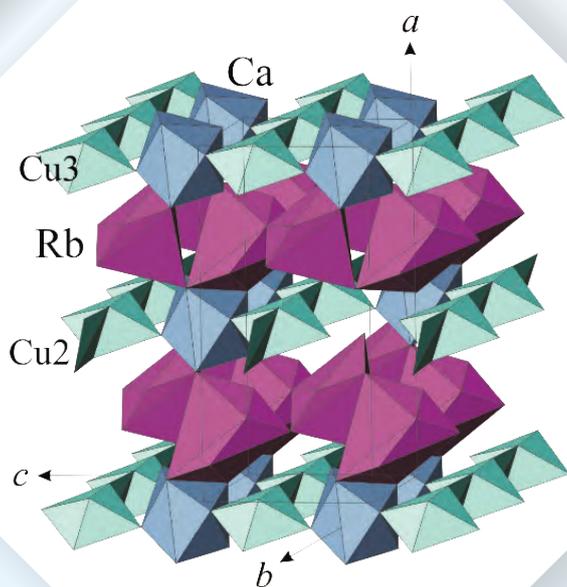


**ТРУДЫ
ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ,
ПЕТРОЛОГИИ
И ГЕОХИМИИ
(ВЕСЭМПГ-2018)**



Москва, 18–19 апреля 2018 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
(ИЭМ РАН)**

Российское минералогическое общество

**ТРУДЫ
ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ
И ГЕОХИМИИ
(ВЕСЭМПГ-2018)**

Москва, 18–19 апреля 2018 г.



Москва

**RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
Branch of Earth Sciences**

**Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry
of the Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS)**

Institute of Experimental Mineralogy (IEM RAS)

Russian mineralogical society

**PROCEEDINGS
OF RUSSIAN ANNUAL SEMINAR
ON EXPERIMENTAL MINERALOGY,
PETROLOGY AND GEOCHEMISTRY
(RASEMPG - 2018)**

Moscow, 18–19 April 2018



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

Редакционная коллегия

академик Л.Н. Когарко
чл.-корр. дхн О.Л. Кусков
чл.-корр. дгмн Ю.Б. Шаповалов
проф., дгмн А.А. Арискин
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

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 18–19 апреля 2018 года. / Отв. редактор О.А. Луканин, - М: ГЕОХИ РАН, 2018, 472 с. ISBN 978-5-905049-22-4.

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2018 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 Geol.-Min. Sci. O.A. Lukanin

**Deputy
Editor-in-Chief**

Prof. Dr of Geol.-Min. Sci. O.G. Safonov

**Executive
Secretary**

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.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

Proceedings of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Moscow, 2018 April 18–19. / Ed. O.A. Lukanin, M.: GEOKHI RAS, 2018, 472 p. ISBN 978-5-905049-22-4.

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 2018.

ISBN 978-5-905049-22-4

© Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2018

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ *P-T* ПАРАМЕТРАХ

УДК 544

ВЛИЯНИЕ КАЛИЯ НА РЕАКЦИЮ, КОНТРОЛИРУЮЩУЮ СОЛИДУС КАРБОНАТИЗИРОВАННОГО ПЕРИДОТИТА ПРИ 6 ГПаАрефьев А.В.^{1,2}, Подбородников И.В.^{1,2}, Ращенко С.В.^{1,2}, Шацкий А.Ф.^{1,2}, Литасов К.Д.^{1,2}¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск (arefievanton@igm.nsc.ru)**EFFECT OF POTASSIUM ON THE REACTION CONTROLLING SOLIDUS OF CARBONATED PERIDOTITE AT 6 GPa**Arefiev A.V.^{1,2}, Podborodnikov I.V.^{1,2}, Shatskiy A.F.^{1,2}, Litasov K.D.^{1,2}¹Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, ²Novosibirsk State University, Novosibirsk (arefievanton@igm.nsc.ru)

Abstract. The reaction between clinopyroxene and Mg-carbonate is supposed to define the solidus of carbonated peridotite at pressure exceeding 5 GPa. To investigate the effect of alkalis (particularly potassium) on this reaction, subsolidus and melting phase relations in the following systems have been examined at 6 GPa: CaMgSi₂O₆ + 2MgCO₃ (Di + 2Mgs) and CaMgSi₂O₆ + K₂Mg(CO₃)₂ (Di + K₂Mg). The Di + 2Mgs system begins to melt at 1400 °C via the approximate reaction CaMgSi₂O₆ (clinopyroxene) + 2MgCO₃ (magnesite) = CaMg(CO₃)₂ (L) + Mg₂Si₂O₆ (orthopyroxene), whereas the system Di + K₂Mg starts to melt at 1050 °C via reaction CaMgSi₂O₆ (clinopyroxene) + 2K₂Mg(CO₃)₂ (solid) = Mg₂Si₂O₆ (orthopyroxene) + K₄CaMg(CO₃)₄ (liquid). We suggest that the clinopyroxene–Mg-carbonate reaction is very sensitive to the carbonate composition and shifts from 1400 °C to 1050 °C at 6 GPa, which yields K-rich carbonate melt if the subsolidus assemblage contains the K₂Mg(CO₃)₂ compound.

Keywords: double carbonate, alkalis, melting reactions, carbonated peridotite, mantle solidus, high-pressure research

На сегодняшний день субсолидусные и субликвидусные фазовые взаимоотношения в безводном карбонатизированном перидотите при *P-T* параметрах основания литосферной мантии в разной степени детальности изучены, как в низкокалийевых системах (<0.1 мас.% K₂O) (Dalton and Presnall 1998a, 1998b), так и в системах, где калий присутствует в значительных количествах (Brey et al. 2011). Согласно экспериментальным данным, полученным в работе (Dalton and Presnall, 1998a) солидус карбонатизированного перидотита в карбонат-силикатных системах (CMAS-CO₂) установлен при температуре 1380 °C. Из работы (Dalton and Presnall 1998) следует, что при давлениях выше 4.8 ГПа, частичное плавление карбонатизированного перидотита контролируется следующей реакцией:



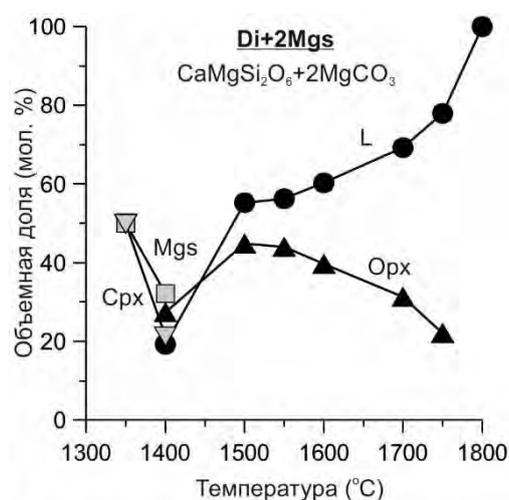
В экспериментах (Brey et al. 2011) установлено, что добавление карбоната калия в систему лерцолит–MgCO₃, стабилизирует двойной карбонат K₂Mg(CO₃)₂ и понижает температуру солидуса карбонатизированного перидотита до 1100 °C при 6 ГПа (Brey et al., 2011), что на 100–150 °C ниже температуры начала плавления ассоциации K₂Mg + Mgs, в системе K₂CO₃–MgCO₃ (Shatskiy et al., 2013). Это указывает на то, что в реакции плавления, контролирующей солидус карбонатизированного перидотита участвует дополнительный кальциевый компонент что, согласуется с данными полученными в системе K₂CO₃–CaCO₃–MgCO₃, где минимум плавления установлен при температуре 1050 °C при 6 ГПа (Shatskiy et al., 2016). Мы предполагаем, что перераспределение кальциевого компонента из силикатной в карбонатную составляющую системы может происходить при взаимодействии клинопироксена и двойного карбоната K₂Mg(CO₃)₂, аналогично реакции (1). Недавно двойной карбонат K₂Mg(CO₃)₂ был установлен во включениях в кимберлитовых алмазах (Jablon and Navon, 2016). Учитывая средние концентрации С и К в мантии, 100 и 260 ppm, соответственно (Palme and O'Neill, 2003) и делая допущение, что

весь С и К входят в состав карбонатов, средние содержания $K_2Mg(CO_3)_2$ и $MgCO_3$ составляют 740 и 141 ppm, соответственно.

В настоящей работе мы исследовали фазовые взаимоотношения в системах $CaMgSi_2O_6+2MgCO_3$ (Di+2Mgs) и $CaMgSi_2O_6+K_2Mg(CO_3)_2$ (Di+K₂Mg) при 6 ГПа, для того чтобы выяснить влияние калия на данную реакцию, контролирующую солидус карбонатизированного лерцолита.

Эксперименты проведены с использованием многопуансонного прессового аппарата “Discoverer”, установленного в институте геологии и минералогии им. Соболева СО РАН (ИГМ СО РАН) в Новосибирске. В качестве материала ячейки использовали полуспеченную керамику на основе ZrO_2 (OZ-8C, MinoYogyo Co). Детали ячейки (керамические и тальковые) отжигали при температуре 1000°C в течении 1 часа. Схема ячейки опубликована в работе (Shatskiy et al., 2013b). В ячейку имеющую форму октаэдра с длиной ребра 20.5 мм со сточенными вершинами и ребрами, помещали 4 графитовые кассеты диаметром 3.5 мм, электрически изолированные керамическими втулками и вставками из ZrO_2 с обоих концов нагревателя. В каждой кассете было сделано по 4 цилиндрических отверстия, глубиной 1.1 мм и диаметром 0.95 мм, в которые загружались стартовые составы. После загрузки стартовые составы запечатывались графитовым диском, толщиной 0.1 мм. В качестве нагревателя использовали графитовый цилиндр диаметром 4.0/4.5 мм и длиной 11 мм. Перед загрузкой в ячейку подготовленные графитовые кассеты просушивались в печи “Shirota Super 100T” при температуре 300 °C. Собранный образец хранился в вакуумном шкафу при температуре 200 °C в течении 24 часов. Сжатие ячейки осуществляли треугольными площадками (с ребром 12 мм) пуансонов из карбида вольфрама марки «Fujillo TN-05». В качестве деформируемых уплотнений использовали пиррофиллитовые прокладки 4 мм толщиной и 4 мм шириной, просушенные при 225 °C. В ходе опытов температуру контролировали с использованием $W_{97}Re_3/W_{75}Re_{25}$ термопары толщиной 0.1 мм, изолированную от нагревателя втулками из Al_2O_3 диаметром 0.3/0.6 мм. Погрешность определения давления и температуры оцениваются на уровне < 0.5 ГПа и < 20°C. После эксперимента графитовые кассеты с образцами заливались эпоксидной смолой и после застывания разрезались, используя низкоскоростную алмазную пилу “Struers”, чтобы получить вертикальный разрез образца. Образцы полировались в масле, используя наждачную бумагу с размером зерен 400-, 1000- и 1500 меш и сатиновую ткань. Анализ образцов производился на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU, совмещенным с энерго-дисперсионной приставкой INCA в ИГМ СО РАН.

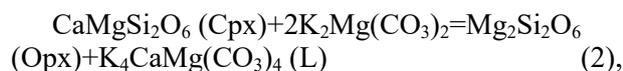
Система Di+2Mgs исследована в интервале температур 1350–1800°C (рис.1). Начало плавления установлено при температуре 1400°C. Согласно расчету баланса масс реакция плавления имеет следующий вид: $CaMgSi_2O_6$ (Cpx)+ $2MgCO_3$ (Mgs)= $Mg_2Si_2O_6$ (Opx)+ $CaMg(CO_3)_2$ (L). При 1400°C, расплав имеет Ca-доломитовый состав $Ca_{0.56}Mg_{0.44}CO_3$ и содержит 3.5 мол.% SiO_2 . Данный расплав



▲ - Ортопироксен (Opx), ▽ - Клинопироксен (Cpx),
 □ - Магнезит (Mgs), ● - Расплав (L).

Рис. 1. Зависимость объемной доли фаз в мол.% от температуры в системе Di+2Mgs.

близок по составу к перитектике в системе $CaCO_3$ – $MgCO_3$ расположенной при (Ca# 57) и 1440°C (Shatskiy et al., 2018). Дальнейшее увеличение температуры сопровождается постепенным увеличением концентрации SiO_2 до 8.5 мол.% и уменьшением Ca# до 39 мол.% при 1600°C. Таким образом увеличение температуры до 1500 и даже 1600°C не сопровождается столь значительным повышением SiO_2 в расплаве, как сообщалось ранее для системы CMAS– CO_2 (Dalton and Presnall, 1998b). Система Di+K₂Mg исследована в интервале температур 900–1500 °C (рис. 2). Система начинает плавиться при 1050°C согласно реакции:



которая приводит к образованию ультракалиевого доломитового расплава следующего состава $43K_2CO_3 \cdot 57Ca_{0.4}Mg_{0.6}CO_3 + 0.6$ мол.% SiO_2 . В интервале температур 1050–1400°C состав расплава меняется незначительно, варьруя в

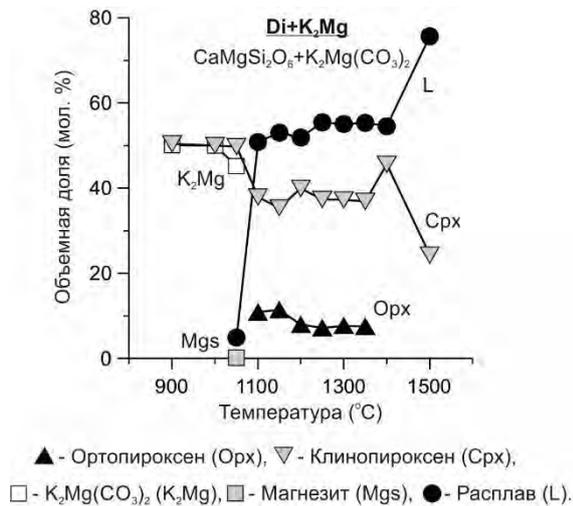


Рис. 3. Зависимость объемной доли фаз в мол.% от температуры в системе Di+K₂Mg.

(Ca# = Ca / (Ca + Mg + Fe) * 100%)_{моль} (11–18, и 30–40, соответственно); содержание SiO₂ в данных расплавах остается низким даже при температурах, превышающих солидус на 300–350 °C. Только при увеличении температуры от 1400 °C до 1600 °C содержание SiO₂ в расплаве, как в системе Di+K₂Mg, так и в системе лерцолит–K₂CO₃–MgCO₃, увеличивается значительно (29 мол.% SiO₂ при 1600 °C в системе лерцолит–K₂CO₃–MgCO₃ и 17 мол.% SiO₂ при 1500 °C в системе Di+K₂Mg) (рис. 3).

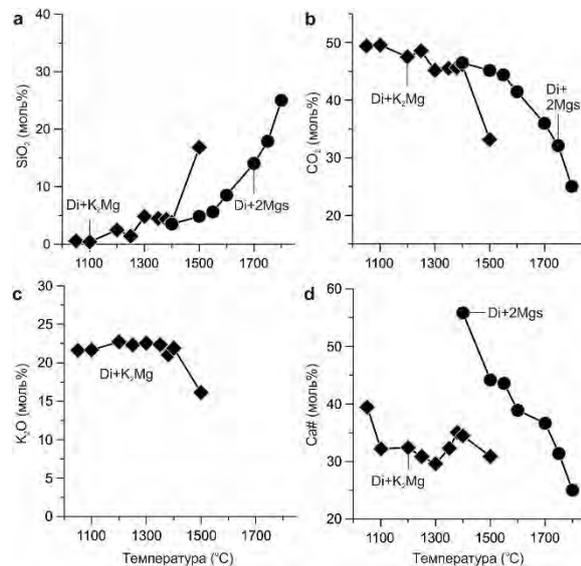


Рис. 2. Зависимость содержания оксидов в расплаве от температуры в системах Di+Mgs и Di+K₂Mg.

высококалиевые магнезиальные карбонатитовые расплавы из микровключений, найденных в алмазах (Jablon and Navon, 2016), в том числе в алмазах с волокнистой структурой (Zedgenizov et al. 2007; Klein-BenDavid et al., 2009), могли образоваться в результате частичного плавления метасоматизированных лерцолитов содержащих K₂Mg(CO₃)₂ при температурах ≥1050 °C и давлении 6 ГПа, т.е. при *P-T* условиях, оцениваемых для образования большинства литосферных алмазов (Boyd et al., 1985). Данное предположение согласуется с недавними находками мономинеральных включений K₂Mg(CO₃)₂ вместе с включениями ортопироксена и ультракалиевого карбонатитового расплава в алмазах перидотитового парагенезиса (Jablon and Navon, 2016).

Номенклатура: Di = диопсид, Cpx = клинопироксен, Mgs = магнезит, K₂Mg = K₂Mg(CO₃)₂.

Работа выполнена в рамках государственного задания, проект № 0330-2016-0012.

Литература

- Boyd, F.R., Gurney, J.J., and Richardson, S.H. (1985) Evidence for a 150–200-km thick Archaean lithosphere from diamond inclusion thermobarometry. *Nature*, 315 (6018), 387–389.
- 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, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2010.12.019.
- Dalton, J.A., and Presnall, D.C. (1998a) Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ from 3 to 7 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 131 (2–3), 123–135, DOI: 10.1007/s004100050383.
- Dalton, J.A., and Presnall, D.C. (1998b) 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.
- Jablon, B.M., and Navon, O. (2016) Most diamonds were created equal. *Earth and Planetary Science Letters*, 443, 41–47.
- Klein-BenDavid, O., Logvinova, A.M., Schrauder, M., Spetius, Z.V., Weiss, Y., Hauri, E.H., Kaminsky, F.V., Sobolev, N.V., and Navon, O. (2009) High-Mg carbonatitic microinclusions in some Yakutian diamonds - a new type of diamond-forming fluid. *Lithos*, 112 (S2), 648–659, DOI: 10.1016/j.lithos.2009.03.015.
- Shatskiy, A., Sharygin, I.S., Gavryushkin, P.N., Litasov, K.D., Borzdov, Y.M., Shcherbakova, A.V., Higo, Y., Funakoshi, K., Palyanov, Y.N., and Ohtani, E. (2013) The system K₂CO₃-MgCO₃ at 6 GPa and 900–1450 °C. *American Mineralogist*, 98 (8–9), 1593–1603, DOI: 10.2138/am.2013.4407.
- Zedgenizov, D.A., Rege, S., Griffin, W.L., Kagi, H., and Shatsky, V.S. (2007) Composition of trapped fluids in cuboid fibrous diamonds from the Udachnaya kimberlite: LAM-ICPMS analysis. *Chemical Geology*, 240 (1–2), 151–162, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2007.02.003.

УДК 549.057

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБИДА ЖЕЛЕЗА С СУЛЬФИДАМИ, ОКСИДАМИ И СИЛИКАТАМИ ПРИ P,T-ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ**Баталева Ю.В.¹, Пальянов Ю.Н.¹, Борздов Ю.М.¹**¹*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск (bataleva@igm.nsc.ru)***EXPERIMENTAL MODELING OF INTERACTION OF IRON CARBIDE WITH SULFIDES, OXIDES AND SILICATES UNDER LITHOSPHERIC MANTLE CONDITIONS****Bataleva Yu.V.¹, Palyanov Yu.N.¹, Borzdov Yu.M.¹**¹*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk (bataleva@igm.nsc.ru)*

Abstract. Iron carbide is one of the potential carbon sources in the natural diamond-forming processes. Experimental modeling of carbon-producing reactions involving cohenite, sulfides, oxides and silicates was carried out on the BARS equipment (6.3 GPa, 900-1600 °C, 18-40 h). During the interaction of cohenite with sulfide melt, carbon and iron are extracted from the carbide and metal-sulphide melt with dissolved carbon (~Fe₇₈Ni₆S₁₁S₅) is formed, which is the medium for the crystallization of the carbon phases. It was demonstrated that the interaction of the cohenite with minerals of the silicate mantle is most likely realized with the participation of the oxidized fluid and leads to the formation of graphite (diamond growth) in association with Fe-silicates, Fe-oxides and Fe-C-O melt. The results obtained allow us to consider interaction of iron carbide with sulphides, oxides and silicates, during which carbon extraction is realized as one of the possible processes of the global carbon cycle.

Keywords: cohenite, graphite, diamond, mantle sulfides, high-pressure experiment, lithospheric mantle

Согласно результатам экспериментального моделирования, на глубинах свыше 250 км мантия приобретает восстановительный характер и становится металлсодержащей, с валовыми концентрациями металлического железа около 1400 ppm (Rohrbach et al., 2007). В данных условиях наиболее вероятным минералом-концентратором углерода является карбид железа (когенит, Fe₃C). В ряде работ показано, что карбид железа может формироваться при субдукции коровых карбонатов на большие глубины, в металлсодержащую мантию (Rohrbach, Schmidt, 2011; Palyanov et al., 2013). Прямым свидетельством присутствия карбида железа в мантийных породах является обнаружение этого минерала во включениях в алмазах (Bulanova, 1995). Кроме того, данные находки подтверждают потенциальную генетическую связь карбида и алмаза, а также возможность того, что в условиях восстановленной мантии карбид железа является одним из потенциальных источников углерода в процессах природного алмазообразования. Учитывая гетерогенность мантии по окислительно-восстановительным условиям, обоснованную данными по включениям в алмазах, представляется актуальным экспериментальное исследование поведения карбида железа в различных редокс обстановках. Анализ современного состояния проблемы показывает, что экспериментальные исследования по изучению устойчивости карбида в различных редокс обстановках практически отсутствуют, а вопросы о механизмах его взаимодействия с мантийными минералами, расплавами и флюидами пока не изучены. Целью настоящего исследования является экспериментальное моделирование поведения карбида железа в условиях окисленных, умеренно окисленных и восстановленных доменов литосферной мантии, на примере систем карбид-карбонат-оксид, карбид-оксид, карбид-сера и карбид-сульфид, соответственно.

Экспериментальные исследования выполнены на многопуансонной аппаратуре высокого давления «разрезная сфера», при давлении 6,3 ГПа, в интервале температур 1100-1500 и длительностях 20 часов. Основными методами аналитических исследований полученных образцов являлись оптическая и электронная микроскопия, микрозондовый анализ, энергодисперсионная спектроскопия, Рамановская и Мёссбауэровская спектроскопия.

В экспериментах по моделированию поведения карбида железа в окисленных доменах верхней мантии были созданы условия для образования мантийных силикатов и CO₂-флюида, играющего роль агента окислительного мантийного метасоматоза, и дальнейшего взаимодействия карбида с флюидом, а также с силикатами. Установлено, что в результате взаимодействия карбид-оксид-карбонат происходит формирование поликристаллических агрегатов железистых

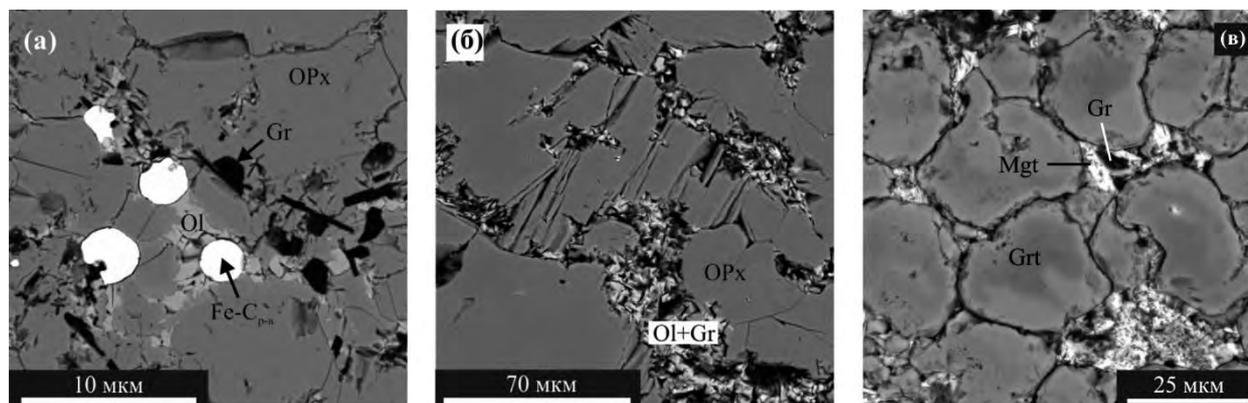


Рис. 1. РЭМ микрофотографии пришлифованных образцов из экспериментов в системе $\text{Fe}_3\text{C-SiO}_2\text{-(Mg,Ca)CO}_3$ (а-б), $\text{Fe}_3\text{C-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(Mg,Ca)CO}_3$ (в):

- (а) Поликристаллический агрегат ортопироксена с железистым оливином, графитом и микросферами закалочного расплава Fe-C в интерстициях (1300 °C);
 (б) Поликристаллический агрегат ортопироксена с железистым оливином и графитом в интерстициях (1400 °C);
 (в) Агрегат кристаллов граната с магнетитом и графитом в интерстициях (1200 °C);

ортопироксена или граната, в интерстициях которых образуется графит в ассоциации с фаялитом или ферросилитом, а также единичные микросферы расплава Fe-C. Когенит в реакционном взаимодействии полностью расходуется в редокс реакциях с CO_2 -флюидом. В качестве основных процессов фазообразования, происходящих в системе, установлены декарбонатизация с образованием Mg-силикатов и CO_2 -флюида, редокс взаимодействие когенита и CO_2 -флюида по реакции $3\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{CO}_2 \rightarrow 6\text{FeO}_{\text{в силикатах}} + 3\text{Fe-C}_{\text{расплав}} + 5\text{C}^0$, приводящее к окислению когенита, кристаллизации железистых силикатов и образованию графита. При температурах выше 1300 °C установлено формирование расплава железо-углерод, а также образование графита и рост алмаза на затравочных кристаллах, по реакции $3\text{Fe-C}_{\text{расплав}} + 3\text{CO}_2 \rightarrow 6\text{FeO}_{\text{в силикатах}} + 4\text{C}^0$. Необходимо отдельно подчеркнуть, что в графит- и алмазообразующих редокс реакциях когенита и CO_2 -флюида источниками углерода являются и карбид, и карбонат. Одним из наиболее важных результатов, полученных в данном направлении, является получение кристаллов ортопироксена и граната с включениями железо-углеродного расплава, графита, фаялита и ферросилита. Проведенный валовый анализ состава включений продемонстрировал факт избирательного захвата включений металл-углеродного расплава Fe-C и графита силикатами. Установлено, что присутствие CO_2 -флюида в интерстициальном пространстве не влияет на сохранность металлических включений, а также включений графита в силикатах. Подобный избирательный захват включений является одним из потенциальных сценариев сохранения металлических фаз в мантийных доменах, подвергающихся воздействию агентов мантийного окислительного метасоматоза.

В экспериментах по моделированию поведения карбида железа в умеренно-окисленных доменах верхней мантии были созданы условия для исследования взаимодействия карбида железа с оксидами, силикатами и кислородсодержащим межзерновым флюидом. Установлено, что взаимодействие карбид-оксид является углерод-продуцирующим процессом, в результате которого происходит формирование графита в ассоциации с Fe-ортопироксеном, вюститом и когенитом, либо с расплавом Fe-C-O (1300-1500 °C). Основными процессами, реализующимися при относительно низких температурах, являются окисление когенита, экстракция углерода из карбида и кристаллизация метастабильного графита, а также формирование железистых силикатов. При $T \geq 1300^\circ\text{C}$ в системе установлена не только кристаллизация графита, но и рост алмаза, происходящие в результате редокс взаимодействия преимущественно металлического расплава (Fe-C-O) с оксидами и силикатами, а также диспропорционирования железа в данном процессе. Основными реакциями взаимодействия являются $\text{Fe}_3\text{C} + 2\text{SiO}_2 + \text{MgO} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow (\text{Fe,Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6 + 2\text{FeO} + \text{C}^0$ ($T=1100\text{-}1200^\circ\text{C}$) и $\text{Fe}_3\text{C} + \text{SiO}_2 + \text{MgO} + \text{O}_2 \rightarrow (\text{Fe,Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6 + \text{Fe-C-O}_{\text{расплав}} + \text{C}^0$ ($T=1300\text{-}1500^\circ\text{C}$). Экспериментально продемонстрировано, что данное взаимодействие может рассматриваться в качестве одного из потенциальных сценариев кристаллизации графита из углерода карбида железа при значениях фугитивности кислорода вблизи буфера железо-вюстит.

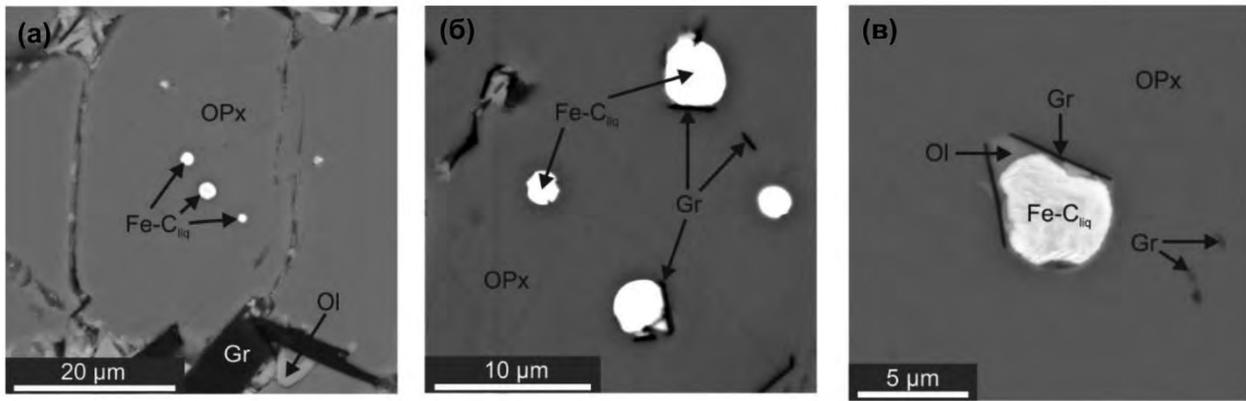


Рис. 2. РЭМ микрофотографии пришлифованных образцов из экспериментов в системе $\text{Fe}_3\text{C-SiO}_2\text{-(Mg,Ca)CO}_3$: включения расплава Fe-C, графита и оливина в ортопироксене.

Эксперименты, проведенные в более сложной системе карбид-оксид, где получены ассоциации граната с когенимом или расплавом Fe-C-O, демонстрируют схожие результаты. Однако, следует остановиться на одном принципиальном моменте. Методом Мёссбауэровской спектроскопии установлено образование пироп-альмандинового граната, сосуществующего с преимущественно металлическим расплавом, и содержащего трёхвалентное железо, на уровне 0,1 формульных единиц, что является весьма высокими концентрациями. В работе (Rohrbach et al., 2007) экспериментально показано, что при давлениях на уровне 7 ГПа металлическое железо может сосуществовать с гранатом, обогащенным трёхвалентным железом, благодаря процессам диспропорционирования. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что данные процессы могут реализовываться также при давлениях 6,3 ГПа.

В экспериментах по моделированию поведения карбида железа в восстановленных доменах верхней мантии, на примере взаимодействия карбида с обогащенным серой восстановленным флюидом, установлено, что реакционное взаимодействие при относительно низких температурах происходит по схеме $2\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{S}_2 \rightarrow 6\text{FeS} + 2\text{C}_{\text{графит}}^0$ ($T=900\text{-}1100\text{ }^\circ\text{C}$), с образованием ассоциации пирротина и графита. При более высоких температурах кристаллизация графита сопровождается генерацией сульфидного и металл-сульфидного расплавов, по реакции $2\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{S}_2 \rightarrow 6\text{Fe-S}_{\text{расплав}} + 6\text{Fe-S-C}_{\text{расплав}} + 2\text{C}_{\text{графит}}^0$ ($T=1200\text{-}1400\text{ }^\circ\text{C}$). В результате прохождения углерод-продуцирующих реакций, в сульфидном или металл-сульфидном расплавах при относительно высоких температурах кристаллизуется не только графит, но и происходит рост алмаза: $2\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{S}_2 \rightarrow 6\text{Fe-S}_{\text{расплав}} + 2\text{C}_{\text{графит, алмаз}}^0$ ($T=1500\text{-}1600\text{ }^\circ\text{C}$). В экспериментах по взаимодействию карбид-сульфид установлено, что в ходе взаимодействия карбида железа с Fe, Ni-сульфидным расплавом, приводящего к образованию графита и росту алмаза, происходят перекристаллизация карбида в сульфидном расплаве, экстракция углерода и железа из карбида и формирование преимущественно металл-сульфидного расплава с растворенным углеродом ($\sim\text{Fe}_{78}\text{Ni}_6\text{S}_{11}\text{C}_5$), являющегося средой кристаллизации углеродных фаз. Таким образом, устойчивость карбида

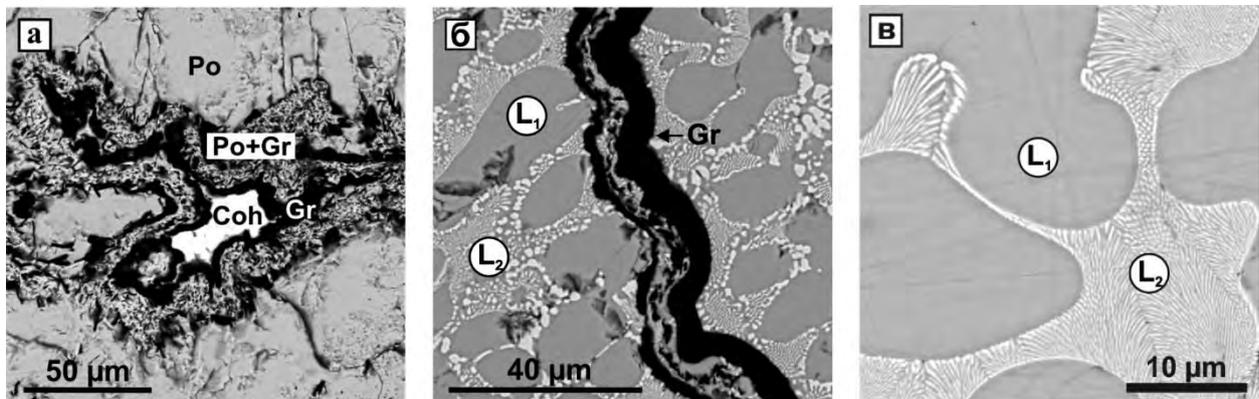


Рис. 3. РЭМ микрофотографии фрагментов ампул: (а) - реакционные зоны из графита вокруг исходных кристаллов когенима (1100 °C); (б) - реакционная зона из графита в расплавах Fe-S и Fe-S-C (1400 °C); (в) - структура закаленных расплавов Fe-S и Fe-S-C (1400 °C).

железа в верхней мантии напрямую зависит от окислительно-восстановительных условий, состава взаимодействующих с ним минералов, а также от температуры. При давлениях верхней мантии, в присутствии агентов окислительного (CO_2 -флюид) или восстановительного (серный флюид) метасоматоза, когенит неустойчив даже при относительно низких температурах. Полученные данные позволяют рассматривать когенит в качестве потенциального источника углерода в процессах генезиса алмаза и графита в природе. Взаимодействия карбида железа с мантийными флюидами, силикатами, оксидами и сульфидами, в ходе которых реализуется экстракция углерода, могут рассматриваться как возможные процессы глобального углеродного цикла.

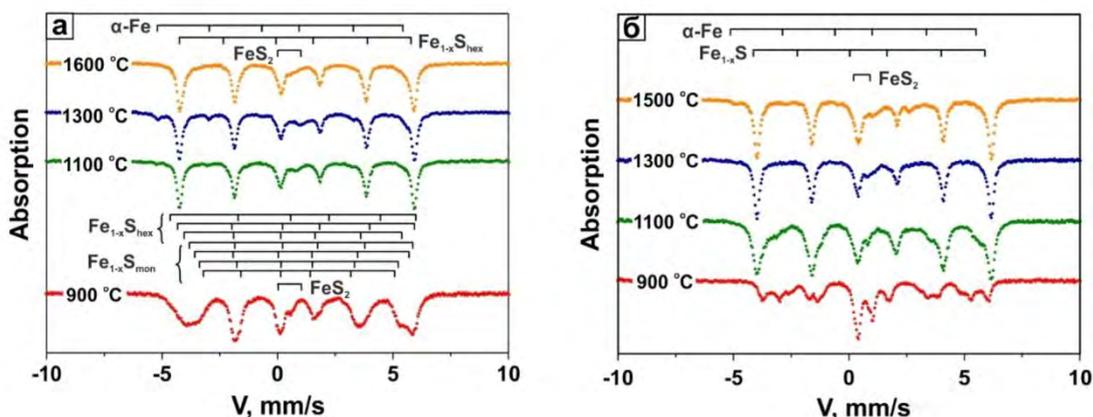


Рис. 4. Мёссбауэровские спектры образцов, полученных в системе карбид-сера (а) и карбид-сульфид (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16–35–60024), а также в рамках государственного задания (проект № 0330–2016–0007).

Литература

- Bulanova, G.P. The formation of diamond // J Geochem Explor, 1995, V. 53, P. 2-23.
 Palyanov, Y.N. et al. Mantle–slab interaction and redox mechanism of diamond formation // PNAS, 2013, V. 110. I. 51, P. 20408-20413.
 Rohrbach, A. et al. Metal saturation in the upper mantle // Nature, 2007, V. 449. P. 456–458.
 Rohrbach, A., Schmidt, M.W. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon – iron redox coupling // Nature, 2011, V. 472. P. 209–212.

УДК 552.4

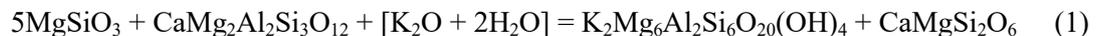
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ФЛОГОПИТИЗАЦИИ: ПИРОП + ЭНСТАТИТ = ФЛОГОПИТ В ПРИСУТСТВИИ ФЛЮИДА H₂O-KCl ПРИ 5 ГПА
Бутвина В.Г.¹, Лиманов Е.В.¹, Сафонов О.Г.¹, Варламов Д.А.¹¹ИЭМ РАН, Черногловка, Московская обл. (valkil@yandex.ru)**EXPERIMENTAL STUDY OF THE REACTION OF FLOGOPITIZATION: PYROPE + ENSTATITE = PHLOGOPITE IN THE PRESENCE OF THE H₂O-KCl FLUID AT 5 GPa**
Butvina V.G.¹, Limanov E.V.¹, Safonov O.G.¹, Varlamov D.A.¹¹IEM RAS, Chernogolovka, Moscow Region (valkil@yandex.ru)

Abstract. The paper presents results on the experimental study of the reaction $En + 1/3Prp + [2/3KCl + 1/3H_2O] = 1/3Phl + 1/3Cl-Phl$ in the presence of a H₂O-KCl fluid with initial $X_{KCl} = 0.05-0.4$ at 5 GPa and temperatures of 900-1250°C. An increase in the concentration of KCl leads to a decrease in the amount of garnet and orthopyroxene and formation of phlogopite, so that at $X_{KCl} = 0.4$, phlogopite is the dominant phase. The increase in the salt concentration stabilizes phlogopite to higher temperatures. Experiments have demonstrated that the Al content in orthopyroxene and Cl in phlogopite serve as a reliable indicator of the KCl activity in the fluid and can be used to quantify it and, hence, the KCl concentration in aqueous-salt fluids in the processes of the modal mantle metasomatism.

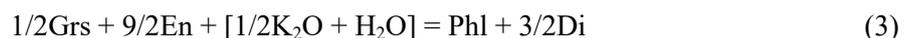
Keywords: metasomatism, mantle, phlogopite, aqueous-salt fluid, alkali chlorides, experiment

Процесс преобразования пород мантии в ходе воздействия на них глубинных флюидов различного состава известен как мантийный метасоматоз. Концепция мантийного метасоматоза была предложена в начале 1970-х годов на основе исследований ксенолитов пород верхней мантии, доставленных на поверхность расплавами кимберлитов и щелочных базальтов (Соболев, 1974; Доусон, 1983; Harte, 1983; O'Reilly, Griffin, 2013). Так как кимберлитовые трубки присутствуют на всех континентах, изучение находящихся в них ксенолитов мантийных пород даёт возможность получить глобальное представление о петрологическом строении верхней мантии, в том числе и о разнообразии процессов мантийного метасоматоза. В качестве наиболее важных факторов модального мантийного метасоматоза обычно рассматривают активности H₂O и / или CO₂ (O'Reilly, Griffin, 2013 и ссылки в ней). Однако минералогические и геохимические данные указывают также и на активную роль щелочей, в основном K и Na, в этом процессе. Данные компоненты растворяются в мантийных флюидах в виде различных солей, среди которых особый интерес представляют хлориды (например, Сафонов, Бутвина, 2016).

Флогопит является типичным минеральным индикатором модального мантийного метасоматоза. Его появление в мантийных породах в процессе их взаимодействия с калийсодержащими водными флюидами может объясняться следующей реакцией (Сафонов и Бутвина, 2013, 2016):



или $5En + Grt + [K_2O + 2H_2O] = Phl + Di$, которая представляет собой комбинацию двух граничных реакций



Данные реакции модельные, и в них щелочной компонент представлен в виде K₂O. Однако в природных флюидах калий присутствует в виде других соединений, а именно в виде хлоридов, карбонатов и др.

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования реакции $En + 1/3Prp + [2/3KCl + 1/3H_2O] = 1/3Phl + 1/3Cl-Phl$ в присутствии флюида H₂O-KCl со стартовыми содержаниями $X_{KCl} = KCl/(KCl+H_2O)$ от 0.05 до 0.4 М. Эксперименты проводились на аппарате высокого давления типа "наковальня с лункой" НЛ-13Т при давлении 5 ГПа и температурах 900-1250°C в Институте экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН). Продолжительность опытов варьировала от 24 до 90 часов. В качестве стартового материала

использовалась смесь геля состава пирропа, брусита и кварца с составом (мас. %): 47,82 SiO₂, 32,18 MgO, 11,76 Al₂O₃, 8,23 H₂O. К ней добавлялся KCl для получения требуемого X_{KCl}. Продукты опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия и результаты экспериментов в системе пироп + энстатит = флогопит при 5 ГПа.

