. (1997) Gauthier Comparison of the techniques of atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry in the determination of Bi, Se and Te by hydride generation // *Chemical Geology*. 137, 79-89.
- Hein J.R., Koschinsky A., Halliday A.N. (2003) Global occurrence of tellurium-rich ferromanganese crusts and a model for the enrichment of tellurium // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 67 (6), 1117-1127
- Hu Z., Gao S., Günther D., Hu S., Liu X., Yuan H. (2006) Direct determination of tellurium in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry using ethanol as a matrix modifier // Appl. Spectrosc. 60, 781–785.
- Layton-Matthews, D., Leybourne, M.I., Peter, J.M., Scotta, S.D., (2006). Determination of selenium isotopic ratios by continuous-hydridegeneration dynamic-reaction-cell inductively coupled plasma-mass spectrometry. // J. Anal. At. Spectrom. 21, 41–49.
- Makishima, A., Nakamura, E., (2009) Determination of Ge, As, Se and Te in silicate samples using isotope dilution-internal standartisation octopole reaction cell ICP-QMS by normal sample nebulisation. // *Geostand. Geoanal. Res.* 33, 369–384.
- Marcucci, K., Zambonia, A., D'Ulivo, A.D. (2001) Studies in hydride generation atomic fluorescencedetermination of selenium and tellurium. Part 2 effect of thiourea and thiols // Spectrochim. Acta B 56, 393–407.
- Rodushkin I., Nordlund P., Engström E., Baxter D.C. (2005) Improved multi-elemental analyses by inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry through methane addition to the plasma// *J. Anal. At. Spectrom.* 20, 1250–1255.
- Schirmer Th., Koschinsky A., Bau M. (2014). The ratio of tellurium and selenium in geological material as a possible paleo-redox proxy // *Chemical Geology*. 376, 44–51.
- Seregina I.F., Ognev V.E., Sedykh E.M., Kolotov V.P., Krivolutskaya N.A., Bolshov M.A., (2020) Determination of chalcophile elements in sulfide-bearing rocks by hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. // *Spectrochimica Acta Part B.* 166, 105790.
- Spiridonov, E. M., Kulagov, E. A., Serova, A. A., Kulikova, I. M., Korotaeva, N. N., Sereda, E. V., Zhukov, N. N. (2015) Genetic Pd, Pt, Au, Ag, and Rh mineralogy in Noril'sk sulfide ores. //Geology of Ore Deposits. 57 (5), 402-432.
- Tombros, S. F., Seymour, K. S., Williams-Jones, A. E., & Spry, P. G. (2008). Later stages of evolution of an epithermal system: Au–Ag mineralizations at Apigania Bay, Tinos Island, Cyclades, Hellas, Greece.// *Mineralogy and Petrology*, 94(3-4), 175.
- Wei Yi.H., Zhang J.Ya., Zhang D.W., Luo L.G., Tu T.H. (2014) Simultaneous determination of Se, trace elements and major elements in Se-rich rice by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry (DRC-ICP-MS) after microwave digestion. // Food Chemistry. 159, 507–511.
- Zhu W.-G, Zhong H., Hu R.-Zh., Liu B.-G, He D.-F (2010) Platinum-group minerals and tellurides from the PGE-bearing Xinjie layered intrusion in the Emeishan Large Igneous Province, SW China //Mineralogy and Petrology, 98 (1-4), 167-180.

УДК 53.086; 608.2; 543.424.2

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА В ЯЧЕЙКЕ С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЯМИ И ВНЕШНИМ НАГРЕВОМ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ Черткова Н.В.¹, Спивак А.В.¹, Захарченко Е.С.^{1,2}, Литвин Ю.А.¹, Кузюра А.В.¹, Сафонов О.Г.¹, Ефимченко В.С.², Мелетов К.П.^{1,2}

¹ Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область; ² Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская область (nadezda@iem.ac.ru)

A REFINEMENT OF THE EXTERNALLY HEATED DIAMOND ANVIL CELL TECHNIQUE FOR LABORATORY APPLICATIONS

Chertkova N.V.¹, Spivak A.V.¹, Zakharchenko E.S.^{1,2}, Litvin Y.A.¹, Kuzyura A.V.¹, Safonov O.G.¹, Efimchenko V.S.², Meletov K.P.^{1,2}

¹D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences (IEM RAS), Chernogolovka, ²Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow district (nadezda@iem.ac.ru)

Abstract: In this work, we describe a diamond anvil cell technique with external heating system, which can be used in combination with the common laboratory equipment for *in situ* spectroscopic analysis of the samples at high pressures and elevated temperatures. We further demonstrate its performance in the study of ammonia borane decomposition in the presence of silicate and show optical images and Raman spectra, which were taken during experiments.

Keywords: externally heated DAC, in situ experiment, high pressure, Raman spectroscopy

Спектроскопические методы исследования образцов в ячейке с алмазными наковальнями (DAC), которые позволяют анализировать фазы в твердом, жидком и газообразном состоянии *in situ*, широко применяются в науках о Земле, материаловедении, химии и физике (Smith & Fang, 2009; Ferraro, 2012). По сравнению с лазерным нагревом внешний нагрев DAC дает возможность избежать больших градиентов по температуре (Dubrovinskaia & Dubrovinsky, 2005) и уменьшить влияние кинетических факторов на исследуемые фазовые равновесия (Sinmyo & Hirose, 2010). На основе экспериментальнотехнической базы ИЭМ РАН нами была создана и усовершенствована система внешнего нагрева DAC типа «поршень-цилиндр», предназначенная для оптических наблюдений и измерения спектров комбинационного рассеяния в условиях высокого давления.

В экспериментах использовалась ячейка с большой апертурой 60° для оптического доступа к образцу во время экспериментов. Ячейка устанавливалась в медный блок охлаждения, через который пропускалась проточная вода, также через него осуществлялась продувка смесью газов 98% Ar + 2% H₂. Экспериментальная сборка была размещена под оптическим микроскопом, соединенным с цифровой камерой и спектрометром комбинационного рассеяния. Фотографии и спектры комбинационного рассеяния снимались во время нагрева при высоком давлении.