№ образца	T, °C	Время, час	X (KCl) = KCl/(KCl+H ₂ O), M	Продукты опытов
PEH-1	1250	24	0	Grт+Opх+L
PEH-2	1250	24	0.05	Grт+Ol+L
PEH-3	1250	24	0.1	Opх+Ky+L
PEH-4	1250	24	0.2	Grт+Opх+Ky+L
PEH-6	1000	48	0	Grт+Opх+L
PEH-8	1000	48	0.05	Grт+Opх+Phl+Q*
PEH-7, PEH-14	1000	48	0.1	Opх+Phl+Q*
PEH-9	1000	48	0.2	Opх+Phl+Ky+Q*
PEH-11	1000	48	0.4	Phl+Q*
PEH-18	900	48	0	Grт+Opх
PEH-12	900	48	0.05	Grт+Opх+Phl
PEH-16	900	48	0.1	Grт+Opх+Phl
PEH-13	900	48	0.2	Grт+Opх+Ky+Phl
PEH-15	900	48	0.4	Grт+Opх+Phl
PEH-17	900	90	0.4	Phl

Q*-закалочная фаза.

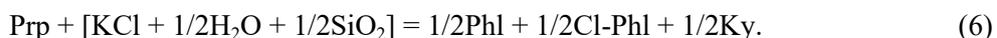
Продукты экспериментов, несодержавших в стартовых смесях KCl, представлены пирропом и энстатитом. В присутствии же KCl в стартовых составах среди продуктов появляется флогопит, но только в экспериментах при 1000°C и 900°C. При 1250°C флогопит отсутствует. С ростом KCl в системе происходит уменьшение среди продуктов эксперимента количества пирропа и энстатита, так, что в экспериментах содержащих 0.4 M KCl во флюиде они редки или отсутствуют, а флогопит является доминирующей фазой. Эксперименты при 1000°C показывают, что пироп является первой фазой, которая исчезает с ростом концентрации KCl во флюиде. В след за гранатом исчезает Al-содержащий энстатит. Данные преобразования могут быть представлены в виде следующих последовательных реакций:



где MgTs – молекула Чермака (MgAl₂SiO₆), а Cl-Phl - KMg₃AlSi₃O₁₀Cl₂.

Реакция (5) выражена в уменьшении количества Al в ортопироксене с ростом X_{KCl} в стартовом флюиде (рис. 1а). С ростом X_{KCl} содержание Cl во флогопите увеличивается в среднем до 0.6-0.8 мас.% при X_{KCl} = 0.2 – 0.4 (рис. 1б). Подобное содержание Cl в синтетическом флогопите согласуется с содержанием Cl в природных флогопитах метасоматизированных перидотитов и включений в алмазах (см. рис.3. в Сафонов, Бутвина, 2013).

Среди продуктов некоторых экспериментов встречается кианит. Он образуется, вероятно, в ходе следующей реакции:



Присутствие SiO₂ во флюиде может быть связано либо с его изначальным избытком в стартовых смесях, либо с высокой растворимостью SiO₂ во флюиде, находящемся в равновесии с Phl + En (напр. Schneider, Eggler, 1986). На относительную высокую активность SiO₂ во флюиде косвенно указывает отсутствие форстерита среди продуктов экспериментов (он отмечен лишь в продуктах опыта PEH-2; Таблица 1).

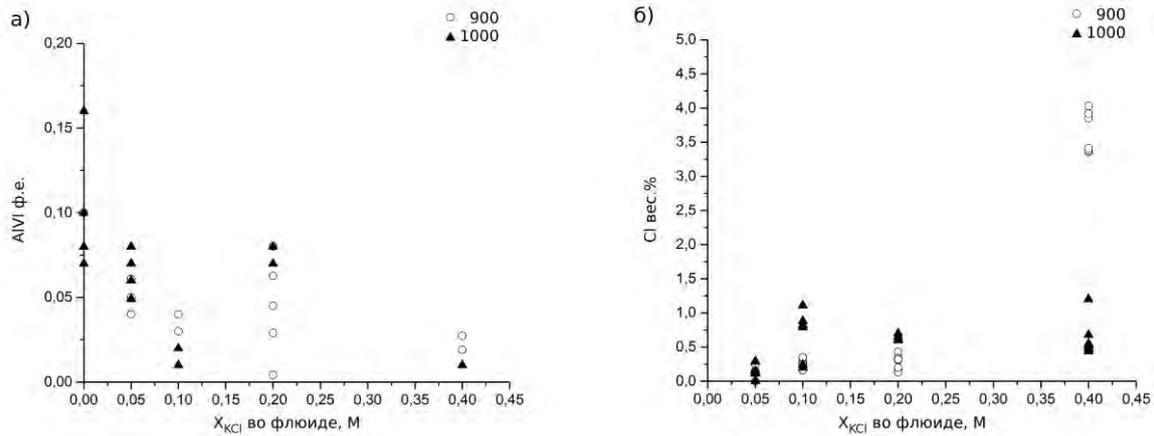


Рис. 4. а) Зависимость содержания Al VI в формульных единицах в ортопироксене от содержания KCl во флюиде при 900°C и 1000°C; б) зависимость содержания Cl в весовых % во флогопите от содержания KCl во флюиде при 900°C и 1000°C.

Эксперименты продемонстрировали, что содержания Al в ортопироксене и Cl во флогопите являются хорошими показателями активности KCl во флюиде. Данные закономерности могут быть далее использованы для количественной оценки этой активности, а, значит, и содержания KCl в водно-солевых флюидах в процессах мантийного метасоматоза.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-05-00266.

Литература

- Доусон Дж. 1983. Кимберлиты и ксенолиты в них. М.: Мир, 1983.
- Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. 2013. Взаимодействие модельного перидотита с флюидом H_2O-KCl : эксперимент при давлении 1.9 ГПа и его приложение к процессам верхнемантийного метасоматоза. Петрология, Т. 21, № 6. с.599 – 615.
- Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. 2016. Реакции – индикаторы активности K и Na в верхней мантии: природные и экспериментальные данные, термодинамическое моделирование. Геохимия, №10, с.893 – 908.
- Соболев Н.В. 1974. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука.
- Harte B. 1983. Mantle peridotites and processes – the kimberlite sample. Hawkesworth C.J., Norry M.J. (eds) Continental Basalts and Mantle Xenoliths. Cheshire: Shiva, p.46-91.
- O'Reilly S.Y., Griffin W.L. 2013. Mantle metasomatism. Metasomatism and the chemical transformation of rock (Eds. Harlov D.E., Austerheim H.), Berlin Heidelberg Springer, p.471 – 533.
- Schneider M. E., Eggler D. H. 1986. Fluids in equilibrium with peridotite minerals: implications for mantle metasomatism. Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol. 50(5), p.711-724.

УДК 550.4.02

ПЛАВЛЕНИЕ H₂O-СОДЕРЖАЩЕГО ПЕРИДОТИТА И ЭКЛОГИТА ПРИ T=1000-1400°C, P=4 ГПА: ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КРИТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ

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

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (gor@iem.ac.ru)

MELTING OF H₂O-CONTAINING PERIDOTITE AND ECLOGITE AT T=1000-1400°C, P=4 GPa: PHASE COMPOSITION AND CRITICAL RELATIONS

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

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

Abstract. Phase relationships in peridotite-H₂O and eclogite-H₂O systems were studied at T=1000-1400°C, P=4 GPa. In the peridotite system quenching samples were characterized by anomalous structure and phase composition. The quenching material is represented by compacted microgranular powder consisting of isolated relicts of liquidus minerals of peridotite Ol, Opx, Cpx composition. The individual fragments were characterized by a "brecciated" texture formed by inclusions of Ol relicts in the Grt-Cpx matrix. Silicate glass was found in the form of isolated microglobules. In the eclogite system quenching samples were characterized by a massive structure, due to the fact that the silicate glass-quenching silicate melt, localized in the intervals between the liquidus phases of the Cpx-Grt composition, cemented the sample. The anomalous structure and phase composition of quenching samples of the *peridotite system* indicate the existence of critical relationships between the silicate melt and fluid. The structure and phase composition of quenching samples of the *eclogite system* indicate the absence of critical relationships between the silicate melt and fluid.

Keywords: peridotite, eclogite, fluid, critical relations, experiment

Введение. Существование критических соотношений при высоких давлениях и температурах - особенность флюид-содержащих силикатных систем. При критических $P_k T_k$ наблюдается полная смесимость между расплавом и флюидом с образованием надкритического флюидорасплава, а во второй конечной критической точке ($2P_k T_k$) при равенстве P-T солидуса силиката и $P_k T_k$ 2-х фазного равновесия расплав-флюид – полная смесимость между ликвидусными фазами, расплавом и флюидом. По экспериментальным данным критические $P_k T_k$ и $2P_k T_k$ в H₂O-содержащих силикатных системах мономинерального (SiO₂, альбит, нефелин, жадеит) и гранитного составов лежат в интервале P=0.7–2.3 ГПа, T=550-1050°C, возрастая в последовательности Q, Ne, Ab, Jd, гранит (Bureau, Keppeler, 1999). В системах основного и ультраосновного состава $P_k T_k$ и $2P_k T_k$ имеют более высокие значения. Так, в системе Fo-En-H₂O давление во второй конечной критической точке оценивается в 12-13 ГПа (Stalder et al. 2001), базальт (эклогит)+H₂O – 5-6 ГПа (Kessel et al., 2005), базальт (эклогит)+перидотит+H₂O – 3.8-4.0 ГПа (Горбачев, 2000), перидотит+H₂O – 3.8-4 ГПа (Mibe et al., 2007, Горбачев и др., 2015). Учитывая большой температурный интервал между солидусом и ликвидусом в системах основного и ультраосновного состава, а также формирование мантийных магм при частичном плавлении вещества мантии, большой интерес представляют исследования критических соотношений между парциальными (подликвидусными) расплавами и флюидом в присутствии рестита – минералов тугоплавкого остатка. В этом отношении силикатные системы слабо изучены. Для оценки начальных критических P-T и выяснения особенностей взаимодействия надкритических флюидорасплавов с силикатами изучено частичное плавление H₂O-содержащих перидотита и эклогита при P=4 ГПа, T=1000-1400°C, близких к мантийной адиабате.

Методика. Эксперименты проводились в ИЭМ РАН на установке НЛ-10 с использованием многоампульной закалочной методики. В интервале T=1000-1200°C применялись Au ампулы, при T=1300 Au-Pd ампулы, при T=1400°C ожелезненные Pt ампулы. Исходными веществами служили Grt перидотит из ксенолита кимберлитовой трубки Обнаженная, Якутия, из коллекции А. Уханова, толеитовый базальт СТ-1, химический аналог Сибирского траппа и дистиллированная H₂O. Весовое соотношение силикат-H₂O варьировало от 6 до 2. Температура измерялась Pt30Rh/Pt6Rh термопарой, давление при высоких температурах калибровалось по кривой равновесия кварц - коэзит. Точность определения температуры и давления в опытах оценивается в $\pm 5^\circ\text{C}$ и ± 1 кбар (Литвин, 1991). Длительность эксперимента составляла от 8 до 24 час. Полированные препараты закалочных образцов изучались и анализировались в ИЭМ РАН на ЭСМ CamScan MV2300.

Результаты. Представительные составы сосуществующих фаз приведены в таблице 1.

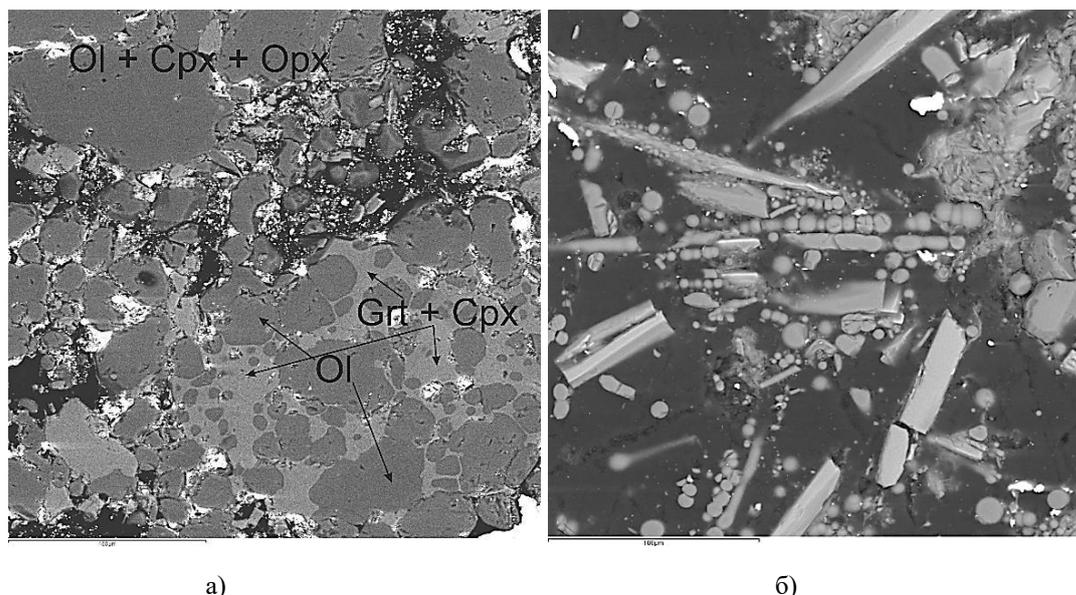
В системе перидотит- H_2O при $T=1000-1300^\circ C$ закалочные образцы характеризовались аномальным строением и фазовым составом (табл. 1, рис. 1). Главной их особенностью является отсутствие межзернового закалочного силикатного стекла - закаленного силикатного расплава, характерного признака частичного плавления. Стекло цементирует закалочные образцы, придавая им монолитную текстуру. Его отсутствие приводило к их дезинтеграции, закалочный материал представлен спрессованным микрозернистым порошком, состоящим из изолированных выделений или сростков ликвидусных минералов дезинтегрированного перидотита – оливина Ol, ортопироксена Орх, клинопироксена Срх. При $T=1000-1100^\circ C$ близких к температуре солидуса H_2O -содержащего перидотита отдельные фрагменты закалочного образца характеризовались «брекчиевидной» текстурой (рис. 1а). В таких фрагментах («брекчиях») наблюдалось замещение перидотитовой ассоциации Ol+Орх новообразованной эклогитовой ассоциацией Grt-Срх состава. В «брекчиях» включения реликтов Ol+Орх локализованы в матрице Grt+Срх состава. Ol из «брекчий» и основной массы сходны по составу. При более высоких $T=1200-1300^\circ C$ и степенях плавления фрагменты с «брекчиевидной» текстурой не встречались, хотя и наблюдались реакционные соотношения между Ol и Срх. При этих параметрах силикатное стекло встречалось в виде изолированных микроглобуль Al-Si-Ca состава (рис. 1б).

Таблица 1. Система перидотит- H_2O . Представительные составы сосуществующих фаз.

T = 1000°C											
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	Сумма
Ol	40.51	0.0	0.32	7.89	0.21	50.95	0.11	0.16	0.00	0.0	100.17
Gr	40.95	0.21	19.19	8.31	0.38	17.66	8.80	0.21	0.08	4.15	99.95
Срх	52.04	0.18	3.19	1.71	0.17	16.45	21.51	1.28	0.04	0.56	97.11
Орх	54.64	0.0	3.70	5.23	0.29	34.52	0.83	0.23	0.00	0.32	99.76
Chr	0.46	0.25	18.63	16.62	0.0	13.45	0.43	0.23	0.07	44.81	94.95
T = 1100°C											
Ol	41.11	0.02	0.09	8.22	0.06	49.78	0.03	0.04	0.03	0.20	99.59
Gr	41.83	0.03	22.17	5.58	0.45	19.94	7.99	0.17	0.00	2.37	100.54
Срх	52.77	0.15	2.57	2.55	0.17	18.56	21.52	0.05	0.05	0.70	99.10
Chr	0.71	0.17	37.38	10.41	0.56	19.37	0.13	0.12	0.03	34.40	103.28
T = 1200°C											
Ol	40.79	0.05	0.12	4.97	0.12	52.47	0.13	0.04	0.05	0.20	99.05
Срх	50.06	0.18	5.33	5.56	0.26	16.05	18.28	0.01	0.00	0.52	96.31
К-Срх	49.62	2.71	13.86	9.80	0.25	4.50	13.77	1.24	1.36	0.00	97.61
Chr	0.08	0.00	4.23	9.57	0.44	15.43	0.16	0.27	0.00	68.10	98.37
Gl	73.65	0.19	6.89	0.41	0.25	4.03	2.09	0.05	0.47	0.03	88.16
T = 1300°C											
Ol	41.52	0.14	0.09	5.66	0.04	54.90	0.08	0.00	0.00	0.01	102.67
Срх	53.18	0.08	3.49	4.17	0.62	20.08	19.63	0.00	0.00	0.87	102.12
Орх	54.35	0.17	5.96	8.54	0.27	31.29	2.31	0.07	0.03	0.00	102.99
T = 1400°C											
Ol	41.30	0.12	0.17	0.24	0.0	57.33	0.01	0.12	0.08	0.71	100.10
Срх	48.30	0.62	15.90	0.72	0.43	11.17	23.79	0.27	0.0	0.28	101.52
Gl	49.78	0.44	15.84	0.17	0.05	0.02	8.56	0.28	0.41	0.08	81.82

При $T=1400^\circ C$ образцы характеризовались массивной текстурой. Появлялось межзерновое стекло. Закалочные образцы состояли из Ol, с нехарактерной для него удлиненной, до 400 мкм, формой, сцементированного силикатным стеклом с включениями Срх (рис. 2а). На полированной поверхности закалочных образцов ориентированные дендритовидной формы выделения Ol образуют рисунок треугольной или ромбовидной формы.

В системе эклогит- H_2O в интервале $T=1200-1400^\circ C$ закалочные образцы характеризовались массивной текстурой с характерными признаками частичного плавления – матрица представлена силикатным стеклом трахи-андезитового состава с включениями клинопироксена и слюды (возможно закалочной) (рис. 2б). Представительные составы сосуществующих фаз приведены в табл. 2.



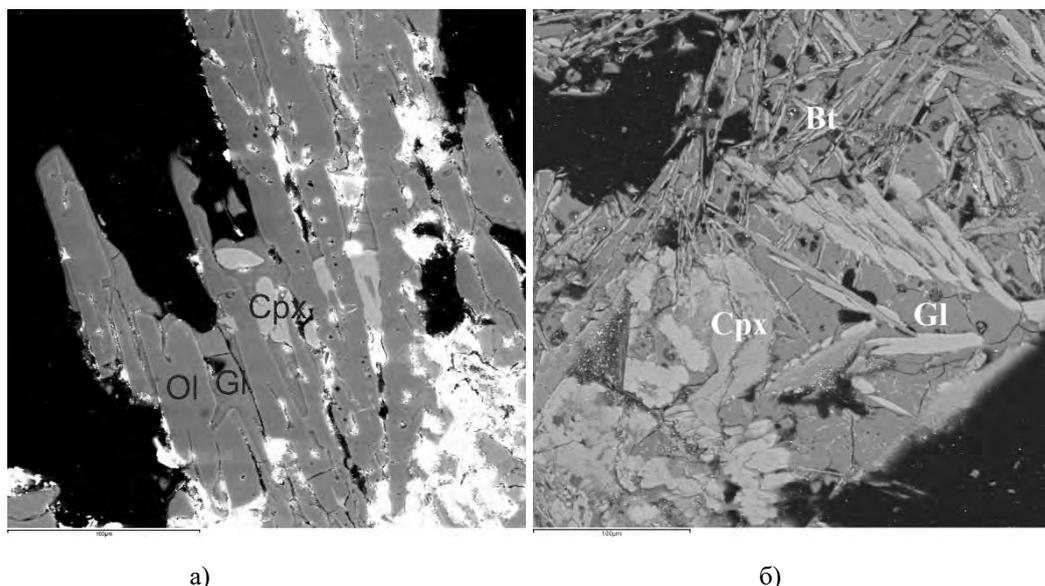
а)

б)

Рис. 1. SEM микрофотографии закалочных образцов: а) $T=1100^{\circ}\text{C}$, реакционная «брекчия», б) $T=1300^{\circ}\text{C}$, дезинтегрированный перидотит, состоящий из реликтов Ol и Crx и микроглобулей Al-Si стекла, продукта закалки надкритического флюидорасплава.

Таблица 2. Система эклогит- H_2O . Представительные составы сосуществующих фаз.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Cr_2O_3	Сумма
Crx	46.40	2.75	12.61	6.26	0.31	8.89	20.45	1.56	0.01	0.19	99.43
Bt	41.21	2.45	11.77	8.13	0.11	16.13	1.67	1.20	6.57	0.15	89.38
Gl	63.06	0.14	18.84	0.48	0.03	0.02	2.87	5.82	3.83	0.00	95.08



а)

б)

Рис. 2. SEM микрофотографии закалочных образцов: а) система перидотит- H_2O , $T=1400^{\circ}\text{C}$; б) система эклогит- H_2O , $T=1300^{\circ}\text{C}$.

Обсуждение. В большинстве экспериментальных работах использовались «дистанционные» методы исследования, без анализа вещества, в которых переход из докритического в надкритическое состояние фиксировался или оптически в «гидротермальных алмазных наковальнях» (Shen, Keppler, 1997), или с помощью высокотемпературной рентген-радиографии (Mibe et al., 2007). Использование этих методов не позволяет изучать вещество. Кроме того, возможности первого метода ограничены модельными силикатными системами с низкими T солидуса, такими как Ab, Ne, Jd, дацит, гаплогранит (Bureau, Keppler, 1999). Исключение составляют работы по изучению критических соотношений в системе $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-MgO-H}_2\text{O}$, эклогит- H_2O , перидотит-базальт- H_2O с использованием закалочного метода, в которых тестом перехода системы силикат- H_2O от докритических давлений к надкритическим служили текстуры

закалочных образцов, отсутствие закалочного стекла, состав закалочных фаз (Kennedy et al., 1962, Stalder et al., 2001, Kessel et al., 2005, Горбачев, 2000).

Аномальную текстуру и фазовый состав закалочных образцов в системе перидотит- H_2O в интервале $T=1000-1300^\circ C$ можно объяснить существованием критических соотношений между парциальным силикатным расплавом и флюидом. Текстуры и фазовый состав закалочных образцов изменяется с увеличением температуры.

Массивная текстура закалочных образцов при частичном плавлении перидотита и эклогита ($T=1400-1300^\circ C$), наличие в них закалочного межзернового стекла, цементирующего ликвидусные минералы, свидетельствуют о том, что при этих условиях происходило частичное плавление в докритических условиях, при закалке парциальных расплавов образуется силикатное стекло, которое «цементирует» минералы рестита, придавая закалочным образцам высокую добротность.

Обнаруженная экспериментально эклогитизация перидотита при взаимодействии с надкритическими флюидорасплавами с замещением перидотитовой ассоциации $O1+Orx$ эклогитовой $Grt+Sprx$ может служить эффективным механизмом преодоления «эклогитового» барьера, объясняющая эклогитовый «парадокс» - совместное существование перидотитового и эклогитового парагенезисов во включениях в алмазах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-05-00930а.

Литература

- Горбачев Н.С. Надкритическое состояние в водосодержащей мантии (по данным экспериментального изучения флюид содержащего перидотита при $P=40$ кбар, $T=1400^\circ C$) // ДАН. 2000. 371.3. С. 362-365.
- Горбачев Н.С., Костюк А.В., Шаповалов Ю.Б.. Экспериментальное изучение системы перидотит- H_2O при $P=3.8-4$ ГПа, $T=1000-1400^\circ C$: Критические соотношения и вертикальная зональность верхней мантии // ДАН, 2015, том 461, № 4, с. 442-446
DOI: 10.7868/S0869565215100175
- Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М. Изд. Наука. 1991.
- Bureau H., H. Keppler. Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle: experimental evidence and geochemical implications // Earth Planet Sci. Lett. 1999. 165. p.187-196.
- Kennedy G.C., Wasserburg G.J., Heard H.C., Newton R.C. The upper three-phase region in the system SiO_2-H_2O // Am J Sci. 1962. 260(7):501-521.
- Kessel R., P. Ulmer, T. Pettke, M.W. Schmidt, A.B. Thompson. The water-basalt system at 4 to 6 GPa: Phase relations and second critical endpoint in a K-free eclogite at 700 to 1400°C // Earth and Planetary Science Letters, 2005. V. 237. P. 873-892.
- Mibe K., Kanzaki M., Kawamoto T., Matsukage K. N., Fei Y. and Ono S. Second critical endpoint in the peridotite- H_2O system // J. Geophys. Res. 2007. 112, B03201.
- Shen A.H., Keppler H. Direct observation of complete miscibility in the albite- H_2O system // Nature. 1997. 386(6618):710-712.
- Stalder R., Ulmer P., Thompson A.B., Gunther D. High pressure fluids in the system $MgO-SiO_2-H_2O$ under upper mantle conditions // Contrib. Mineral. Petrol. 2001. V.140. P. 607-618.

УДК 550.4.02

ЭКЛОГИТИЗАЦИЯ ПЕРИДОТИТА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С НАДКРИТИЧЕСКИМИ ФЛЮИДОРАСПЛАВАМИ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

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

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

ECOLOGIZATION OF PERIDOTITE AT INTERACTION WITH SUPERCRITICAL FLUID MELTS (FOR EXPERIMENTAL DATA)

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

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

Abstract. The eclogitization of peridotite at interaction with supercritical fluid melt was experimentally studied in the peridotite-H₂O system at P = 4.0 GPa, T = 1000-1200°C. Features of the texture of quenching samples, their low quality factor, the absence of intergranular quenching glass indicate the existence of critical relationships between partial melts and fluid. Individual fragments were characterized by a "brecciated" texture, with the replacement of the peridotite association (Ol + Opx composition) with eclogite association (Grt-Cpx composition). The minerals of quenching "breccias" were characterized by high concentrations of microelements (Th, U, Nb, Ta, Zr, REE). The eclogitization of peridotite at interaction with supercritical fluid melt can serve as an effective mechanism for overcoming the "eclogite barrier".

Keywords: peridotite, eclogite, fluid, critical relations, experiment

Введение. Учитывая перидотитовый состав мантии, водный состав мантийных флюидов и эффективное влияние H₂O на фазовый состав, температуру плавления перидотита, состав и физические свойства расплавов, экспериментальное изучение фазовых соотношений и плавления системы перидотит-H₂O при высоких P-T представляет особый интерес. Особенностью H₂O-содержащих силикатных систем, осложняющих фазовые соотношения, является существование критических соотношений между силикатными расплавами и водным флюидом не только при надликвидусных, но и при субликвидусных P-T, в ассоциации с реститом (Горбачев, 2000, 2015). В данной работе приводятся результаты экспериментального изучения частичного плавления перидотита при P=4.0 ГПа, T=1000-1200°C, при котором наблюдалась эклогитизация перидотита при взаимодействии с надкритическими флюидорасплавами.

Методика эксперимента и анализ образцов. Эксперименты проводились ИЭМ РАН на установке НЛ-10 с использованием многоампульной закалочной методики с Au ампулами. Исходными веществами служили Grt-перидотит из ксенолита кимберлитовой трубки Обнаженная (Якутия, коллекция А.Уханова) и дистиллированная H₂O. Концентрация H₂O – 15 мас.%. Температура измерялась Pt30Rh/Pt6Rh термопарой, давление при высоких температурах калибровалось по кривой равновесия кварц - коэсит. Точность определения температуры и давления в опытах оценивается в ± 5°C и ± 1 кбар (Литвин Ю.А., 1991). Длительность экспериментов 6-8 ч. Запрессованные в полистирол полированные препараты закалочных образцов изучались и анализировались в ИЭМ РАН на ЭСМ CamScan MV2300 и ионном зонде на базе Ярославского филиала Физико-технологического института РАН (ЯФ ФТИАН).

Результаты. Составы сосуществующих фаз закалочных экспериментальных образцов и концентрации микроэлементов приведены в таблице 1, микрофотографии, характеризующие текстуры и фазовые соотношения на рис. 1. При близосolidусных условиях (T=1000-1100°C) закалочные образцы характеризовались аномальным строением и фазовым составом. Отсутствие межзернового стекла – характерного признака частичного плавления перидотита, приводило к дезинтеграции образца. Закалочный материал представлен спрессованным микрочернистым порошком, состоящим из изолированных выделений или сростков ликвидусных минералов перидотита – оливина Ol, ортопироксена Opx, клинопироксена Cpx, корродированного хромита Cht. (рис. 1а). Отдельные фрагменты характеризовались "брекчиевидной" текстурой, где включения реликтов Ol обрастали Grt-Cpx агрегатом. В таких участках – реакционных «брекчиях»

происходило замещение перидотитовой ассоциации Ol+Orx на эклогитовую Grt-Cpx (рис. 1б). При T=1200°C фрагменты с «брекчиевидной» текстурой не встречались, хотя и наблюдались реакционные соотношения между Ol и Cpx (рис. 1в).

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

	T=1000°C		T=1100°C			T=1200°C	
	Ol	Grt	Ol	Cpx	Orx	Ol	Cpx
SiO ₂	38.99	41.92	41.11	52.77	54.64	41.41	51.53
TiO ₂	0.00	0.04	0.02	0.15	0.00	0.00	0.37
Al ₂ O ₃	0.33	21.93	0.09	2.57	3.70	0.20	6.13
FeO	8.05	8.05	8.22	2.55	5.23	7.22	5.59
MnO	0.05	0.25	0.06	0.17	0.29	0.02	0.57
MgO	50.53	18.22	49.78	18.56	34.52	50.61	14.62
CaO	0.00	10.44	0.03	21.52	0.83	0.12	20.46
Na ₂ O	0.02	0.03	0.04	0.05	0.23	0.07	0.01
K ₂ O	0.09	0.05	0.03	0.05	0.00	0.04	0.00
Li	0.38	0.82	0.61	1.02	1.96	0.79	4.16
Be	0.01	0.02	0.003	0.02	0.09	-	0.1
Ba	1.69	16.6	0.91	7.08	26.9	0.36	164.65
Th	2.92	1.08	0.04	0.37	0.69	0.01	0.94
U	1.86	0.67	0.1	0.23	0.38	0.03	0.35
Nb	35.43	15.86	1.21	2.44	6.86	0.69	9.89
Ta	0.93	0.39	0.38	0.08	0.18	0.02	0.23
La	3.3	2.72	0.18	1.49	3.02	0.02	5.66
Ce	16.25	9.71	1.1	4.55	4.78	0.02	10.89
Pb	0.29	0.82	0.08	0.26	0.91	0.25	1.02
Sr	4.44	32.67	2.27	46.5	19.28	1.07	228.67
Nd	24.02	12.37	3.02	2.3	2.18	0.01	4.17
Hf	0.78	0.31	0.91	0.16	0.19	-	0.34
Sm	6.44	2.72	1.75	0.53	0.57	0.02	0.77
Eu	1.43	0.61	0.57	0.18	0.17	0.004	0.96
Gd	8.93	4.41	3.37	1.45	1.3	0.01	2.62
Ti	1181.27	730.67	549.49	248.04	393.57	51.0	416.08
Dy	2.19	1.08	3.87	0.47	0.44	-	0.54
Y	9.49	4.3	26.03	2.87	2.35	0.05	3.82
Er	1.29	0.59	3.35	0.41	0.3	-	0.38
Yb	1.25	0.68	4.1	0.47	0.43	-	0.46
V	181.22	207.8	173	97.29	147.15	17.61	86.53
B	6.23	16.86	9.48	17.28	21.2	3.01	29.07
Zr	32.59	9.65	12.5	3.74	4.47	0.32	8.72

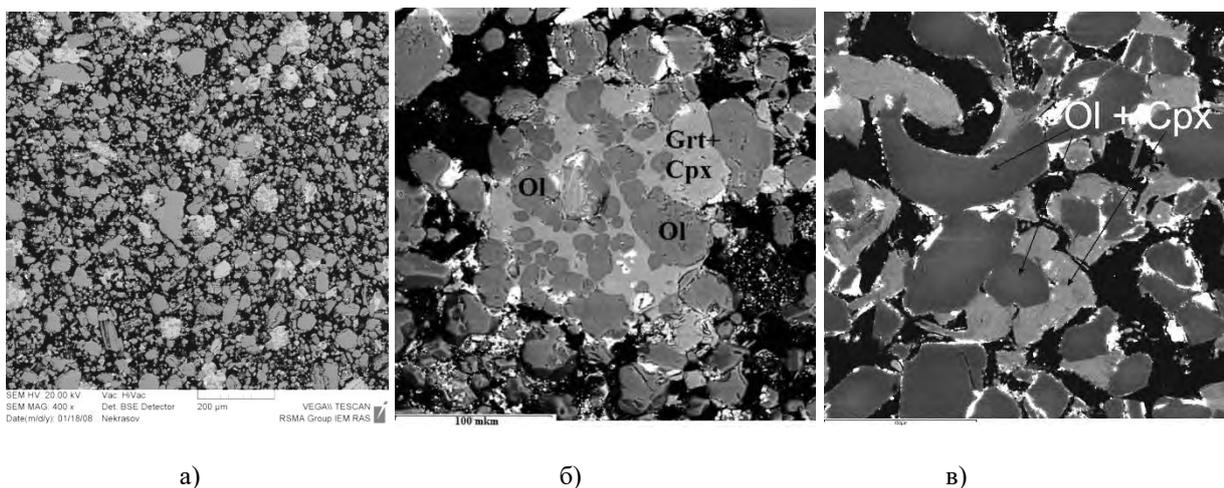
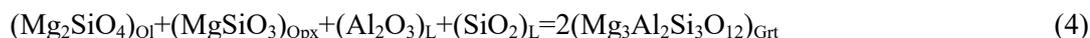


Рис. 1. Микрофотографии закалочных экспериментальных образцов в отраженных электронах: а) общий вид, изолированные выделения ликвидусных минералов дезинтегрированного перидотита ($T=1000^{\circ}\text{C}$) с фрагментами реакционной брекчии; б) реакционная «брекчия» - участок с «брекчиевидной» текстурой, реликты ликвидусного Ol включены в матрицу Grt-Срх состава ($T=1100^{\circ}\text{C}$); в) реликты Ol обрастают Срх ($T=1200^{\circ}\text{C}$).

Образование Grt при взаимодействии расплавов с Ol и Орх моделируют реакции 1-4, в которых вполне подвижными компонентами являются $\text{SiO}_2(\text{L})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{L})$.



Координаты тройной точки Fo + En + Pyr определяются равновесиями 1 и 4: $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)_{\text{Ol}} + (\text{MgSiO}_3)_{\text{Opx}} + (\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{L}} + (\text{SiO}_2)_{\text{L}} = 2(\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12})_{\text{Grt}}$ $\log a(\text{SiO}_2)_{\text{L}} = -1.13$ и $\log a(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{L}} = -0.49$ в тройной точке Fo+En+Pyr при $T=1373^{\circ}\text{K}$, $P=4$ ГПа (рис. 2).

На рис. 3 приведены нормированные по примитивной мантии концентрации микроэлементов в Ol, Grt, Орх, Срх, закалочных образцов, для сравнения - из перидотитов мантийных ксенолитов

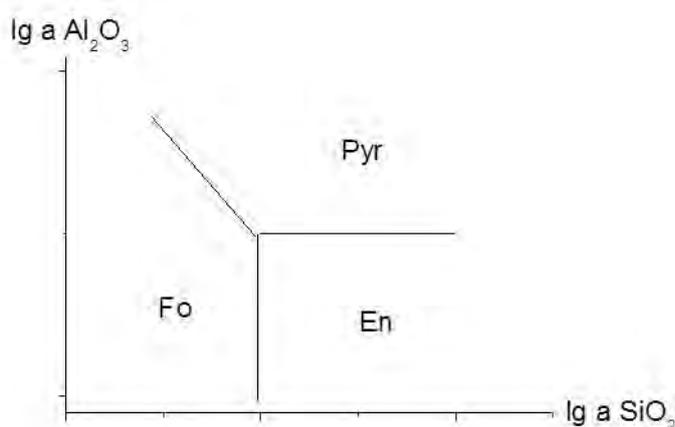
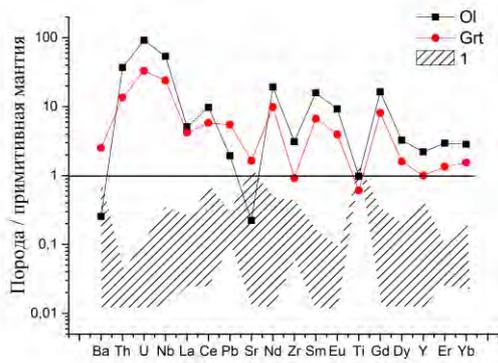
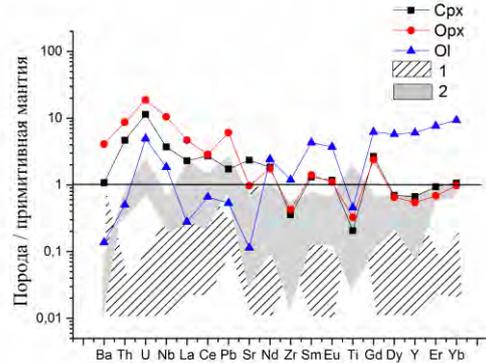


Рис. 2. Координаты тройной точки Fo + En + Pyr.

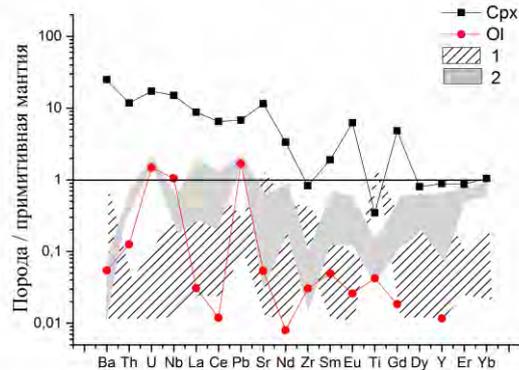
(Gregoire, 2000). Минералы закалочных брекчий из низкотемпературных ($1000, 1100^{\circ}\text{C}$) экспериментов характеризуются высокими концентрациями микроэлементов (Th, U, Nb, Ta, Zr, РЗЭ), превышающими концентрации в Ol, Grt, Срх, Орх перидотитовых ксенолитов. Это указывает на высокую экстрагирующую и реакционную способность близосидусных надкритических флюидорасплавов. При $T=1200^{\circ}\text{C}$ обогащение оливина РЗЭ по сравнению с пироксенами не наблюдается, концентрации РЗЭ возрастают в последовательности $\text{Ol} < \text{Opx} < \text{Cpx}$.



а)



б)



в)

Рис. 3. Нормированные по примитивной мантии концентрации микроэлементов в Ol, Grt, Орх, Crx, закалочных образцов при температурах: а) 1000°C, б) 1100°C, в) 1200°C для сравнения, приведены данные (закрашенные области 1 - Ol и 2 - Crx) из перидотитов мантийных ксенолитов (Gregoire, 2000).

Обсуждение. Особенности текстуры закалочных образцов, низкая их добротность, отсутствие межзернового закалочного стекла свидетельствуют о существовании критических соотношений между парциальными расплавами и водным флюидом. Сверхкритический флюидорасплав взаимодействовал с минералами перидотита, вызывая их растворение, образование вокруг реликтового Ol реакционной матрицы Grt + Crx состава, обогащение близотвердого ($T=1000-1100^{\circ}\text{C}$) реликтового Ol микроэлементами. Эклогитизация перидотита при взаимодействии с надкритическими флюидорасплавами с замещением перидотитовой ассоциации Ol+Орх эклогитовой Grt+Crx может служить эффективным механизмом преодоления «эклогитового» барьера, объясняющая эклогитовый «парадокс» - совместное существование перидотитового и эклогитового парагенезисов во включениях в алмазах. Обогащение минералов закалочных «брекчий» РЭ и РЗЭ указывает на высокую экстрагирующую и реакционную способность близотвердого надкритического флюидорасплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-05-00930а.

Литература

- Горбачев Н.С. Надкритическое состояние в водосодержащей мантии (по данным экспериментального изучения флюид содержащего перидотита при $P=40$ кбар, $T=1400^{\circ}\text{C}$) // ДАН. 2000. 371.3. С. 362-365.
- Горбачев Н.С., А.В. Костюк, Ю.Б. Шаповалов. Экспериментальное изучение системы перидотит- H_2O при $P=3.8-4$ ГПа, $T=1000-1400^{\circ}\text{C}$: Критические соотношения и вертикальная зональность верхней мантии // ДАН, 2015, том 461, № 4, с. 442-446
DOI: 10.7868/S0869565215100175
- Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М. Изд. Наука. 1991.
- M. Gregoire, B.N. Moine, Suzanne Y. O'Reilly et al. Journal of Petrology. 2000. T. 41. № 4. С. 477-509.

УДК 549.057

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ ОЛИВИН – АНКЕРИТ – СЕРА И ОЛИВИН – СИДЕРИТ – СЕРА ПРИ P,T-ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ

Здроков Е.В.¹, Баталева Ю.В.¹, Пальянов Ю.Н.¹, Борздов Ю.М.¹

¹*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск (zdrokov@gmail.com)*

EXPERIMENTAL STUDY OF PHASE FORMATION IN THE OLIVINE – ANKERITE – SULFUR AND OLIVINE – SIDERITE – SULFUR SYSTEMS UNDER P,T-PARAMETERS OF THE LITHOSPHERIC MANTLE

Zdrokov E.V.¹, Bataleva Yu.V.¹, Palyanov Yu.N.¹, Borzdov Yu.M.¹

¹*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk (zdrokov@gmail.com)*

Abstract. Experimental studies in olivine-Fe-carbonate-sulfur systems aimed at modeling the interaction of the subducted material with mantle silicates were carried out using multi-anvil apparatus of the "split sphere" type (BARS) (6.3 GPa, 1150-1450 °C, 20-60 h). At 1150-1250 °C in the olivine-ankerite-sulfur system, association of newly formed pyrite, aragonite and clinopyroxene, coexisting with low-Fe ankerite, olivine, and predominantly sulfur melt, was established. At higher temperatures, a decrease in the ferruginosity of olivine and carbonate was found, as well as the enrichment of the sulfur melt with the sulphide component. In the interaction of olivine with siderite and sulfur, in the range of 1150-1450 °C, orthopyroxene, pyrrhotite and Mg,Ca,Fe-carbonate (\pm carbonate melt) were obtained. It has been established that the main processes of olivine-carbonate-sulfur interaction are recrystallization of olivine and carbonate in the sulfur melt, extraction of Fe and Ni into the melt, and crystallization of newly formed pyrite, pyrrhotite, and clinopyroxene.

Keywords: olivine, carbonate, sulfur, mantle sulfides, sulfidation, high-pressure experiment, lithospheric mantle

Сера и углерод, как элементы с переменной валентностью, могут оказывать существенное влияние на окислительно-восстановительную эволюцию мантийных пород, расплавов и флюидов. Известно, что ключевую роль в глобальных циклах углерода и серы играет субдукция, которая обеспечивает транспортировку различных форм этих элементов в глубинные зоны Земли и создает условия для их взаимодействия с породами силикатной мантии. В ряде исследований (Evans, 2012), посвященных оценке количества углерода и серы в зонах субдукции, было обнаружено, что вынос С и S в атмосферу через вулканические дуги в 3 – 5 раз ниже, чем их привнос в глубинные зоны Земли. Таким образом, значительное количество карбонатов, сульфидов и сульфатов погружается глубоко в мантию, где становится возможным их взаимодействие с мантийными минералами. В настоящее время известно, что субдукция карбонатного материала земной коры может осуществляться до глубин ≥ 600 км (Shirey et al., 2013). Свидетельством возможности наличия карбонатов в мантийных породах являются находки алмазов с карбонатными включениями (Shirey et al., 2013).

Данные о составе включений в минералах мантийных ксенолитов и результаты экспериментальных исследований показали, что в верхней мантии, в зависимости от давления, температуры и фугитивности кислорода, сера может существовать в виде сульфидов или сульфидных расплавов (Zajacz et al., 2013), сульфатов (Leung, 1990), флюидов типа «С – О – Н – S» (Giuliani et al., 2013) или присутствовать в растворенной форме в силикатных расплавах (Zajacz et al., 2013). В последние годы поведение серы активно изучалось в процессах мантийного метасоматоза и связи этих процессов с образованием сульфидных минералов в эклогитах и перидотитах верхней мантии (Alard et al., 2011). Некоторые исследователи предполагают, что сульфиды могут образовываться из-за взаимодействия S-содержащих флюидов или расплавов с FeO-содержащими мантийными силикатами, такими как оливин. В качестве основных реакций сульфидизации предполагаются: $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{S}_2 \rightarrow 2\text{FeS} + \text{O}_2 + \text{SiO}_2$ (Papike et al., 1995); $2\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{S}_2 \rightarrow 2\text{FeS} + \text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + \text{O}_2$ (Eggler, Lorand, 1993). Учитывая, что в настоящее время экспериментальные исследования серо- и углеродсодержащих фаз в процессах субдукции, а также их взаимодействия с силикатными фазами при высоких давлениях и температурах очень редки, представляется актуальным экспериментальное моделирование силикат – Fe-карбонат – серного взаимодействия при мантийных P, T-параметрах.

Экспериментальные исследования проведены в системах $Mg_{1,85}Fe_{0,14}Ni_{0,01}SiO_4 - CaFe_{0,49}Mg_{0,49}Mn_{0,02}(CO_3)_2 - S$ и $Mg_{1,85}Fe_{0,14}Ni_{0,01}SiO_4 - Fe_{0,94}Mg_{0,02}Mn_{0,04}CO_3 - S$, при давлении 6,3 ГПа и температурном интервале 1150 – 1450 °С (температурный шаг экспериментов - 100 °С). Длительность экспериментов, проведенных при 1150 и 1250 °С, составила 60 часов, а для относительно высокотемпературных экспериментов длительность была уменьшена до 20 часов. Эксперименты были проведены на беспрессовом аппарате «разрезная сфера» (БАРС). Химический и фазовый состав образцов был определен при помощи микрозондового анализа (Центр коллективного пользования научным оборудованием для многоэлементных и изотопных исследований СО РАН). Съёмка силикатов, оксидов и сульфидов осуществлялась при напылении углеродом (25 нм), ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 20 нА, угле отбора 40°, времени счёта 10 секунд на каждой аналитической линии и диаметре зонда из пучка электронов 2 – 3 мкм. Исследование фазовых взаимоотношений в продуктах экспериментов и определение состава полученных фаз было осуществлено при помощи электронного сканирующего микроскопа «TESCAN MIRA 3 LMU».

Экспериментальные исследования взаимодействия в системе оливин – анкерит – сера показали, что в интервале температур 1150 – 1350 °С формируется ассоциация оливина, доломита, (\pm магнезита при 1350°С), пирита и ортопироксена, сосуществующая с преимущественно серным расплавом/флюидом (рис. 1 а ,б). Установлено, что в процессе взаимодействия была реализована перекристаллизация оливина и анкерита, а также частичная экстракция Fe и Ni из оливина и практически полная экстракция Fe из анкерита в расплав, результатом чего стала кристаллизация пирита, доломита и ортопироксена. Формирующийся при этом преимущественно серный расплав обогащается сульфидным компонентом. При 1150 °С в системе существуют две генерации кристаллов оливина – исходный и перекристаллизованный. Перекристаллизованный оливин характеризуется пониженным содержанием железа (Табл.1). Однако, необходимо отметить, что экстракция железа из карбонатов осуществляется более интенсивно, чем из силикатов. Основной реакцией (приведена схематически), осуществляемой в системе оливин – анкерит – сера в температурном интервале 1150 – 1350 °С, является $(Mg,Fe,Ni)_2SiO_4 + Ca(Fe,Mg,Mn)(CO_3)_2 + S \rightarrow (Mg,Fe,Ni)_2SiO_4 + (Mg,Fe)_2Si_2O_6 + (Mg,Ca)CO_3 \pm MgCO_3 + (Fe,Ni)S_2 + [S + FeS_2]_L$. В результате взаимодействия в системе оливин–анкерит–сера при 1450 °С формируется ассоциация оливина, доломита, магнезита и ортопироксена, сосуществующая с серно-сульфидным расплавом (рис. 1 в). Установлено, что в данных условиях происходила перекристаллизация оливина и анкерита, сопровождающаяся экстракцией Fe и Ni из оливина и анкерита в расплав серы, результатом чего стало обогащение серного расплава сульфидным компонентом, а также кристаллизация безжелезистых фаз - доломита, магнезита и ортопироксена. Принципиальной реакцией взаимодействия в системе оливин – анкерит – сера при температуре 1450 °С является $(Mg,Fe,Ni)_2SiO_4 + Ca(Fe,Mg,Mn)(CO_3)_2 + S \rightarrow (Mg,Fe,Ni)_2SiO_4 + (Mg,Fe)_2Si_2O_6 + (Mg,Ca)CO_3 + MgCO_3 + [FeS_2 + S]_L$.

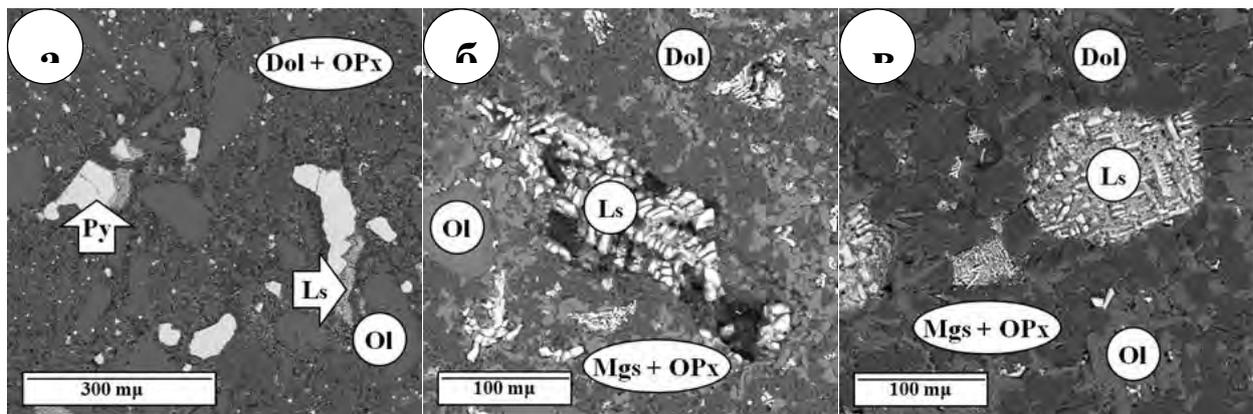


Рис. 1. РЭМ микрофотографии пришлифованных фрагментов ампул: (а) кристаллы оливина (Ol) и пирита (Py), а также обособления преимущественно серного расплава в мелкокристаллическом агрегате анкерита (Ank) и ортопироксена (OPx) (1250 °С). (б) Поликристаллический агрегат анкерита, ортопироксена и оливина с микродендритовым закалочным агрегатом сера+пирит (1350 °С). (в) Структура обособлений серно-сульфидного расплава (Ls) в интерстициях карбонатно-силикатного матрикса (карбонаты + оливин + ортопироксен) (1450 °С).

Таблица 1. Средние значения составов карбонатных и силикатных фаз, полученных в системе оливин – анкерит – сера, где Dol – доломит, Mgs – магнезит, Ol – оливин, OPx – ортопироксен, N_A - количество точек анализов, в скобках - величина стандартного отклонения.

T, °C	t, h	Фаза	N _A	Состав, мас. %						
				SiO ₂	FeO	NiO	MgO	CaO	CO ₂	Σ
1150	60	Dol	9	–	0,00(0)	0,00(0)	19(1)	32(1)	48,9(6)	99,90
		Ol	9	41,0(2)	9(1)	0,5(1)	49,4(8)	0,00(0)	–	100,03
		Ol	7	42,9(2)	0,35(2)	0,00(0)	56,7(2)	0,09(8)	–	100,04
1250	60	Dol	8	–	0,00(0)	0,00(0)	23,0(4)	28(1)	49,0(8)	100,00
		Ol	9	41,0(1)	9,1(7)	0,46(7)	49,3(6)	0,00(0)	–	99,86
		OPx	7	54,9(7)	0,2(1)	0,00(0)	20(1)	24,6(8)	–	99,70
1350	20	Mgs	7	–	0,3(2)	0,00(0)	38(1)	9(1)	52,6(5)	99,90
		Dol	8	–	0,23(4)	0,00(0)	25,9(8)	24,9(4)	49,0(6)	100,03
		Ol	9	41,3(2)	8,4(8)	0,42(4)	49,8(7)	0,00(0)	–	99,92
		OPx	9	55,3(9)	0,2(1)	0,00(0)	21,9(7)	22,7(9)	–	100,10
		Mgs	7	–	0,1(1)	0,00(0)	40,1(3)	5,0(2)	54,8(3)	100,00
1450	20	Dol	8	–	0,00(0)	0,00(0)	20(2)	30(2)	49,7(6)	99,70
		Ol	9	41,7(2)	6,8(6)	0,3(2)	51,2(6)	0,00(0)	–	100,00
		Ol	8	42,9(7)	3(1)	0,2(2)	54(1)	0,00(0)	–	100,10
		OPx	9	59,7(4)	0,3(2)	0,00(0)	37,6(5)	2,4(2)	–	100,00

Экспериментальные исследования взаимодействия в системе оливин – сидерит – сера показали, что в интервале температур 1150 – 1350°C формируется одна и та же фазовая ассоциация. Начиная с температуры 1150 °C исходные оливин и сидерит полностью расходуются. Процесс их перекристаллизации сопровождается экстракцией Fe и Ni из оливина и сидерита в расплав серы, который, в свою очередь обогащается сульфидным компонентом, в результате чего формируется ассоциация из трёх новообразованных минералов – ортопироксена, ферромагнезита и пирротина. С повышением температуры экспериментов отмечается общее снижение железистости ферромагнезита и ортопироксена (Табл. 2). При температуре 1450°C в ассоциации с ортопироксеном, ферромагнезитом и пирротинном формируется карбонатный расплав переменного состава (рис. 2 в). Повышение температуры экспериментов приводит к увеличению размеров зёрен новообразованных фаз (рис. 2). В качестве основной реакции взаимодействия оливина с сидеритом и серой можно рассматривать следующую (приведена схематически): $(Mg,Fe,Ni)_2SiO_4 + Fe,Mg,Mn(CO_3) + S \rightarrow (Mg,Fe)_2Si_2O_6 + (Mg,Ca,Fe)CO_3 + Fe_{x-1}S \pm [(Mg,Ca)CO_3 + S]_L$.

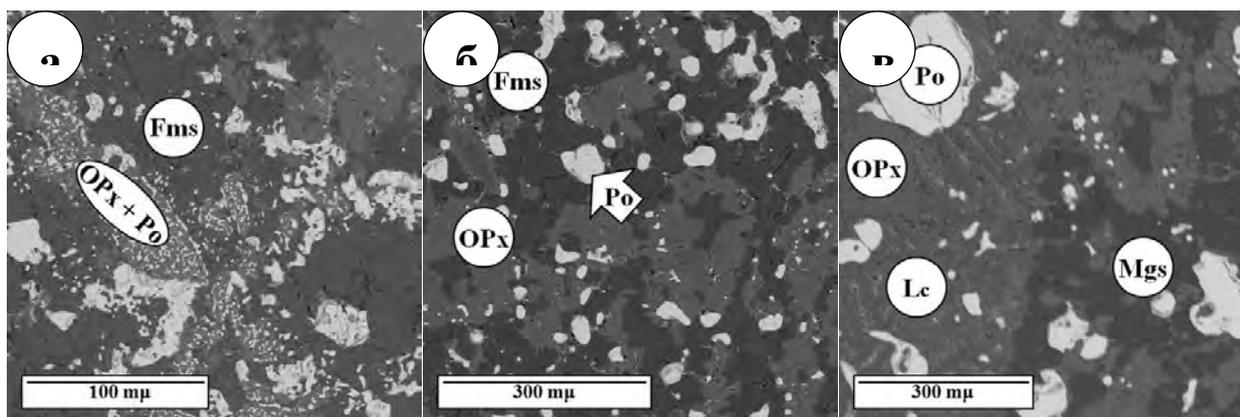


Рис. 2. РЭМ микрофотографии фрагментов ампул. (а) Поликристаллический агрегат ферромагнезита (Fms), ортопироксена (OPx) и пирротина (Po) при 1250 °C; (б) Поликристаллический агрегат ферромагнезитом (Fms) и ортопироксеном (OPx), с кристаллами пирротина (Po) (1350 °C); (в) Структура карбонатного расплава (Lc) с кристаллами ортопироксена (OPx) и пирротина (Po) (1450 °C).

Таким образом, изученные взаимодействия оливин – анкерит – сера и оливин – сидерит – сера могут рассматриваться в качестве основы для моделирования метасоматических процессов, сопровождающихся образованием мантийных сульфидов при субдукции корового материала в силикатную мантию. Установлено, что взаимодействие субдуцированных карбонатов и серы с мантийными силикатами при высоких P, T-параметрах приводит к генерации потенциальных

метасоматических агентов - обогащенных серой восстановленных расплавов/флюидов и карбонатных расплавов. Экспериментально продемонстрировано, что S-содержащие восстановленные расплавы/флюиды могут обеспечить почти полную трансформацию FeO-содержащего силикатно-карбонатного матрикса (оливина, анкерита и сидерита), что сопровождается экстракцией железа и никеля из твердых фаз и сопровождается образованием мантийных сульфидов.

Таблица 2. Средние значения составов полученных карбонатных и силикатных фаз в системе оливин – сидерит – сера, где Fms – ферромагнетит, Mgs – магнезит, OPx – ортопироксен, N_A - количество точек анализов, в скобках - величина стандартного отклонения.

T, °C	t, h	Фаза	N_A	Состав, мас. %						
				SiO ₂	FeO	MnO	MgO	CaO	CO ₂	Σ
1150	60	Fms	8	–	18 ₍₁₎	2,1 ₍₂₎	32 ₍₁₎	0,2 ₍₁₎	47,2 ₍₆₎	99,5
		Fms	8	–	14,5 ₍₃₎	2,0 ₍₄₎	35,1 ₍₄₎	0,00 ₍₀₎	48 ₍₁₎	99,6
		OPx	8	55,3 ₍₆₎	16 ₍₂₎	1,7 ₍₃₎	27 ₍₂₎	0,00 ₍₀₎	0,00 ₍₀₎	100
1250	60	Fms	9	–	14 ₍₁₎	2,2 ₍₅₎	36,0 ₍₈₎	0,01 ₍₁₎	47,7 ₍₉₎	99,91
		Fms	7	–	17,4 ₍₅₎	2,7 ₍₂₎	32,7 ₍₅₎	0,3 ₍₂₎	47,0 ₍₄₎	100,1
		Fms	9	–	21 ₍₂₎	3,3 ₍₆₎	30 ₍₂₎	0,20 ₍₃₎	45,5 ₍₂₎	100
		OPx	8	54,9 ₍₂₎	16,5 ₍₇₎	1,9 ₍₃₎	26,5 ₍₇₎	0,1 ₍₁₎	–	99,9
1350	20	Fms	7	–	15,9 ₍₆₎	2,22 ₍₈₎	33,9 ₍₄₎	1,8 ₍₂₎	46 ₍₂₎	99,82
		OPx	8	55,1 ₍₄₎	15,8 ₍₈₎	1,67 ₍₂₎	26,9 ₍₇₎	0,5 ₍₂₎	–	99,97
1450	20	Mgs	7	0,00 ₍₀₎	4,25 ₍₃₎	0,77 ₍₈₎	39,9 ₍₇₎	3,3 ₍₇₎	51,7 ₍₅₎	99,92
		OPx	9	56,60 ₍₈₎	11,0 ₍₅₎	0,98 ₍₆₎	31,4 ₍₆₎	0,00 ₍₀₎	–	99,98
		OPx	7	58,2 ₍₁₎	4,4 ₍₄₎	0,49 ₍₈₎	35,8 ₍₇₎	1,2 ₍₁₎	–	100,09

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Проект № 14 – 27 – 00054).

Литература

- Alard O. et al. Volatile-rich metasomatism in Montferrier xenoliths (Southern France): Implications for the abundances of chalcophile and highly siderophile elements in the subcontinental mantle // *J Petrol*, 2011, V. 52. (10). 2009-2045 pp.
- Eggler D.H., Lorand J.P. Mantle sulfide geobarometry // *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, V. 57. 2213-2222 pp.
- Evans, K.A., The redox budget of subduction zones // *Earth-Science Reviews*, 2012, V.113. 11-32 pp.
- Fleet M.E., MacRae N.D. Sulfidation of Mg-rich olivine and the stability of niningerite in enstatite chondrites // *Geochim Cosmochim Acta*, 1987. V. 51. 1511-1521 pp.
- Giuliani A. et al. Mantle oddities: A sulphate fluid preserved in a MARID xenolith from the Bultfontein kimberlite (Kimberley, South Africa) // *Earth Planet Sci Lett*, 2013, V. 376. 74-86 pp.
- Leung I.S. Silicon carbide cluster entrapped in a diamond from Fuxian, China // *Am Mineral*, 1990, V. 65. 1110-1119 pp.
- Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J. Diamonds and the Geology of Mantle Carbon // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2013, V. 75. 355-421 pp.
- Zajacz Z., Candela P.A., Piccoli P.M., Sanchez - Valle C., Waelle M. Solubility and partitioning behavior of Au, Cu, Ag and reduced S in magmas // *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, V. 112. 288-304 pp.

УДК 549.02

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ФАЗ СИСТЕМЫ Ca–Al–O В УСЛОВИЯХ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ ЗЕМЛИ

Искрина А.В.¹, 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 факультет, Москва, ²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, ³Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ⁴Баварский Геоинститут, Байройт, Германия (grigoryeva_av888@mail.ru)

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF PHASES IN THE SYSTEM Ca–Al–O IN THE TRANSITION ZONE OF THE EARTH

Iskrina A.V.¹, Spivak A.V.², Bobrov A.V.^{1,2,3}, Dubrovinsky L.S.⁴, Eremin N.N.¹, Marchenko E.I.¹

¹Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, ³Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (grigoryeva_av888@mail.ru)

Abstract. Aluminates may be the hosts of aluminum under the conditions of the transition zone and lower mantle of the Earth. There are Ca-aluminates, among which several compounds are registered the Ca–Al–O system. The phases of CaAl₂O₄ and Ca₂Al₆O₁₁ were synthesized at 15 GPa and 1600°C (the latter was obtained for the first time). These compounds were studied by optical microscopy, SEM and microprobe analysis. The structures were refined and the crystal chemical formulae of the phases were proposed by the method of single-crystal X-ray diffraction. For the first time, crystals suitable for single-crystal X-ray diffraction and DAC study with synchrotron radiation were obtained. The new data requires refinement of the P-T diagram for the Ca-Al-O system. Both studied phases are stable in the transition zone and can be considered as potential aluminum concentrators in the Earth's deep geospheres.

Keywords: Ca-aluminates, aluminum, transition zone, mantle

Реконструкция химического и фазового состава глубинных оболочек Земли в значительной степени основана на результатах изучения мантийных ксенолитов в кимберлитах и включений в природных алмазах, а также на геофизических данных по скоростям сейсмических волн. Это позволило разработать согласованные и обоснованные модели состава и строения глубинных оболочек Земли. Уточнение межфазового распределения главных и примесных элементов на различных глубинах, а также поиск минералов-концентраторов, играют очень важную роль.

Предполагается, что Са-алюминаты являются возможными концентраторами алюминия в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли (Ringwood, 1976; Irifune and Tsuchiya, 2007). К настоящему времени структурные модификации и поля стабильности богатых алюминием фаз изучены не полностью. Объектом данного исследования являются фазы в системе Са-Al-O.

На сегодняшний день в системе Са-Al-O известно несколько промежуточных соединений, которые стабильны в широком диапазоне давлений и температур. При нормальных условиях стабильна моноклинная модификация СаAl₂O₄ (Са-I) с пространственной группой P2₁/n (Ito et al, 1980) и структурой схожей со структурой тридимита. При более высоких давлениях и температурах происходит переход фазы Са-I в фазу Са-II, кристаллизующуюся в структурном типе m-CaGa₂O₄. При дальнейшем увеличении P-T параметров образуются модификации Са-III и Са-IV, причем фаза Са-IV более высокотемпературная. Структура первой из них не расшифрована, но предполагается, что она кристаллизуется в ромбической сингонии. В фазе Са-IV установлен СаFe₂O₄-тип структуры с пространственной группой Pnam. При сравнении СаAl₂O₄ и СаGa₂O₄ в данной работе было выявлено, что при повышении давления и температуры они обе переходят в фазу со структурой типа СаFe₂O₄. При этом структуры типа Са-III и Са-IV для моногаллата не были обнаружены. В работе (Lazic et al, 2006) описана фаза с браунмиллеритовым типом структуры - Са₂Al₂O₅, синтезированная при 2.5ГПа и 1273К. Высокотемпературная модификация Са₂Al₂O₅ является изотипичной для высокотемпературной фазы Са₂Fe₂O₅. В работе (Janakova, Salavcova, Renaudin et al, 2007) был описан синтез и структура гексагональной модификации СаAl₂O₄ с пространственной группой P6₃, являющейся фазой низкого давления. Предполагается, что эта фаза метастабильна. Некоторые соединения, относящиеся к описываемой

системе нельзя назвать истинно бинарными. Как, например, майенит $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, который был получен только в присутствии воды (Jerebtsov and Mikhailov, 2001).

Некоторые из промежуточных соединений в системе Ca-Al-O были обнаружены в природе. К ним относятся $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, CaAl_4O_7 и CaAl_2O_4 . Фаза $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ в природе не обнаружена (Ivanova et al, 2002). Фаза CaAl_2O_4 была обнаружена на северо-западе Африки в богатых Ca и Al включениях в NWA 1934 CV3 углистом хондрите и названа кротитом (Ma, Kampf, Connolly et al., 2011). Она имеет моноклинную сингонию, пространственную группу $P2_1/n$, структуру подобную структуре тридимита. Чуть ранее также на северо-западе Африки был найден 470 CH3 хондрит. В его Ca-Al включениях выявлена фаза, названная дмитрийивановитом, с химической формулой CaAl_2O_4 (Mikouchi, et al., 2009). Она была в страстании с гросситом (CaAl_4O_7), перовскитом и мелилитом. Также был обнаружен гибонит – $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (Filonenko, Lavrov, 1949).

Методы исследования

Эксперименты проводились на установках высокого давления с прессами усилиями 1000 тонн (фирма Sumitomo) и 1200 тонн (фирма Naumag) в Баварском Геоинституте, г. Байройт, Германия. Для проведения экспериментов были подготовлены стартовые материалы, представляющие собой смеси, состоящие из чистых отожженных CaO и Al_2O_3 в стехиометрических соотношениях. Порошки гомогенизировали в агатовой ступке, а затем отжигали в платиновых тиглях в течение суток при 1000°C. Полученную смесь закладывали в ампулу из платиновой фольги толщиной 0,25 мм. Опыты на многопуансонных прессах проводились с использованием сборки 10/5, с платиновой ампулой, без термодары, контроль за изменением температуры также осуществлялся с помощью калибровочных графиков. Полученные фазы были синтезированы при $P=16$ Гпа и $T=1600^\circ\text{C}$ с выдержкой в 1 час.

После окончания опытов ампулы вскрывались и были изучены различными методами. Оптическая микроскопия позволила отобрать монокристаллы нужного размера для расшифровки структуры методом монокристаллической рентгеновской дифракции. Для проведения исследований использовался дифрактометр Bruker SMART APEX CCD с Rigaku rotating anode (Rotor Flex FR-D, Mo-K α radiation) и Osmic focusing X-ray optics в Баварском Геоинституте, г. Байройт, Германия.

Результаты

Были синтезированы CaAl_2O_4 и новая ранее не известная фаза $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$. С помощью метода монокристаллической рентгеновской дифракции получена стехиометрическая формула новой фазы и расшифрована её структура. Структурные данные полученных фаз приведены в таблице 1.

Фаза CaAl_2O_4 имеет ромбическую сингонию и пространственную группу $Pnma$. Параметры ячейки: $a=8.86 \text{ \AA}$, $b=2.86 \text{ \AA}$, $c=10.25 \text{ \AA}$, $V=259.6 \text{ \AA}^3$, $Z=6$ (рис.1). Новая фаза $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ имеет тетрагональную сингонию и пространственную группу $P4_2/mnm$. Параметры ячейки: $a=11.17 \text{ \AA}$, $b=11.17 \text{ \AA}$, $c=2.83 \text{ \AA}$, $V=353.2 \text{ \AA}^3$, $Z=8$ (рис. 2). При сравнении с ромбическими фазами, описанными в работе (Ito et al, 1980) видно, что полученное соединение CaAl_2O_4 отличается по параметрам ячейки, объёму, а также по координационному числу. Условия проведения эксперимента показывают, что вышеописанные фазы, могут образовываться и быть устойчивыми при значительно более высоких температурах и давлениях, чем фазы в работе (Ito et al, 1980). Следовательно, обе фазы стабильны в условиях переходной зоны и могут рассматриваться как потенциальные концентраторы алюминия в глубинных оболочках Земли.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и геометрические характеристики для фаз $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ и CaAl_2O_4 .

	$\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ (тетрагон.)	CaAl_2O_4 (ромб.)
Формула	$\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$	CaAl_2O_4
Пространственная группа	$P4_2/mnm$	$Pnma$
Параметры ячейки, \AA		
a	11.17	8.86
b	11.17	2.86
c	2.83	10.25
α, β, γ	90°	90°
$V(\text{ \AA}^3)$	353.2	259.4

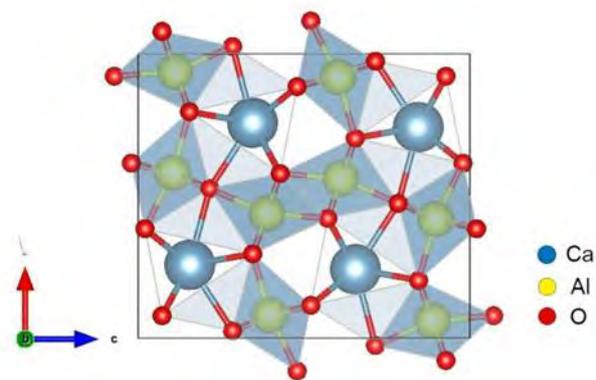


Рис. 1. Кристаллическая структура CaAl_2O_4 . Голубыми шарами обозначены атомы Ca, желтыми – Al, красными – O.

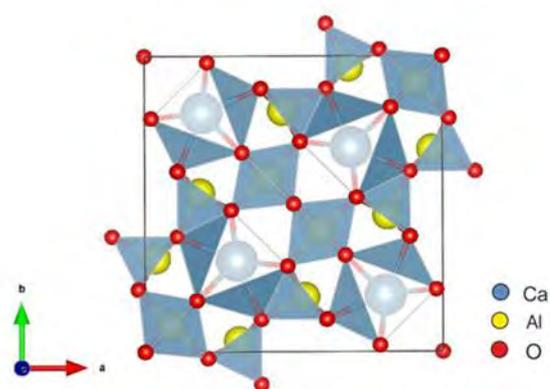


Рис. 2. Кристаллическая структура $\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$. Голубыми шарами обозначены атомы Ca, желтыми – Al, красными – O.

Работа выполнена при поддержке РФФ 17-17-01169.

Литература

- Filonenko, N.E., Lavrov, I.V. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, Dokl. Akad.Nauk S.S.S.R., 1949, Vol.66., P. 673 – 676.
- Irifune T., Tsuchiya T. Mineralogy of the Earth – Phase Transitions and Mineralogy of the Lower Mantle, Ehime University, Matsuyama, Japan, 2007.
- Ivanova M.A., Petaev M.I., MacPherson G.J., Nazarov M.A., Taylor L.A., Wood J.A. The first known natural occurrence of calcium monoaluminate, in a calcium-aluminum-rich inclusion from the CH chondrite Northwest Africa 470, Meteoritic and Planetary Science 37, 2002, P. 1337-1344.
- Ito S., Suzuki K., Inagaki M., Naka S. High pressure modifications of CaAl_2O_4 and CaGa_2O_4 , Mat. Res. Bull., Vol. 15, 1980, P. 925-932.
- Janakova S., Salavcova L., Renaudin G., Filinchuk Y., Boyer D., Boutinaud P. Preparation and structural investigations of sol-gel derived Eu^{3+} -doped CaAl_2O_4 , Journal of Physics and Chemistry of Solids 68, 2007, P. 1147–115.
- Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G. Phase diagram of $\text{CaO}\pm\text{Al}_2\text{O}_3$ system, Ceramics International 27, 2001, P. 25-28.
- Lazic B., Kahlenberg V., Konzett J., Kaindl R. On the polymorphism of CaAl_2O_4 — structural investigations of two high pressure modifications, Solid State Sciences 8, 2006, P. 589–597.
- Ma C., Kampf A.R., Connolly Jr. H.C., Beckett J.R., Rossman G.R., Smith S.A.S., Schrader D.L. Krotite, CaAl_2O_4 , a new refractory mineral from the NWA 1934 meteorite, American Mineralogist, Vol. 96, 2011, P. 709–715.
- Mikouchi T., Zolensky M., Ivanova M., Tachikawa O., Komatsu M., Le L., Gounelle M. Dmitryivanovite: A new high-pressure calcium aluminum oxide from the Northwest Africa 470 CH3 chondrite characterized using electron backscatter diffraction analysis, American Mineralogist, Vol. 94, 2009, P. 746–750.
- Ringwood A.E. Earth's mantle, Composition and Petrology of the Earth's Mantle, McGraw-Hill, Dusseldorf, 1976, 618 p.

УДК 549.08

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ УНИКАЛЬНЫХ АЛМАЗОВ РОССИИ

Коногорова Д.В.¹, Криулина Г.Ю.¹, Гаранин В.К.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва (diana-96perm@mail.ru)

PECULIAR PROPERTIES OF THE FORMATION OF UNIQUE RUSSIAN DIAMONDS.

Konogorova D.V.¹, Kriulina G.Yu.¹, Garanin V.K.¹

¹Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, (diana-96perm@mail.ru)

Abstract. The presence of unique diamonds is typical for tubes with moderate and low content of titanium oxide. This fact testifies to the presence of specific ultra-deep conditions for the formation of the diamond. It is noted that the number and weight of unique diamonds predominate in MTT. Tube leader in the extraction of large crystals is "Yubileynaya". Since the beginning of 2017, 20 diamonds weighing more than 50 carats have been produced at Yubileynaya.

Keywords: diamond, unique diamonds, titanium oxide, Yubileynaya, ALROSA, MTT, LTT, HTT

Объектом исследования были данные об уникальных алмазов России (более 550 кристаллов массой более 50 ст), добытые за 1959-2016 гг компанией АК АЛРОСА (ПАО) из основных отрабатываемых трубок: Юбилейная, Удачная, Сытыканская, Нюрбинская, Зарница, Мир, Интернациональная, Комсомольская и Айхал.

Уникальным алмаза делает наличие таких характеристик как редкий цвет, форма, а самородкам массой более 50 ст присваивают имя. Именные алмазы всегда оценивались поштучно целым коллективом экспертов. При оценки именных алмазов всегда строго относятся к таким характеристикам как необычный цвет и форма, а также чистота и отсутствие дефектов. В первые годы разработки якутских месторождений имена давали камням весом более 15 ст. Однако, когда таких алмазов стали находить по несколько десятков в год, было решено "поднять планку" до 50 ст. Это условие действует и сегодня. Именные алмазы чаще всего называют в честь великих событий. В Советском Союзе их обычно называли в честь годовщин Октября, съездов КПСС и ВЛКСМ. Так, найденному в 1989 году алмазу весом 320,65 ст хотели дать имя "Нерушимый Советский Союз", но "нерушимый" оказался обломком более крупного камня, да к тому же надтреснутым, и его назвали "Александр Пушкин". За 40 лет разработки якутских месторождений имена получили более 200 алмазов. Компания АЛРОСА в своих источниках отмечает, что в последние годы количество крупных кристаллов возрастает. Так за 2016 г компанией АЛРОСА было добыто 7 уникальных кристаллов массой от 51,5 до 235,65 ст (в основном в трубке Юбилейная).

Крупные алмазы представляют огромную ценность с точки зрения науки для изучения закономерностей образования и размещения в алмазоносных породах. Но, к сожалению, у минералогов нет возможности изучения внутренних особенностей данных кристаллов, тем не менее, на сегодняшний день имеются данные о времени и месте их добычи, что позволяет сделать предположения о закономерностях формирования, наличии и распределении особо крупных алмазов в месторождениях.

Современные исследователи (Богатиков и др., 2010; Кононова, 2009, 2011; Костровицкий, 2009; Третьяченко, 2008; Гаранин и др., 2009; и др.) при выделении разновидностей кимберлитов отдают предпочтение индикаторной роли TiO_2 . В основе общей классификации кимберлитов (Богатиков и др., 2007, 2010) лежит разделение кимберлитов на три петрогеохимических типа, условно названных низко-титанистыми ($TiO_2 < 1,0$ мас.%) (НТТ), умеренно-титанистыми ($1,0 < TiO_2 < 2,5$ мас.%) (УТТ) и высоко-титанистыми ($TiO_2 > 2,5$ мас.%). Однако, высоко-титанистый тип кимберлитовых пород считается убого алмазоносным, поэтому далее нами не рассматривался.

УТТ. К данному типу кимберлитов относятся трубки: Мир, Юбилейная, Сытыканская, Удачная, Зарница, Айхал и Комсомольская. Как показано в работе (Криулина, 2012), а также в экспериментальных работах по синтезу алмаза (Синтез минералов, 2000) умеренное содержание титана в алмазообразующей среде оказывает положительное влияние на качество алмаза, снижая его способность обогащаться азотом и уменьшая пересыщение среды углеродом. Обычно алмазы из кимберлитов УТТ (диапазон алмазоносности от высокой до убогой) преимущественно

бесцветны с послонно-октаэдрическим характером роста граней. Характеризуются пониженными содержаниями примесей азота ($N_{tot} < 500 \text{ at.ppm}$) с высокой долей в В-форме (25–80%), что соответствует условиям длительного высокотемпературного отжига, а крупные алмазы из данных кимберлитов характеризуются преобладанием желтых оттенков и чаще встречаются кристаллы переходных форм. Наибольшее количество именных алмазов зафиксировано именно в трубке Мир (189 шт). Алмазы массой от 50,05 до 342,50 ct, при средней массе 94 ct.

НТТ. К данному типу кимберлитов относятся трубки: Нюрбинская и Интернациональная. Для низко-титанистых кимберлитов помимо низкого содержания титана, характерны низкие концентрации редких элементов, такие породы встречены в основном на северных материках: на ВЕП и в Якутии. Возможно, эта геохимическая особенность кимберлитов отражает глобальную неоднородность мантии Земли. Обычно алмазы из кимберлитов НТТ (диапазон алмазоносности от ураганновысокой до убогой) имеют относительно пониженное качество, что обусловлено более низкотемпературными условиями образования и краткостью отжига. А особо крупные алмазы в кимберлитах НТТ характеризуются прозрачным-полупрозрачным цветом и чаще встречаются кристаллы октаэдрического габитуса. Алмазы массой от 51,5 до 241,65 ct, при средней массе 108 ct.

На рис. 1. мы видим, что уникальные особо крупные алмазы есть в НТТ, но они единичны. По количеству и массе крупные алмазы характерны для трубок с умеренным содержанием оксида титана. Этот факт свидетельствует о наличии специфических условий для формирования крупного алмаза.

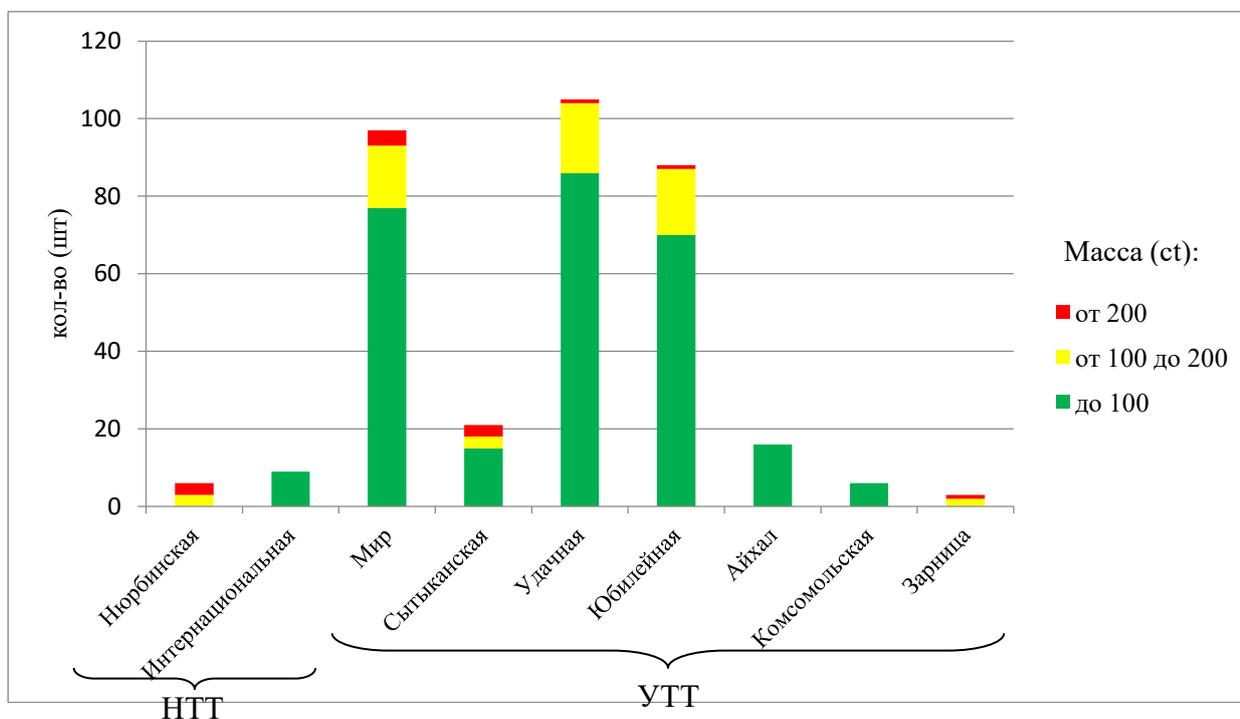


Рис. 1. Диаграмма распределения добытых крупных алмазов по трубкам.

Трубка лидер по добыче крупных кристаллов является "Юбилейная". С начала 2017 года на "Юбилейной" было добыто 20 алмазов массой более 50 ct.

Отмечено что в последние годы увеличилось количество добытых крупных кристаллов алмаза (рис. 2.). Вероятно, это связано с глубиной отработки трубок. Этот факт свидетельствует о наличии специфических сверхглубинных условиях для формирования крупного алмаза.