Предложенная методика была апробирована в тестовых экспериментах с использованием кварцевого стекла (SiO₂) и борана аммиака (NH₃BH₃) в качестве исходных материалов. Вместе с ними в рабочую камеру помещался маркер давления – рубин (Jayaraman, 1986; Ragan et al., 1992) (Рис. 1а).



Рис. 1. Оптические микрофотографии, полученные во время эксперимента в ячейке с алмазными наковальнями и внешним нагревом: (а) при 25 °C и 2,9 ГПа; (б) 215 °C и 4,5 ГПа; (в) 252 °C и 4,6 ГПа.

Фазовые переходы и стадии разложения борана аммиака отслеживались визуально и проверялись с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Выше 140 °C при 3,7 ГПа изменение спектров комбинационного рассеяния борана аммиака (Рис. 2) соответствует твердофазному переходу из фазы с ромбической симметрией *Cmc2*₁ (Chen et al., 2010) в фазу с симметрией *Pnma* (Nylén et al., 2013). Первая стадия разложения была отчетлива видна на оптических снимках при 215 °C и 4,5 ГПа (рис. 16), при этом происходило потемнение борана аммиака и появление глобулей водорода. Молекулярный водород сохранялся в рабочей камере до самых высоких температур и был обнаружен в продуктах опытов после закалки.



Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния твердых фаз борана аммиака (NH₃BH₃), зарегистрированные *in situ* при 25 °C и 2,9 ГПа (слева) и при 151 °C и 3,8 ГПа (справа).

Эксперименты показали применимость разработанной методики для исследований различных материалов при высоком давлении, в том числе высоко мобильных жидкостей, при повышенных температурах. Компактный размер экспериментальной ячейки делает ее пригодной для спектроскопических исследований *in situ* с использованием обычного лабораторного оборудования.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-77-00079) и частично в рамках государственного задания АААА-А18-118020590140-7 Института экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН.

Литература

- Chen J., Couvy H., Liu H., Drozd V., Daemen L. L., Zhao Y., Kao C.-C. In situ X-ray study of ammonia borane at high pressures// International journal of hydrogen energy. 2010. Vol. 35. № 20. P. 11064-11070.
- Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L. Internal and external electrical heating in diamond anvil cells. In Advances in High-Pressure Techniques for Geophysical Applications. 2005. P. 487–501. Elsevier.
- Ferraro J. R. Vibrational spectroscopy at high external pressures: the diamond anvil cell. Elsevier. 2012.

Jayaraman A. Ultrahigh pressures// Review of Scientific Instruments. 1986. Vol. 57. № 6. P. 1013-1031.

- Nylén J., Eriksson L., Benson D., Häussermann U. Characterization of a high pressure, high temperature modification of ammonia borane (BH₃NH₃)// Journal of Chemical Physics. 2013. Vol. 139. № 5. P. 054507.
- Ragan D. D., Gustavsen R., Schiferl, D. Calibration of the ruby R1 and R2 fluorescence shifts as a function of temperature from 0 to 600 K// Journal of Applied Physics. 1992. Vol. 72, № 12, P. 5539-5544.
- Sinmyo R., Hirose K. The Soret diffusion in laser-heated diamond-anvil cell// Physics of the Earth and Planetary Interiors. 2010. Vol. 180. P. 172-178.
- Smith R. L., Fang Z. Techniques, applications and future prospects of diamond anvil cells for studying supercritical water systems// The Journal of Supercritical Fluids. 2009. Vol. 47. № 3. P. 431-446.