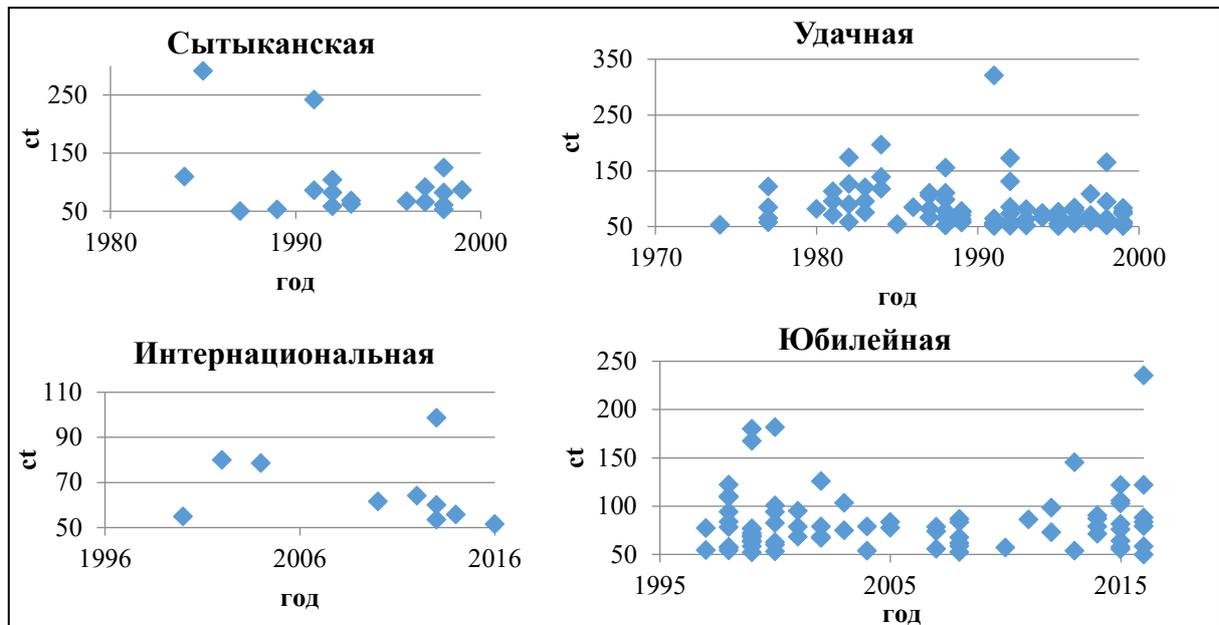


Рис. 2. Диаграммы распределения добытых крупных алмазов по времени.

Литература

- Белякова Ю.А. Синтез минералов том 3.. М: Недра, 1987 г., 256 с.
- Богатиков О.А., Кононова В.А., Носова А.А., Кондрашов И.А. Кимберлиты и лампроиты Восточно Европейской платформы: петрология и геохимия // Петрология. 2007. Т. 15. № 4. С. 339–360.
- Гаранин К. В. Классификации кимберлитов // Тезисы докладов научной конференции Ломоносовские чтения (секция Геология). — МГУ Москва, 2009.
- Кононова В.А., Богатиков О. А., Кондрашов И. А.. Кимберлиты и лампроиты: критерии сходства и различий // Петрология. 2011. Т. 19. № 1, с. 35–55
- Косторовицкий С.И. Минералогия и геохимия кимберлитов Западной Якутии. Автореф. дис. докт. геол.-минер. Наук. Институт геохимии РАН, Иркутск, 2009. 44 с.
- Криулина Г. Ю., Гаранин В. К., Самосоров Г. Г. Прогнозирование качества алмазного сырья в месторождениях различного петрохимического типа //Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. — 2013. — № 6.
- Третьяченко В.В. Минерагеническое районирование кимберлитовой области Юго-Восточного Беломорья. Автореф. дисс. канд. геол.-мин. наук. М.: 2008. 28 с.

УДК 552.11

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ МАГНЕЗИТА В СИСТЕМЕ ГАРЦБУРГИТ - ВОДОСОДЕРЖАЩИЙ КАРБОНАТНЫЙ РАСПЛАВ ПРИ 5.5 ГПА И 1200-1350⁰С

Крук А.Н.¹, Сокол А.Г.^{1,2}

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск. ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск (krukan@igm.nsc.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF MAGNESITE STABILITY IN THE GARTSBURGITE-WATER-CONTAINING CARBONATE MELT SYSTEM AT 5.5 GPa AND 1200-1350⁰C

Kruk A.N.¹, Sokol A.G.^{1,2}

¹Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk. ²Novosibirsk State University, Novosibirsk (krukan@igm.nsc.ru)

Abstract. The studies were carried out using harzburgite and a mixture simulating a carbonate melt stable under conditions of the subcratonic lithosphere. The molar ratio of X_{CO_2} ($CO_2/(CO_2+H_2O)$) in the system varied from 0.39 to 0.56. In the studied system at 1200 °C over the entire X_{CO_2} range, magnesite coexists with olivine, orthopyroxene, garnet and melt. Ca# of quenched melt varies slightly (~26) with a decrease in X_{CO_2} , but the SiO₂ content increases (up to 8.7 wt.%). At 1350 °C and $X_{CO_2} = 0.56$ magnesite is stable in the same phase association. However, a decrease in X_{CO_2} to 0.39 results in the formation of the Opx + Grt + Mst + Liq association. The obtained data allow us to take a conclusion that in the root part of subcontinental lithosphere, magnesite can be formed due to peridotite metasomatism under the influence of water-bearing carbonate melts, characteristic of the most profound peridotite xenoliths from kimberlites.

Keywords: experiment, magnesite, fluid, high pressure, high temperatures, mantle, peridotite, kimberlite, metasomatism, water

Петрологические и геохимические данные свидетельствуют о том, что перидотиты субкратонной литосферы претерпели метасоматические изменения при взаимодействии как с силикатными (Doucet et al., 2014), так и с карбонатными расплавами/флюидами (Boyd et al., 1997; Doucet et al., 2014). В частности, перидотитовые ксенолиты из трубки Удачная свидетельствуют о том, что валовый состав мантийных перидотитов под Сибирским кратоном был существенно изменен процессами метасоматоза (Boyd et al., 1997). Многими авторами отмечается генетическая связь между процессами мантийного метасоматоза и генерацией кимберлитовых магм (Brey et al., 2009, 2011; Doucet et al., 2014).

Согласно предложенному Г. Браем с соавторами (2009) сценарию генерации кимберлитовых магм, богатые летучими расплавы очень низких степеней плавления, генерированные в сублитосферной мантии при проникновении в относительно холодную литосферу, формировали локально обогащенные карбонатом домены. Последующее увеличение температуры в основании литосферы на несколько сотен градусов обеспечивало в этих доменах появление кимберлитовых магм. Численное моделирование показывает, что формирование пузырей флюидной фазы в магме могло обеспечивать ее быстрый подъем к поверхности (Lensky et al., 2006). Таким образом, появление магнезита при метасоматическом изменении протолита является необходимым условием как для последующего образования карбонатно-силикатных кимберлитоподобных расплавов, так и для создания предпосылок для их быстрого подъема к поверхности. Следовательно, изучение параметров образования магнезита при метасоматозе перидотитов карбонатными расплавами весьма актуально.

В настоящей работе исследованы условия кристаллизации магнезита в водосодержащей системе гарцбургит–карбонатный расплав, валовый состав которой моделирует первичный кимберлит. Давление 5.5 ГПа и температура 1200-1350⁰С соответствуют оценочным *P-T* параметрам, при которых перидотиты основания литосферы под Сибирским кратоном были метасоматически изменены (Goncharov et al., 2012).

Выбор системы для изучения стабильности магнезита был произведен в результате анализа тектонического сценария, согласно которому метасоматическое изменение

перидотитового протолита осуществляется астеносферными водосодержащими карбонатитовыми расплавами

Таблица 1. Исходные составы использованной в экспериментах системы.

	HC	B10	HC-B10	
SiO ₂	45.78	16.01	32.1	30.74
TiO ₂	-	0.19	0.07	0.06
Al ₂ O ₃	2.65	0.30	1.64	1.57
Cr ₂ O ₃	1.05	0.11	0.66	0.63
FeO	7.67	18.31	10.33	9.90
MnO	0.11	0.34	0.18	0.17
NiO	0.33	0.08	0.13	0.13
MgO	41.51	22.21	31.66	30.32
CaO	0.57	8.30	3.36	3.22
Na ₂ O	-	0.47	0.17	0.16
K ₂ O	-	5.80	2.00	1.92
H ₂ O	-	-	4.31	8.34
CO ₂	-	27.88	13.4	12.83
Total	99.67	72.12	100.01	99.99
X _{CO2}	-	1	0.57	0.39

X_{CO2} – мольное отношение CO₂/(CO₂+H₂O);

каждом эксперименте. Измерение давления и температуры проводилось с погрешностью ± 0.1 ГПа и ± 20°C.

После извлечения Pt ампулы распиливались пополам. Половинки образцов монтировались в шашки и заливалась низковязкой эпоксидной смолой под вакуумом. После полимеризации эпоксидной смолы шашки полировались без использования воды. Подготовленные образцы исследовались с использованием оптического (Carl Zeiss Stemi 2000-C) и сканирующего электронного (Tescan MIRA 3 LMU) микроскопов. Микронзондовые анализы (EMPA) были выполнены на анализаторе Jeol JXA-8100. Диаметр пучка 1–2 мкм использовали для силикатных и карбонатных фаз. Закаленные расплавы анализировались на микронзонде Jeol JXA-8100 с использованием расфокусированного пучка диаметром 100 мкм. Дополнительно состав закаленного расплава изучался методом EDS на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 LMU.

Исследование закаленных образцов с использованием сканирующего микроскопа и микронзондового анализа показывает, что во всем диапазоне X_{CO2} 1200°C образуется фазовая ассоциация *Ol+Opx+Grt+Mst+Liq* (рис. 1а; 2а). В полученных образцах закаленный расплав, силикатные фазы и магнезит формируют характерную зональность (рис. 1а). В «горячей» части ампул образуется зона, сложенная закаленным расплавом. Остальной объем ампул занимают кристаллические фазы. Характерной чертой текстуры образцов при 1200°C является образование зоны, сложенной преимущественно магнезитом. Характер распределения фаз с уменьшением X_{CO2} не меняется, так как степень плавления образцов лишь незначительно растет (табл. 2). Так, при концентрации воды в 4.3 мас.% (X_{CO2} = 0.57) массовая доля расплава составляет 30%, и с увеличением концентрации H₂O до 8.3 мас.% (X_{CO2} = 0.39) она возрастает до 33 мас.%.

При температуре 1350°C и X_{CO2} = 0.57 в стабильна та же фазовая ассоциация: *Ol+Opx+Grt+Mst+Liq*. При уменьшении X_{CO2} до 0.39 (рис. 2б) образуется безоливиновая ассоциация *Opx+Grt+Mst+Liq* (табл. 2, 3). Характерно, что при более высокой температуре магнезит, несмотря на то, что присутствует в той же концентрации, не образует отдельных зон, а относительно равномерно распределяется в объеме ампулы среди силикатных фаз (рис. 2б). Количество расплава в системе с увеличением температуры до 1350°C возрастает до 36–40 мас.%.

(Doucet et al., 2014). Следуя этому подходу, стартовую смесь готовили из 1 части «карбонатного расплава» и двух частей «гарцбургита». В качестве модели астеносферных карбонатных расплавов использовали состав выплавки из богатого калием карбонатизированного гарцбургита при 10 ГПа и 1400°C (Brey et al., 2011), далее B10 (табл. 1). Для того чтобы моделировать гранатовый гарцбургит (далее HC) использовали состав, примененный ранее в работе (Brey et al., 2011) (без добавки K₂CO₃). Мольное отношение X_{CO2} (CO₂/(CO₂+H₂O)) в системе (с учетом карбонатов) варьировало от 0.39 до 0.56 за счет добавления воды. Образцы размещали в Pt ампулы с графитовой футеровкой. Присутствие графита в образцах обеспечивало контроль фугитивности кислорода (fO₂) вблизи или слегка ниже буфера EMOG/D. Дистиллированная вода вводилась в образец непосредственно перед герметизацией ампулы дуговой сваркой. Эксперименты при давлении 5.5 ГПа проведены на многопуансонном аппарате разрезная сфера (БАРС). Температура измерялась PtRh₆/PtRh₃₀ термопарой в

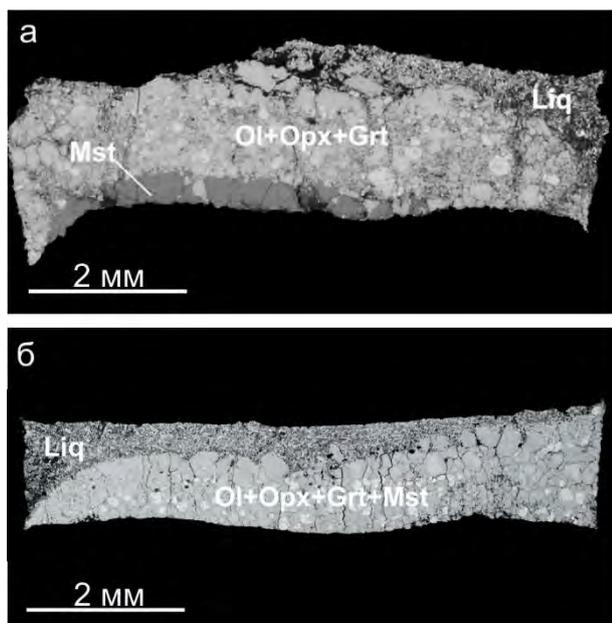


Рис. 5. Микрофотографии образцов после экспериментов: а – №1678-2, 5.5 ГПа, 1200°C, $X_{CO_2}=0.39$; б – №1154-1, 5.5 ГПа, 1350°C.

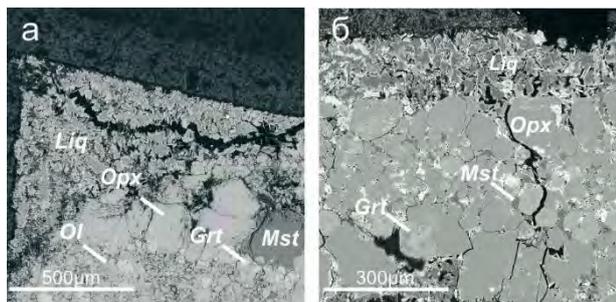


Рис. 6. Микрофотографии фрагментов образцов: а – №1678-1, 5.5 ГПа, 1200°C, $X_{CO_2}=0.57$; б – №1154-2, 5.5 ГПа, 1350°C, $X_{CO_2}=0.57$.

увеличением температуры до 1350°C содержание Cr_2O_3 растет до 6.5 и 7.2 мас.% при $X_{CO_2} = 0.39$. Концентрация CaO в гранатах варьирует в диапазоне 3–4 мас.% во всех экспериментах. Исключение составляют гранаты из эксперимента №1154-2 (5.5 ГПа, 1350°C, $X_{CO_2} = 0.39$), в которых содержание этого компонента достигает 6.5 мас.%.

Ортопироксен был зафиксирован во всех продуктах экспериментов. Его индивиды имеют преимущественно ксеноморфный, иногда призматический облик, и размер от 10 до 300 мкм. Все ортопироксены содержат более 0.15 мас.% Cr_2O_3 (табл. 3), что является характерной чертой ортопироксенов мантийных перидотитов. Mg# большинства ортопироксенов варьирует от 0.9 до 0.94, а содержание CaO – от 0.33 до 0.55 мас.% (за исключением эксперимента №1154-2, где Mg# достигает 0.97, а концентрация CaO – 0.83 мас.%). Концентрация Al_2O_3 в ортопироксене изменяется от 0.44–0.47 мас.% при 1200°C до 0.70–0.74 мас.% при 1350°C.

Магнезит кристаллизовался во всех экспериментах. При 1200°C он образует крупные, до 400 мкм зерна, которые формирует скопления в центральной части или слои в нижней «холодной» части ампул (рис. 1а). При 1350°C размер индивидов в образцах не превышает 20 мкм. С увеличением температуры содержание CaO в магнезите незначительно растет от 0.6–1.1 мас.% до 1.6–1.9 мас.%. В целом состав синтезированных силикатных фаз близок к составу минералов высокотемпературных перидотитов (Соболев, 1974; Haggerty, 1995) (рис. 3).

Закаленные расплавы в образцах после экспериментов представлены агрегатом, состоящим из дендритных кристаллов силикатов и карбонатов. Химический состав расплавов (табл. 3) варьирует при изменении в системе X_{CO_2} , температуры, а также давления. Это происходит на фоне того, что в изученном диапазоне параметров степень плавления системы изменяется незначительно – от 0.25 до 0.36, и лишь в одном случае достигает 0.4. Расплавы, полученные при 1200°C, различаются слабо. Они имеют преимущественно карбонатный состав. При уменьшении X_{CO_2} от 0.57 до 0.39 содержание в них SiO_2 увеличивается только с 6–6.5 мас.% до 8–9 мас.%, а Ca# незначительно снижается от 0.34 до 0.32. Во всем диапазоне X_{CO_2} рост температуры до 1350°C приводит к увеличению концентрации SiO_2 до максимальных значений 12.0–12.8 мас.%. При этом в них фиксируется снижение Ca# до 0.28 при $X_{CO_2} = 0.57$ и до 0.2 при $X_{CO_2} = 0.39$.

Оливин зафиксирован в большинстве экспериментальных образцов (за исключением эксперимента №1154-2). Он образует ксеноморфные кристаллы размером, как правило, до 50 мкм (рис. 2а), редко до 150 мкм. Mg# оливинов варьирует в пределах 0.91–0.96. Концентрация NiO в оливине изменяется в диапазоне от 0.1 до 0.3 мас.%

Гранат зафиксирован во всех полученных образцах. Его идиоморфные индивиды имеют размер от 20 до 60 мкм (рис. 1, 2). Концентрация Cr_2O_3 (табл.3) в гранате минимальна при 1200°C, она варьирует от 5.1 до 5.7 мас.% во всем диапазоне X_{CO_2} . Однако с

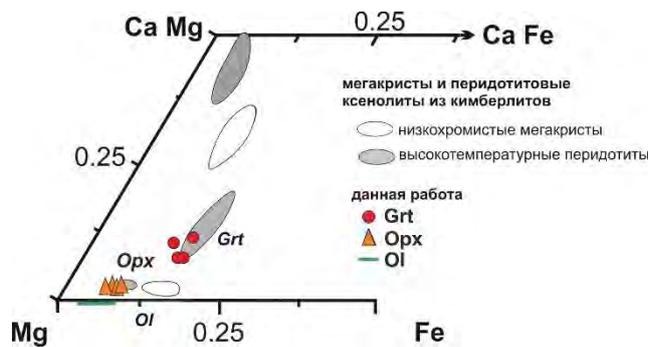


Рис. 7. Составы равновесных с расплавом оливина, ортопироксена и граната на Mg - Fe - Ca диаграмме, в сравнении с составами минералов в мантийных парагенезисах (Haggerty, 1995).

Состав силикатов гарцбургитовой матрицы после экспериментов близок к составу минералов высокотемпературных перидотитов (Соболев, 1974; Haggerty, 1995). Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что в основании субконтинентальной литосферы магнезит может образовываться за счет метасоматоза перидотитов под воздействием генерированных в астеносфере водосодержащих карбонатных расплавов/флюидов. Процесс может реализовываться в температурном диапазоне, характерном для теплового потока $40\text{--}45\text{ мВт/м}^2$, который отвечает условиям образования наиболее глубоких перидотитов. Кристаллизацию магнезита при таком реакционном взаимодействии с перидотитовой матрицей можно рассматривать как экспериментально обоснованный механизм накопления CO_2 в субкратонной литосфере. Сопоставление с имеющимися литературными данными позволяет сделать вывод, что генерированные в различных геодинамических обстановках карбонатные расплавы способны обеспечивать метасоматоз разного типа. Так, при воздействии ультракалиевого водосодержащего метасоматического агента, полученного при плавлении карбонатизированного пелита в субдудируемом слэбе, в перидотитах основания субкратонной литосферы (на глубинах $180\text{--}195\text{ км}$) при с тепловом потоке $40\text{--}45\text{ мВт/м}^2$ возможна кристаллизация флогопита (Sokol et al. 2017). Возможность кристаллизации флогопита при таком метасоматозе обеспечивает механизм сохранения воды в литосфере.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект № 0330-2016-0007).

Литература

- Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974.- 264 с.
- Boyd F.R., Pokhilenko N.P., Pearson D.G. et al. Composition of the Siberian cratonic mantle: evidence from Udachnaya peridotite xenoliths // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. V. 128. P. 228–246.
- Brey G.P., Bulatov V.K., Giris A.V. Influence of water and fluorine on melting of carbonated peridotite at 6 and 10 GPa // *Lithos* 2009. V. 112. P. 249–259.
- Brey G.P., Bulatov V.K., Giris A.V. Melting of K-rich carbonated peridotite at 6-10 GPa and the stability of K-phases in the upper mantle. *Chem. Geol.* 2011. V. 281. P. 333-342.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M. Effect of variable carbonate concentration on the solidus of mantle peridotite. *Am. Mineral.* 2007. V. 92. P. 370-379.
- Doucet L.S., Peslier A.H., Ionov D.A. et al. High water content in the Siberian cratonic mantle linked to melt metasomatism: an FTIR study of Udachnaya peridotite xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2014. V. 137. P. 159-187.
- Goncharov A.G., Ionov D.A., Doucet L.S., Pokhilenko L.N. Thermal state, oxygen fugacity and C-O-H fluid speciation in cratonic lithospheric mantle: new data on peridotite xenoliths from the Udachnaya kimberlite, Siberia. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2012. V. 357. P. 99-110.
- Haggerty S.E. Upper mantle mineralogy. *J. Geodynam.* 1995. V. 20. P. 331–364.
- Lensky N.G., Niebo R.W., Holloway J.R. et al. Bubble nucleation as a trigger for xenolith entrapment in mantle melts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2006. V. 245, P. 278-288.
- Sokol A.G., Kruk A.N., Palyanov Y.N., Sobolev N.V. Stability of phlogopite in ultrapotassic kimberlite-like systems at 5.5–7.5 GPa. *Contrib. Mineral. Petrol.* 2017. V. 172. P. 21-43.

УДК 551.14:544.015.4

РЕАКЦИЯ МАГНЕЗИТ-ЖЕЛЕЗО В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 6-16 ГПа

Мартирисян Н.С., Шацкий А.Ф., Литасов К.Д., Чанышев А.Д.

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

MAGNESITE-IRON INTERACTION IN THE PRESENCE OF WATER AT 6-16 GPa

Martirosyan N.S., Shatskiy A., Litasov K.D., Chanyshev A.D.

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

Abstract. The fO_2 of the mantle rocks deeper than 250–300 km, where metallic iron (Fe) can be presented, are too low to favor stability of carbonates. The subduction of carbonates to these depths will result in their redox reactions with the surrounding reduced mantle and Fe dispersed in the silicate rocks. Here we studied the effect of water on the carbonate–iron interaction in the hydromagnesite–Fe system at 6 and 16 GPa and peridotite–CO₂–H₂O–Fe system at 6 GPa using multianvil apparatus. The interactions in the studied systems occur with the formation of magnesiowüstite, graphite and carbide. The multistage reaction mechanism was proposed as follows: 1) Fe reacts with H₂O (fluid) with the formation of wüstite and reduced fluid residue; 2) the reduced fluid, containing hydrogen, reacts with the magnesite to form magnesiowüstite and graphite; 3) Formation of carbide occurs due to the counter transport of components through the aqueous fluid: carbon from the side of carbonate, iron and hydrogen from the side of metallic iron. In addition to these reactions, pyroxenes (Cpx and Opx) react with magnesiowüstite resulting in olivine enrichment in the peridotite–CO₂–H₂O–Fe system.

Keywords: Carbon cycle, carbonate, mantle, iron, peridotite, hydrous fluid, high pressure, redox reaction

Данные окситермобарометрии гранатовых перидотитов указывают на постепенное снижение фугитивности кислорода (fO_2) в мантии до буфера железо-вюстит (IW) на глубине 250-300 км. Соответственно, на этих и больших глубинах мантийные породы могут содержать металлическое железо (Frost, McCammon, 2008). Образование Fe происходит при диспропорционировании Fe²⁺ в силикатах (гранат и пироксены в верхней мантии и бриджманит в нижней мантии), вследствие повышения термодинамической устойчивости компонентов, содержащих Fe³⁺ (Frost et al., 2004, Rohrbach et al., 2007). Концентрация Fe может составлять 0.1–0.2 мас. % в переходном слое и ~1.0 мас.% в нижней мантии, если содержание кислорода не изменяется с глубиной (Frost, McCammon, 2008). Находки металлического железа и карбидов во включениях в алмазах подтверждают присутствие данных фаз в мантии (Kaminsky, Wirth, 2011, Smith et al., 2016).

В условиях буфера IW стабильными фазами являются алмаз или карбид (Stagno, Frost, 2010), в то время как карбонаты, привносимые в мантию в зонах субдукции, будут вступать в окислительно-восстановительные взаимодействия с мантийными силикатными породами, содержащими Fe. Системы карбонат-железо, которые в первом приближении моделируют взаимодействие восстановленной мантии с карбонатсодержащим субдукционным материалом были изучены в ряде работ (Dorfman et al., 2018; Gao et al., 2016; Martirosyan et al., 2015a, b; 2016a, b; Palyanov et al., 2013; Rohrbach, Schmidt, 2011). Во всех вышеперечисленных работах установлены окислительно-восстановительные реакции с образованием графита/алмаза, карбида Fe₃C или Fe₇C₃ и оксидов: магнезиовюститита или Са-вюститита, в зависимости от первоначального состава карбоната.

В природных условиях важное влияние на взаимодействие карбонатов субдукционной плиты с содержащими железо мантийными породами будут оказывать силикаты, определяя скорость массопереноса и влияя на фазовый состав образующихся продуктов реакции. Не менее важное значение для скорости протекания реакцией играет присутствие водного флюида. В данной работе мы исследовали влияние воды на восстановление карбонатов металлическим железом в системах гидромагнезит–Fe (hMgs-Fe) при 6 и 16 ГПа и перидотит–CO₂–H₂O–Fe при 6 ГПа с использованием многопуансонных прессов. Эксперименты проводились в железных капсулах.

В системе hMgs-Fe (рис. 1) образование новых фаз в зависимости от температуры происходит в следующем порядке: при 650°C (6 ГПа) и 900°C (16 ГПа) в реакционной зоне фиксируется вюстит (рис. 1a); начиная с T 800°C при 6 ГПа и 1000°C при 16 ГПа появляются графит и магнезиовюстит (рис. 1b); при 1000°C (6 ГПа), 1100°C (16 ГПа) наблюдается образование карбида Fe₇C₃ в ассоциации с графитом и магнезиовюститом (рис. 1c).

В системе перидотит–CO₂–H₂O–Fe (рис. 2) по составу и текстурным особенностям можно выделить зону вдоль стенки капсулы и центральную часть. Толщина первой составляет 180–200 мкм и существенно не меняется с увеличением длительности эксперимента до 720 мин. В данной зоне наблюдается магнезиовюстит, который постепенно замещается оливином, карбид и графит. Текстура и состав реакционной зоны хорошо соотносятся с наблюдениями в системе hMgs-Fe при тех же *PT*-условиях (6 ГПа, 1100°C), что говорит о сходном механизме окислительно-восстановительной реакции. Центральная часть образцов представлена преимущественно оливином и гранатом. Состав граната с увеличением длительности эксперимента становится более кальциевым. Клинопироксен встречается только в эксперименте с наименьшей длительностью.

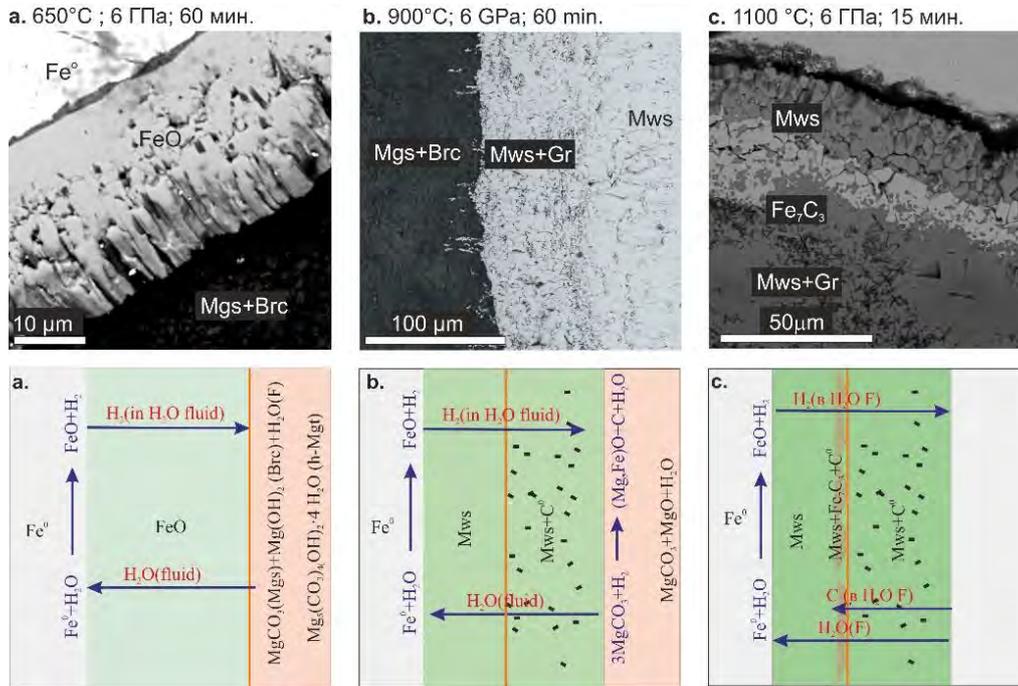


Рис. 8. Стадии реакционного взаимодействия в системе hMgs-Fe. Вверху – изображения в обратно-рассеянных электронах; внизу – соответствующая им стадия реакции.

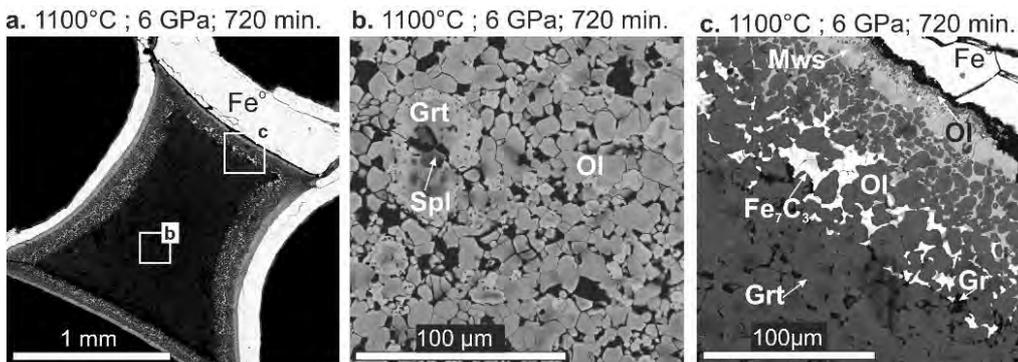
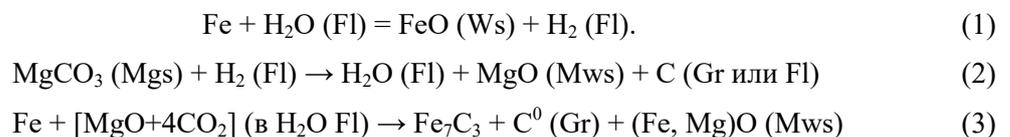


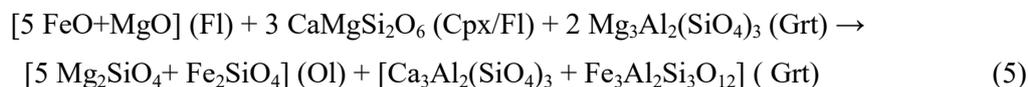
Рис.2. Изображения в обратно-рассеянных электронах образца из эксперимента в системе перидотит–CO₂–H₂O–Fe: а- общий вид; б – центр; с – периферия.

На основании экспериментов можно предложить следующую схему окислительно-восстановительного взаимодействия:



1) реакция металлического железа с водой с образованием восстановленного флюида, содержащего H_2 , и слоя вюститита; 2) транспорт водорода и железа в составе водного флюида к карбонату и реакция $MgCO_3$ с H_2 с образованием слоя магнезиовюститита и графита; 3) образование слоя магнезиовюститит+ Fe_7C_3 +графит в результате встречного транспорта компонентов через водный флюид: С, О и Mg со стороны карбоната и Н и Fe со стороны металлического железа.

В системе перидотит– CO_2 – H_2O –Fe магнезиовюститит постепенно замещается оливином, при этом в образцах отсутствует ортопироксен, а клинопироксен исчезает при увеличении длительности эксперимента. Это позволяет предположить протекание следующих реакций:



Реакции (4) и (5) приводят к существенным изменениям в составе перидотита от первоначально гранатового лерцолита до оливинита.

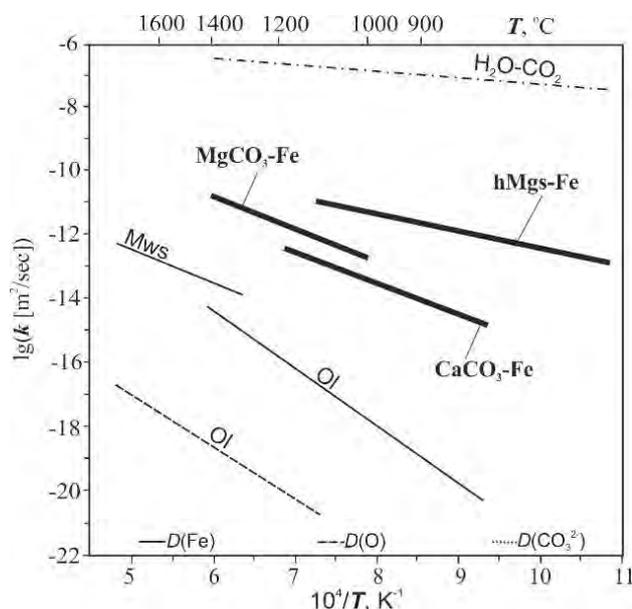


Рис. 3. Диаграмма Аррениуса. Показаны k для системы $hMgs-Fe$, рассчитанные в данной работе в сравнении данными по системе карбонат–Fe (Martirosyan et al., 2015; 2016), а также коэффициентами диффузии Fe, O в оливине (Chakraborty, 2010) и магнезиовюститите (Holzapfel et al., 2003) и взаимной диффузии H_2O-CO_2 (Wark, Watson, 2004).

железо, карбонаты будут восстановлены с образованием алмаза и магнезиовюститита.

Восстановление карбонатов будет локально влиять и на модальный состав окружающих мантийных перидотитов. Поскольку магнезиовюститит не стабилен в силикатсодержащих системах при параметрах верхней мантии, он будет в дальнейшем реагировать с пироксенами, по реакциям (4) и (5) с образованием оливина, увеличением CaO и FeO в гранате, и, как следствие, с исчезновением или значительным поглощением пироксенов. Алмазы, которые могут образоваться вследствие восстановления карбонатов будут захватывать включения, в большей степени отражающие состав среды кристаллизации, а не первоначальный состав мантийных пород: остаточные карбонат и Fe; продукты окислительно-восстановительной реакции (карбид, магнезиовюститит; углеводороды в первоначально водосодержащей системе); и фазы, образовавшиеся при изменении первоначальной породы – оливин и гранат с высоким содержанием CaO и FeO. В подтверждение этому такие ассоциации найдены во включениях в алмазах (Bulanova et al., 2010; Kaminsky, Wirth, 2011; Smith et al., 2016; Stachel et al., 1998, 2000; Zedgenizov, et al., 2014).

Кинетические расчеты при 6 ГПа показывают увеличение константы скорости реакции (k) в системе $hMgs-Fe$ на два порядка по сравнению с безводными системами. Полученные кинетические параметры позволяют рассчитать максимальную толщину реакционной зоны за миллион лет при $P-T$ параметрах «горячей» субдукционной геотермы (6 ГПа, 1100 °C), которая составит в случае взаимодействия $hMgs-Fe$ – 18 м. Если предположить, что все карбонаты океанической плиты находятся в непосредственном контакте с железом, максимальная степень восстановления карбоната в присутствии воды будет достигать 30–40% за миллион лет, в то время как в безводных системах только 4–10% карбонатов могут быть восстановлены при тех же $P-T$ параметрах.

Основываясь на кинетических расчётах, можно говорить о том, что в присутствии воды карбонаты будут полностью или в значительной степени восстановлены, и их сохранность в процессе субдукции до переходного слоя и нижней мантии маловероятна при параметрах «горячей» и «средней» субдукционной геотермы. Попадая в области мантии, содержащие металлическое

Исследование поддержано грантом РФФИ № 18-35-00104. Работа АЧ выполнена в рамках государственного задания, проект № 0330-2016-0012.

Литература

- Bulanova G. P., Walter M. J., Smith C. B., Kohn S. C., Armstrong L. S., Blundy J., Gobbo L. Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2010. – V.160. – P.489-510.
- Chakraborty S. Diffusion coefficients in olivine, wadsleyite and ringwoodite // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2010. – V. 2. – P.603-639.
- Dorfman S. M., Badro J., Nabiei F., Prakapenka V. B., Cantoni M., Gillet P. Carbonate stability in the reduced lower mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2018. – V.489. – P.84-91.
- Frost D. J., Liebske C., Langenhorst F., McCammon C. A., Tronnes R. G., Rubie D. C. Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle // *Nature*. – 2004. – V.428. – P.409-412.
- Frost D. J., McCammon C. A. The redox state of Earth's mantle // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. – 2008. – V.36. – P.389-420.
- Gao J., Niu J. J., Qin S., Wu X. Ultradeep diamonds originate from deep subducted sedimentary carbonates // *Science China Earth Sciences*. – 2016. – V.60. – P.207-217.
- Holzappel C., Rubie D. C., Mackwell S. J., Frost D. J. Effect of pressure on Fe–Mg interdiffusion in $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$, ferropericlasite // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 2003. – V.139. – P.21-34.
- Kaminsky F. V., Wirth R. Iron carbide inclusions in lower-mantle diamond from Juina, Brazil // *The Canadian Mineralogist*. – 2011. – V.49. – P.555-572.
- Martirosyan N., Litasov K., Shatskiy A., Ohtani E. Reactions of iron with calcium carbonate at 6 GPa and 1273–1873 K: implications for carbonate reduction in the deep mantle // *Russian Geology and Geophysics*. – 2015a. – V.56, № 9. – P.1322-1331.
- Martirosyan N. S., Litasov K. D., Shatskiy A., Ohtani E. The reactions between iron and magnesite at 6 GPa and 1273–1873 K: Implication to reduction of subducted carbonate in the deep mantle // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. – 2015b. – V.110. – P. 49-59.
- Martirosyan N. S., Lobanov S.S., Litasov K. D., Goncharov A. F., Prakapenka V. B. Mg-carbonate interaction with metallic iron in the lower mantle and at the core-mantle boundary. // *American Geophysical Union Fall Meeting – San Francisco, United States, 2016a*. – MR33A-2679.
- Martirosyan N. S., Yoshino T., Shatskiy A., Chanyshv A., Litasov K. The CaCO_3 –Fe interaction: Kinetic approach for carbonate subduction to the deep Earth's mantle // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 2016b. – V.259. – P.1-9.
- Palyanov Y.N., Bataleva Y.V., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V. Mantle–slab interaction and redox mechanism of diamond formation // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2013. – V.110. – P.20408-20413.
- Rohrbach A., Ballhaus C., Golla-Schindler U., Ulmer P., Kamenetsky V. S., Kuzmin D. V. Metal saturation in the upper mantle // *Nature*. – 2007. – V.449. – P. 456-458.
- Rohrbach A., Schmidt M. W. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling // *Nature*. – 2011. – V.472. – P.209-212.
- Smith E. M., Shirey S. B., Nestola F., Bullock E. S., Wang J., Richardson S. H., Wang W. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle // *Science*. – 2016. – V.354. – P.1403-1405.
- Stachel T., Harris J. W., Brey G. P. Rare and unusual mineral inclusions in diamonds from Mwadui, Tanzania // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 1998. – V.132. – P. 34-47.
- Stachel T., Harris J. W., Brey G. P., Joswig W. Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2000. – V.140. – P.16-27.
- Stagno V., Frost D. J. Carbon speciation in the asthenosphere: Experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2010. – V.300. – P. 72-84.
- Wark D. A., Watson E. B. Interdiffusion of H_2O and CO_2 in metamorphic fluids at ~490 to 690°C and 1 GPa // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2004. – V.68. – P.2693-2698.
- Zedgenizov D. A., Kagi H., Shatsky V. S., Ragozin A. L. Local variations of carbon isotope composition in diamonds from São-Luis (Brazil): Evidence for heterogenous carbon reservoir in sublithospheric mantle // *Chemical Geology*. – 2014. – V.363. – P.114-124.

УДК 548.3

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭФФЕКТОВ КАТИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА СКИАГИТ- Fe-МЭЙДЖОРИТ

Марченко Е.И.¹, Исмаилова Л.С.², Еремин Н.Н.¹, Бобров А.В.^{1,2}¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (marchenko-ekaterina@bk.ru)

COMPUTER MODELING OF THE INFLUENCE OF CATION ORDERING EFFECTS ON STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF SKIAGITE-Fe-MAJORITE SOLID SOLUTION

Marchenko E.I.¹, Ismailova L.S.², Eremin N.N.¹, Bobrov A.V.^{1,2}¹Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (marchenko-ekaterina@bk.ru)

Abstract. The effects of Fe²⁺, Fe³⁺ and Si cations ordering at 16a crystallographic positions on the structure and the elastic properties in skiagite-Fe-majorite solid solution system were studied by atomistic semi-empirical modeling.

Keywords: skiagite-Fe-majorite, solid solution, computer modeling, cation ordering

Методом теоретического полуэмпирического моделирования с использованием программы GULP (Gale and Rohl, 2003) исследовалось влияние упорядочения катионов Fe²⁺, Fe³⁺ и Si по 16a кристаллографическим позициям в твердом растворе *ski* - Fe-*maj* с формулами конечных членов Fe₃²⁺Fe₂³⁺[SiO₄]₃ и Fe₃²⁺(Fe²⁺,Si)₂[SiO₄]₃ на структуру и упругие свойства. На основе рентгеноструктурных данных образцов в системе *ski* - Fe-*maj* (Ismailova et al., 2017) и частично ионной модели межатомных потенциалов Si-O, O-O из работы (Pedone et al., 2006) были оптимизированы потенциалы взаимодействия Fe^{II}-O и Fe^{III}-O вида Морзе:

$$V(r) = D[\exp(-2\sigma(r - r_0)) - 2\exp(-\sigma(r - r_0))],$$

где r расстояние между двумя атомами (Å), D – энергия диссоциации связи между атомами (эВ), σ – параметр мягкости (Å⁻¹), r_0 – длина связи между атомами (Å).

Для взаимодействия Fe^{II}-O использовались следующие значения параметров потенциалов, полученные путем оптимизации кристаллических структур в *ski* - Fe-*maj* твердом растворе:

$D=0.426155$ эВ, $\sigma=1.620517$ Å⁻¹, $r_0=2.394132$ Å; для Fe^{III}-O: $D=0.070493$ эВ, $\sigma=1.866179$ Å⁻¹, $r_0=2.636605$ Å; Si-O: $D=0.340554$ эВ, $\sigma=2.006700$ Å⁻¹, $r_0=2.092033$ Å; O-O: $D=0.042399$ эВ, $\sigma=1.379316$ Å⁻¹, $r_0=3.618816$ Å. Радиус сферы действия потенциалов составлял 12.0 Å, а значения эффективных зарядов на атомах – +1.2, +1.8, +2.4 и -1.2 для Fe²⁺, Fe³⁺, Si и O (в соответствии с зарядовой моделью работы Pedone et al. (2006)).

Такая модель потенциалов позволила воспроизвести структурные характеристики твердого раствора *ski* - Fe-*maj* во всем диапазоне составов в приближении виртуального кристалла (рис. 1, пунктирная

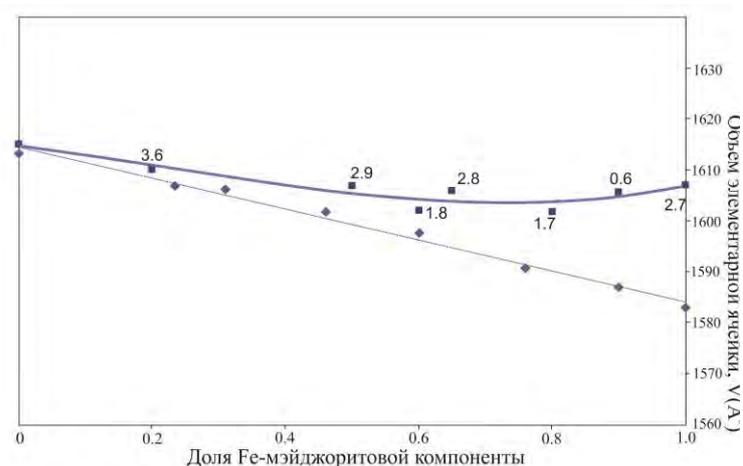


Рис. 1. Зависимость объема элементарной ячейки от состава и степени упорядочения твердого раствора *ski* - Fe-*maj*. Ромбами показаны результаты по модели виртуального кристалла, квадратами – расчеты неупорядоченных конфигураций. Цифрами показаны значения χ^2 конкретной атомной конфигурации.

линия) с отличным согласием с экспериментальными данными. Однако, в приближении виртуального кристалла кристаллографические позиции заселены статистически, что может сильно отличаться от локальной структуры реальной системе. Поэтому, для точного предсказания свойств твердого раствора в настоящей работе использовался метод моделирования в сверхъячейках с оптимальной атомной конфигурацией, поиск которой реализован в программе Binar (Eremin et al., 2008). Размеры сверхъячеек с различными значениями степени разупорядочения χ^2 варьировались от $2 \times 2 \times 2$ (1536 атомов) до $3 \times 3 \times 3$ (5184 атома).

Было проведено исследование зависимости объема от состава твердого раствора во всем диапазоне составов, включая нереализуемый экспериментально минал Fe-мэйджорита. На рис. 1 приведена зависимость объема элементарной ячейки $ski - Fe-maj$ от состава и степени упорядочения. Как видно из рисунка, по модели виртуального кристалла наблюдается линейная зависимость, что хорошо воспроизводится разработанной моделью межатомных потенциалов с учетом нецелочисленных заселенностей октаэдрических позиций атомами различного сорта. Однако эффекты разупорядочения приводят к заметному увеличению объемов элементарных ячеек и смене линейной зависимости на нелинейную с увеличением $Fe-maj$ составляющей.

Помимо упорядоченных конфигураций были рассмотрены различные варианты Fe и Si упорядочения по октаэдрическим позициям в $Fe-maj$, а именно: упорядочение октаэдров SiO_6 и FeO_6 в шахматном порядке, послойное упорядочение октаэдров SiO_6 и FeO_6 , послойное упорядочение октаэдров SiO_6 и FeO_6 с сопряженной заменой $1SiO_6 \leftrightarrow 1FeO_6$ в каждом «слое», послойное упорядочение октаэдров SiO_6 и FeO_6 с сопряженной заменой $2SiO_6 \leftrightarrow 2FeO_6$ в каждом «слое» и послойное упорядочение по 2 слоя подряд. Из таблицы 1 видно, что наиболее выгодной по энергии является структура с послойным упорядочением SiO_6 и FeO_6 , как показано на рисунке 2.

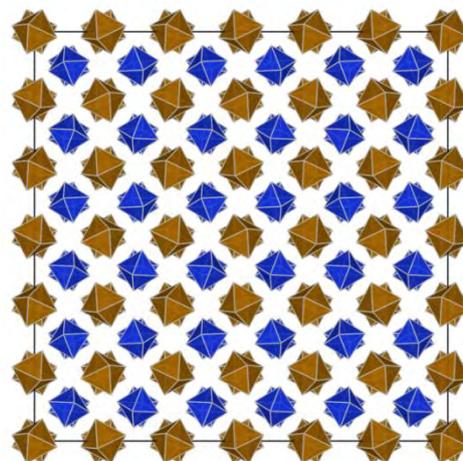


Рис. 2. Подрешетка октаэдров сверхъячейки $3 \times 3 \times 3$ мэйджорита с послойным упорядочением FeO_6 и SiO_6 октаэдров в проекции ab . Синим цветом показаны октаэдры SiO_6 , коричневым - FeO_6 .

Таблица 1. Энергии, объемы элементарных ячеек и модули всестороннего сжатия для конфигураций с различным упорядочением Si и Fe по октаэдрическим позициям в мэйджорите.

Механизм упорядочения	Е/эл. яч., эВ	V/эл. яч., Å ³	Модуль всестороннего сжатия В (по Хиллу), ГПа
Разупорядоченная ($\chi^2=2.7$)	-2243.97	1607.00	128.5
Упорядочение октаэдров SiO_6 и FeO_6 в шахматном порядке	-2244.87	1594.65	146.1
Послойное упорядочение октаэдров SiO_6 и FeO_6	-2273.68	1577.57	159.1
Послойное упорядочение октаэдров SiO_6 и FeO_6 с сопряженной заменой $1SiO_6 \leftrightarrow 1FeO_6$ в каждом «слое»	-2243.64	1579.81	156.7
Послойное упорядочение октаэдров SiO_6 и FeO_6 с сопряженной заменой $2SiO_6 \leftrightarrow 2FeO_6$ в каждом «слое»	-2243.70	1581.45	154.9
Послойное упорядочение по 2 слоя подряд	-2244.30	1586.78	150.4

Отметим, что объемы элементарных ячеек упорядоченных конфигураций во всех рассматриваемых случаях меньше, чем разупорядоченной со значительным разбросом значений, что может объяснить экспериментальные данные работы Akaogi and Akimoto (1977), в которой зафиксирован существенно меньший объем элементарной ячейки Fe-мэйджорита (1558.89 \AA^3).

Благодарности. Работа поддержана грантами РФФИ №№ 16-05-00419. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

- Akaogi M., Akimoto S. (1977) Pyroxene-garnet solid-solution equilibria in the systems $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Fe}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ - $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. V. 15. Pp. 90–106.
- Gale J.D., Rohl A.L. (2003) The General Utility Lattice Program (GULP) // *Mol. Simul.* V. 29 . Pp. 291–341. DOI:10.1080/0892702031000104887
- Eremin N.N., Deyanov R.Z., Urusov V.S. (2008) Choice of the supercell with the optimum atomic configuration in simulation of disordered solid solutions // *Glass Physics and Chemistry*. Maik Nauka/Interperiodica Publishing. V. 34. № 1. Pp. 9-18. DOI 10.1134/S1087659608010021
- Ismaililova L., Bykov M., Bykova E., Bobrov A., Kuppenko I., Cerantola V., Vasiukov D., Dubrovinskaia N., McCammon C., Hanfland M., Glazyrin K., Liermann H.-P., Alexander Chumakov A., and Dubrovinsky L. (2017) Effect of composition on compressibility of skiaigite-Fe-majorite garnet // *American mineralogist*. V. 102. Pp. 184-191.
- Pedone A., Malavasi G., Menziani M.C., Cormack A.N., and Segre U. (2006) A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silica-based glasses // *Phys J. Chem. B*. V. 110. Pp. 11780-11795.

УДК 552.08

НАТРИЙ- И ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ ФАЗЫ В МАНТИИ ЗЕМЛИ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O-MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ ПРИ ДАВЛЕНИИ 7–24 ГПа)
Матросова (Сироткина) Е.А.¹, Бобров А.В.^{1,2}, Бинди Л.³, Ирифуне Т.⁴¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ³ Университет Флоренции, Италия, ⁴Университет Эхиме, Мацуяма, Япония.
(ekaterina.a.sirotkina@gmail.com)**SODIUM- AND TITANIUM-RICH PHASES IN THE EARTH'S MANTLE (EVIDENCE FROM EXPERIMENTS IN THE $\text{Na}_2\text{O-MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ SYSTEM AT 7–24 GPa)**
Matrosova (Sirotkina) E.A.¹, Bobrov A.V.^{1,2}, Bindi L.³, Irifune T.⁴¹Vernadsky institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia, ²Geological Faculty, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, ³Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Firenze, Via La Pira 4, Florence, Italy, ⁴Geodynamics Research Center, Ehime University, Matsuyama, Japan(ekaterina.a.sirotkina@gmail.com)

Abstract. The influence of such elements on structural peculiarities of high-pressure phases is poorly investigated, although even small concentrations of these elements may significantly influence the physical properties of mantle phases. According to the existing models, titanium and sodium are characterized by low bulk concentrations in the Earth's mantle (0.2 wt % TiO_2 , 0.57 wt % Na_2O). However, Ti- and Na-rich lithologies may occur in the mantle as a result of oceanic crust subduction. The phase relations in the $\text{Na}_2\text{O-MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ system were studied at 7–24 GPa and 1000–1700°C. Depending on the *PT*-parameters the main phases obtained in experiments were Na-Ti-pyroxene (at 10 GPa) with rutile and clinoenstatite (at 7 GPa), association of Na-Px, stishovite and $\text{Na}(\text{Ti}_{1.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_4$ with calcium ferrite-type structure (at 16 GPa) and MgSiO_3 -bridgmanite (at 24 GPa).

Keywords: pyroxene, majorite, bridgmanite, high-pressure experiment, phase relations, Earth's mantle

Введение

Важное значение для установления химического и фазового состава глубинных оболочек Земли имеет изучение поведения примесных элементов. Растворимость микроэлементов в фазах высокого давления мало изучена, хотя даже небольшие количества этих элементов могут существенно повлиять на физические свойства мантийных минералов (Andrault, 2007 и др.). Также известно, что примесные компоненты в ряде случаев сильно влияют на физико-химические параметры важнейших мантийных равновесий и на кристаллохимические особенности мантийных фаз, поэтому в последнее время поведение микроэлементов в глубинных оболочках Земли и их распределение между мантийными фазами вызывает значительный интерес исследователей (Andrault, 2007 и др.).

Для титана и натрия характерны невысокие валовые концентрации в мантии Земли (~0,2 мас.% TiO_2 и 0.57 wt % Na_2O в пиролите) (Ringwood, 1966), однако богатые одновременно титаном и натрием фазовые ассоциации могут возникать в результате погружения океанической коры в мантию. Так, содержание титана в модельном океаническом осадке GLOSS (Global Oceanic Subducted Sediments, Plank, Langmuir, 1998) достигает 0,6 мас.% TiO_2 , в базальтах срединных океанических хребтов – 1,5 мас.% TiO_2 . В связи с этим, главный механизм концентрирования титана в мантийном веществе связан с процессом корово-мантийного взаимодействия в ходе погружение корового вещества на различные мантийные глубины.

Для установления условий и механизмов образования, выявления структурных особенностей и эволюции составов натрий- и титансодержащих фаз в широком диапазоне давлений (7–24 ГПа) при температуре 1000–1700°C нами была изучена простая модельная система $\text{Na}_2\text{O-MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2$. Было установлено влияния титана на физико-химические параметры мантийных равновесий, а также установлены кристаллохимические особенности некоторых синтезированных фаз.

Методика экспериментов и изучения образцов

Na-Ti-пироксена был синтезирован при давлении 7 ГПа и температуре 1700°C на аппарате высокого давления типа «наковальня с лункой» (тороид) в институте геохимии и аналитической химии имени В.И.Вернадского РАН. Основу конструкции представляют собой две наковальни, изготовленные из твердого сплава (сплав карбида вольфрама). Ячейка имеет общий диаметр 30 мм и изготавливается из прессованной смеси MgO и Cr₂O₃. Внутри ячейки помещается графитовый нагреватель, общий диаметр которого составляет 7 мм, а высота 7,5 мм. Нагреватель в центральной части имеет цилиндрическую полость размером 2,5×2,5 мм, куда помещается экспериментальный материал, в ходе нагрузки рабочий объем снижается до ~1,5 мм³. Оценочная величина ошибки измерения температуры составляет ±10°C, а давления ±0,5 ГПа. Более детально особенности эксперимента и сборки ячейки описаны в статье (Бобров, Литвин, 2009).

Эксперименты по изучению фазовых отношений в системе Na(Mg_{0.5}Ti_{0.5})Si₂O₆ (Na-Ti-пироксен) были проведены при 10–24 ГПа при температуре 1000–1300°C на многопуансонном аппарате высокого давления. В опытах использовались кубические пуансоны, изготовленные из карбида вольфрама с треугольной рабочей поверхностью. Размер рабочей площадки, в зависимости от сборки, составлял 2,5–4,0 мм. Трубчатый LaCrO₃ нагреватель помещался в (Mg,Co)O октаэдр с длиной ребра 8–10 мм. В качестве деформируемых уплотнений, запирающих сжимающий объем, использовали пирофиллитовые прокладки шириной 4 мм. Образцы (по два в каждой ячейке) размещали в платиновых капсулах, изолированных от нагревателя втулкой из MgO (Sirotkina et al., 2015). Температура в опытах контролировалась с использованием W₉₇Re₃–W₇₅Re₂₅ термодпары. Для оценки давления использовался метод калибровки при комнатной температуре, основанный на использовании реперных фазовых переходов Bi, ZnS и GaAs (Irifune et al., 2004). Влияние температуры дополнительно корректировалось при использовании фазовых переходов α-β и β-γ оливина (Katsura, Ito, 1989). Вариации давления составляют ~0.5 ГПа (Irifune et al., 1991).

Результаты

Фазовые отношения

В зависимости от P-T условий основными фазами, полученными в опытах, являются Na-Ti-пироксен (при 10 ГПа) в ассоциации с рутилом и клиноэнстатитом (при 7 ГПа); Na-пироксен в ассоциации с фазой Na(Ti_{1.5}Mg_{0.5})O₄ со структурой кальциоферрита (при 16 ГПа). С увеличением давления до 24 ГПа образуется MgSiO₃ бриджманит с высоким содержанием натрия и титана. Содержание перечисленных фаз в экспериментальных образцах не ниже 90 об.%.

На рис. 1 показана типичная структура полученных образцов для различных давлений. При давлении 7 ГПа и температуре 1700°C в равновесии с рутилом и клиноэнстатитом присутствует Na-Ti-пироксен. Структура полученного образца представляет собой идиоморфные кристаллы Na-Ti-пироксена размером более 50 мкм в основной массе мелкозернистого закалочного агрегата, представленного удлинёнными кристаллами рутила и пироксена размером до 100 мкм (Рис. 1а). Увеличение давления до 10 ГПа и понижение температуры до 1000–1300°C приводит к образованию монофазового поля Na-Ti-пироксена. Для данного пироксена характерны мелкие идиоморфные кристаллы призматического облика размером до 25 мкм (рис.1б). При давлении 16 ГПа появляется парагенезис Na-мэйджорита, фазы Na(Ti_{1.5}Mg_{0.5})O₄ со структурой кальциоферрита (Cf, CaFe₂O₄) и стишовита. Структура образцов характеризуется небольшими идиоморфными кристаллами Na-мэйджорита размером до 10 мкм, гипидиоморфными кристаллами фазы Cf и стишовита размером до 20 мкм (рис. 1в). При давлении 24 ГПа установлено образование титансодержащего бриджманита. Структура образцов характеризуется крупными идиоморфными кристаллами бриджманита размером до 100 мкм в мелкозернистой основной массе удлинённых кристаллов Cf размером до 10 мкм и более мелких кристаллов Na-мэйджорита (рис. 1в).

Составы фаз

Na-Ti-пироксен, синтезированный в системе Na₂O-MgO-SiO₂-TiO₂ характеризуется широким диапазоном составов. При давлении 7 ГПа и температуре 1700°C состав пироксена, рассчитанный на 6 атомов кислорода выглядит следующим образом: Na_{0.86}Mg_{0.71}Ti_{0.43}Si_{2.00}O₆. Нами предлагается следующий механизм совместного вхождения титана и натрия в состав пироксена: Na⁺+(Ti⁴⁺)/2+(Mg²⁺)/2=2Mg²⁺, указывающий на минал Na(Mg_{0.5}Ti_{0.5})Si₂O₆. Характерной особенностью пироксенов, синтезированных при давлении 10 ГПа и температуре 1000–1300°C,

является близкий к идеальному состав $\text{Na}_{0.99}(\text{Mg}_{0.51}\text{Ti}_{0.47})\text{Si}_{2.03}\text{O}_6$ (wt %: SiO_2 57.23, MgO 9.52, Na_2O 14.39, TiO_2 17.41, сумма 98.55). Установлено, что повышение температуры приводит к незначительному уменьшению содержания титана в составе Na-Ti-пироксена.

Na-мэйджорит установлен в ассоциации с $\text{Na}(\text{Ti}_{1.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_4$ со структурой кальциоферрита и стишовитом при давлении 16 ГПа. Характерной особенностью Na-мэйджорита является присутствие в его составе примеси титана (до 4.5 мас. % TiO_2 , 0.23 ф.е. Ti). Фаза Cf характеризуется незначительной примесью кремния (до 2 мас. % SiO_2 , 0.060 ф.е. Si).

Полученные MgSiO_3 бриджманиты представляют собой твердый раствор MgSiO_3 - MgTiO_3 состава. Содержание титана в бриджманите достигает 12.9 мас. % TiO_2 , что соответствует 17 мол. % MgTiO_3 . Важно отметить, что содержание натрия в данной фазе достигает 3.8 мас. %.

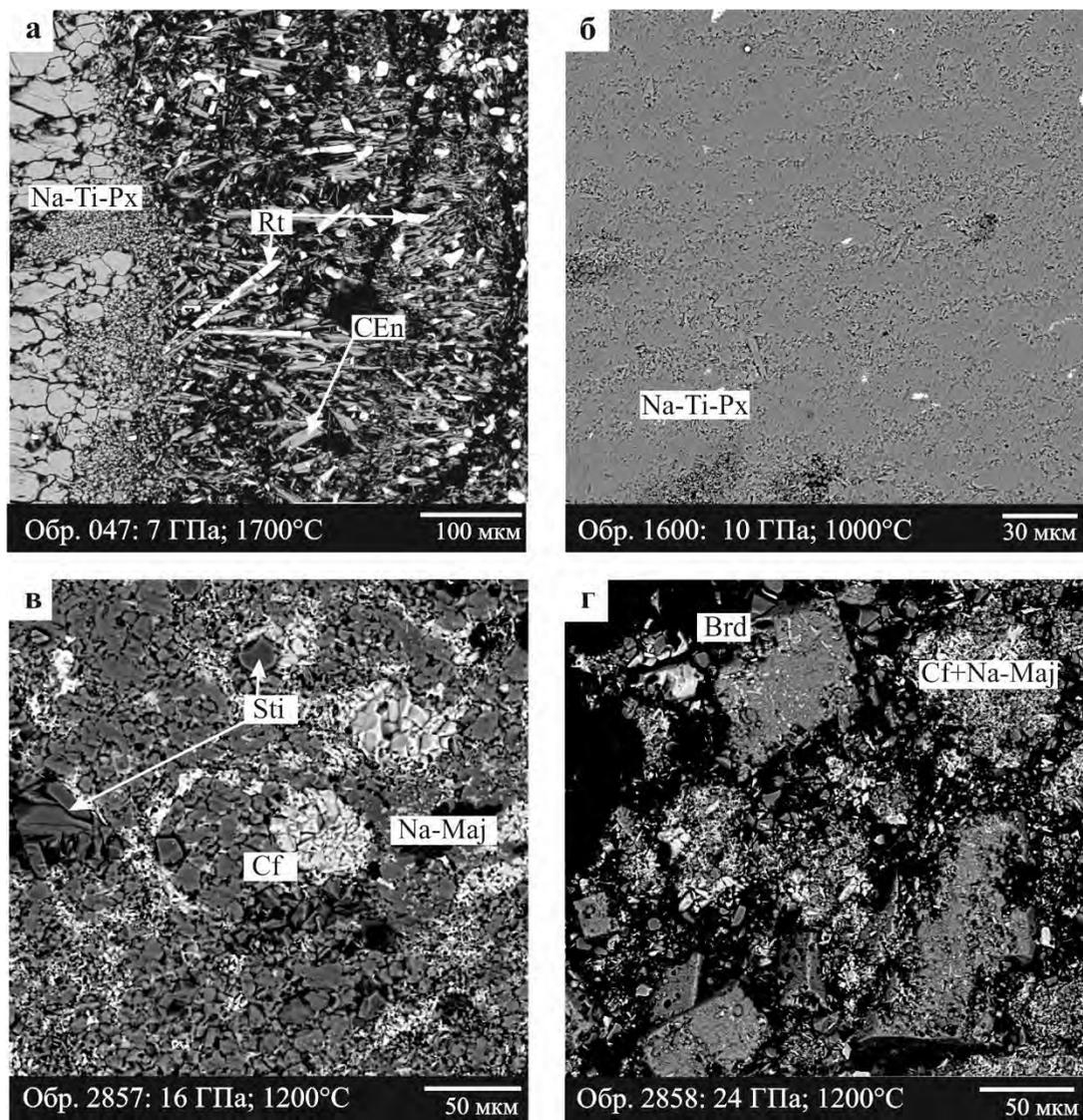


Рис. 1. Результаты изучения фазовых отношений в системе Na_2O - MgO - SiO_2 - TiO_2 при 7–24 ГПа и температуре 1000–1700°C.

Механизмы вхождения Na и Ti в природные пироксены

Установлено, что вхождение Ti в низкокальциевые (OPx), высококальциевые (CPx) пироксены и богатые титаном эгирины происходит в результате различных механизмов замещения. В частности, изученный нами компонент $\text{Na}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{Si}_2\text{O}_6$, играет основную роль в низкокальциевых пироксенах. В то же время для эгиринов, богатых титаном (Curtis, Gittins, 1979) характерно вхождение Ca-Ti компонентов, таких как Ca-Ti аналоги молекула Чермака ($\text{CaTi}^{4+}\text{Al}_2\text{O}_6$ и $\text{CaTi}^{3+}\text{AlSiO}_6$), а также компонент $\text{Ca}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}^{4+})\text{AlSiO}_6$. Совместное вхождение натрия и титана в состав пироксена может быть объяснено при помощи двух принципиально различных механизмов замещения. Первый тип замещения (1) описывает вхождение натрия в состав

пироксена совместно с трехвалентными катионами в виде компонентов $\text{NaM}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ (где M^{3+} это Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} , а также Ti^{3+}), в результате следующей реакции: $\text{Na}^+ (\text{M}_2) + \text{M}^{3+} (\text{M}_1) = \text{Mg}^{2+} (\text{M}_1) + \text{Mg}^{2+} (\text{M}_2)$. Данный тип замещения преимущественно осуществляется в кальциевых пироксенах; Совместное вхождение натрия и титана в состав низко-Са пироксенов описывается вторым (2) типом замещения. Второй механизм замещения (2) реализуется за счет следующей реакции: $\text{Na}^+ (\text{M}_2) + 0.5\text{M}^{2+} (\text{M}_1) + 0.5\text{Ti}^{4+} (\text{Si}^{4+}) (\text{M}_1) = \text{M}^{2+} (\text{M}_1) + \text{M}^{2+} (\text{M}_2)$, которая описывает вхождение изученного нами компонента $\text{Na}(\text{M}^{2+}_{0.5}\text{Ti}^{4+}_{0.5})\text{Si}_2\text{O}_6$ (где M^{2+} это Mg^{2+} , Fe^{2+}) в состав пироксена. Второй тип замещения характерен для низкокальциевых пироксенов из включений в алмазах в мантийных ксенолитов с содержаниями титана <0.25 мас. % TiO_2 и натрия 0.35 мас. % Na_2O (Boyd, Nixon 1975; Bishop et al. 1978; Ionov et al. 2010).

Благодарности: Работа поддержана грантом Президента РФ (МК-1277.2017.5) и частично РФФИ (17-55-50062).

Литература

- Andrault D. Properties of lower-mantle Al-(Mg,Fe)SiO₃ perovskite. // Geological Society of America. Special Papers. 2007. Vol. 421. P.15–36.
- Bishop F.C., Smith J.V., Dawson J.B. Na, K, P and Ti in garnet, pyroxene and olivine from peridotite and eclogite xenoliths from African kimberlites. // Lithos. 1978. Vol. 11:155–173.
- Bobrov A.V., Litvin Y.A. Peridotite–eclogite–carbonatite systems at 7.0–8.5 GPa: concentration barrier of diamond nucleation and syngensis of its silicate and carbonate inclusions. // Russian Geology and Geophysics. 2009. Vol. 50:1221-1233.
- Boyd F.R., Nixon P.H. Origins of the ultramafic nodules from some kimberlites of northern Lesotho and the Monastery Mine, South Africa. // Phys Chem of the Earth. 1975. V. 9. P. 431-454.
- Curtis L.W., Gittins J. Aluminous and titaniferous clinopyroxenes from regionally metamorphosed agpaitic rocks in central Labrador. // J Petrol. 1979. Vol. 20: 165-186.
- Ionov D.A., Doucet L.S., Ashchepkov I.V. Composition of the Lithospheric Mantle in the Siberian Craton: New Constraints from Fresh Peridotites in the Udachnaya-East Kimberlite. // J Petrol. 2010. Vol. 51:2177–2210.
- Irifune T., Fujino K., Ohtani E. A new high- pressure form of MgAl_2O_4 . // Nature. 1991. V. 349. P. 409–411.
- Irifune T., Kurio A., Sakamoto S., Inoue T., Sumiya H., Funakoshi K. Formation of pure polycrystalline diamond by direct conversion of graphite at high pressure and high temperature. // Phys. Earth Planet. Inter. 2004. Vol. 143. P. 593–600.
- Katsura T., Ito E. The system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{–Fe}_2\text{SiO}_4$ at high pressure and temperatures: precise determination of stabilities of olivine, modified spinel and spinel. // J. Geophys. Res. 1989. Vol. 94. P. 15663–15670.
- Plank T., Langmuir C.H. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. // Chemical Geology. 1998. V. 145. P. 325–394.
- Ringwood A.E. The chemical composition and origin of the Earth. // In: Advances in Earth science. Hurley, P.M. (Editors), M.I.T. Press, Cambridge. 1966. P. 287–356.
- Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Irifune T. Phase relations and formation of chromium-rich phases in the system $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{–Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ at 10–24 GPa and 1,600 °C // Contrib Mineral Petrol. 2015. V. 169:2. DOI: 10.1007/s00410-014-1097-0.

УДК 550.4.02:544.344.015.3:546.181.1

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА Fe-Ni-P ПРИ 6 ГПа**Минин Д.А.^{1,2}, Шацкий А.Ф.^{1,2}, Литасов К.Д.^{1,2}**¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск; ²Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск (daniil_minin@igm.nsc.ru)**THE PHASE DIAGRAM Fe-Ni-P AT 6 GPa****Minin D.A.^{1,2}, Shatskiy A.F.^{1,2}, Litasov K.D.^{1,2}**¹Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk; ²Novosibirsk State University, Novosibirsk (daniil_minin@igm.nsc.ru)

Abstract. We have experimentally determined the phase diagram Fe-Ni-P in the compositional range of 0-33 mol% P at 900-1600 °C and 6 GPa. At subsolidus conditions, the Metal (Me)-rich side of the ternary has three phases: Fe-Ni alloy, $(\text{Fe,Ni})_{3-x}\text{P}$, where $x \leq 0.7$, and $(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$. The first melting occurs at 950 °C at the Ni-P join and controlled by the Ni_2P -Ni eutectics with composition of 18 mol% P. The melt field expands toward Fe-P side as temperature increases. The maximum phosphorus content in metallic Fe is 5 mol%, whereas for metallic nickel it is 3 mol% P. In application, we compared experimental data with compositions of quenched Fe-Ni-P and Fe-Ni-P-S melts recorded in heavily shocked iron meteorites and concluded that they could be formed under high-pressures exceeding 6 GPa.

Keywords: high-pressure experiments, phase diagram, iron-nickel phosphides, meteorites, core formation

Введение

Fe-Ni-P является одной из основных систем, моделирующих процессы образования ядер в астероидах и планетах. Недавние находки минералов высоких давлений в железных метеоритах (Holtstam et al., 2003; Litasov, Podgornykh, 2017), а также распространенность Fe-Ni-P-S закалочных текстур с необычным составом, обуславливают важность изучения схожих систем при высоких давлениях. Несмотря на то, что фазы и структуры высокого давления в метеоритах появляются, скорее всего, в условиях импактного воздействия за короткий промежуток времени (10^{-3} - 10 с), статические эксперименты при высоких давлениях являются более актуальными для интерпретации процессов в метеоритах, по сравнению с с ударно-волновыми экспериментами, где длительность воздействия на материал слишком короткая (10^{-7} с).

Космогеохимические данные показывают, что до 90% всего фосфора Земли должно быть сконцентрировано в ядре (Литасов, Шацкий, 2016). Возникновение шрейберзита $((\text{Fe,Ni})_3\text{P})$, аллабогданита $((\text{Fe,Ni})_2\text{P})$, и перриита $((\text{Ni,Fe})_8(\text{Si,P})_3)$ в металлических и хондритовых метеоритах позволяет предположить, что металлические ядра других планетных тел, включая небольшие планетоиды также могут содержать фосфор. Стандартное содержание фосфора в железных метеоритах не превышает 1 мас.%, однако, в связи с низкой растворимостью фосфора в металле, он образует собственные минералы, и их локальная концентрация может превышать 20-30 мас.% (Britvin et al., 2002). Таким образом, изучение фазовых взаимоотношений в системе Fe-Ni-P при высоких давлениях является важным для понимания процессов дифференциации фосфора в планетных телах и его роли при формировании металлического ядра малых планет.

Фазовые взаимоотношения Fe-Ni-P системы ранее были определены при 1 атм в интервале содержаний фосфора до 26 мол.% P (Doan, Goldstein, 1970) и до 28 мол.% P (Romig, Goldstein, 1980). В данной работе мы приводим результаты экспериментальных исследований Fe-Ni-P системы при 6 ГПа.

Методы исследования

Эксперименты проводились на многопуансонном аппарате «Discoverer-1500», установленном в ИГМ СО РАН. В качестве наковален использовались 26-мм кубы из WC «Fujillo N-05» с треугольными площадками на вершинах с ребром 12 мм. Рабочей средой для ячейки служила полуспеченная керамика ZrO_2 в форме 20.5 мм октаэдра с усеченными вершинами. Для герметизации ячейки и поддержки рабочей поверхности при сжатии использовались уплотнители из пиррофиллита высотой и шириной 4 мм.

Схема ячейки представлена на рис.1. Ячейка содержит 16 образцов, загруженных в кассеты, выполненные из $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$. Образцы имеют высоту 1.0 мм и 1.0 мм в диаметре. Кассеты были

изготовлены из талька, обезвоженного путем отжига при 1000 °С в течение 1 ч. Для нагрева использовали графитовый нагреватель с внутренним/внешним диаметром 4.0/4.5 мм и длиной 11 мм. Температуру образца контролировали $W_{97}Re_3$ - $W_{75}Re_{25}$ термопарой, вставленной через стенки нагревателя и изолированной от него Al_2O_3 трубками.

Стартовые составы изготавливали путем смешивания порошков Fe_2P (99.5%), Ni_2P (98%), Fe (99.9%) и Ni (99.9%) (Alfa Aesar) в агатовой ступке с ацетоном или бензином для получения гомогенных смесей, содержащих 2, 5, 10, 20, 25, 30 и 33 мол% P. Загруженные в кассеты образцы покрывались тонким слоем MgO (99.9% отожженного при 1000 °С) для герметизации секций кассеты. Сверху образец закрывали крышкой из $3MgO \cdot 4SiO_2$ (рис.1).

Извлеченные образцы погружали в эпоксидную смолу и после затвердения полировали без использования воды, следуя процедуре, описанной (Shatskiy et al., 2017). Образцы анализировали на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding) в ИГМ СО РАН. Продукты экспериментов также были изучены на микрофокусном рентгеновском дифрактометре Rigaku MicroMax-007HF в Геодинамическом исследовательском центре университета Эхиме, Мацуяма, Япония. Измерения проводились в центральной части образцов с использованием Cu источника рентгеновского излучения при напряжении 40 кВ и токе 30 нА в отраженной геометрии. Время дифракции составляло 60 мин, а диаметр коллиматора составлял 100 мкм.

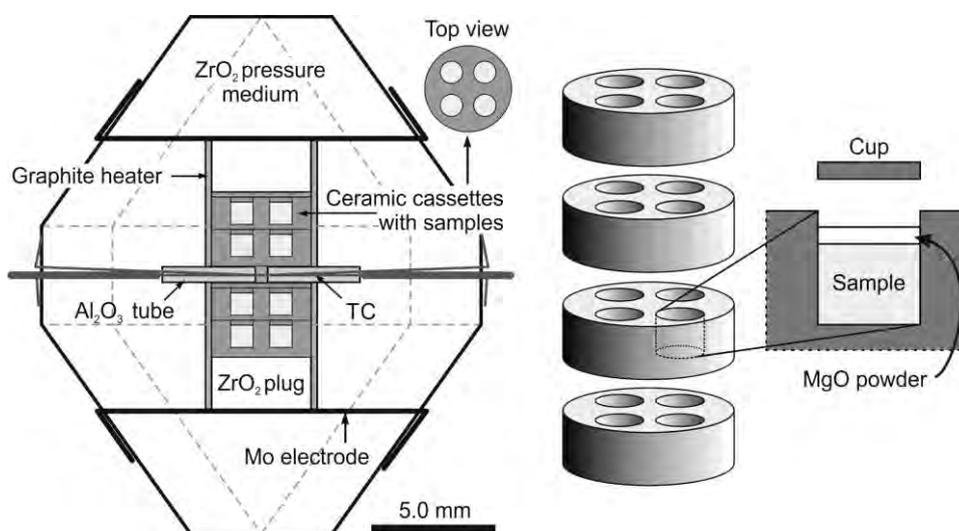


Рис. 1. Схема ячейки высокого давления.

Результаты экспериментов

На рис.2 представлены фазовые диаграммы Fe-Ni-P в температурном диапазоне 900-1600 °С с интервалом 100 °С. Несколько изображений образцов в отраженных электронах (BSE) представлены на рис.3. При 900 °С, субсолидусная ассоциация фаз представляет собой гомогенные агрегаты металлов, фосфидов и твердого раствора $Me_{3-x}P$, с размером зерна от 5 до 70 мкм (рис.3). Первый расплав появляется при 950 °С, со стороны Ni-Ni₂P, который при дальнейшем увеличении температуры расширяется в сторону Fe-Fe₂P.

При 900 °С система имеет три промежуточных соединения Me_3P , $Me_{3-x}P$ и Me_2P . При $X(P) = 100P/(P+Fe+Ni) = 30$ мол% и $\#Fe = 100 Fe/(Fe+Ni) = 100, 75$ и 50 мол% (далее $X(P)/\#Fe$), сосуществуют Me_3P и Me_2P (рис.3а,б), тогда как при $X(P)/\#Fe = 30/25$ и $30/0$, $Me_{3-x}P$ твердый раствор и Me_2P . То есть, твердый раствор $Me_{3-x}P$ в системе Fe-Ni-P контролируется содержанием Fe в системе от 0 до 25 мол.%. В образцах с $X(P) = 10$ и 20 мол.%, в субсолидусных условиях, сосуществуют Me и Me_3P . Первое плавление, при 950 °С со стороны Ni-Ni₂P, зафиксировано в образце $X(P)/\#Fe = 20/0$, где сосуществуют фазы Me , Me_3P и расплав. Фаза $Me_{3-x}P$ устойчива до 1150 °С и при 1200 °С она полностью плавится (рис.2). Фаза Me_3P , со стороны Ni-Ni₂P, также исчезает при 1200 °С, однако при $\#Fe = 100, 75$ и 50 мол.%, она сохраняется и претерпевает полное плавление при 1300 °С. При этом, чем больше содержание Fe, тем более тугоплавкой является фаза. Самым тугоплавким фосфидом является Me_2P , и также как для Me_3P , его температура плавления зависит от содержания Fe. Например, при 1300 °С, со стороны Ni-Ni₂P эта фаза

отсутствует, однако с повышением температуры поле Me_2P становится все меньше. Полное плавление фазы Me_2P зафиксировано при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ (рис.2).

Полученные результаты согласуются с температурами плавления чистого Fe при $1668\text{ }^\circ\text{C}$ и Ni при $1532\text{ }^\circ\text{C}$. Растворимость фосфора в металле увеличивается до $1000\text{ }^\circ\text{C}$. С дальнейшим увеличением температуры содержание фосфора в никеле постепенно уменьшается от 3 до 0 мол.% при полном плавлении. Для железа максимальная растворимость фосфора достигает 6 мол.% при $1150\text{ }^\circ\text{C}$, затем она плавно уменьшается при повышении температуры до $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

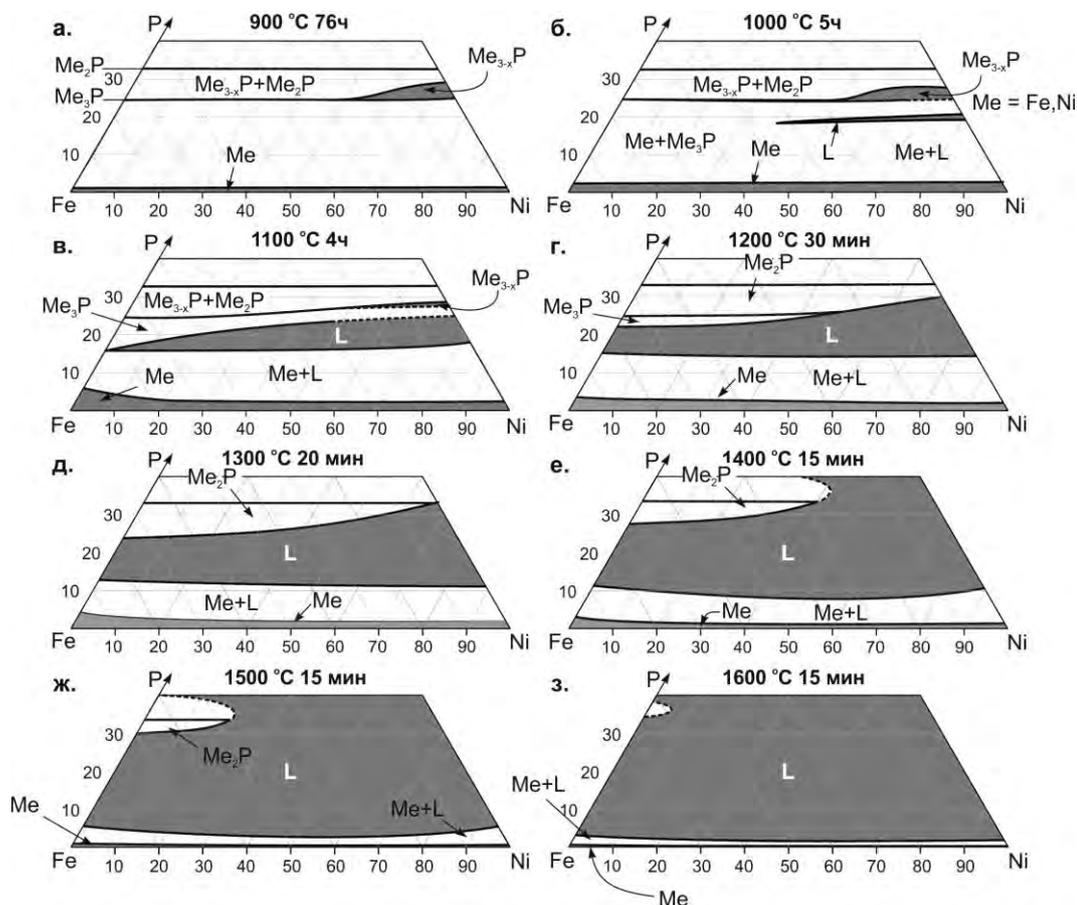


Рис. 2. Изотермические сечения фазовой диаграммы Fe-Ni-P при $900\text{-}1600\text{ }^\circ\text{C}$ и 6 ГПа.