Авторский указатель

Алексеев В.А.	135, 202
Алехин Ю.В.	
Алферьева Я.О	
Алферьева Я.О	112, 131
Антипин А.М.	
Арефьев А.В	6, 51, 54
Ахмеджанова Г.М.	
Бабич Ю.В	
Бадеха К.А.	206, 223
Балишкая Л.В.	
Балицкий В.С.	139.183
Баренбаум А.А.	210, 216
Бельтюков Н.А	
Бенлелиани А.А.	
Бехтенова А.Е. 13.1	6. 51. 54
Бинли Л.	
Бобров А В	9 32 47
Бондаренко Г В	58
Бонарников Р F	
Блай Г П	20
Бранский Н В	150
Бубликова Т М	139 183
Буслев И А	1/3
EVILATOR R K	
Булатов Б.К.	20
Бурмистров А.А.	109
Булияров П.Г.	1/2
рычков A.IO.	
Бишкор П Л 65 74	00 211
Бычков Д.А	, 90, 311
Бычков Д.А	, 90, 311 300
Бычков Д.А	, 90, 311 300 153, 300
Бычков Д.А	, 90, 311 300 153, 300 176
Бычков Д.А	, 90, 311 300 153, 300 176 116, 127
Бычков Д.А	, 90, 311 300 153, 300 176 116, 127 174 210
Бычков Д.А	, 90, 311 300 153, 300 176 116, 127 174 319
Бычков Д.А	, 90, 311 300 153, 300 176 116, 127 174 319 20
Бычков Д.А	, 90, 311 300 153, 300 176 116, 127 174 20 239
Бычков Д.А	, 90, 311 300 153, 300 176 116, 127 174 20 20 20 20
Бычков Д.А	, 90, 311 300 153, 300 176 116, 127 174 319 20 239 20 239 20
Бычков Д.А	, 90, 311 300 153, 300 176 116, 127 174 319 20 239 20 239 20
Бычков Д.А	, 90, 311 300 153, 300 176 116, 127 174 20 239 20 239 20 24, 35
Бычков Д.А	, 90, 311 300 153, 300 176 116, 127 174 20 239 20 239 20 24, 35 24, 35
Бычков Д.А	, 90, 311 300 153, 300 176 116, 127 174 20 239 20 20 239 20 24, 35 112, 131
Бычков Д.А	, 90, 311 300 153, 300 176 116, 127 174 319 20 239 20 239 20 24, 35 24, 35 112, 131 322
Бычков Д.А	, 90, 311 300 153, 300 176 116, 127 174 20 239 20 239 20 24, 35 24, 35 112, 131 322 220, 267
Бычков Д.А	, 90, 311 300 153, 300 176 116, 127 174 20 239 20 239 20 24, 35 112, 131 22 220, 267 296
Бычков Д.А	, 90, 311 300 153, 300 176 116, 127 174 20 239 20 239 20 24, 35 112, 131 22 220, 267 296 135
Бычков Д.А	$, 90, 311 \\300 \\ 153, 300 \\176 \\ 116, 127 \\174 \\174 \\20 \\239 \\20 \\24, 35 \\24, 35 \\24, 35 \\ 112, 131 \\322 \\ 220, 267 \\296 \\135 \\206$
Бычков Д.А	$, 90, 311 \\300 \\ 153, 300 \\176 \\ 116, 127 \\174 \\174 \\319 \\20 \\239 \\20 \\24, 35 \\24, 35 \\24, 35 \\24, 35 \\24, 35 \\24, 35 \\24, 35 \\220, 267 \\296 \\186 \\186$
Бычков Д.А	$, 90, 311 \\300 \\ 153, 300 \\176 \\ 116, 127 \\174 \\20 \\239 \\20 \\239 \\20 \\24, 35 \\24, 35 \\ 112, 131 \\322 \\ 220, 267 \\296 \\135 \\206 \\186 \\230 \\230 \\$
Бычков Д.А	$, 90, 311 \\300 \\ 153, 300 \\176 \\ 116, 127 \\174 \\20 \\239 \\20 \\239 \\20 \\24, 35 \\ 112, 131 \\22 \\ 220, 267 \\296 \\135 \\206 \\174$
Бычков Д.А	$, 90, 311 \\300 \\ 153, 300 \\176 \\ 116, 127 \\174 \\174 \\20 \\239 \\20 \\24, 35 \\24, 35 \\24, 35 \\24, 35 \\24, 35 \\24, 35 \\24, 35 \\206 \\135 \\206 \\174 \\ 157, 159 \\159 \\100 \\10$
Бычков Д.А	$, 90, 311 \\300 \\ 153, 300 \\176 \\ 116, 127 \\174 \\174 \\20 \\239 \\20 \\24, 35 \\24, 35 \\24, 35 \\24, 35 \\24, 35 \\24, 35 \\24, 35 \\24, 35 \\206 \\135 \\206 \\186 \\230 \\174 \\ 157, 159 \\ 157, 159 \\ 157, 159 \\ 157, 159 \\296 \\157 \\296 \\159 \\157 \\296 \\159 \\157 \\296 \\159 \\$
Бычков Д.А	$, 90, 311 \\300 \\ 153, 300 \\176 \\ 116, 127 \\174 \\319 \\20 \\239 \\20 \\24, 35 \\24, 3$

	174
	220
Дмитровский А.А.	
Долгоносов А.А.	239
Дорофеева В.А.	
Дроздова О.Ю.	296
Дубровинский Л.С.	32, 47
Дунаева А.Н	0, 247
Евдокимов А.И.	174
Евстигнеева П.В	179
Ерёмин Н.Н.	32
Ермолаева В.Н17	6,300
Ефимченко В.С.	336
Жариков А.В.	288
Жаркова Е.В.,	234
Жимулев Е.И.	29
Завгородняя Ю.А.	296
Зайцев В А	186
Захарова Е.В.	307
Захарченко F С	336
$3\mu_{\text{HOPLEP3}} \text{ H } \Gamma \qquad \qquad 112 \text{ 13}$	1 223
Supp E V	220
	239
Иванова М.А.	198
Ипатов С.И.	242
Ирифуне Т.	9
Исаенко С.И.	58
Искрина А.В.	
Исмаилова Л.С.	47
Ишутин И.А	43
Калинин Г.М.	176
Калинина Г.К.	202
Калмыков А.Г.	143
Калмыков Г.А.	143
Карасева О.Н.	304
Карпович З.А	29
Катасонова О.Н.	146
Ковальская Т.Н.	176
Ковальский Г.А	176
Ковальчук Е.В.	179
Когарко Л.Н.	9,300
Колташев В.В.	82
Коневник Ю.В.	307
Кононкова Н.Н8	2.223
Коноплева И.В.	
Коптев-Лворников Е.В	74.90
Корепанов Я.И.	
Коржинская В.С. 150 15	3. 161
Костюк А В	24 35
Котельников А.Р. 112 116 131 153 157	159
	, 15), 161
Котельникова З А	161
Κοτορα Η Π	150
	130 70
	1.4