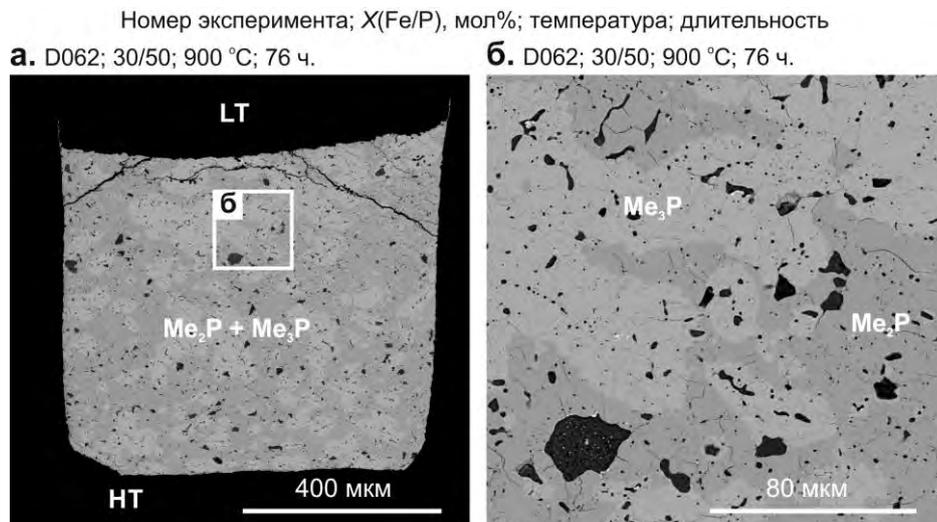


Рис. 3. Изображения образцов в системе Fe-Ni-P при 6 ГПа в отраженных электронах. НТ = зона высокой температуры. ЛТ = зона низкой температуры.

Рентгеноструктурное исследование образцов показало, что фосфиды, извлеченные из наших экспериментов, соответствуют фазам атмосферного давления: Me_2P $P\bar{6}2m$ (барринджерит, Ni_2P) (Hendricks, Kosting, 1930; Rundqvist, 1961) и Me_3P $\bar{I}4$ (шрейберзит) (Rundqvist, 1962; Skála, Císařová, 2005).

Во всех образцах был обнаружен ряд мелких пятен, точек и червеобразных включений размером 1-30 мкм, представленных фосфатами железа и никеля с подчиненным количеством магния (рис.3). Фосфаты соответствуют стехиометрии графтонита. По мере увеличения температуры, количество фосфатных включений уменьшается, но их размер увеличивается. В субликвидусных экспериментах фосфатные глобулы появляются среди кристаллов фосфида и остаются во взвешенном состоянии в фосфидном расплаве. При температурах, превышающих 1000°C , со стороны $\text{Fe-Fe}_2\text{P}$, фосфаты проявляются либо как однофазные включения $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, либо как расплав Fe-Mg фосфата. Общее количество фосфатов варьирует в пределах 1-3 об.%. Принимая во внимание, что наблюдаемые фосфаты не смешиваются с фосфидами и металлом, это количество не является критическим для исследованной фазовой диаграммы Fe-Ni-P .

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 17-17-01177.

Литература

- Литасов, К.Д., Шацкий А.Ф. 2016. Современные представления о составе ядра Земли // Геология и геофизика, Т.57, №1. С.31-62.
- Britvin S.N., Rudashevsky N.S., Krivovichev S.V., Burns P.C., Polekhovskiy Y.S. 2002. Allabogdanite, $(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$, a new mineral from the Onello meteorite: The occurrence and crystal structure. American Mineralogist. V.87. P.1245-1249.
- Doan A.S., Goldstein J.I. 1970. The ternary phase diagram, Fe-Ni-P . Metallurgical Transactions. V.1. P.1759-1767.
- Hendricks S.B., Kosting P.R. 1930. The Crystal Structure of Fe_2P , Fe_2N , Fe_3N and FeB . Zeitschrift für Kristallographie. V.74. P.511-533.
- Holtstam D., Broman C., Söderhielm J., Zetterqvist A. 2003. First discovery of stishovite in an iron meteorite. Meteoritics & Planetary Science. V.38. P.1579-1583.
- Litasov K.D., Podgornykh N.M. 2017. Raman spectroscopy of various phosphate minerals and occurrence of tuite in the Elga IIE iron meteorite. Journal of Raman Spectroscopy. V.48. P.1518-1527.
- Romig A.D., Goldstein J.I. 1980. Determination of the Fe-Ni and Fe-Ni-P phase diagrams at low temperatures (700 to 300°C). Metallurgical Transactions A. V.11. P.1151-1159.
- Rundqvist S. 1961. X-ray investigation of Mn_3P , Mn_2P , and Ni_2P . Acta Chem. Standart. V.16. P.92.
- Rundqvist S. 1962. X-ray investigations of the ternary system Fe-P-B . some features of the systems Cr-P-B , Mn-P-B , Co-P-B and Ni-P-B . Acta Chem. Scand. V.16. P.1-19.
- Shatskiy A., Sharygin I.S., Gavryushkin P.N., Litasov K.D., Borzdov Y.M., Shcherbakova A.V., Higo Y., Funakoshi K., Palyanov Y.N., Ohtani E. 2013. The system $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3$ at 6 GPa and $900\text{-}1450^\circ\text{C}$. American Mineralogist. V.98. P.1593-1603.
- Skála R., Císařová I. 2005. Crystal structure of meteoritic schreibersites: determination of absolute structure. Physics and Chemistry of Minerals. V.31. P.721-732.

УДК 549.057; 549.01; 549.324.31; 549.322.21; 549.742.122; 549.742.121; 549.621.14; 549.642.21

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМАХ АНКЕРИТ-ПИРИТ И АНКЕРИТ-ОЛИВИН-ПИРИТ ПРИ РТ-ПАРАМЕТРАХ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ**Новоселов И. Д.^{1,2}, Баталева Ю.В.¹, Пальянов Ю.Н.¹**¹Институт геологии и минералогии имени В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск, ²Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск (bataleva@igm.nsc.ru)**EXPERIMENTAL STUDY OF THE INTERACTIONS IN THE ANKERITE-PYRITE AND ANKERITE-OLIVINE-PYRITE SYSTEMS UNDER UPPER MANTLE PT-PARAMETERS**
Novoselov I.D.^{1,2}, Bataleva Yu.V.¹, Palyanov Yu.N.¹¹Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, ²Novosibirsk State University, Novosibirsk (bataleva@igm.nsc.ru)

Abstract. Experimental modeling of ankerite-pyrite and ankerite-olivine-pyrite interactions was carried out on a multi-anvil high-pressure apparatus of a "split sphere" type (6.3 GPa, 1050-1550 °C, 20-40 h). In the ankerite-pyrite system at $T \leq 1250$ °C, the formation of pyrrhotite, dolomite and pyrite (\pm magnesite) was established, and at higher temperatures formation of carbonate and sulphide melts occurred. The decrease of iron concentration in silicates and carbonates takes place by extraction of iron in sulfide and leads to the formation of pyrrhotite or sulphide melt. Interaction of ankerite-olivine-pyrite at $T \leq 1250$ °C leads to the formation of pyrrhotite in association with diopside, Ca,Mg-carbonates, olivine, graphite and pyrite. At $T \geq 1350$ °C, the formation of carbonate and sulphide melts coexisting with olivine and graphite was established. The main processes of interactions investigated are generation of sulfide and carbonate melts, the extraction of iron from silicates and carbonates by sulfide phases, and the formation of elemental carbon.

Keywords: ankerite, olivine, pyrite, sulfidation, mantle sulfides, high-pressure experiment, lithospheric mantle

Зоны субдукции представляют из себя области транспортировки огромных объемов корового вещества в недра Земли. Так, согласно ряду исследований, проведенных в последние годы, весьма значительными являются объемы рециклированных таким образом серы, углерода и железа (Evans, 2012). Проведены количественные оценки объемов серы и углерода, погружаемых в субдукционных зонах: рассчитано, что привнос углерода в мантию составляет $\sim 4,6 \pm 4,0 \times 10^{12}$, серы - $\sim 2,5 \pm 1,5 \times 10^{12}$ и железа - $\sim 55 \pm 13 \times 10^{12}$ моль в год (Evans, 2012). Основными фазами-концентраторами углерода в коровом веществе, несомненно, являются карбонаты. На сегодняшний день установлено, что карбонаты способны погружаться на глубины более 600 км (Shirey et al., 2013), при этом они являются стабильными при РТ-параметрах нижней мантии (Shatskiy et al., 2014). Непосредственным подтверждением присутствия карбонатов в мантийных породах являются множественные факты их находок в качестве включений в алмазах (Sobolev et al., 1997). Железо в составе корового вещества может находиться в форме сульфидов, таких как пирит, пирротин и марказит (сульфиды при этом также весьма устойчивы в указанных выше условиях (Sharp, 1969, Boehler, 1992)), кроме того, железо может входить и в состав карбонатов - анкерита и сидерита.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального моделирования поведения С-,S-,Fe-содержащих фаз в процессах субдукции, в частности - взаимодействие минералов коры между собой в системе анкерит-пирит ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Mn})[\text{CO}_3]_2 - \text{FeS}_2$) и взаимодействие коровых пород с мантийными силикатами в системе анкерит-оливин-пирит ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Mn})[\text{CO}_3]_2 - (\text{Mg,Fe,Ni})\text{SiO}_4 - \text{FeS}_2$) (таблица 1).

Таблица 1. Данные об исходных компонентах систем.

Вещество	Состав	Навеска, мг		Источник
		Система Ank+Py	Система Ank+Ol+Py	
Ank	$\text{CaFe}_{0,49}\text{Mg}_{0,49}\text{Mn}_{0,02}(\text{CO}_3)_2$	56,7	33	Месторождение Кыштым
Py	FeS_2	10,5	10,5	Астафьевское месторождение
Ol	$\text{Mg}_{1,77}\text{Fe}_{0,19}\text{Ni}_{0,01}\text{SiO}_4$	-	33,2	Ксенолит лерцолита из кимберлитовой трубки Удачная

Для моделирования процессов взаимодействия карбонат-сульфид и карбонат-сульфид-силикат, проведены две серии экспериментов при давлении 6,3 ГПа, в интервале температур 1050 – 1550 °С с шагом в 100 °С. Эксперименты были условно разделены на низкотемпературные (1050-1250 °С) и высокотемпературные (1350-1550 °С), с границей раздела по началу плавления сульфидной фазы. Длительность низкотемпературных экспериментов составила 60 часов, высокотемпературных – 20 часов. Эксперименты были проведены на многопуансонных беспрессовых аппаратах высокого давления «разрезная сфера» (БАРС) (Palyanov et al., 2010).

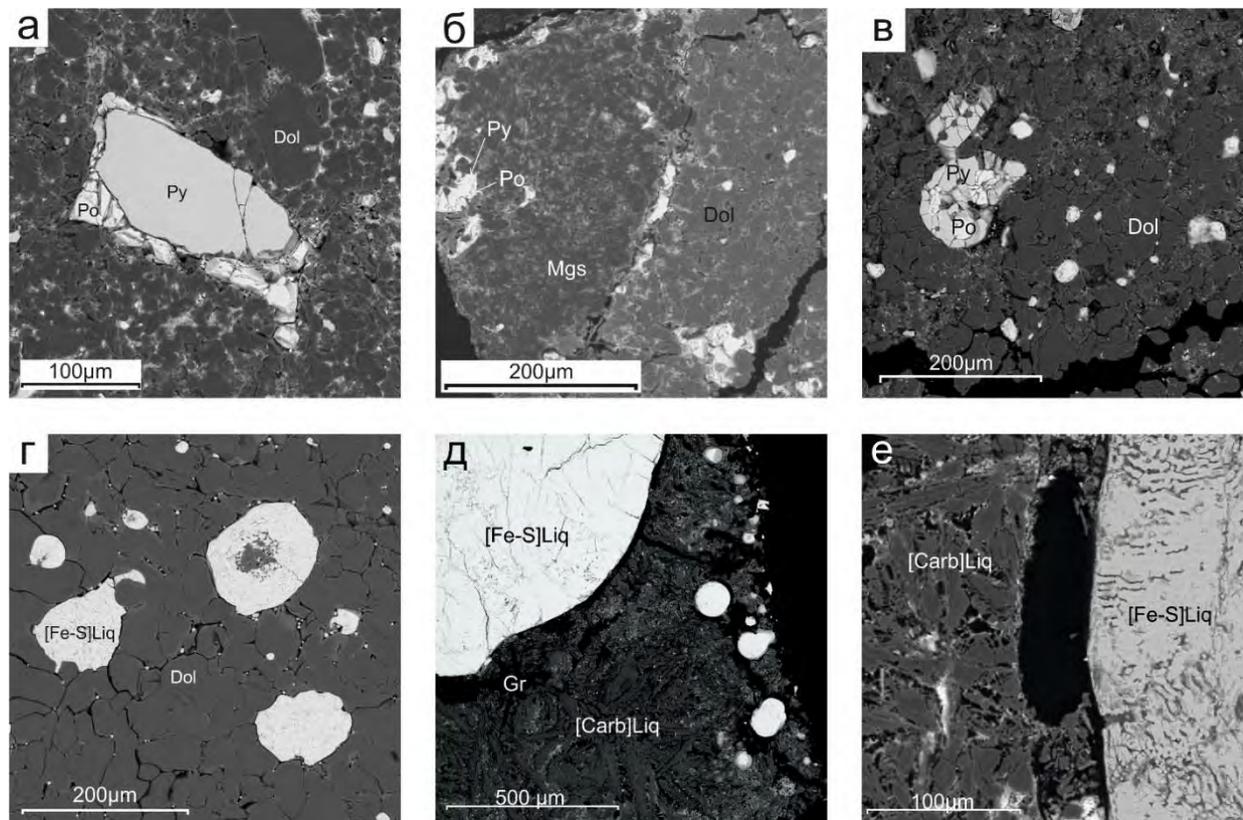
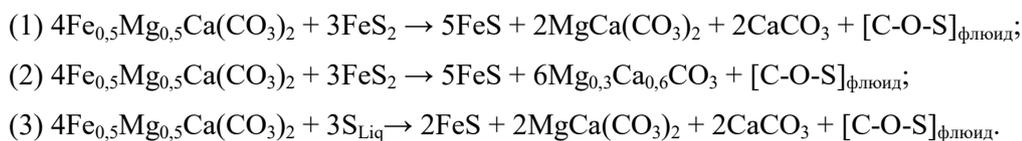


Рис. 1. РЭМ-микрофотографии фрагментов полированных поверхностей образцов, полученных при взаимодействии анкерит-пирит при давлении 6,3 ГПа и температурах 1150°С (а, б), 1250°С (в), 1350°С (г) и 1550°С (д, е).

В системе анкерит-пирит в низкотемпературном интервале (1050-1250°С) получены пирит, пирротин, доломит и магнезит, а также зафиксировано образование графита. Образцы представляют из себя массивные поликристаллические агрегаты доломита, пирротина, пирита и магнезита (рисунок 1а-в). Размер кристаллов доломита соответствует 10 - 100 мкм, содержание в них FeO при этом варьирует в достаточно широких пределах – от 0 до 10 мас.%. Наименьшей железистостью характеризуются самые мелкие зерна карбонатов и краевые зоны их крупных кристаллов, а наибольшей железистостью – центральные части средних по размеру зерен (~50 мкм). Магнезит представляет в основном интерстициальную мелкокристаллическую фазу (зёрна размером до 10 мкм), изредка образуя скопления (рисунок 1б). В нем наблюдается примесь кальция (до 6 мас. % CaO). Пирротин и пирит формируют зерна от 5 до 300 мкм и практически всегда находятся в сростаниях, в которых пирротин формирует реакционные каймы (рисунок 1а), либо присутствует в виде каплевидных образований внутри пиритовых зерен и агрегатов (рисунок 1в) (1250 °С). При этом, необходимо отметить, что пирротин встречается и в виде мономинеральных агрегатов. В системе анкерит-пирит в высокотемпературном интервале (1350-1550 °С) получены сульфидный расплав, доломит и магнезиальный арагонит или карбонатный расплав, а также зафиксировано образование графита и рост алмаза на затравочных кристаллах. Сульфидный расплав образует капли размером от первых микрометров до миллиметра (рисунок 1г-е); его состав отвечает сульфиду железа с молекулярным соотношением Fe:S = 0,99-1,1. Доломит в эксперименте при 1350 °С характеризуется размером кристаллов 20-50 мкм (рисунок 1г) и демонстрирует более равномерный состав, чем в низкотемпературном диапазоне, с концентрациями FeO на уровне 2,7 мас.%. Магнезиальный арагонит обнаружен в виде

мелкокристаллических агрегатов в центрах некоторых капель сульфидного расплава при 1350°C (рисунок 1г), содержание MgO в нем соответствует 13 мас.%. Карбонатный расплав, полученный при 1550 °C (рисунок 1г,е), по валовому составу отвечает известково-магнезиальному карбонату. При 1550 °C графит образует видимые (до 100 микрометров) пластинчатые кристаллы, собранные в розетки (рисунок 1д). Таким образом, Экспериментально установлено, что при взаимодействии анкерит-пирит при давлении 6,3 ГПа в температурном интервале 1050-1550°C происходит экстракция железа сульфидной фазой из карбонатной с образованием низкожелезистых карбонатов (1050-1350°C) и пирротина (1050-1250°C) либо карбонатного (1550°C) и сульфидного (1350-1550°C) расплавов, а также графита. В качестве основных реакций взаимодействия рассматриваются следующие:



В системе анкерит-оливин-пирит в низкотемпературном интервале (1050-1250 °C) получены пирит, пирротин, доломит, магнезит, оливин, диопсид, а также зафиксированы образование графита (рисунок 2а-в). Структура образцов и составы доломита и сульфидов в системе анкерит-оливин-пирит в низкотемпературном интервале идентичны таковым в системе анкерит-пирит. Магнезит в полученных образцах занимает интерстиции и образует каймы вокруг кристаллов диопсида и сульфидов; примесь кальция в нём достигает 9 мас. %. Размер кристаллов оливина неоднороден и составляет от 10 до 300 мкм (рисунок 2а-в) и также, как и доломит, имеет разброс по концентрации FeO – от 0 до 9,3 мас. %. Наименее железистый оливин присутствует в виде мелких интерстициальных или включенных в зерна диопсида (рисунок 2а) кристаллов и краевых зон крупных кристаллов, а наиболее железистый – в центральных частях крупных кристаллов. Диопсид находится в интерстициях поликристаллического агрегата оливина и изредка образует скопления (рисунок 2а). Магнезит и доломит образуют смешанные агрегаты, заполняющие межзерновое пространство.

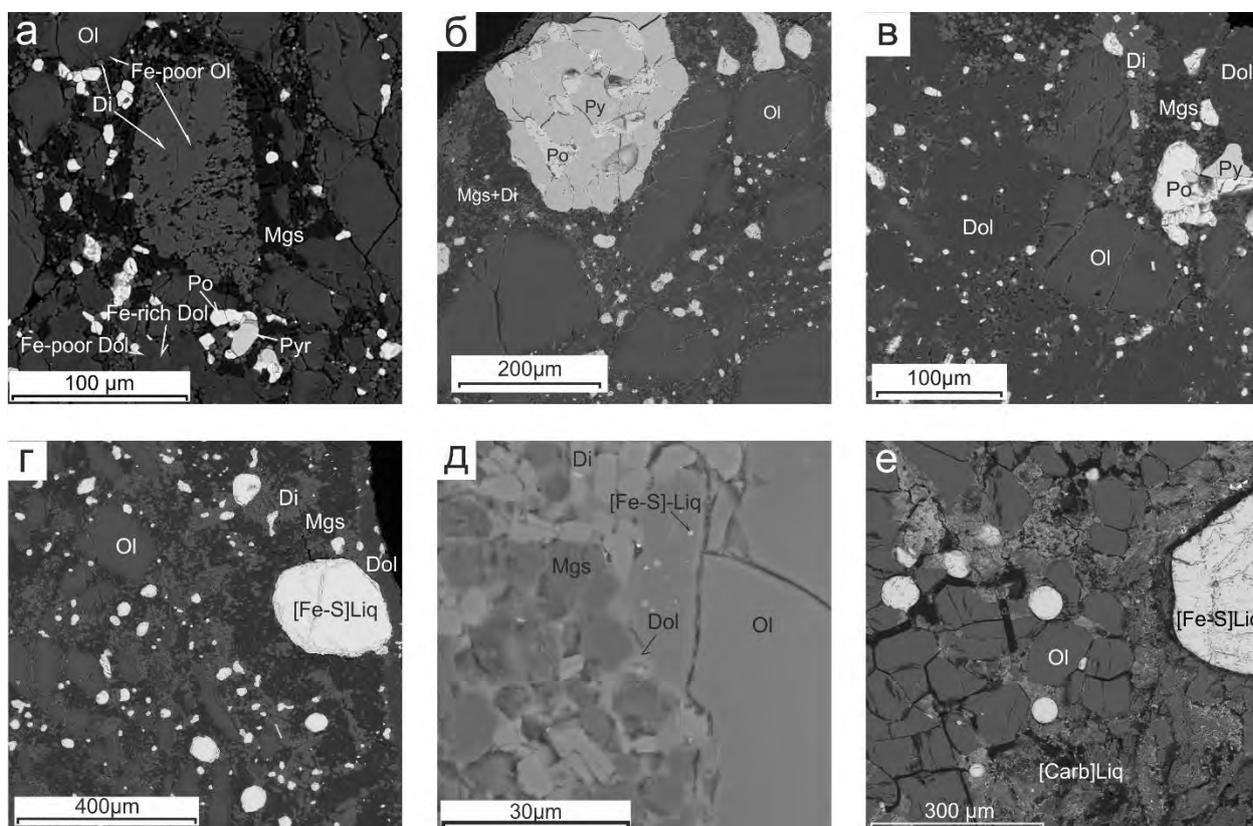


Рис. 2. РЭМ-микрофотографии фрагментов полированных поверхностей образцов, полученных при взаимодействии анкерит-оливин-пирит при давлении 6,3 ГПа и температурах 1050°C (а), 1350°C (б, в), 1350°C (г, д) и 1550°C (е).

В системе анкерит-оливин-пирит при 1350-1550 °С получены сульфидный расплав, доломит, магнезит (карбонатный расплав), оливин и диопсид, а также зафиксированы образование графита и рост алмаза на затравочных кристаллах. Сульфидный расплав образует сферические включения в оливине. Состав карбонатного расплава характеризуется концентрациями FeO на уровне 5 мас.%. При 1350 °С магнезит и доломит образуют смешанные агрегаты, заполняющие межзерновое пространство (рисунок 2г, д), в которых присутствуют капли сульфидного расплава (рисунок 2г). Оливин образует крупные (до 300 мкм) кристаллы, содержание FeO в которых составляет 6 мас.% на 1550 °С и варьирует от 1,5 до 8 мас. % при 1350 °С. Таким образом, экспериментально установлено, что в системе анкерит-оливин-пирит при давлении 6,3 ГПа в температурном интервале 1050-1550°С происходит экстракция железа сульфидной фазой из силикатной и карбонатной с образованием низкожелезистых карбонатов (1050-1350 °С), низкожелезистого оливина (все температуры), диопсида (1050-1350 °С) и пирротина (1050-1250 °С) либо оливина, карбонатного (1550 °С) и сульфидного (1350-1550 °С) расплавов, а также графита.

Подводя итог, следует отметить, что общими результатами взаимодействий в системах анкерит-пирит и анкерит-оливин-пирит являются полное плавление сульфидной фазы на температуре 1350 °С; плавление карбонатной фазы на температуре 1550 °С; экстракция железа из анкерита и оливина в сульфидную фазу, сопровождающаяся образованием пирротина или пирротиноподобного расплава вместо исходного пирита; снижение железистости анкерита и его перекристаллизация с образованием Са,Мg-карбонатов, [C-O-S] флюида и фаз элементарного углерода.

В результате настоящего исследования экспериментально реализованы и изучены процессы, потенциально происходящие в верхней мантии с участием S- и C-содержащих минералов, сопровождающиеся генерацией сульфидных и карбонатных расплавов, экстракцией Fe из силикатов и карбонатов сульфидными фазами, а также образованием C⁰ (графита, ± рост алмаза).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Проект № 14-27-00054).

Литература

- Boehler, 1992, Earth and Planetary Science Letters, v. 111, i. 2-4, p. 217-227
Evans, 2012, Earth-Science Reviews, v. 113, p. 11-32
Palyanov et al, 2010, Crystal Growth & Design, v.10, i. 7, p. 3169-3175
Sharp, 1969, Journal of Geophysical Research, v. 74, p. 164-165
Shatskiy et al., 2014, Russian Geology and Geophysics v. 56, p. 113-142
Sobolev et al., 1997, Lithos, v. 39, i. 3-4, p. 135-157

УДК 544

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТЕХИОМЕТРИЮ Na-Ca САРБОНАТОВ
Подбородников И.В.^{1,2}, Ращенко С.В.^{1,2}, Арефьев А.В.^{1,2}, Шацкий А.Ф.^{1,2}, Литасов К.Д.^{1,2}¹*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск,* ²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск* (podborodnikov@igm.nsc.ru)**STOICHIOMETRY OF Na-Ca DOUBLE CARBONATES VERSUS PRESSURE AND TEMPERATURE****Podborodnikov I.V.^{1,2}, Rashchenko S.V.^{1,2}, Arefiev A.V.^{1,2}, Shatskiy A.F.^{1,2}, Litasov K.D.^{1,2}**¹*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk,* ²*Novosibirsk State University, Novosibirsk* (podborodnikov@igm.nsc.ru)

Abstract. Considering experimental data on phase relations in the system Na₂CO₃-CaCO₃, a range of the intermediate compounds changes as pressure and temperature increases in the following sequence: Na₂Ca₂(CO₃)₃ (0.1 GPa, <400 °C) → Na₂Ca(CO₃)₂ (0.1 GPa, 400-725 °C) → Na₂Ca(CO₃)₂, Na₂Ca₃(CO₃)₄ (3 GPa) → Na₄Ca(CO₃)₃, Na₂Ca₃(CO₃)₄ (6 GPa).

Keywords: Na-Ca double carbonates; High-pressure; multianvil experiment; Earth's mantle

Карбонаты являются одними из вероятных соединений углерода, транспортирующих его на мантийные глубины в составе субдукционных плит. Очевидно, что химический состав является ключевым параметром, определяющим область *P-T-X-fO₂* устойчивости карбонатов в ходе погружения на мантийные глубины. Ранее было установлено, что вхождение щелочей Na и/или K в карбонаты значительно понижает температуры их плавления (Litasov et al., 2013), а также температуры карбонат-силикатных реакций, контролирующих солидусы мантийных пород (Shatskiy et al., 2017). Среди многообразия возможных химических составов в настоящей работе рассмотрены Na-Ca карбонаты. Повышенный интерес к этим карбонатам обусловлен многообразием их составов и кристаллических структур, меняющихся с увеличением давления и температуры. В последние годы было экспериментально установлено, что данные карбонаты устойчивы в составе субсолидусных ассоциаций карбонатизированных эклогитов и могут понижать температуры солидуса этих пород в условиях переходной зоны, обеспечивая образование Na-содержащих карбонатных расплавов. На существование подобных расплавов в мантии Земли указывают исследования включений в мантийных породах и минералах. (1) Na-Ca карбонаты входят в состав основной массы неизмененных кимберлитов из трубки Удачная-Восточная (Kamenetsky et al., 2004; Golovin et al., 2017). (2) Эти карбонаты встречаются в виде дочерних фаз в расплавных карбонатных включениях в минералах из кимберлитов (Golovin et al., 2018). (3) Установлены в виде дочерних фаз в расплавных включениях в метасоматическом ильмените из ксенолита гарцбургита образовавшегося при 3.4-3.5 ГПа и 860 °C (Giuliani et al., 2012). Найдены в виде дочерних фаз совместно с арагонитом в расплавных включениях в самых глубинных ксенолитах (деформированных гранатовых лерцолитах и гарцбургитах образованных при 5.7-7.3 ГПа и 1230-1360 °C) (Golovin et al., 2017; Golovin et al., 2018). (5) Дочерние фазы Na-Ca карбонатов также установлены в расплавных включениях в алмазе, предположительно нижнемантийного происхождения (Kaminsky et al., 2009). Совокупность этих данных свидетельствует о том, что Na- и Ca-содержащие карбонатные расплавы принимали участие в мантийных процессах, связанных с генерацией кимберлитовой магмы, алмазообразованием и мантийных метасоматозом. Интервал глубин на которых могли существовать данные расплавы охватывает широкий интервал литосферной мантии (100-250 км) и, возможно, более глубинные горизонты в астеносферной мантии.

На рисунке 1 приведены экспериментально установленные фазовые *T-X* диаграммы состояния системы Na₂CO₃-CaCO₃ при 0.1 ГПа (Cooper et al., 1975) (а), при 3 ГПа (Podborodnikov et al., 2018) и 6 ГПа (Shatskiy et al., 2013). Совокупность этих данных позволяет выделить *P-T* области устойчивости двойных Na-Ca карбонатов в системе Na₂CO₃-CaCO₃ (рис. 2).

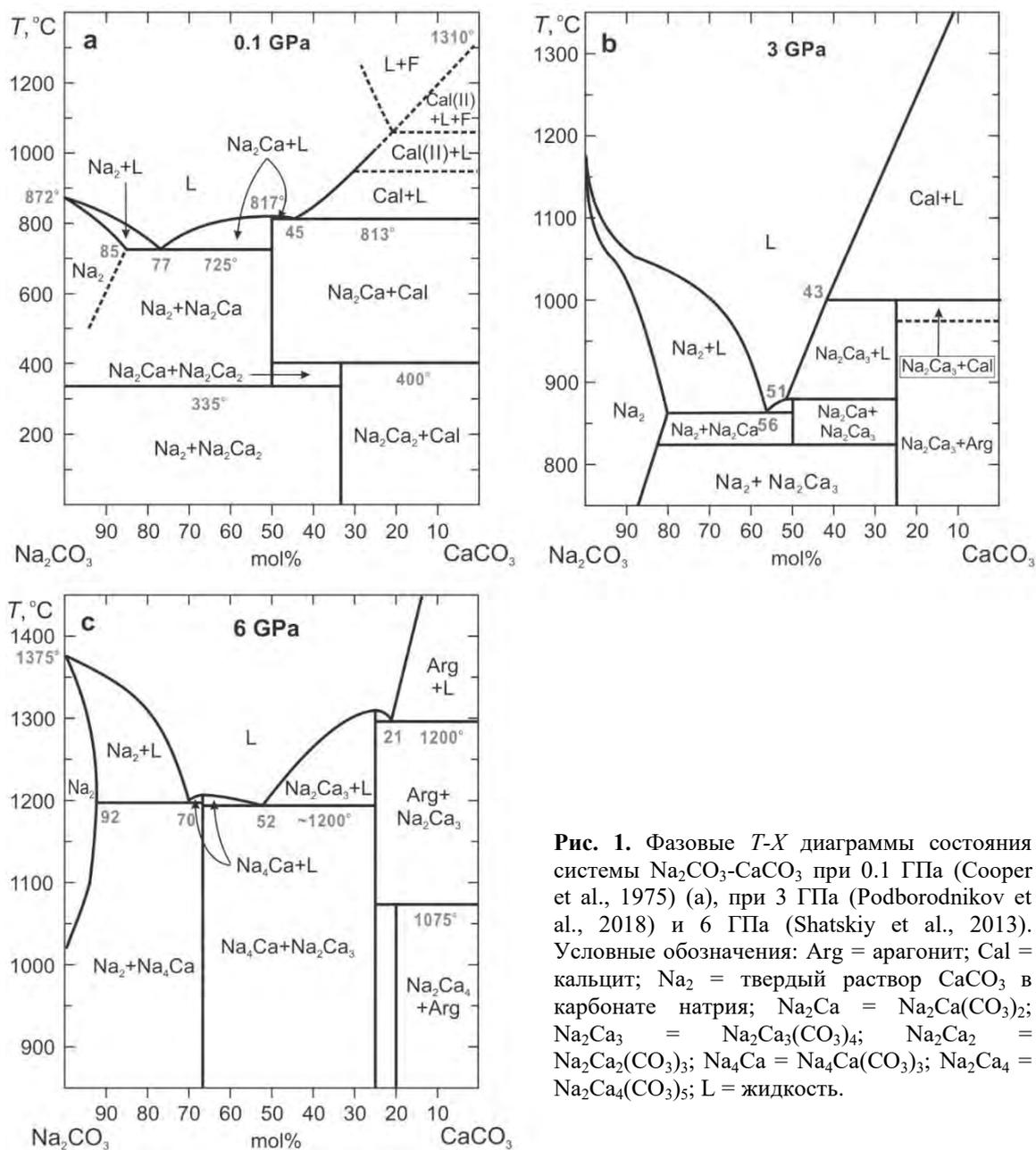


Рис. 1. Фазовые T - X диаграммы состояния системы Na_2CO_3 - CaCO_3 при 0.1 ГПа (Cooper et al., 1975) (a), при 3 ГПа (Podborodnikov et al., 2018) и 6 ГПа (Shatskiy et al., 2013). Условные обозначения: Arg = арагонит; Cal = кальцит; Na_2 = твердый раствор CaCO_3 в карбонате натрия; Na_2Ca = $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$; Na_2Ca_3 = $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$; Na_2Ca_2 = $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$; Na_4Ca = $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$; Na_2Ca_4 = $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$; L = жидкость.

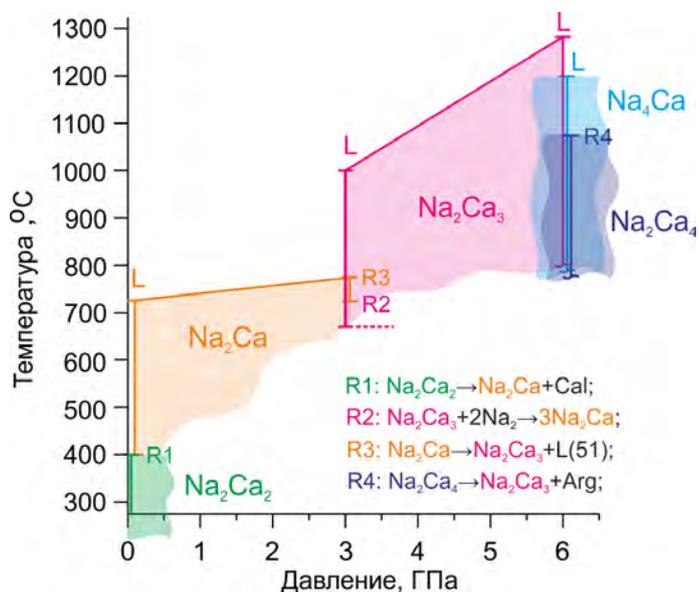


Рис. 2. Области устойчивости двойных Na-Ca карбонатов в системе Na_2CO_3 - CaCO_3 по данным экспериментов при 0.1 ГПа (Cooper et al., 1975), 3 ГПа (Podborodnikov et al., 2018) и 6 ГПа (Shatskiy et al., 2013). Условные обозначения: Arg = арагонит; Cal = кальцит; Na_2 = твердый раствор CaCO_3 в карбонате натрия; Na_2Ca = $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$; Na_2Ca_3 = $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$; Na_2Ca_2 = $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$; Na_4Ca = $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$; Na_2Ca_4 = $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$; L = жидкость.

Согласно имеющимся экспериментальным данным можно выделить следующие равновесные субсолидусные ассоциации в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$:

При 6 ГПа (Shatskiy et al., 2013c):

- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ ($T \leq 1200$ °C)
- $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ ($T \leq 1200$ °C)
- $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4 + \text{CaCO}_3$ (Arg) ($1175 < T < 1300$ °C)
- $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4 + \text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$ ($T < 1175$ °C)
- $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5 + \text{CaCO}_3$ (Arg) ($T < 1175$ °C)

При 3 ГПа (Podborodnikov et al., 2018):

- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ($T = 850$ °C)
- $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ ($T = 850$ °C)
- $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4 + \text{CaCO}_3$ (Cal) ($975 < T < 1000$ °C)
- $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4 + \text{CaCO}_3$ (Arg) ($T < 975$ °C)
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ ($T < 825$ °C)

При 0.1 ГПа (Cooper et al., 1975):

- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ($335 < T < 725$ °C)
- $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + \text{CaCO}_3$ (Cal) ($400 < T < 813$ °C)
- $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ ($335 < T < 400$ °C)
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ ($T < 335$ °C)
- $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{CaCO}_3$ (Cal) ($T < 400$ °C)

Приведенные ассоциации, предполагают протекание следующих твердофазных реакций с понижением давления в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$:

6 → 3 ГПа:

- $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ (1)
- $3\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3 \rightarrow 5\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ (2)
- $2\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4 \rightarrow 5\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ (3)
- $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5 \rightarrow \text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4 + \text{CaCO}_3$ (Arg) (4)

3 → 0.1 ГПа:

- $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4 \rightarrow 3\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ (5)
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4 \rightarrow 3\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ (6)
- $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{CaCO}_3$ (Cal) (7)
- $\text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{CaCO}_3$ (8)
- $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ (9)

Предварительные оценки с использованием объемов элементарных ячеек при комнатных условиях показали положительные изменения объемов реакций 1-9, что указывает на возможность их протекания с понижением давления. Исходя из этого ассоциации Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ и CaCO_3 обнаруженные во включениях в суперглубинных алмазах (Kaminsky *et al.*, 2009), кимберлитовых оливинах (Golovin *et al.*, 2016) и оливинах из ксенолитов деформированных гранатовых лерцолитов (Golovin *et al.*, 2018), могут являться продуктами разложения высокобарических минеральных фаз, установленных экспериментально (Shatskiy *et al.*, 2013, Podborodnikov *et al.*, 2018).

Работа выполнена в рамках государственного задания, проект № 0330-2016-0006.

Литература

- Cooper, A.F., Gittins, J., and Tuttle, O.F. (1975) The system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$ at 1 kilobar and its significance in carbonatite petrogenesis. *American Journal of Science*, 275(5), 534-560.
- Giuliani, A., Kamenetsky, V.S., Phillips, D., Kendrick, M.A., Wyatt, B.A., and Goemann, K. (2012) Nature of alkali-carbonate fluids in the sub-continental lithospheric mantle. *Geology*, 40(11), 967-970.

- Golovin, A., Sharygin, I., Kamenetsky, V., Korsakov, A., and Yaxley, G. (2018) Alkali-carbonate melts from the base of cratonic lithospheric mantle: links to kimberlites. *Chemical Geology*, 483(4), 261-274.
- 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.
- Kamenetsky, M.B., Sobolev, A.V., Kamenetsky, V.S., Maas, R., Danyushevsky, L.V., Thomas, R., Pokhilenko, N.P., and Sobolev, N.V. (2004) Kimberlite melts rich in alkali chlorides and carbonates: A potent metasomatic agent in the mantle. *Geology*, 32(10), 845-848.
- Kaminsky, F., Wirth, R., Matsyuk, S., Schreiber, A., and Thomas, R. (2009) Nyerereite and nahcolite inclusions in diamond: evidence for lower-mantle carbonatitic magmas. *Mineralogical Magazine*, 73(5), 797-816.
- 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., Rashchenko, S.V., Chanyshv, A.D., and Litasov, K.D. (2018) The system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$ at 3 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals*, DOI: 10.1007/s00269-018-0961-2.
- Shatskiy, A., Sharygin, I.S., Litasov, K.D., Borzdov, Y.M., Palyanov, Y.N., and Ohtani, E. (2013) New experimental data on phase relations for the system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$ at 6 GPa and 900-1400 °C. *American Mineralogist*, 98(11-12), 2164-2171.
- Shatskiy, A., Podborodnikov, I.V., Arefiev, A.V., Litasov, K.D., Chanyshv, 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.

УДК 552.11

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ФЛОГОПИТА ПРИ КАРБОНАТИТОВОМ МЕТАСОМАТОЗЕ ПЕРИДОТИТОВ СУБКРАТОННОЙ ЛИТОСФЕРЫ**Сокол А.Г.^{1,2}, Крук А.Н.^{1,2}**¹*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия;* ²*Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия (sokola@igm.nsc.ru)***CONDITIONS OF THE PHLOGOPITE FORMSTION AT CARBONATITIC METASOMATISM OF SUBRCATONIC LITHOSPHERE****Sokol A.G.^{1,2}, Kruk A.N.^{1,2}**¹*V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3, Koptuyug ave., Novosibirsk, 630090 Russia;* ²*Novosibirsk State University, 2, Pirogov str., Novosibirsk, 630090 Russia (sokola@igm.nsc.ru)*

Abstract. Phase relations in the harzburgite - model carbonatite and phlogopite - model carbonatite systems was studied at 5.5-7.5 GPa, 1200-1450 °C and X_{CO_2} ($CO_2/(CO_2+H_2O)$) from 0.36 to 0.73. It was established that in the harzburgite - carbonatite system phlogopite can be formed in equilibrium with an ultra-potassium carbonate-silicate melt at 5.5 GPa and 1200-1350 °C. In the phlogopite-carbonate system phlogopite stable at 6.3-7.0 GPa and 1200 °C, but do not form in the harzburgite-carbonatite system in the studied X_{CO_2} range and K_2O concentrations. The new data suggested that the phlogopite metasomatism of mantle peridotites is possible by the interaction with ultra-potassium carbonatite melts at depths <180-195 km. Kimberlite-like melts can be generate in the phlogopite-bearing peridotite protolite at 5.5 GPa and 1350 °C. This process could provide the formation of potassium-rich carbonate-silicate melt with 10-15 wt% SiO_2 .

Keywords: experiment, mantle, fluid, metasomatism, kimberlite magma, subrcatonic lithosphere, phlogopite, carbonate-silicate melt

Исследование выполнено с использованием многопуансонного аппарата высокого давления "разрезная сфера". Фазовые отношения в системах гарцбургит – модельный карбонатит и флогопит - модельный карбонатит изучены при 5,5-7,5 ГПа, 1200-1450°C и X_{CO_2} (с учетом карбонатов) в исходных составах от 0,36 до 0,73.

Показано, что при 5,5 ГПа, 1200°C и $X_{CO_2} = 0,63$ взаимодействие гарцбургита с обогащенным магнием, но бедным калием, карбонатитом приводит к образованию ассоциации $Ol+Grt+Opx+Cpx+L$. При увеличении концентрации воды до $X_{CO_2} = 0,53$ и 0,36 в системе появляется магнезит, но исчезает клинопироксен. При 1350°C и $X_{CO_2} = 0,53$ в диапазоне давлений 5,5-7,5 ГПа стабильна ассоциация $Ol+Grt+Opx+Mgs+L$, а при $X_{CO_2} = 0,36$ безоливиновая ассоциация $Grt+Opx+Mgs+L$. В системе гарцбургит - богатый кальцием и калием карбонатит флогопит образуется при 5,5 ГПа и температуре от 1200 до 1350°C (рис. 1). При 1200°C со снижением X_{CO_2} с 0,73 до 0,36 происходит смена ассоциаций с $Ol+Cpx+Phl+L$ до $Grt+Opx+Phl+L$. При 5,5 ГПа и 1350°C в равновесии с карбонатно-силикатным расплавом образуется пятифазная ассоциация $Ol+Grt+Opx+Cpx+Phl$. В экспериментах при 6,3-7,5 ГПа и 1200-1350°C в этой системе стабильны только безфлогопитовые ассоциации $Ol+Grt+Opx+Cpx+L$.

В системе флогопит - карбонатит, флогопит в равновесии с расплавом стабилен при 5,5 ГПа до 1350°C включительно, а при 6,3 и 7,0 ГПа только при 1200°C. Перитектическая реакция с участием флогопита при 5,5-7,0 ГПа и 1200°C приводила к появлению в образцах граната и клинопироксена. Пятифазная ассоциация $Ol+Grt+Cpx+Phl+L$ образовывалась при 5,5 ГПа и 1350°C. Все безфлогопитовые ассоциации в этой системе состояли из $Ol+Grt+L$.

Концентрация SiO_2 в расплаве из обоих типов систем закономерно увеличивается с 5-14 до 18-20 мас.% при увеличении температуры от 1200 до 1450°C. Изменение давления либо присутствие флогопита не влияет на содержание в расплаве SiO_2 . Концентрация Si и Al во флогопите (в пересчете на 11 атомов кислорода) варьирует в пределах от 2,90 до 3,14 и от 0,90 до 1,13, соответственно (рис. 2). Mg# оливина изменяется в интервале 88-93, а ортопироксена от 86 до 94. По концентрации хрома синтезированный флогопит близок к первичному флогопиту из мантийных пироповых перидотитов. Гранат исходного гарцбургита при взаимодействии с карбонатитом обогащался кальцием в флогопит- и магнезитсодержащих ассоциациях и слабо менял состав в безфлогопитовых высокотемпературных ассоциациях. Ca# клинопироксенов варьировал от 47 до 57, а содержание в них K_2O не превышало 0,8 мас.%.

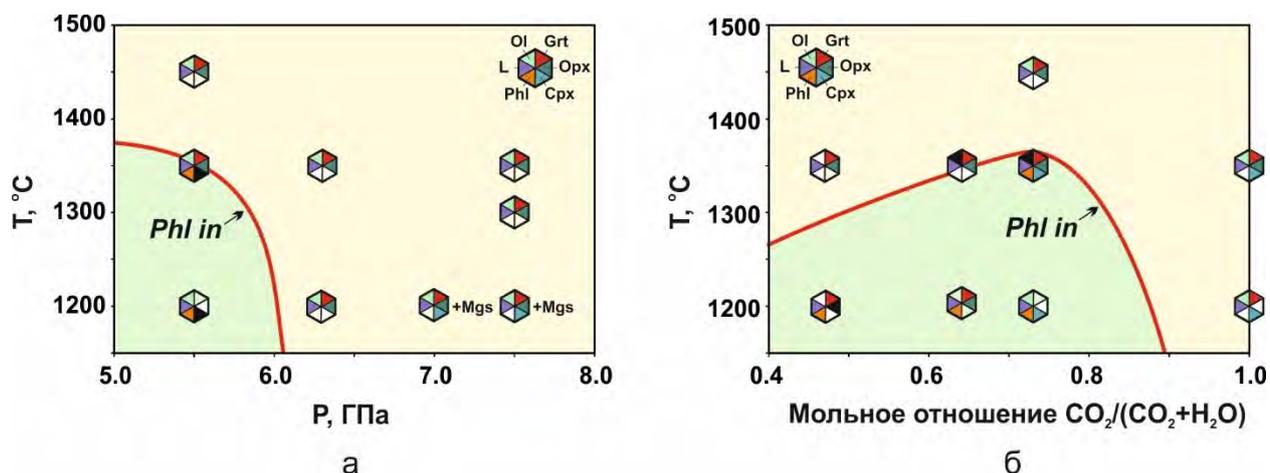


Рис. 1. Установленные экспериментально фазовые отношения в системе гарцбургит – богатый калием и кальцием карбонатит при $X_{CO_2}=0,73$ (а) и 5,5 ГПа (б). Залитый сектор шестиугольника означает присутствие соответствующей фазы, пустой – ее отсутствие. $X_{CO_2}=CO_2/(CO_2+H_2O)$ мольное отношение в исходной загрузке.

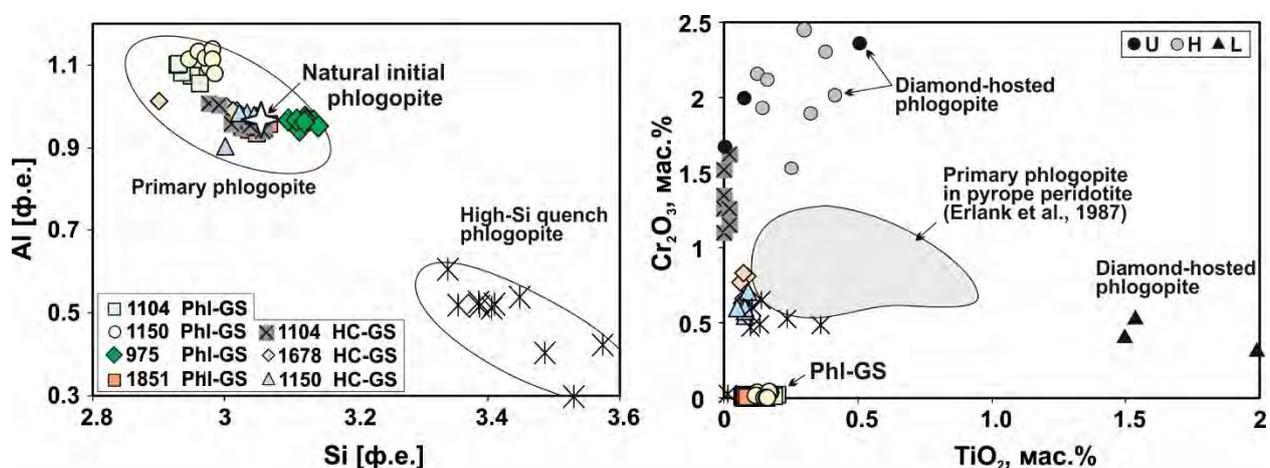


Рис. 2. Состав флогопита из экспериментальных образцов на диаграммах Al-Si (а) и Cr_2O_3 - TiO_2 (б). Символы, используемые на рисунках а и б – идентичны. U = флогопит из алмазов недифференцированной ультрамафитовой серии; H = гарцбургитовой серии; L = лерцолитовой серии (Соболев и др., 2009).

Полученные данные позволяют сделать вывод, что характер метасоматоза гарцбургитов при P-T параметрах основания литосферной мантии определяется составом карбонатитового агента. Стабильность флогопита в перидотите зависит от концентрации калия и состава летучих. При 5-6 ГПа и 1200°C в присутствии водного флюида флогопит стабилен при минимальном содержании K_2O . С увеличением X_{CO_2} флогопит нестабилен даже в относительно обогащенных K_2O перидотитах, но появляется с увеличением K_2O до 9 мас % (Ulmer and Sweeney, 2002; Enngist et al., 2012; Enngist and Luth, 2016; Сокол и др., 2015; Sokol et al., 2017).

В присутствие карбонатно-силикатного расплава он образуется только в ультракалиевых системах. Предельные значения P-T параметров образования и стабильности флогопита в карбонатно-силикатных системах растут при увеличении концентрации калия (рис. 3). Так что в наиболее ультракалиевых системах при 5,5 ГПа флогопит образуется даже при условиях геотермы 45 мW/m². В условиях более низких тепловых потоков стабильность флогопита достигает давления 7 ГПа.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что кристаллизация флогопита при карбонатном метасоматозе перидотитов субкратонной литосферы возможна на глубинах <195 км при тепловом потоке 40-45 мW/m². Появление флогопита при метасоматозе кимберлитоподобными расплавами может быть индикатором высокой активности в них калия. Плавление флогопита в присутствии ультра калиевого, богатого кальцием карбонатно-силикатного расплава осуществляется согласно перетектической реакции:

$$2Phl + CaCO_3(L) \rightarrow Cpx + Ol + Grt + K_2CO_3(L) + 2H_2O(L).$$

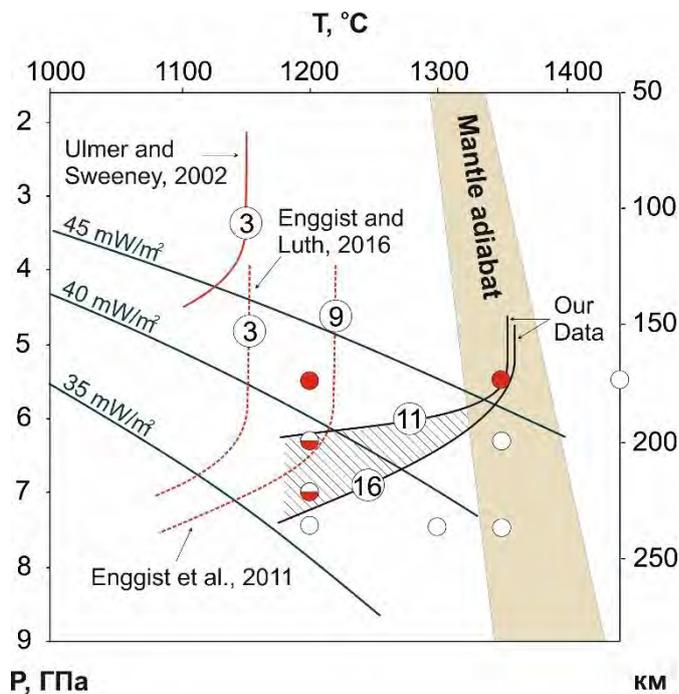


Рис. 3. Р-Т условия образования и стабильности флогопита по экспериментальным данным. Закрашенные кружки обозначают условия формирования флогопитсодержащих ассоциаций; на половину закрашенные - условия стабильности флогопита в системе флогопит - карбонатит и нестабильности в системе гарцбургит - карбонатит; пустые кружки показывают условия формирования безфлогопитовых фазовых ассоциаций. Цифрами в кружках показано содержание K_2O (мас.%) в изученных системах.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект №0330-2016-0007).

Литература

- Соболев Н. В., Логвинова А. М., Ефимова Э. С. Сингенетические включения флогопита в алмазах кимберлитов: свидетельство роли летучих в образовании алмазов // Геология и геофизика. – 2009. – Т. 50. – №. 12. – С. 1588-1606.
- Сокол А. Г., Крук, А. Н., Чеботарев, Д. А., Пальянов, Ю. Н., Соболев, Н. В. Условия образования флогопита при взаимодействии карбонатитовых расплавов с перидотитами субкратонной литосферы // Доклады академии наук. 2015. – Т. 462. – №. 6. – С. 696-696.
- Ulmer P., Sweeney R. J. Generation and differentiation of group II kimberlites: constraints from a high-pressure experimental study to 10 GPa // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2002. – V. 66.– P. 2139-2153.
- Enggist A., Chu L., Luth R. W. Phase relations of phlogopite with magnesite from 4 to 8 GPa // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 2012. – V. 163. – P. 467-481.
- Enggist A., Luth R. W. Phase relations of phlogopite and pyroxene with magnesite from 4 to 8 GPa: KCMAS-H₂O and KCMAS-H₂O-CO₂ // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 2016. – V. 171. – P. 88.
- Sokol A. G., Kruk, A. N., Chebotarev, D. A., Pal'yanov, Y. N., Sobolev, N. V. Stability of phlogopite in ultrapotassic kimberlite-like systems at 5.5–7.5 GPa // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* – 2017. – V. 172. – P. 21.

УДК552.113, 552.18

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИ 25 - 45 ГПА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИЖНЕМАНТИЙНОГО ФЕРРОБРИДЖМЕНИТА (Mg,Fe)SiO₃ В АЛМАЗНОЙ ЯЧЕЙКЕ С ЛАЗЕРНЫМ НАГРЕВОМ
Спивак А.В.¹, Захарченко Е.С.¹, Лиманов Е.В.¹, Булатов К.М.², Быков А.А.³,
Исмаилова Л.С.⁴, Зинин П.В.², Сафонов О.Г.¹, Литвин Ю.А.¹.

¹Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН), ²Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН (НТЦ УП РАН), ³Национальный исследовательский университет Московский энергетический институт (НИУ МЭИ), ⁴Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий» (spivak@iem.ac.ru)

INVESTIGATION AT 25 - 45 GPa OF SOLID SOLUTIONS OF THE LOWERMANTLE FERROBRIDGMANITE (Mg,Fe)SiO₃ IN A DIAMOND ANVIL CELL WITH LASER HEATING
Spivak A.V.¹, Zakharchenko E.S.¹, Limanov E.V.¹, Bulatov K.M.², Bykov A.A.³, Ismailova L.S.⁴,
Zinin P.V.², Safonov O.G.¹, Litvin Yu.A.¹.

¹D.S.Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), ²Russian Academy of Sciences Scientific and Technological Center of Unique Instrumentation (STC UI RAS), ³National Research University Moscow Power Engineering Institute (NRU MPEI), ⁴Skolkovo Institute of science and technology (Skoltech) (spivak@iem.ac.ru)

Abstract. We report Raman spectroscopic and microprobe studies of solid solutions of MgSiO₃-FeSiO₃ system obtained in DAC with laser heating at 25-40 GPa. The studies are aimed at determining the solubility limit of iron component of FeSiO₃ in ferrobridgmanite, when a peritectic reaction must be initiated.

Keywords: Bridgmanite, lower mantle, ultrabasic-basic evolution, peritectic reaction, physical and chemical experiment, high pressures, diamond anvil cell, laser heating

Бриджменит (Mg,Fe)SiO₃ со структурой перовскита (Tschauner, et al 2014) обоснован как один из главных минералов нижней мантии на глубинах более 660 км (>24 ГПа) (Ringwood, 1975). Он также обнаруживается среди парагенных включений в нижнемантийных алмазах (Kaminsky, 2017). В процессах магматической эволюции вещества нижней мантии ферробриджменит в перитектической реакции с расплавом разлагается с образованием магнезиовюститита и стишовита (эффект стишовитового парадокса) (Litvin et al., 2016). По ранним экспериментальным данным ферробриджменит (Mg,Fe)SiO₃ может включать в себя до 5-10 мол.% FeSiO₃ компонента в своем составе при РТ условиях верхней части нижней мантии (Wood and Rubie, 1996; Katsura and Ito, 1996). Предварительные экспериментальные и расчетные данные показали возможную зависимость растворимости железистого компонента от давления (Irifune, 2007; Tange, 2009). Кристаллохимия и стабильность ферробриджменита при высоких давлениях и температур имеют решающее значение для понимания структуры, динамики и эволюции магматизма нашей планеты. Условия стабильности и реакционного взаимодействия минералов с расплавами нижней мантии важны для понимания процессов алмазообразования на таких глубинах Земли. Изучение основных минеральных компонентов нижней мантии стало возможно с применением ячеек высокого давления с алмазными наковальнями с лазерным нагревом с использованием Раман- и рентген-спектроскопии, при этом исследования нижнемантийного ферробриджменита приобрели наиболее актуальное значение. Цель данной работы - целенаправленное исследование предельного состава ограниченного твердого раствора ферробриджменита

Экспериментальные исследования растворимости железистого компонента FeSiO₃ в твердых растворах ферробриджманита (Mg,Fe)SiO₃ выполнялись при давлении 25-45 ГПа, что соответствует условиям стабильности бриджменита. Эксперименты выполнены с использованием ячейки с алмазными наковальнями (diamond anvil cell – DAC) и лазерным нагревом (LH-DAC) 1700-2000 °С в ИЭМ РАН и НТЦ УП РАН. Стартовыми материалами служили гомогенизированные смеси гелей Mg₂SiO₄, Fe₂SiO₄ в соотношениях 70/30, 80/20 и 90/10 мас.%. Условия и результаты экспериментов приведены в таблице 1.

Стартовый образец помещался в отверстие диаметром 100-120 мкм в рениевой прокладке между слоями соли NaCl. Re-прокладка зажималась между алмазными наковальнями с рабочими поверхностями 300-250 мкм.

Нагрев образца производился сфокусированным непрерывным лазерным излучением с длиной волны 1.064 мкм (Nd:YAG лазер) мощностью от 10 до 100 Вт. Излучение вводится через площадки наковален, диаметр лазерного пучка на поверхности образца возможно сфокусировать в пределах от 5 до 100 мкм. Лазерный нагрев основан на принципе поглощения инфракрасного света лазера в образце после того, как свет проходит через один из алмазов в наковальне.

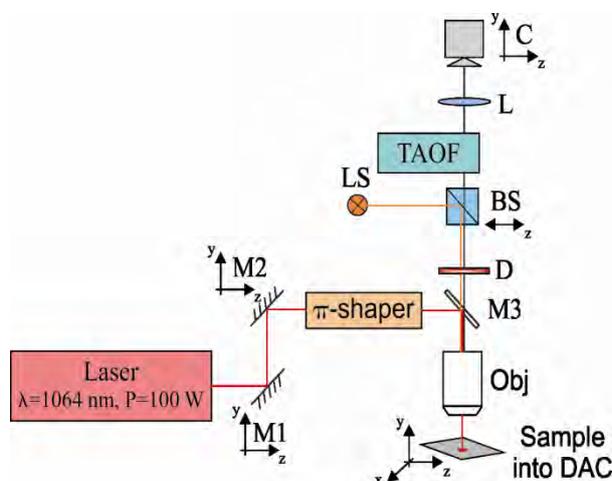


Рис. 1. Установка LH-DAC

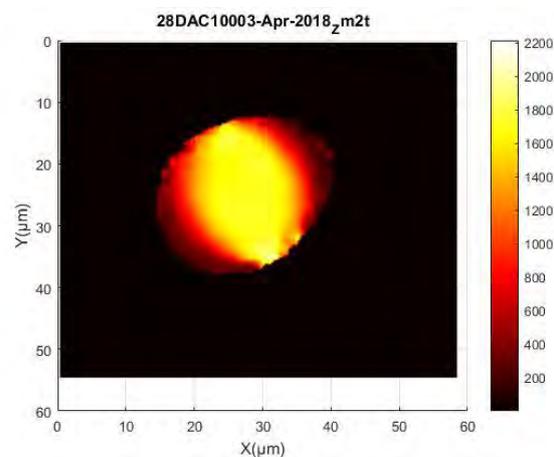


Рис. 2. Изображение распределения температуры в объеме образца во время лазерного нагрева

Установка LH-DAC (рис.1) состоит из (1) системы крепления ячейки высокого давления с возможностью дистанционного перемещения образца по трем координатным осям x, y, z , (2) оптической системы для получения изображения образца в DAC и (3) системы управления лазерным излучением для нагрева образца. Для нагрева образца используется волоконный непрерывный лазер с длиной волны излучения 1.064 мкм (Nd:YAG волоконный лазер фирмы IPG Photonics). Излучение от лазера отражается от зеркал M1, M2, M3 (зеркала на отражение в диапазоне 1047 - 1064 нм, 45°). Зеркала используются для пространственного выравнивания ИК излучения лазера. Система формирования изображения с большим увеличением основана на объективе Obj (10x, M, Plan Apo, L, NA = 0,28, $f = 20$ мм, объектив с коррекцией бесконечности Mitutoyo, США) с непрерывной коррекцией длинного рабочего расстояния и на узкополосном источнике света LS (600-660 нм.). Для точного управления формой и размером пятна нагрева лазера используется π -shaper (Prakapenka et al., 2008), расположенный между зеркалами M2 и M3. Излучение от образца направлено через оптический путь через зеркало M3. Система получения и обработки изображений состоит из: перестраиваемого двойного акустооптического фильтра (TAOF) (Machikhin et al., 2015), позволяющего производить мультиспектральную съемку образца в диапазоне от 590 нм до 1000 нм с шириной полосы пропускания 2 нм.; камеры C (Allied Vision Мако G-030B), эта камера позволяет работать со скоростью 300 кадров в секунду с разрешением $644 (H) \times 484 (V)$ пикселей; длиннофокусной линзы L ($f = 500$ мм), используемой для фокусировки излучения от образца на детектор камеры. Так же перед акустооптическим фильтром предусмотрено дихроическое зеркало D (1047 - 1064 нм), которое не пропускает спектр лазера. При данном методе оценки температуры погрешность составляет $\pm 50^\circ\text{C}$. Продолжительность нагрева - около 5 мин. Осуществляется локальный нагрев участков образца диаметром ~ 50 мкм, а области, не затронутые лазерным лучом, удобны для сравнения измененных участков с исходными. Давление в образце определяется по смещению линии люминесценции рубина, для чего зерно рубина размером ~ 5 мкм располагается внутри образца.

Экспериментальные образцы исследовались на сканирующем электронном микроскопе CamScanM2300 (VEGA TS 5130MM) со спектральным анализатором Link INCA в Институте экспериментальной минералогии РАН.

Раман-спектры экспериментальных образцов измерялись в геометрии обратного рассеяния на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70°C детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с непрерывным твердотельным одномодовым лазером с длиной волны излучения 532 нм и диодной накачкой в ИЭМ РАН.

Таблица 1. Условия и результаты экспериментов по изучению твердых растворов нижнемантийного ферробриджменита ($(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$)

№ обр.	P, ГПа	T, °C	стартовый состав	фазовая ассоциация*
M7F3-1	40	2000	$(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)_{70}$ $(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)_{30}$	FBrd+Sti+MWus
M7F3-2	32	1800	$(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)_{70}$ $(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)_{30}$	FBrd+Sti+MWus
M7F3-3	45	1800	$(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)_{70}$ $(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)_{30}$	FBrd+Sti+MWus
M7F3-4	28	1900	$(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)_{70}$ $(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)_{30}$	FBrd+Sti+MWus
M8F2-1	37	1700	$(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)_{80}$ $(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)_{20}$	FBrd
M8F2-2	30	2000	$(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)_{80}$ $(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)_{20}$	FBrd+Sti+MWus
M8F2-3	29	2000	$(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)_{80}$ $(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)_{20}$	FBrd+Sti+MWus
M9F1-1	35	1800	$(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)_{90}$ $(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)_{10}$	FBrd
M9F1-2	29	1800	$(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)_{90}$ $(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)_{10}$	FBrd

* - экспериментальные результаты по данным Раман-спектроскопии и микронзондового анализа

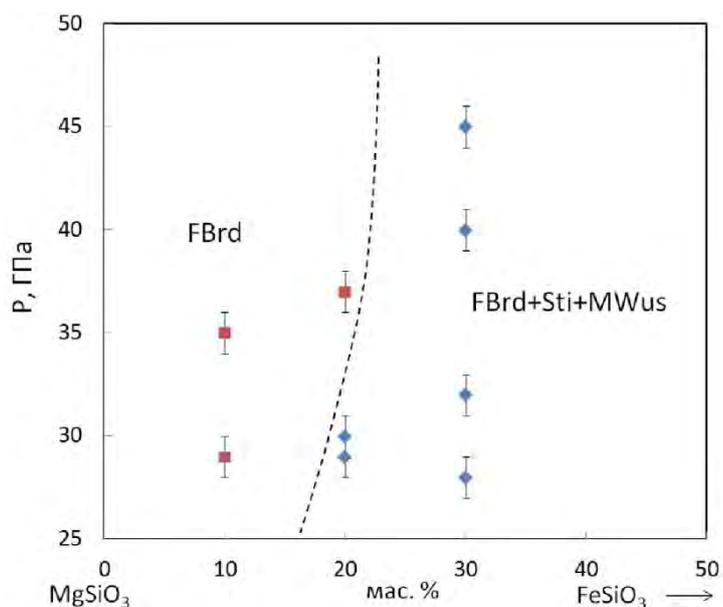


Рис. 3. Субсолидусная схема - диаграмма $\text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$ с нанесенной предварительной границей (пунктирная линия) - кривой растворимости железистого компонента FeSiO_3 в ферробриджмените.

По предварительным экспериментальным данным ряд твердых растворов $(\text{MgSiO}_3 \cdot \text{FeSiO}_3)_{\text{ss}}$ при давлениях 28-40 ГПа ограничивается ~20 мас.% железистого компонента. Подтверждается зависимость растворимости железистого компонента от давления. Предел растворимости железистого компонента FeSiO_3 в ферробриджмените соответствует составу ферробриджменита в перитектической ассоциации в системе MgO-FeO-SiO_2 ферробриджменит + стишовит + магнезиовюстит + расплав, которая была доказана при давлениях 24-26 ГПа (Litvin et al., 2016). Данный физико-химический механизм контролирует субсолидусные ассоциации системы $\text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$ в особенности границы между субсолидусными фазовыми полями ферробриджменит/ферробриджменит + стишовит + магнезиовюстит/стишовит + магнезиовюстит. На рис. 3. нанесена пунктирной линией граница между двумя фазовыми полями ферробриджменит/ферробриджменит + стишовит + магнезиовюстит, которая является и кривой растворимости компонента FeSiO_3 в ферробриджмените.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 16-05-00850 и МД-3464.2017.5, а также программы РАН И.П.08.

Литература

- Irifune T., Tsuchiya T. (2007) Phase transitions and mineralogy of the lower mantle D. Price (Ed.), Treatise on Geophysics. 2. 33–62.
- Kaminsky F.V. (2017) The Earth's Lower Mantle. Composition and Structure. Springer. 331 p.
- Katsura T. E. Ito (1996) Determination of Fe-Mg partitioning between perovskite and magnesiowu. stite, Geophys. Res. Lett., 23, 2005 – 2008.
- Litvin Y.A., Spivak A.V., Dubrovinsky L.S. (2016a) Magmatic evolution of the material of the Earth's lower mantle: stishovite paradox and origin of superdeep diamonds (experiments at 24-26 GPa). Geochim Internat 54(11):938-947.
- Machikhin A.S., Zinin P.V., Shurygin A.V. (2015) Acousto-optic Imaging System for In-situ Measurement of the High Temperature Distribution in Micron-size Specimens. Physics Procedia, 70, p. 733.
- Prakapenka V.B., Kubo A., Kuznetsov A., Laskin A., Shkurikhin O., et al. (2008) Advanced flat top laser heating system for high pressure research at GSECARS: application to the melting behavior of germanium. High Pres. Res., 28(3), p. 225.
- Ringwood, A.E. (1975). Composition and Petrology of the Earth's Mantle. New York - Toronto, McGraw-Hill. 618 p.
- Tange Y., Takahashi E., Nishihara Y., Funakoshi K, Sata N. (2009) Phase relations in the system MgO–FeO–SiO₂ to 50 GPa and 2000°C: An application of experimental techniques using multianvil apparatus with sintered diamond anvils. J. Geophys. Res. 114, B02214.
- Tschauner O., Ma C., Beckett J.R., Prescher C., Prakapenka V., Rossman G.R. (2014) Discovery of bridgmanite, the most abundant mineral in Earth, in a shocked meteorite. Science. 346. 6213. 1100-1102.
- Wood, B. J., and Rubie D.C., (1996), The effect of alumina on phase transformations at the 660-kilometer discontinuity from Fe-Mg partitioning experiments, Science, 273, 1522 – 1524.

УДК 552.18

ПЕРИТЕКТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ РИНГВУДИТА (Mg,Fe)₂SiO₄ С ОБРАЗОВАНИЕМ СТИШОВИТА В ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЕ МАНТИИ (ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ 20 ГПа)

Спивак А.В.¹, Литвин Ю.А.¹, Захарченко Е.С.¹, Дубровинский Л.С.²

¹Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН), ²Баварский исследовательский Институт экспериментальной геохимии и геофизики Университета Байройта (БГИ) (spivak@iem.ac.ru)

PERITECTIC DECOMPOSITION OF RINGWOODITE (Mg, Fe)₂SiO₄ WITH THE FORMATION OF STISHOVITE IN THE TRANSITION ZONE OF THE MANTLE (EXPERIMENT AT 20 GPa)

Spivak A.V.¹, Litvin Yu.A.¹, Zakharchenko E.S.¹, Dubrovinsky L.C.²

¹D.S.Korzshinskii Institute of Experimental Mineralogy (IEM RAS), ²Bavarian Research Institute of Experimental Geochemistry and Geophysics (BGI) University of Bayreuth (spivak@iem.ac.ru)

Abstract. Experimental studies of phase relations of the diamond-forming system MgO-FeO-SiO₂-Carb* - C [where Carb * = (Na,Ca,K)CO₃] were carried out in its polythermal section (Mg₂SiO₄ + Carb*) - (2FeO·SiO₂ + Carb*) at 20 GPa. In the region of high-iron compositions with Mg₂SiO₄ contents in the range 5-25 wt. %, the peritectic reaction of ringwoodite (Mg,Fe)₂SiO₄ and silicate-carbonate melt was established with the formation of magnesiowustite (Fe,Mg)O, stishovite SiO₂ and carbonate phases of Na, Ca and K. A reaction with formation of Ca-perovskite CaSiO₃ was also realized.

Keywords: substance of the transition zone of the mantle, magmatic evolution, stishovite paradox, parental melts-solutions, carbonatite parental medium, fractional ultrabasite-basite evolution, physico-chemical experiment

Рингвудит (Mg,Fe)₂SiO₄ обосновывается как главная ультрабазитовая фаза переходной зоны мантии на глубинах 400 – 660 км (19 – 24 ГПа). Минералы рингвудита идентифицированы только в алмазах как парагенные включения. Среди включений в алмазах обнаруживается также стишовит, базитовый минерал. Это является признаком ультрабазит-базитовой эволюции не только алмазообразующих силикат-карбонат-углеродных расплавов, но и коренных силикатных магм переходной зоны (Spivak, Litvin, 2018). В оценке общего химического и фазового состава алмазообразующих сред переходной зоны мантии главное значение имеют минералогические данные исследований сингенетических включений в алмазах, генезис которых связан с соответствующими глубинами мантии Земли. Во включениях в природных алмазах, образованных на глубинах переходной зоны, главные минералы представлены вадслеитом и рингвудитом (высокобарными полиморфами оливинового состава (Mg,Fe)₂SiO₄) и мэйджоритовым гранатом, а также оксидными минералами – магнезиовюститом (Fe,Mg)O и стишовитом SiO₂, а также карбонатами Na, Mg, Fe, Ca и K (Kaminsky, 2012). По минералогическим данным ультраосновные и основные оксидно-силикатные, а также карбонатитовые ассоциации были классифицированы как исходный материал нижней мантии. Главные первичные минералы включений в глубинных алмазах в модальном отношении совпадают с экспериментально обоснованными пороодообразующими минералами мантии на соответствующих глубинах (Akaogi, 2007). Для *PT* условий стабильности рингвудита в результате экспериментальных исследований субсолидусных превращений в системе Mg₂SiO₄ – Fe₂SiO₄ (Ito, Takahashi, 1989) оказалось, что железистый компонент нестабилен и диспропорционирует на стишовит и вюстит, с чем связано формирование двух стишовит-содержащих субсолидусных ассоциаций: (1) рингвудит (Mg,Fe)₂SiO₄ + стишовит SiO₂ + ферропериклаз-магнезиовюститовые твердые растворы (MgO/FeO ↔ FeO/MgO) и (2) магнезиовюстит (Fe,Mg)O + стишовит SiO₂. Тем не менее, данные по фазовым отношениям в условиях субсолидуса не раскрывают физико-химический механизм образования данных ассоциаций.

Основная цель данной работы состоит в экспериментальном обосновании физико-химического механизма разложения рингвудита с образованием стабильной ассоциации стишовита и фаз твердых растворов периклаз-вюстит в результате ультрабазит-базитовой магматической эволюции в условиях переходной зоны мантии Земли.

Экспериментальные исследования фазовых отношений при плавлении выполнялись при 20 ГПа, что соответствует условиям стабильности рингвудита (который устойчив в интервале 18-24 ГПа на глубинах 520-660 км). Эксперименты выполнены с использованием многопуансонного кубического аппарата высоких давлений и температур при 20 ГПа и 1000 – 1700°C в БГИ, Университет в Байройте, Германия. При этом использована стандартная ячейка 7/3 с нагревателем из хромита лантана LaCrO_3 и капсулой из Pt или Re фольги для исследуемых веществ. Применен способ высокоскоростной закалки образцов при *PT* - условиях экспериментов. Погрешности при определении значений давления и температуры оценены как ± 0.5 ГПа и $\pm 50^\circ\text{C}$, соответственно. Полное описание методических деталей и экспериментальных процедур дано в работе (Frost et al., 2004). Условия и результаты экспериментов приведены в таблице 1.

Наибольший интерес в отношении генезиса алмаза и ассоциированных минералов представляют фазовые отношения алмазообразующей оксид-силикат-карбонатной системы $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2 - (\text{Na,Ca,K})\text{CO}_3$. В качестве карбонатной составляющей использовался модельный легкоплавкий состав $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ (в котором не повторяется катионная часть оксид-силикатных составляющих). Исходными материалами для стартовых составов служили гомогенизированные смеси гелей Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 и карбонатов CaCO_3 , Na_2CO_3 и K_2CO_3 граничных составов бинарного политермического сечения $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)_{70}(\text{Carb}^*)_{30} - (\text{Fe}_2\text{SiO}_4)_{70}(\text{Carb}^*)_{30}$, где Carb* - CaCO_3 34, Na_2CO_3 33, K_2CO_3 33 (мас. %). Использовались два экспериментальных состава I - Mg_2SiO_4 17,5; Fe_2SiO_4 52,5; CaCO_3 10,2; Na_2CO_3 9,9; K_2CO_3 9,9 (мас. %) и II – Mg_2SiO_4 3,5; Fe_2SiO_4 66,5; CaCO_3 10,2; Na_2CO_3 9,9; K_2CO_3 9,9 (мас. %).

Экспериментальные образцы исследовались на сканирующем электронном микроскопе CamScanM2300 (VEGA TS 5130MM) со спектральным анализатором Link INCA в Институте экспериментальной минералогии РАН.

Выполнено экспериментальное при 20 ГПа и теоретическое изучение ликвидусных фазовых отношений в системе рингвудит $\text{Rw} (\text{Mg}_2\text{SiO}_4) - \text{железистый компонент} (2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2)$ с акцентом на физико-химическое поведение ее силикатных компонентов, в особенности, в области повышенных содержаний железистых компонентов. Необходимо подчеркнуть, что система $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ представляет собой политермический разрез ключевого значения для породообразующей системы коренного вещества переходной зоны мантии Земли в условиях стабильности рингвудита (в интервале 18-24 ГПа на глубинах 520-660 км), тогда как железистый компонент Fe_2SiO_4 неустойчив в данных условиях и разлагается на $2\text{FeO} + \text{SiO}_2$. В результате проведенных работ получены экспериментальные образцы, по которым можно проследить следующие последовательности кристаллизации изучаемых карбонат-силикатных систем: для состава I - $\text{L} + \text{Rwd} \rightarrow \text{L} + \text{Rwd} + \text{Sti} + \text{MWus} \rightarrow \text{L} + \text{Rwd} + \text{Sti} + \text{MWus} + \text{Carb}^* + \text{CaPrv} \rightarrow \text{Sti} + \text{MWus} + \text{Carb}^* + \text{CaPrv}$; для состава II - $\text{L} + \text{Sti} + \text{MWus} \rightarrow \text{L} + \text{Sti} + \text{MWus} + \text{Carb}^* \rightarrow \text{Sti} + \text{MWus} + \text{Carb}^* + \text{CaPrv}$ (таблица 1); которые приводят к образованию стишовит-содержащего базитового парагенезиса в условиях субсолидуса. При плавлении многокомпонентной оксид-силикат-карбонатной алмазообразующей системы оксид-силикат-карбонатные расплавы полностью смесимы, при этом обеспечивается высокая растворимость как ультрабазитовых, так и базитовых минералов. Существенно значимы более низкие температуры плавления алмазообразующих многокомпонентных составов относительно геотермальных значений. Например, при 1200 °C наблюдается частичное плавление обоих стартовых составов. Так как оба стартовых состава богаты железистым компонентом, то преобладающим минералом во всех экспериментальных образцах (кроме обр. S6873-1) является магнезиовюстит. Магнезиовюститы I серии содержат MgO до 6,51 мас.% в среднем 4,10 мас.%, II серии - в среднем 0,99 мас.% до 2,11 мас.%. Кристаллы рингвудита наблюдаются в экспериментах с I стартовым составом в условиях частичного плавления. Обогащенные железистым компонентом стартовые составы влияют на магнезиальность рингвудита (0,39 - 0,66). Стишовит обнаружен в экспериментальных образцах в ассоциации с магнезиовюститом. В результате взаимодействия Ca-карбоната с силикатными компонентами системы при температурах 1200 и 1000°C происходит формирование Ca-перовскита. В экспериментальном плане проблема ультрабазит-базитовой эволюции мантийных и алмазообразующих расплавов приобрела актуальное значение, когда стали возможными ее исследования в физико-химическом эксперименте с многокомпонентным многофазовым глубинным веществом, состав которого воспроизводится в граничных условиях эксперимента. Так, в условиях нижней мантии ультрабазит-базитовая эволюция мантийных и алмазообразующих расплавов контролируется перитектической реакцией «бриджманит + расплав

= магнезиовюстит + стишовит» (Литвин, Спивак, 2017), чем обеспечивается непрерывная ультрабазит-базитовая эволюция расплавов в режиме фракционной кристаллизации.

Таблица 1. Условия и результаты представительных экспериментов по изучению системы MgO – FeO – SiO₂ – (Na,Ca,K)CO₃ при 20 ГПа

# обр.	Т, °С	t, мин	Экспериментальные результаты								
			Фаза	SiO ₂	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂ *	Сумма
				мас. %							
I - (Fe₂SiO₄)_{52,5}(Mg₂SiO₄)_{17,5}(Carb*)₃₀											
S6873-1	1700	30	L	10.47	9.79	8.70	18.57	18.69	12.47	21.32	100.00
			Rwd	34.42	34.73	27.02	1.55	0.95	1.32	-	99.99
S6880-1	1500	20	L	7.26	10.63	11.64	11.97	6.16	8.80	43.54	100.00
			Rwd	33.12	35.20	25.39	2.45	1.64	2.19	-	99.98
			MWus	0.49	87.47	5.50	2.25	2.55	1.73	-	99.98
			Sti	98.15	1.27	н.о.	0.14	н.о.	н.о.	-	99.56
S6877-1	1200	40	L	12.64	5.40	7.79	18.33	9.32	12.72	33.52	100.00
			Rwd	31.85	21.01	35.39	4.75	2.76	4.20	-	99.96
			MWus	0.55	92.68	5.33	0.49	0.23	0.32	-	99.84
			Sti	95.93	1.82	0.29	0.84	0.63	0.47	-	99.99
			CaPrv	48.57	1.64	0.55	46.32	0.92	1.79	-	99.97
			Mgs	0.43	2.40	40.27	0.35	0.16	0.22	56.00	100.00
			K-Arg	0.73	1.43	6.72	12.27	5.31	17.82	55.69	100.00
S6886-1	1000	60	MWus	2.93	87.49	2.79	1.36	2.08	3.35	-	99.99
			Sti	93.12	1.20	1.16	1.14	1.61	1.77	-	99.98
			CaPrv	48.70	1.27	0.24	46.26	0.99	2.13	-	99.59
			Mgs	1.81	3.27	42.25	0.90	1.18	1.69	48.91	100.00
			Na,K-Arg	1.44	1.68	1.03	20.21	9.59	8.57	57.48	100.00
II - (Fe₂SiO₄)_{66,5}(Mg₂SiO₄)_{3,5}(Carb*)₃₀											
S6873-2	1700	30	L	11.66	18.62	1.94	10.26	6.66	8.89	41.85	100.00
			MWus	0.82	97.43	1.13	0.22	0.34	н.о.	-	99.95
			Sti	98.43	1.39	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	-	99.82
S6875-2	1400	10	L	3.19	5.74	2.89	19.62	9.58	11.72	47.26	100.00
			MWus	0.44	98.15	0.98	0.15	0.26	н.о.	-	99.98
			Sti	96.92	2.28	н.о.	0.36	0.15	0.21	-	99.92
S6877-2	1200	40	L	11.28	4.39	3.44	17.12	6.00	10.69	47.08	100.00
			MWus	0.50	97.26	1.46	0.39	0.16	0.17	-	99.98
			Sti	95.27	1.29	0.32	1.39	0.85	0.87	-	99.99
			K-Cal	0.74	3.45	3.01	21.20	9.49	13.53	48.59	100.00
S6886-2	1000	60	MWus	0.62	92.06	0.79	0.20	1.05	0.41	-	99.99
			Sti	97.88	1.06	0.33	0.18	н.о.	0.53	-	99.99
			Mag	н.о.	4.83	36.94	7.33	1.10	3.60	46.21	100.00
			K-Cal	0.58	0.89	0.20	38.67	3.04	14.62	42.01	100.00
			Na, K-Cal	0.95	1.13	0.64	19.51	15.72	12.18	49.87	100.00

Экспериментальные исследования раскрывают фазовые отношения при плавлении в политермическом сечении (Mg₂SiO₄)₇₀Carb*₃₀ – (Fe₂SiO₄)₇₀Carb*₃₀ (рис. 1) алмазообразующей системы при 20 ГПа и перитектическое взаимодействие рингвудита с карбонат-содержащим расплавом, в результате которого образуется базитовая ассоциация стишовита, магнезиовюстита и карбонатов. В данном случае перитектическая ассоциация (P) представлена как L + рингвудит Rwd + магнезиовюстит MWus + стишовит Sti + Ca-перовскит CaPrv + карбонатные минералы Carb*. Базовая перитектическая реакция для исходной мантийной системы Mg₂SiO₄ – Fe₂SiO₄ будет иметь вид: L + Rwd = Sti + MWus с потерей рингвудита (эффект «стишовитового парадокса»). На рис. 1 ликвидусные Rwd, Sti и субликвидусные фазы, а также субсоликвидусные ассоциации Rwd + MWus + Carb* + CaPrv, MWus + Sti + Carb* + CaPrv демонстрируют ультрабазит-базитовое изменение фазовых отношений, также отмечено метасоматическое взаимодействие Ca-карбонатного компонента исследуемой системы с силикатными с

образованием CaSiO_3 . В целом полученные экспериментальные результаты согласуются с природными данными для первичных включений в алмазах переходной зоны.