Кронрод В.А
Кронрод Е.В. 251 Крюкова Е.Б. 39 Кубракова И.В. 322, 332 Кузин А.М. 101 Кузюра А.В. 336 Куровская Н.А. 39 Кусков О.Л. 230, 247, 251 Лаврентьева З.А. 259 Лакштанов Л.З. 304 Лаптев Ю.В. 163 Лапшин С.Ю. 322 Лебедев Е.Б. 288 Лин В.В. 43 Литасов К.Д. 5, 13, 16, 51, 54 Литвин Ю.А. 396 Луканин О.А. 259 Маковчук В.Ю. 220, 267 Максе II II 278
Крюкова Е.Б. 39 Кубракова И.В. 322, 332 Кузин А.М. 101 Кузюра А.В. 336 Куровская Н.А. 39 Кусков О.Л. 230, 247, 251 Лаврентьева З.А. 259 Лакштанов Л.З. 304 Лаптев Ю.В. 163 Лапшин С.Ю. 322 Лебедев Е.Б. 288 Лин В.В. 43 Литасов К.Д. 5, 13, 16, 51, 54 Литвин Ю.А. 39, 82, 234 Люль А.Ю. 259 Маковчук В.Ю. 220, 267 Максе Л П 278
Кубракова И.В. 322, 332 Кузин А.М. 101 Кузюра А.В. 336 Куровская Н.А. 39 Кусков О.Л. 230, 247, 251 Лаврентьева З.А. 259 Лакштанов Л.З. 304 Лаптев Ю.В. 163 Лапшин С.Ю. 322 Лебедев Е.Б. 288 Лин В.В. 43 Литасов К.Д. 5, 13, 16, 51, 54 Литвин Ю.А. 39, 82, 234 Люль А.Ю. 259 Маковчук В.Ю. 220, 267 Максе Л П 278
Кузин А.М. 101 Кузюра А.В. 336 Куровская Н.А. 39 Кусков О.Л. 230, 247, 251 Лаврентьева З.А. 259 Лакштанов Л.З. 304 Лаптев Ю.В. 163 Лапшин С.Ю. 322 Лебедев Е.Б. 288 Лин В.В. 43 Литасов К.Д. 5, 13, 16, 51, 54 Литвин Ю.А. 336 Луканин О.А. 259 Маковчук В.Ю. 220, 267 Максе II II 278
Кузюра А.В. 336 Куровская Н.А. 39 Кусков О.Л. 230, 247, 251 Лаврентьева З.А. 259 Лакштанов Л.З. 304 Лаптев Ю.В. 163 Лапшин С.Ю. 322 Лебедев Е.Б. 288 Лин В.В. 43 Литасов К.Д. 5, 13, 16, 51, 54 Литвин Ю.А. 336 Луканин О.А. 259 Маковчук В.Ю. 220, 267 Максе II II 278
Куровская Н.А. 39 Кусков О.Л. 230, 247, 251 Лаврентьева З.А. 259 Лакштанов Л.З. 304 Лаптев Ю.В. 163 Лапшин С.Ю. 322 Лебедев Е.Б. 288 Лин В.В. 43 Литасов К.Д. 5, 13, 16, 51, 54 Литвин Ю.А. 336 Луканин О.А. 259 Маковчук В.Ю. 220, 267 Максе Л П 278
Кусков О.Л. 230, 247, 251 Лаврентьева З.А. 259 Лакштанов Л.З. 304 Лаптев Ю.В. 163 Лапшин С.Ю. 322 Лебедев Е.Б. 288 Лин В.В. 43 Литасов К.Д. 5, 13, 16, 51, 54 Литвин Ю.А. 336 Луканин О.А. 39, 82, 234 Люль А.Ю. 259 Маковчук В.Ю. 220, 267 Максе Л П 278
Лаврентьева З.А. 259 Лакштанов Л.З. 304 Лаптев Ю.В. 163 Лапшин С.Ю. 322 Лебедев Е.Б. 288 Лин В.В. 43 Литасов К.Д. 5, 13, 16, 51, 54 Литвин Ю.А. 336 Луканин О.А. 39, 82, 234 Люль А.Ю. 259 Маковчук В.Ю. 220, 267 Максе Л П 278
Лакштанов Л.З
Лаптев Ю.В
Лапшин С.Ю. 322 Лебедев Е.Б. 288 <i>Лин В.В.</i> 43 Литасов К.Д. 5, 13, 16, 51, 54 Литвин Ю.А. 336 Луканин О.А. 39, 82, 234 Люль А.Ю. 259 Маковчук В.Ю. 220, 267 Максе Л П 278
Лебедев Е.Б. 288 <i>Лин В.В.</i> 43 Литасов К.Д. 5, 13, 16, 51, 54 Литвин Ю.А. 336 Луканин О.А. 39, 82, 234 Люль А.Ю. 259 Маковчук В.Ю. 220, 267 Максе Л П 278
Лин В.В
Литасов К.Д
Литвин Ю.А
Луканин О.А
Люль А.Ю
Маковчук В.Ю
Максе Л П 278
Мартынов К В 307
Мариенко Е И 32
Mathocoba E A 17
Матросова Е.А
Медетор К П 326
Миноро М С 108
Munausuko M P 168
Миронев Н П 78
Михайдора А В 300 320
Манианар Р.П. 226
Молчанов Б.П
Морозов И.А
Наоиуллина С.н
Некрасов А.Н
Никитин С.М
Николаев І.С
Новикова А.С
Осадчии Е.1
Павлова 1.А
Персиков Э.С
Погонин В.И
Подбородников И.В 5, 13, 16, 51, 54
Поляков В.Б168
Портнягин М.В
Приймак С.В
Пряжников Д.В
Пущаровский Д.Ю47
Редькин А.Ф165
Родкин М.В
Романова Е.С
Русак А.А 112, 131
Рязанцев К.М
Салаватова Д.С
Салова Т.П
Canaepa A E 200

Сафонов О Г	336
	230
	237
Семенова Л.Ф.	274
Сенин Б.Г	102
Сеткова Г.В	163
Сидкина Е.С.	168
Симакин А.Г.	58
Сипавина Л.В.	61
Скрипник А.Я.	270
Слюта Е.Н	220
Слюта Е.Н	267
Собина Е.П.	146
Сорокин Е.М.	220
Спивак А.В	336
Степанов К.М.	5
Сук Н.И116, 153, 157, 159,	161
Султанов Д.М24	. 35
Тагиров Б.Р.	179
Титоренко А	210
Тобелко Л П	94
Траркина А В	310
Травкина А.В. 322	337
Vienerope A D	22
уварова А.Б.	220
Фадеикина И.п.	529
Федькин Б.Б	01
Фисенко А.В.	214
Фяизуллина Р.В.	311
Хамизов Р.Х.	186
Хасанова С.	174
Хвостиков А.А.	131
Хвостиков В.А.	112
Хёфер Х	20
Ходоревская Л.И	119
Хубанов В.Б.	157
Цельмович В.А.	278
Цехоня Т.И82,	234
Чайчук К.Д.	176
Чареев Д.А.	179
Чевычелов В.Ю123,	127
Чепуров А.А.	43
Чепуров А.И.	29
Черткова Н В	336
Шапошникова ОЮ	58
Шанкий A Ф 5 13 16 51	
Шицкии А.Ф	, J4 730
HIOMURAD C U = 104 108	$\frac{237}{191}$
Шторников С.И	202
Шакина ТИ 112	210 121
Щекина 1./1	100
щеклеина м.д.	108
щероаков В.Д.	/8
Юдаков А.А.	526
Юрковец В.П.	286
Яковлев О.И.	282
Янин Е.П	315

Содержание

ФАЗОВЫЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ МОДЕЛЬНЫЙ ПЕЛИТ И ВЛИЯНИЕ НАТРИЯ И ВОДЫ НА ЖИДКОСТНУЮ НЕСМЕСИМОСТЬ В КАЛИЕВЫХ КАРБОНАТ– АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ Р-Т ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ Арефьев А.В., Шацкий А.Ф., Степанов К.М., Подбородников И.В., Литасов К.Д
ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫЕ ВОДОСОДЕРЖАЩИЕ ФАЗЫ МАНТИИ ЗЕМЛИ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В СИСТЕМЕ GLOSS-ПЕРИДОТИТ ПРИ 18, 24 ГПа И 1000- 1400°С) Бенделиани А.А., Бобров А.В., Бинди Л., Ирифуне Т
ФАЗОВЫЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ «Na-КАРБОНАТИТ» И «К-КАРБОНАТИТ»
ПРИ 3 И 6.5 ГПа Бехтенова А.Е., Шацкий А.Ф., Подбородников И.В., Арефьев А.В., Литасов К.Д
СОСТАВЫ КАРБОНАТИТОВЫХ РАСПЛАВОВ В РАВНОВЕСИИ С ПРИРОДНЫМ ПЕРИДОТИТОМ И ЭКЛОГИТОМ ПРИ ДАВЛЕНИИ 6 ГПа И ТЕМПЕРАТУРАХ 1100-1200 ^о С Бехтенова А.Е., Шацкий А.Ф., Подбородников И.В., Арефьев А.В., Литасов К.Д
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФЕРРОПЕРИКЛАЗА В УСЛОВИЯХ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ Булатов В.К., Гирнис А.В., Брай Г.П., Вудланд А., Хёфер Х
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАНТИЙНО-КОР ОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ: ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ ПЕРИДОТИТ-БАЗАЛЬТ-МG(OH) ₂ ПРИ ПАРАМЕТРАХ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ
Горбачев Н.С., Костюк А.В., Горбачев П.Н., Султанов Д.М., Некрасов А.Н
РОСТ МАЛОАЗОТНЫХ АЛМАЗОВ В СИСТЕМЕ Fe-C-S ПРИ ВЫСОКИХ Р-Т ПАРАМЕТРАХ Жимулев Е.И., Бабич Ю.В., Карпович З.А., Чепуров А.И
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗ СО СТРУКТУРОЙ КАЛЬЦИОФЕРРИТА В СИСТЕМЕ Mg-Al-Cr-O В УСЛОВИЯХ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ И НИЖНЕЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ Искрина А.В., Спивак А.В., Бобров А.В., Дубровинский Л.С., Ерёмин Н.Н., Марченко Е.И
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАНТИЙНО-КОРОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ: ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ БАЗАЛЬТ-ПЕРИДОТИТ-Н₂О ПРИ ПАРАМЕТРАХ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ
Костюк А.В., Горбачев Н.С., Некрасов А.Н., Горбачев П.Н., Султанов Д.М
СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ, РАВНОВЕСНЫХ С ЖИДКИМИ СПЛАВАМИ ЖЕЛЕЗА, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА Куровская Н.А., Луканин О.А., Крюкова Е.Б
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СУБКАЛЬЦИЕВОГО ВЫСОКОХРОМИСТОГО ПИРОПА, СОДЕРЖАЩЕГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ Лин В.В., Чепуров А.А., Ишутин И.А
УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО СЖИМАЕМОСТИ ДВУХ Na- КЛИНОПИРОКСЕНОВ Матросова Е.А., Исмаилова Л.С., Бобров А.В., Бинди Л., Пущаровский Д.Ю., Дубровинский Л.С 47
ВЛИЯНИЕ Na И K НА РЕАКЦИЮ КЛИНОПИРОКСЕНА С МАГНЕЗИАЛЬНЫМ КАРБОНАТОМ ПРИ 3 И 6 ГПа ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПЛАВЛЕНИЮ СИСТЕМЫ ПЕРИДОТИТ-СО ₂ Подбородников И.В., Шацкий А.Ф., Арефьев А.В., Бехтенова А.Е., Литасов К.Д
СИСТЕМА Na ₂ CO ₃ -CaCO ₃ -MgCO ₃ ПРИ 3 и 6 Гпа Подбородников И.В., Шацкий А.Ф., Арефьев А.В., Бехтенова А.Е., Литасов К.Д
КАРБОНИЛЫ ПЛАТИНЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ Р=200 МПа И Т=950°С, ПО ДАННЫМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ Симакин А.Г., Салова Т.П., Бондаренко Г.В., Исаенко С.И., Шапошникова О.Ю
К ВОПРОСУ О ГЛУБИННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭКЛОГИТ-ГЛАУКОФАНСЛАНЦЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ Федькин В.В., Сипавина Л.В

ВЕРИФИКАЦИЯ СИСТЕМЫ ТЕРМОБАРОМЕТРОВ-КОМПОЗИТОМЕТРОВ НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ И ПРИРОДНОМ МАТЕРИАЛЕ Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В., Романова Е.С
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗВЕСТКОВО-ЩЕЛОЧНЫХ ФОСФАТОВ ИЗ МАГМАТИЧЕСКОГО РАСПЛАВА
Когарко Л.Н
ОРТОПИРОКСЕНОВЫЙ ЛИКВИДУСНЫЙ ТЕРМОБАРОМЕТР-КОМПОЗИТОМЕТР ДЛЯ ДИАПАЗОНА СОСТАВОВ РАСПЛАВОВ ОТ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ БАЗИТОВ ДО ДАЦИТОВ Коптев-Дворников Е.В., Романова Е.С., Бычков Д.А
КИНЕТИКА РЕДОКС РЕАКЦИЙ МЕЖДУ ОЛИВИНОМ-ХОЗЯИНОМ И РАСПЛАВНЫМ ВКЛЮЧЕНИЕМ
Крашенинников С.П., Портнягин М.В., Бочарников Р.Е., Щербаков В.Д., Миронов Н.Л
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА И С-О-Н ЛЕТУЧИХ КОМПОЛНЕНТОВ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СИДЕРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Ni, Co, P) МЕЖДУ ЖИДКИМ СПЛАВОМ ЖЕЛЕЗА И СИЛИКАТНЫМ РАСПЛАВОМ ПРИ ВЫСОКИХ <i>РТ</i> -ПАРАМЕТРАХ (4ГПа, 1550 ^о С) Луканин О.А., Цехоня Т.И., Колташев В.В., Кононкова Н.Н
ИНФИЛЬТРАЦИЯ ИНТЕРКУМУЛЯТИВНОГО РАСПЛАВА КАК МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА СУЛЬФИДНОГО ВЕЩЕСТВА Николаев Г.С
ПИЖОНИТОВЫЙ ЛИКВИДУСНЫЙ ТЕРМОБАРОМЕТР ДЛЯ ДИАПАЗОНА СОСТАВОВ РАСПЛАВОВ ОТ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ БАЗИТОВ ДО ДАЦИТОВ Романова Е.С. Коптев-Лворников Е.В. Бычков Л.А. 90
УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МАГМ КУМРОЧСКОГО ВУЛКАНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА
Тобелко Д.П., Портнягин М.В
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА И КАЛЬЦИТА КАК ВОЗМОЖНАЯ ПРИЧИНА ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВЫХ ОНГОНИТОВ Алферьева Я.О., Новикова А.С., Граменицкий Е.Н
ФЛЮИДНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ СКЛАДЧАТЫХ ОБЛАСТЕЙ ЗЕМНОЙ КОРЫ Кузин А.М.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕНИЙ В ПОРОДАХ ПРИКОНТАКТОВЫХ ФАЦИЙ СЫРОСТАНСКОГО ГРАНИТНОГО МАССИВА ПРИ ДАВЛЕНИИ 1 КБАР И ТЕМПЕРАТУРАХ 900 И 850°С Новикова А.С. Алферьева Я.О. Граменицкий F.H. 105
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БАЗАЛЬТОВОГО РАСПЛАВА ПРИ УМЕРЕННЫХ ЛАВЛЕНИЯХ ВОЛОРОЛА (ПРЕЛВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ)
Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Щеклеина М.Д
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФАЗ В ВЫСОКОФТОРИСТОЙ МОДЕЛЬНОЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ ПРИ ПОНИЖЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТ 700 ДО 400 °C И ДАВЛЕНИИ 1 КБАР
Русак А.А., Щекина Т.И., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Зиновьева Н.Г., Хвостиков В.А., Котельников А.Р. ⁴
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ЛОПАРИТА В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ Сук Н.И., Котельников А.Р., Вирюс А.А
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОГО МЕТАСОМАТОЗА В УСЛОВИЯХ ГРАДИЕНТА ДАВЛЕНИЯ ПРИ 750°С Ходоревская Л.И
О РАСТВОРИМОСТИ ФЕРРОТАПИОЛИТА И Nb/Ta ОТНОШЕНИЯХ В МОДЕЛЬНЫХ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ, СУБГЛИНОЗЕМИСТЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ГРАНИТОИДНЫХ

РАСПЛАВАХ Чевычелов В.Ю
РАСТВОРИМОСТЬ ИЛЬМЕНОРУТИЛА В МОДЕЛЬНЫХ ГРАНИТОИДНЫХ РАСПЛАВАХ С РАЗЛИЧНОЙ ЩЕЛОЧНОСТЬЮ – ГЛИНОЗЕМИСТОСТЬЮ Чевычелов В.Ю., Вирюс А.А
ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СКАНДИЯ МЕЖДУ СИЛИКАТНЫМ И СОЛЕВЫМ РАСПЛАВАМИ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ФАЗАМИ В СИСТЕМЕ Si-Al-Na-K-Li-F-O-H ПРИ 800°- 500 °C И 1 КБАР Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г., Русак А.А., Хвостиков А.А., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О.,
Котельников А.Р
КВАРЦ–ВОДА–ПАР ПРИ 300°С Алексеев В.А., Бурмистров А.А., Громяк И.Н
НОВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ФАЗОВЫМ ПРЕВРАЩЕНИЯМ И СОСТОЯНИЯМ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОДНО-УГЛЕВОДОРОДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КВАРЦЕ Балицкий В.С., Балицкая Л.В., Голунова М.А., Сеткова Т.В., Бубликова Т.М
МИНЕРАЛЬНО-КОМПОНЕНТНАЯ МОДЕЛЬ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ СУРГУТСКОГО СВОДА (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ) Бугаев И.А., Бычков А.Ю., Калмыков Г.А., Калмыков А.Г. 143
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ Коноплева И.В., Катасонова О.Н., Собина Е.П
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОВЕДЕНИЕ Та И Nb ПРИ РАСТВОРЕНИИ ПИРОХЛОРА, ТАНТАЛИТА, Та ₂ O ₅ И Nb ₂ O ₅ В РАСТВОРАХ (HF+HCl) Коржинская В.С., Котова Н.П
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ЦИРКОНА И ГАФНОНА В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ Котельников А.Р., Коржинская В.С., Сук Н.И., Ван К.В
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ФЕНАКИТА В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ Котели инков А.Р. Сик Н.И. Ламлинов Б.Б. Ламлинова Л.Б. Хубанов В.Б. 157
СИНТЕТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В КВАРЦЕ: ПРОВЕРКА НА АДЕКВАТНОСТЬ ЗАХВАТА РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ Котельников А.Р., Дамдинов Б.Б., Дамдинова Л.Б., Брянский Н.В., Ахмеджанова Г.М., Сук Н.И 159
ФЛЮИДЫ В РАВНОВЕСИИ С СИЛИКАТНЫМ ВЕЩЕСТВОМ И ПРОБЛЕМЫ РУДОГЕНЕНЗА Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Коржинская В.С
Р-V-Т – СВОЙСТВА СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНО-УГЛЕКИСЛОТНЫХ ФЛЮИДОВ ПО ДАННЫМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ВАЛЕНТНОСТЬ ВОЛЬФРАМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ И РАСЧЕТНЫМ ДАННЫМ Розмичи А.Ф. 165
РАСЧЕТ СЕРПЕНТИНИЗАЦИИ ОЛИВИНА. ВЕРИФИКАЦИЯ РАВНОВЕСНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ Силкина Б.С. Мироненко М.В. Поляков В.Б. 168
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ОРТОФОСФАТА ЛИТИЯ, АЛЮМИНИЯ, МЕДИ И ЖЕЛЕЗА Бирбанова О.А. Евраминов А.И. Античич А.М. Валиов А.С. Халиова С. Панаников А.И. Античичи А.М. Валиов А.С. Халиова С. Панаников С. В. 174
1 уроанова О.А., Евдокимов А.И., Антипин А.М., Волков А.С., Хасанова С., Димитрова О.В 174 СИНТЕЗ ЭВДИАЛИТА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ПЕГМАТИТОВ. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ Ковальская Т.Н., Ермолаева В.Н., Варламов Д.А., Калинин Г.М., Ковальский Г.А., Чайчук К.Д 176

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ПЕНТЛАНДИТА И НИКЕЛИСТОГО ПИРРОТИНА, ЛЕГИРОВАННЫХ ПЛАТИНОЙ, ПАЛЛАДИЕМ И РОДИЕМ Чареев Д.А., Евстигнеева П.В., Некрасов А.Н., Ковальчук Е.В., Тагиров Б.Р 1	79
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОСНОВНЫХ КАРБОНАТОВ МЕДИ В АММОНИЙНО-ХЛОРИДНЫХ СИСТЕМАХ Бубликова Т.М., Сеткова Т.В., Балицкий В.С	83
ПОВЕДЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ ЧЕРМИГИТ/ВОДНЫЙ РАСТВОР В ПРИЛОЖЕНИІ К ЗАДАЧЕ РАЗРАБОТКИ БИСУЛЬФАТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ НЕФЕЛИНА Зайцев В.А., Груздева А.Н., Хамизов Р.Х 1	И .86
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Ag-Au ПРИ ВЫСОКИХ СОДЕРЖАНИЯХ СЕРЕБРА (0.9 <x <1="" ag<sub="">xAu_{1-x}) Корепанов Я.И., Осадчий Е.Г 1</x>	.90
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ CaO-MgO Шорников С.И.	.94
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ MgO–FeO Шорников С.И., Иванова М.А., Минаева М.С 1	.98
НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННОЙ ИСТОРИИ УРЕИЛИТОВ Алексеев В.А., Павлова Т.А., Калинина Г.К	202
МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В ЖЕЛЕЗНЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ МЕТЕОРИТНОГО И ЛАБОРАТОРНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ Бадеха К.А., Гроховский В.И	206
ГАЛАКТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ЦИКЛИЧНОСТИ: ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ И ТЕСТИРОВАНИЕ ПО ДАННЫМ ГЕОЛОГИИ АСТРОНОМИИ Баренбаум А.А., Титоренко А	210
О КУМУЛЯТИВНОМ ОБРАЗОВАНИИ НА ЛУНЕ БАССЕЙНА ЮЖНЫЙ ПОЛЮС–ЭЙТКЕН ГАЛАКТИЧЕСКИМИ КОМЕТАМИ Баренбаум А.А., Шпекин М.И	16
РАЗРАБОТКА МАРСИАНСКОГО ГРУНТА-АНАЛОГА ДЛЯ БРОСКОВЫХ ИСПЫТАНИЙ ЭКЗОМАРС-2020 Гришакина Е.А., Маковчук В.Ю., Сорокин Е.М., Дмитровский А.А., Уварова А.В., Слюта Е.Н., Иванов М.А.	220
ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ Fe-Ni МЕТАЛЛА ЛУННОЙ ПОЛЕВОШПАТОВОЙ РЕГОЛИТОВОЙ БРЕКЧИИ NWA 11828 Демидова С.И., Бадеха К.А., Рязанцев К.М., Зиновьева Н.Г., Кононкова Н.Н.	23
ПЕРВАЯ МЕЖЗВЕЗДНАЯ КОМЕТА 2I/BORISOV: ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ВОЗМОЖНЫЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ Дорофеева В А	77
ЧИСЛА ЛЯВА В МОДЕЛЯХ ЧАСТИЧНО-ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО ТИТАНА Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л., Гудкова Т.В.	30
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДОКС СОСТОЯНИЯ ИМПАКТИТОВ ИЗ УДАРНЫХ КРАТЕРОВ ЭЛЬГЫГЫТГЫН И ЖАМАНШИН ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ Жаркова Е.В., Луканин О.А., Цехоня Т.И., Сенин В.Г	:34
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ СТАДИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПРИ АБИОГЕНЕЗЕ Иванов А.А., Севастьянов В.С., Шныкин Б.А., Долгоносов А.А., Кривенко А.П., Приймак С.В., Галимов Э.М.	:39
ВЕРОЯТНОСТИ СТОЛКНОВЕНИЙ ОКОЛОЗЕМНЫХ ОБЪЕКТОВ С ЗЕМЛЕЙ Ипатов С.И.	42
ОЦЕНКИ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛЬДА (СОЛИДИФИКАЦИИ ОКЕАНА) ДЛЯ МОДЕЛІ ЧАСТИЧНО ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО ТИТАНА Кронрод В.А., Дунаева А.Н., Кусков О.Л	И 47

ВЛИЯНИЕ ТЕРМАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ НА РАЗМЕРЫ ЯДРА ЛУНЫ Кронрод Е.В., Кусков О.Л., Кронрод В.А.	251
ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА УГЛИСТЫХ ХОНДРИТОВ СО И СV Куюнко Н.С., Алексеев В.А.	255
К ВОПРОСУ ФОРМИРОВАНИЯ РОДИТЕЛЬСКИХ ТЕЛ ПАЛЛАСИТОВ: ОБ ОСОБЕННОСТЯХ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ПАЛЛАСИТА ОМОЛОН Лаврентьева З.А., Люль А.Ю.	259
О ВЛИЯНИИ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СИДЕРОФИЛЬНЫ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ ОТДЕЛЬНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ ГРУППЫ Люць А Ю. Паврентьева 3 А	X H- 263
ИМИТАТОРЫ ЛУННОГО ГРУНТА ДЛЯ ШИРОКОМАСШТАБНЫХ НАТУРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ Маковчук В.Ю., Гришакина Е.А., Слюта Е.Н.	267
ОСОБЕННОСТИ ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ ЗЕМНЫХ АНАЛОГОВ КОМПОНЕНТ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ ПРИ ОБЪЕМНОМ СЖАТИИ Никитин С.М., Горбацевич Ф.Ф., Скрипник А.Я., Бельтюков Н.А., Морозов И.А.	270
АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ СОСТАВ КОМПОНЕНТОВ КСЕНОНА В НАНОАЛМАЗЕ МЕТЕОРТОВ Фисенко А.В., Семенова Л.Ф.	274
МИКРОСТРУКТУРА И СОСТАВ ЧАСТИЦ САМОРОДНОГО ЖЕЛЕЗА КОСМИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ Цельмович В.А. ¹ , Максе Л.П. ²	278
ХИМИЧЕСКОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПЕРОВСКИТА ПРИ ИСПАРЕНИИ Шорников С.И., Яковлев О.И	282
ОБЩИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОТДЕЛЬНЫХ ФРАГМЕНТОВ ЛАДОЖСКОГ КОСМИЧЕСКОГО ТЕЛА Юрковец В.П	O 286
АНОМАЛИИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ И ИХ ВОЗМОЖНАЯ РОЛЬ В СЕЙСМОТЕКТОНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ Жариков А.В., Лебедев Е.Б., Родкин М.В	288
КОРРЕЛИРОВАННОСТЬ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НАФТИДОВ И КАУСТОБИОЛИТОВ С ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ РАЗЛИЧНЫХ ГОРИЗОНТОВ ЗЕМНОЙ КОРЫ И БИОТЫ	
Родкин М.В. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД ОЗЕР ВЛАДИМИРСКОЙ ОБЛАСТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСА АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОЛОВ	292
Гришанцева Е.С., Алехин Ю.В., Дроздова О.Ю., Демин В.В., Завгородняя Ю.А ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЭГИРИНОВОГО И ЛОПАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТОВ РУДНИКА КАРНАСУРТ (ЛОВОЗЁРСКИЙ МАССИВ. КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)	296
Ермолаева В.Н., Бычкова Я.В., Когарко Л.Н., Михайлова А.В., Ван К.В ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗВЕСТНЯКОВ МОРСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	300
Лакштанов Л.З., Карасева О.Н ДИФФУЗИЯ ЭЛЕМЕНТОВ РАО В ГЛИНЯНЫХ ЗАЩИТНЫХ БАРЬЕРАХ	304
Мартынов К.В., Коневник Ю.В., Захарова Е.В.	307

АДСОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ РТУТИ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ПОРОДАМИ МАЙКОПСКОЙ СЕРИИ Салаватова Д.С., Фяйзуллина Р.В., Бычков Д.А	311
АМОРФНОЕ ВЕЩЕСТВО И ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ В ТЕХНОГЕННЫХ РЕЧНЫХ ИЛАХ Янин Е.П	315
НОВЫЙ ТИП ДЕТЕКТОРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ГАММА-ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ Володин В.Д., Травкина А.В	319
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ АНАЛИЗА НЕФТИ МЕТОДАМИ АЭС-ИСП И МС-ИСП Гребнева-Балюк О.Н., Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Лапшин С.Ю., Пряжников Д.В	322
РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К ПРОМЫШЛЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ЗОЛОТО-ИЛЬМЕНИТОВЫХ РОССЫПЕЙ СИХОТЭ-АЛИНЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ ПИРО-ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ Молчанов В.П., Медков М.А., Юдаков А.А.	326
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ТОРФА МЕТОДАМИ ОКСИТЕРМОГРАФИИ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ Сараева А.Е., Михайлова А.В., Погонин В.И., Зуев Б.К., Фадейкина И.Н	329
ОПЫТ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА МЕТОДОМ ЭТААС В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ Тютюнник О.А., Набиуллина С.Н., Кубракова И.В	332
УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА В ЯЧЕЙКЕ С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЯМИ И ВНЕШНИМ НАГРЕВОМ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ Черткова Н.В., Спивак А.В., Захарченко Е.С., Литвин Ю.А.,	
Кузюра А.В., Сафонов О.І., Ефимченко В.С., Мелетов К.П.	330
Авторский указатель	220

Научное издание

ТРУДЫ ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ ВЕСЭМПГ-2020 Москва, 2020 г.

Ответственный редактор д.г.-м.н., проф. О.А. Луканин. Доклады печатаются, в основном, в авторской редакции.

Художественый редактор В.Е. Куликовский. Технический редактор Т.И. Цехоня. Корректоры: О.Б. Вереина, В.В. Ковалев.

Компьютерная верстка и набор произведены в Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского.

Подписано в печать 11.11. 2020 г. Формат 60х84/8 Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Усл печ. л. 40,2. Тираж 40 экз. Заказ № 20-1. Полиграфическая база ГЕОХИ РАН. Москва 119991, ул. Косыгина, 19.