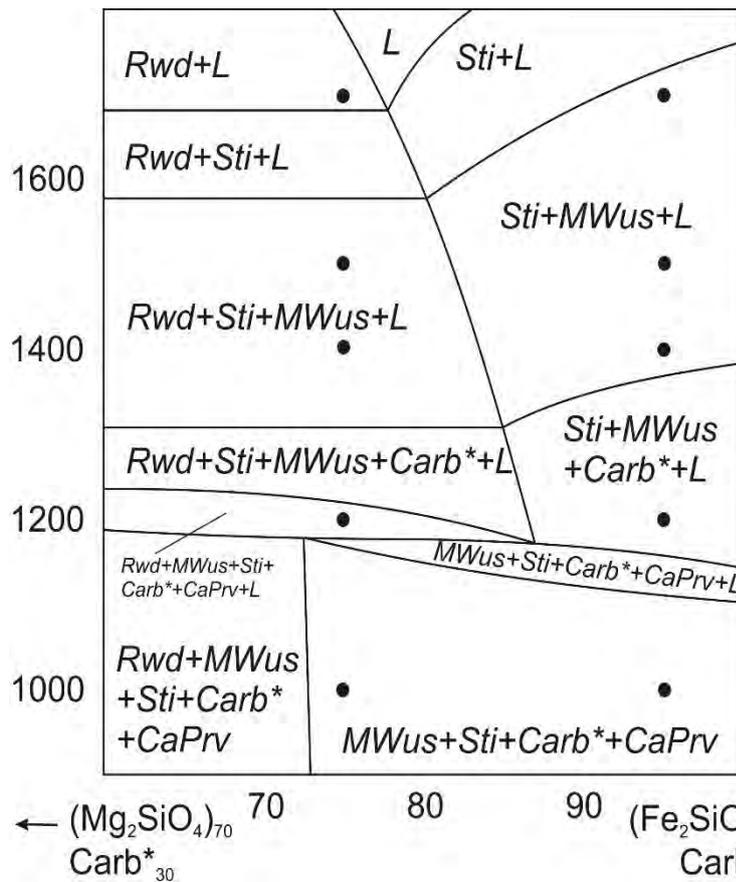


Рис. 1. Фазовые отношения при плавлении в политермическом сечении $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)_{70}\text{Carb}^*_{30}$ – $(2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2)_{70}\text{Carb}^*_{30}$ при 20 ГПа. Условия экспериментов отмечены черными точками. Символы: *L* - расплав; *Rwd* – рингвудит; *MWus* – магнезиовюстит; *CaPrv* - Ca-перовскит; *Sti* - стишовит; *Carb** - упрощенное обозначение для карбонатов (см. текст).

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 16-05-00850 и МД-3464.2017.5, а также программы РАН И.П.08.

Литература

- Akaogi M. (2007) Phase transformations of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle. *Advances in High-Pressure Mineralogy* (Ohtani E., ed.): Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. 421, 1-13.
- Frost D.J., Poe B.T., Tronnes R.G., Libsck C., Duba F., Rubie D.C. (2004) A new large-volume multianvil system. *Phys. Earth Planet. Inter.* 143, 507-514.
- Ito E., Takahashi E. (1989) Postspinel transformations in the system Mg_2SiO_4 – Fe_2SiO_4 and some geophysical implications. *Journal of Geophysical Research.* 94 (B8). 10637– 10646.
- Kaminsky F. (2012) Mineralogy of the lower mantle: a review of ‘super-deep’ mineral inclusions in diamond. *Earth Sci. Rev.* 110, 127-147.
- Anna Spivak and Yuriy Litvin. (2018). *Evolution of Magmatic and Diamond-Forming Systems of the Earth's Lower Mantle.* Springer. ISBN: 978-3-319-78517-2, p.190.
- Литвин Ю.А., Спивак А.В., Симонова Д.А., Дубровинский Л.С. (2017) Стишовитовый парадокс в эволюции нижне-мантйных магм и алмазообразующих расплавов (эксперимент при 24 и 26 ГПа). *Доклады РАН* 473(5), 596-599.

УДК 549.6+552.16:552.48

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭКЛОГИТОВ МАКСЮТОВСКОГО КОМПЛЕКСА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Федькин В.В.

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

GEOCHEMICAL FEATURES OF THE MAKSYUTOV ECLOGITES (SOUTH URAL)

Fedkin V.V.

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

Abstract. New geochemical data were obtained and the nature of the protolith of the ancient rocks of the Maksyutov eclogite-glaucophane schist complex was revealed on the basis of new XRF and ICP MS bulk-rock analyses of 18 representative eclogite samples. Geochemical data show that the protolith of the mafic eclogites of the Maksyutov complex was tholeiitic and subalkaline basalts of enriched (OIB) and depleted (N- and E-MORB) types with inherited signs of the subduction component and subsequent metasomatic changes. The presence in the lower lithotectonic unit of ancient (≥ 533 Ma) UHP ultramafic rocks indicates the participation in the early stage of the formation of a complex of tectonic mantle-but-crust inclusions of the ancient substratum of the region. The parameters and periodicity of the metamorphic transformations of the Maksyutov rocks during the convergence of the East European craton and the Paleo-Asian oceanic plate were established. According to the Grt-Cpx thermometry, at least four episodes of the conjugated prograde and retrograde metamorphism with maximal parameters up to 700-750°C and $P \sim 3.5$ GPa were revealed. Subsequent retrograde and repeated prograde stages of metamorphism occurred at lower parameters typical for the blueschist facies ($T \sim 450-700$ °C, $P \sim 1.2-1.7$ GPa) and greenschist ($T \sim 380-470$ °C, $P \sim 0.7-1.3$ GPa) facies, determining the parameters of HP exhumation and the position of the gradient of the metamorphic field.

Key words: Maksyutov complex, Ural Mountains, UHP metamorphism, protolith, eclogite, subduction, XRF bulk-rock chemistry

Максютовский эклогит-глаукофансланцевый комплекс на Южном Урале является одним из ярких представителей плейт-тектонических образований (террейнов) в зоне сочленения крупных структурно-тектонических элементов земной коры. Обычно такие комплексы трассируют конвергентные шовные зоны и, как правило, несут черты высокого (HP) или сверхвысокого (UHP) давления. Характерные фазы сверхвысокого (UHP) давления (псевдоморфозы кварца по коэситу, графитовые кубоиды по алмазу, микровключения алмаза в гранате) также хорошо известны в мафических и кварц-полевошпатовых породах Максютковского комплекса (Чесноков и Попов, 1965; Добрецов и Добрецова, 1988; Leech, Ernst, 1998, 2000; Bostick et al., 2003). Не смотря на длительную историю изучения комплекса, ряд вопросов взаимосвязи P-T-t условий образования UHP пород, геохимии исходных пород (протолита) в качестве индикатора тектонической обстановки, этапов и эволюции процессов метаморфизма, геодинамической истории развития региона остаются без ответа. В данной работе предпринята попытка обобщить имеющиеся на этот счет данные и на основе новых высокоточных XRF и ICP MS анализов валового состава представительных образцов эклогитов Максютковского комплекса определить природу и состав их протолита, источники исходного материала, проследить петрохимическую эволюцию UHP пород и, в конечном итоге, построить геодинамическую модель комплекса. В совокупности с микронзондовыми данными о составе сосуществующих минералов и рассчитанных на их основе физико-химических параметрах метаморфизма (Fedkin et al., 2017) мы надеемся расшифровать P-T-t историю комплекса, оценить характер теплового потока на стадии UHP погружения и, так называемый, геотермальный градиент метаморфического поля (Spear, 1993) во время его эксгумации.

Максютовский комплекс расположен в зоне Главного Уральского Разлома на границе рифейских толщ Суваньякского комплекса на западе и Кемпирсайского гипербазитового пояса на востоке. В пределах комплекса выделяют три структурно-вещественные (литолого-тектонические) единицы (Lennykh et al., 1995, Beane and Leech, 2007):

(1) нижняя «субконтинентальная» эклогит-глаукофан-сланцевая: глаукофановые и полевошпат-сланцевые сланцы, кварциты с линзами, будинами и прослоями эклогитов, гранат-пироксеновых и реже оливин-энстатитовых пород;

(2) **верхняя метафиолитовая**, состоит из пород океанической коры, связанных с ними графитовых кристаллических сланцев и метаграуваков, иногда включает тела и линзы серпентинитов, мраморов и metabазальтовых пород и

(3) **промежуточная Юмагузинская единица** - метаосадочные породы (кварциты и слюдястые сланцы, без эклогитов).

Наибольший петрологический интерес представляет нижняя единица комплекса. Многочисленные мафитовые эклогитовые будины, линзы и прослойки во вмещающих гранат-глаукофан-слюдястых сланцах и наличие ассоциаций оливина-энстатита, кварца-жадеита и лавосонита определяют кульминацию промежуточных метаморфических состояний *PT* в диапазоне 550-700 °C и 0,8-2,4 GPa (Dobretsov et al., 1996, Lennykh et al., 1995, Beane, Connelly, 2000, Leech, Ernst, 2000). Однако сообщения о минералогических индикаторах высокого и сверхвысокого давления (коэсита и алмаза) предполагают, что литостатическое давление на ранней стадии минералообразования могло достигать, как минимум, 2,8-3,2 ГПа. Эти данные подтверждаются находками жадеитовых эклогитов, находящиеся в контакте с ультрамафитовыми (Ol-Enst) UHP породами (Вализер и др., 2015) и новыми данными минералогической геотермобарометрии (Fedkin et al., 2017), на основе которых допускается, что пиковые параметры эклогитового метаморфизма на могли достигать значений $T=550-700$ °C и $P > 2,8-3,5$ ГПа. Во время эксгумации, на ее первом этапе, породы Максютковского комплекса были метаморфизованы при повышении температуры до 700-800 °C, которая затем снижалась до 300-400°C при давлении 0,6-0,8 ГПа (Beane, Leech, 2007, Вализер и др., 2011, Fedkin et al., 2017).

Для детального изучения эклогитов Максютковского комплекса были выбраны наиболее изученные и информативные участки в его южной части от д. Шубино на юге до бывшей д. Караяново на севере. Изучены представительные образцы эклогитов разной степени выветривания, из центральных и краевых частей крупных будин, из эклогитовых прослоев и во вмещающих их Grt-Cpx-Gln-слюдястых сланцах. Высококачественные XRF и ICP MS анализы валового состава пород на основные, рассеянные и редкоземельные элементы выполнены в Геоаналитической лаборатории Университета штата Вашингтон. Микронзондовый анализ составов сосуществующих минералов выполнен в Институте экспериментальной минералогии им. Коржинского Российской академии наук.

Геохимические данные по основным породообразующим компонентам проанализированных образцов показывают большой разброс составов эклогитов, в первую очередь, по содержанию SiO₂: от 41,8 до 61,12 мас.%. Однако все образцы попадают в область низко калиевых базальтов, и только некоторые из них соответствуют андезито-базальтам (базальтовым андезитам). Тенденции фракционирования составов пород - уменьшение FeO* (общее железо) и MgO с ростом SiO₂, увеличение Na₂O с ростом SiO₂, обратная зависимость содержаний FeO* и MgO - отражают переход от базальтового к андезитовым составам. На диаграмме AFM (рис. 1) среди эклогитов комплекса четко различаются обогащенные и деплетированные составы, образующие единый тренд базальтов толеитовой и известково-щелочной петрогенетических серий, обозначая сложную геодинамическую ситуацию формирования их протолитов. В то же время, соотношение щелочей и кремнезема (рис. 2) демонстрирует типичные дифференциационные тренды протолита метаморфических HP UHP пород.

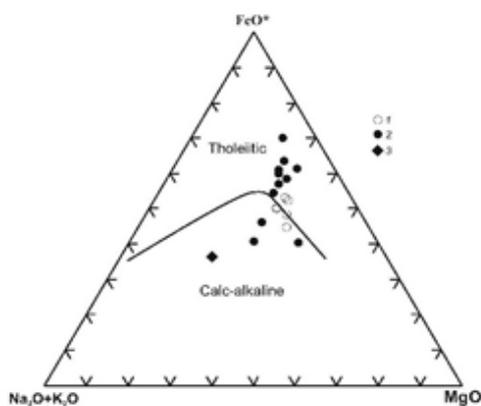


Рис. 1. Составы эклогитов Максютковского комплекса на диаграмме AFM. 1-2 – базальтовые составы: 1 – деплетированные, 2 – обогащенные; 3 – андезитовый состав.

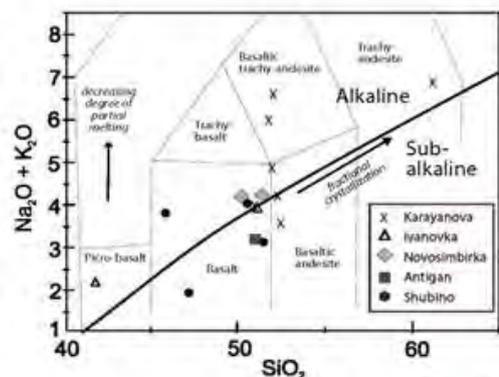


Рис. 2. Диаграмма соотношения щелочей и кремнезема в эклогитах Максютковского комплекса.

Что касается редких и микроэлементов, то валовые составы проанализированных образцов (рис. 3) перекрывают поля базальтов океанических островов (рис. 3, OIT, OIA), поля N-MORB и E-MORB и островодужных толеитов (рис. 3, IAT), демонстрируя широкий спектр возможных плит-тектонических обстановок. В такой ситуации состав исходных пород может меняться либо из-за разнообразия гетерогенных протолитов из широкого диапазона плит-тектонических сред, из которых они были субдуцированы, либо из-за контрастной интенсивности метасоматических процессов на разных стадиях их рекристаллизации (метасоматизм морского дна, проградный и / или ретроградный метаморфизм во время субдукции).

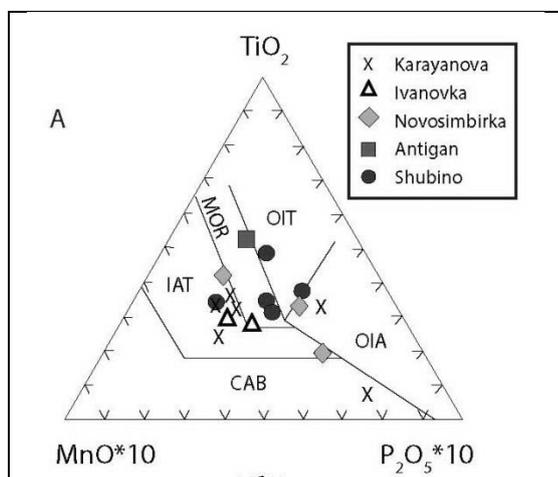


Рис. 3. Дискриминационная диаграмма Максютювских эклогитов по редким и рассеянным элементам.

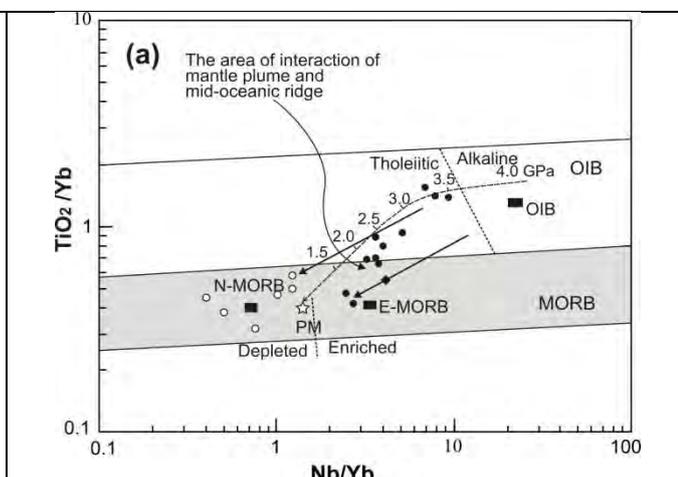


Рис. 4. Составы эклогитов Максютювского комплекса на диаграмме $TiO_2/Yb-Nb/Yb$ (Щипанский, Федькин и др., 2012). Поля и средние составы N-MORB, E-MORB, OIB и PM (примитивная мантия), CC (континентальная кора) по Pearce (2008).

На спайдер-диаграммах РЗЭ, нормированных на хондриты, большинство гранат-содержащих пород не обнаруживают положительных аномалий Eu и Sr, обычно типичных для внутрикоровых габбровых интрузий умеренного давления, что указывает на трансформацию их от базальтового предшественника. Составы пород по РЗЭ демонстрируют близкие спектры N-MORB и E-MORB типа. Незначительное обогащение исходных пород легкими РЗЭ предполагает совокупность признаков субдукционной зоны и метасоматических изменений океанических metabазальтов.

Таким образом, геохимия эклогитов Максютювского комплекса по основным, рассеянным, редким и редкоземельным элементам показывает, что их протолитом являлись толеитовые и субщелочные базальты, как обогащенного (типа OIB), так и деплетированного (типа N- и E-MORB) составов с унаследованными признаками субдукционной компоненты и последующих метасоматических изменений. С другой стороны, моделирование процесса магмогенерации (Pearce, 2008) на основе имеющихся валовых составов эклогитовых пород отчетливо показывает возможное взаимодействие майттино-плюмового источника OIB-типа и источника деплетированной мантии MORB-типа в интервале давлений от 1.5 до 4.0 ГПа (рис. 4). Возможность такого взаимодействия подтверждается новыми данными о древних (≥ 533 млн. лет) УНР ультрамафитовых породах, ассоциирующих с эклогитами, при параметрах до 700-800 °C и $P > 3.2-4.0$ ГПа (Вализер и др., 2015), которые, по мнению авторов, свидетельствует об участии в формировании комплекса тектонических мантийно-коровых включений древнего субстрата региона. Геохимия эклогитов Максютювского комплекса показывает, что геодинамику формирования их протолитов нельзя свести к какой-либо простой модели. Этот процесс включал три различных источника – деплетированную мантию N-MORB, обогащенную мантию OIB и вклад субдукционной компоненты с участием процесса коровой магмогенерации, которая по модельным расчетам составляет от 1 до 4% (Щипанский, Федькин и др., 2012).

Реликты коэсита, микроалмазные агрегаты и мантийно-коровые включения ультрабазитовых пород свидетельствуют о максимальном давлении ($\sim 3.2-3.5$ ГПа) на ранней проградной стадии и фиксируют геотермальный градиент зоны субдукции (рис. 5).

Минералогическая термобарометрия и параметры *Perple_X* моделирования (псевдосекционный анализ) отражают раннюю стадию HP эксгумации, определяя его тепловой максимум (~ 700 - 750°C) и положение градиента метаморфического поля. По крайней мере, четыре эпизода метаморфической эволюции частично сохраняются в нижнем блоке Максютковского комплекса:

- (1) метаморфизм раннепалеозойских мантийно-коровых ультрабазитовых включений древнего протолита,
- (2) HP - UHP метаморфизм зоны субдукции эклогитовой фаций,
- (3) HP регрессивный этап голубосланцевой фации, с эксгумацией-декомпрессией и нагревом до теплового максимума,
- (4) затем охлаждение и переработка в условиях зеленосланцевой фации на поздней стадии деформация, в сопровождении, по-видимому, Na -метасоматоза вдоль путей сдвиговой зоны.

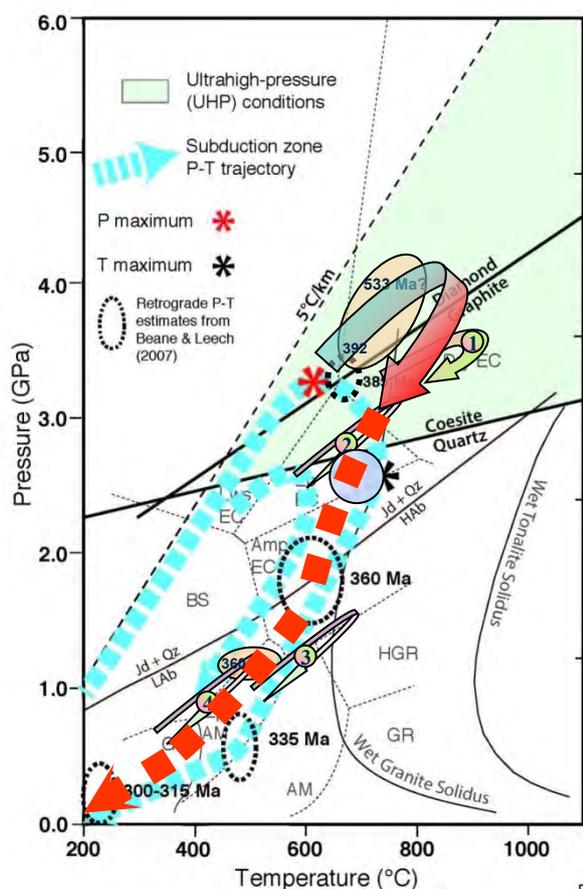


Figure 9

Рис. 5. Физико-химические условия формирования Максютковского комплекса

- * Максимальное давление на ранней проградной стадии в зоне субдукции фиксируют **геотермальный градиент**
- Р-Т условия образования пиковых ассоциаций эклогитов - **область перехода от режима субдукции к режиму эксгумации** комплекса.
- * Тепловой максимум на ранней стадии эксгумации комплекса.
- Тренд эволюции Р-Т условий метаморфизма при эксгумации комплекса - **градиент метаморфического поля.**
- Четыре эпизода сопряженного проградного и ретроградного метаморфизма (Fedkin et al., 2017)
- Параметры *Perple_X* моделирования: $T=650$ - 675°C , $P=2.4$ - 2.6 ГПа (Burlik, Leech, Ernst, 2014)

Как видно из рис. 5, все основные события эволюции базитовых эклогитов Максютковского комплекса протекали вдоль линии градиента метаморфического поля. Лишь реликты алмаза, да мантийно-коровые включения гипербазитов отражают проградную стадию субдукционного процесса. На основе полученных данных напрашивается вывод, что, скорее всего, завершающий процесс поддвижения палеоазиатской океанической плиты под континент и ее эксгумация явились главным событием геодинамической истории комплекса, а отголоски субдукции окраины Восточно-Европейского кратона сохранились лишь в реликтах UHP пород и минералов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Фулбрайта Института Международного образования (гранты 2011 и 2015 гг.).

Автор благодарит проф. Г. Эрнста (prof. W.G. Ernst), Стенфордский университет, проф. М. Лич (prof. M. Leech), Университет Сан-Франциско, д.г.-м.н. А.А. Щипанского, ГИН РАН и к.г.-м.н. П.М. Вализера, Ильменский государственный заповедник УрО СО РАН за инициирование данного исследования, поддержку и помощь в работе.

Литература

- Вализер П.М., Краснобаев А.А., Русин А.И. (2011) // Докл. РАН т.441, № 4, с. 1-4.
- Вализер П.М., Краснобаев А.А., Русин А.И. (2015) // Докл. РАН, т.461, № 3, с.316-321.
- Добрецов Н.Л., Добрецова Л.В. (1988) // Докл. АН СССР, т.294, № 2. с.75-380.
- Чесноков Б.В., Попов В.А. (1965) // Докл. АН СССР, т.162, № 4, с.909-910.
- Щипанский А.А., Федькин В.В., Эрнст В.Г., Лич М.Л. (2012) // Материалы ежегодной сессии РМО и Федоровской сессии. С.Петербург 2012. с. 271-273.
- Beane R.J., Connelly J.N. (2000) // Journal of the Geological Society, London, v. 157, p. 811-822.
- Beane R.J., Leech M.L., (2007) // In Geological Society of America Special Paper no. 419, p. 153-169.
- Bostick, B., et al. (2003) // American Mineralogist v. 88, p. 1709-1717.
- Dobretsov N.L. et al. (1996) // International Geology Review, v. 38, p. 136-160.
- Fedkin V.V. et al. (2017) // Experiment in Geosciences. V.23. No. 1. P. 5-13.
- Leech M.L. and Ernst W.G. (1998) // Geochim. Cosmochim. Acta 62, 2143–2154.
- Leech M.L., and Ernst W.G. (2000) // Lithos, v. 52, p. 235-252.
- Lennykh V.I. et al., (1995) // International Geology Review, v. 37, p. 584-600.
- Pearce J.A. (2008) // Lithos, v. 100, p. 14–48.

УДК 552.1:549.08

КР-СПЕКТРОСКОПИЯ *n*-ДОКОЗАНА ($C_{22}H_{46}$) ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**Чанышев А.Д.¹, Литасов К.Д.¹, Гончаров А.²**¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, ²Геофизическая лаборатория Института Карнеги, Вашингтон, США (chanyshev_90@mail.ru)**RAMAN SPECTROSCOPIC STUDY OF *n*-DOCOSANE ($C_{22}H_{46}$) AT HIGH PRESSURES****Chanyshev A.D.¹, Litasov K.D.¹, Goncharov A.²**¹Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, ²Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Washington DC, USA (chanyshev_90@mail.ru)

Abstract. This work is devoted to the experimental study of *n*-docosane $C_{22}H_{46}$ at high pressure and room temperature using *in situ* Raman spectroscopy in a diamond anvil cell. Phase transitions were defined between 1.6-3.8, 10.8-11.0 and 21.0-23.5 GPa.

Keywords: high pressure Raman spectroscopy, diamond anvil cell, *n*-docosane, phase transition

Введение

n-Докозан ($C_{22}H_{46}$) – ациклический, насыщенный углеводород, твердый при стандартных условиях. Изучение тяжелых *n*-алканов связано с широким распространением этих соединений в природных системах. *n*-Алканы составляют основу липидов, некоторых жидких кристаллов и полимеров, принимают участие в жизнедеятельности растений и животных. Парафины являются важным компонентом нефтей. Предполагается, что тяжелые алканы стабильны в мантийных флюидах на глубинах 300-600 км (Spanu et al., 2011). Высокобарическое изучение *n*-докозана также необходимо для экспериментальной петрологии и химии: твердый углеводород может быть использован в качестве источника углерода и водорода при исследовании закрытых С-О-Н-Н систем в прессовых аппаратах и ячейках с алмазными наковальнями.

В последние десятилетия были проведены детальные исследования *n*-алканов при высоких давлениях: метана (Sun et al., 2009), этана (Shimizu et al., 1989), пропана (Kudryavtsev et al., 2017), пентана (Qiao и Zheng, 2005), гексана (Kavitha and Narayana, 2007) и гептана (Kavitha and Narayana, 2006).

При атмосферном давлении и комнатной температуре *n*-докозан обладает триклинной структурой $P1$ с одной молекулой на элементарную ячейку (Broadhurst, 1962). Повышение температуры приводит к вращательному фазовому переходу при 311,3-312,1 К (Makarenko et al., 2004). При атмосферном давлении *n*-докозан плавится при 317,7 К (Makarenko et al., 2004).

Методика экспериментов

В качестве исходного материала использовали кристаллический *n*-докозан с чистотой 99,5 % (Alfa Aesar, Wako). Образец помещали в ячейку высокого давления с алмазными наковальнями с диаметром рабочей площадки алмаза 300 мкм. Средой, передающей давление, служил сам углеводород. Рабочей камерой служило отверстие в рениевой гаскете диаметром 80 мкм и толщиной 200 мкм. Давление оценивалось по сдвигу линии R1 в спектре люминесценции рубина, кристалл которого был помещен внутрь рабочей камеры (Мао et al., 1986).

Спектроскопические измерения с шагом ~ 1 ГПа проводились в Геофизической лаборатории Института Карнеги (США). Мы использовали спектрометр комбинационного рассеяния (Goncharov, Crowhurst, 2005). В качестве источника возбуждения использовали Ar ионный лазер 514,5 нм. Типичное время накопления сигнала составляло от 300 до 600 сек. Рамановские спектры были получены при комнатной температуре с разрешением около 2 см^{-1} . Калибровка спектров проводилась с использованием линии кремния в области $520,6 \text{ см}^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

n-Докозан был равномерно сжат до давления около 28,5 ГПа при 298 К. Изменение КР-спектров *n*-докозана с ростом давления показано на рис. 1. Спектральные линии исходной фазы при 1 атм соответствуют модам кристаллического парафина (Mayo et al., 2003). При атмосферном давлении КР-спектр *n*-докозана определяется пятью спектральными линиями в диапазоне $700\text{-}1300 \text{ см}^{-1}$, который характеризуется колебаниями скелетных растяжений С-С и

маятниковыми колебаниями CH_2/CH_3 ; двумя спектральными линиями в диапазоне $1400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, который характеризуется ножничными CH_3 колебаниями; и пятью спектральными линиями в диапазоне $2800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ – диапазон растяжений CH_3 и CH_2 групп. Некоторые из этих мод слабо проявлены на спектрах из-за наличия преобладающего пика алмазной наковальни экспериментальной ячейки.

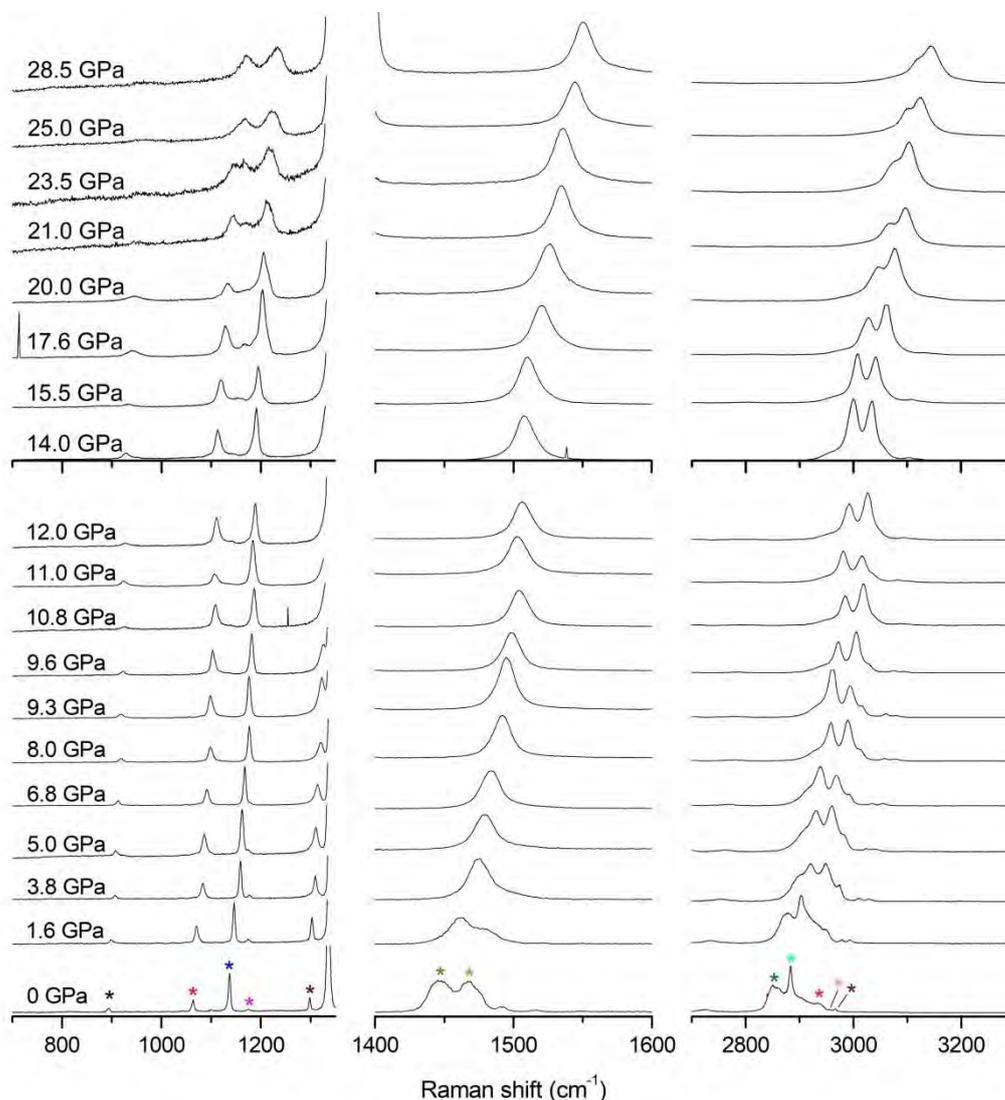


Рис. 1. Изменение КР-спектров *n*-докозана с ростом давления. Спектры разделены на три области: $700\text{--}1350$, $1400\text{--}1600$ и $2700\text{--}3300\text{ см}^{-1}$. Область $1350\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ не показана из-за интенсивного пика алмаза первого порядка. Цветными звездочками показаны спектральные линии *n*-докозана.

Скелетные растяжения С-С и маятниковые колебания CH_2/CH_3 . Спектральные линии в области $700\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ связаны с симметричным и асимметричным скелетным растяжением связей С-С и маятниковыми колебаниями CH_3 и CH_2 . На рис. 2 показана зависимость этих мод от давления. Спектральная линия на 893 см^{-1} (при стандартных условиях) связана с маятниковыми колебаниями CH_3 групп. Мода имеет положительное значение $d\omega/dP$ (Табл. 1). Исчезновение моды наблюдалось при $20,0\text{ ГПа}$.

Спектральная линия на 1063 см^{-1} (при стандартных условиях) соответствует моде скелетного С-С растяжения. Мода имеет положительное значение $d\omega/dP$ до $28,5\text{ ГПа}$ (табл. 1). Спектральная линия на 1136 см^{-1} (при н.у.) связана с маятниковыми колебаниями метиловых групп и скелетным растяжением С-С. Спектральная линия имеет положительное значение $d\omega/dP$ до $28,5\text{ ГПа}$.

При 11 ГПа на спектрах появляется новая мода на 1136 см^{-1} . Мода характеризуется положительным значением $d\omega/dP$ до $23,5\text{ ГПа}$ (табл. 1).

Спектральная линия на 1173 см^{-1} (при стандартных условиях) соответствует симметричным маятниковым колебаниям CH_3 . Мода имеет положительное значение $d\omega/dP$ до $28,5\text{ ГПа}$ (табл. 1).

Спектральная линия на 1299 см^{-1} (при н.у.) связана с крутильными колебаниями групп $(\text{CH}_2)_n$. Мода имеет положительное значение $d\omega/dP$ (табл. 1). Исчезновение моды было зафиксировано при $9,6\text{ ГПа}$.

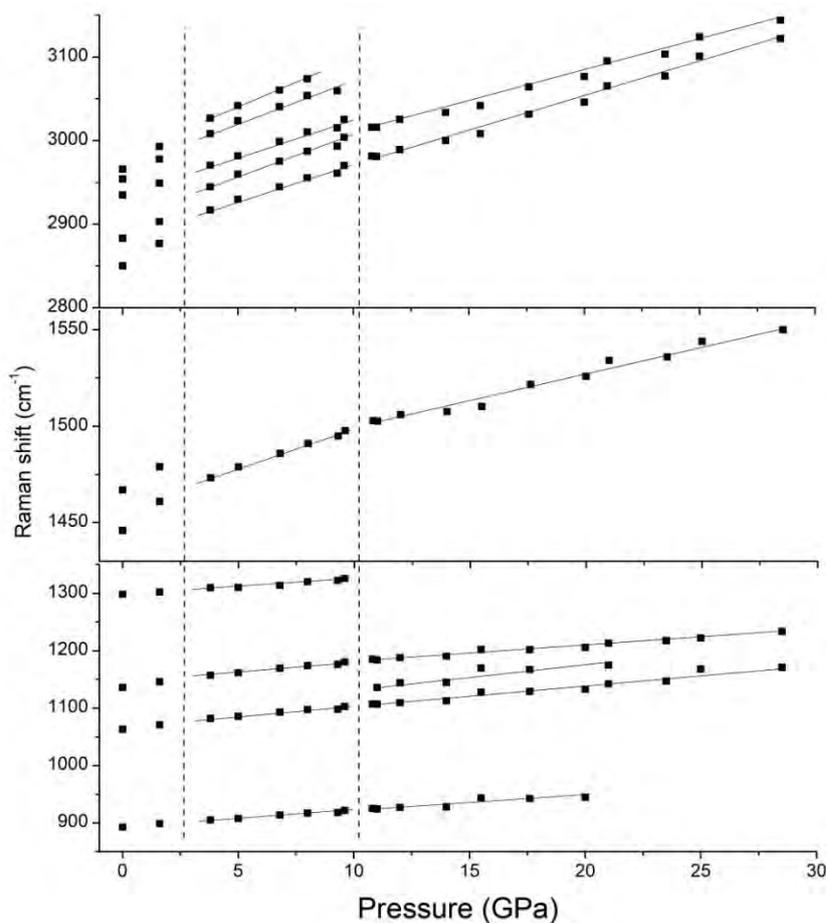


Рис. 2. Изменение длин волн мод n -докозана от давления. Фазовые переходы отмечены вертикальными пунктирными линиями.

Таблица 1. Длины волн колебательных мод и их производные по давлению ($d\omega/dP$) для разных фаз n -докозана.

Фаза I (1 атм)		Фаза II ($> 3,8\text{ ГПа}$)		Фаза III ($> 11,0\text{ ГПа}$)		Мода
$\omega\text{ (см}^{-1}\text{)}$	$d\omega/dP$	$\omega\text{ (см}^{-1}\text{)}$	$d\omega/dP$	$\omega\text{ (см}^{-1}\text{)}$	$d\omega/dP$	
893	3,8	905	2,8	924	2,5	Маятниковые CH_3 колебания
1063	5,0	1082	3,5	1107	3,8	Скелетные растяжения С-С
				1136	4,0	
1136	6,3	1157	3,9	1184	2,7	Маятниковые CH_3 колебания, скелетные растяжения С-С
1173	1,3	1177	0,0			Симметричные маятниковые колебания CH_3
1299	2,5	1310	2,8			Крутильные колебания групп $(\text{CH}_2)_n$
1446	9,4	1473	4,1	1503	2,9	Ножничные CH_2/CH_3 колебания
1467	7,5					Ассимметричные деформационные CH_3 колебания
2850	16,9	2917	8,8	2981	8,3	Симметричные CH_3 растяжения
2883	12,5	2945	9,7	3016	7,5	Симметричные CH_2 растяжения
2935	8,8	2970	8,9			Ассимметричные CH_2 растяжения
2954	15,0	3008	9,5			Ассимметричные CH_3 растяжения
2966	16,9	3027	11,1			Ассимметричные CH_3 растяжения

Ножничные CH_2/CH_3 колебаниям. Спектральные линии в области 1400-1500 см^{-1} связаны с метиловыми и метиленовыми колебаниями. На рисунке 2 показана зависимость этих мод от давления. Спектральная линия на 1446 см^{-1} соответствует симметричным и асимметричным ножничным CH_2/CH_3 колебаниям. Линия характеризуется положительным значением $d\omega/dP$ до 28,5 ГПа (табл. 1).

Спектральная линия на 1467 см^{-1} соответствует ассиметричным деформационным CH_3 колебаниям. Исчезновение линии было зафиксировано при 3,8 ГПа.

Область CH_3 и CH_2 растяжений. Моды в области 2800-3200 см^{-1} связаны с симметричными и асимметричными метиловыми и метиленовыми растяжениями. На рисунке 2 показана зависимость этих мод от давления.

Спектральные линии на 2850 и 2883 см^{-1} соответствуют симметричным метиленовым и метиловым растяжениям, соответственно. Моды характеризуются положительным значением $d\omega/dP$ до 28,5 ГПа (табл. 1).

Спектральная линия на 2935 см^{-1} связана с ассиметричными метиленовыми растяжениями; спектральные линии на 2954 и 2966 см^{-1} соответствуют ассиметричным метиловым растяжениям. Моды характеризуются положительным значением $d\omega/dP$ до 8-9,5 ГПа (табл. 1). При более высоких давлениях было зафиксировано исчезновение спектральных линий.

Заключение

В результате исследования нам удалось выявить сдвиг всех спектральных линий *n*-докозана в область более высоких значений длин волн. Также мы определили исчезновение спектральных линий и появление новых мод в интервалах давлений 1,6-3,8 ГПа, 10,8-11,0 ГПа и 21,0-23,5 ГПа, что свидетельствует о фазовых переходах *n*-докозана. Важно отметить, что такое же поведение спектральных линий при фазовых переходах наблюдалось ранее и для более легких алканов, таких как этан (Shimizu et al., 1989), пропан (Kudryavtsev et al., 2017), пентан (Qiao и Zheng, 2005), гексан (Kavitha and Narayana, 2007) и гептан (Kavitha and Narayana, 2006).

Работа выполнена в рамках государственного задания, проект № 0330-2016-0012.

Литература

- Broadhurst M.G. An analysis of the solid phase behavior of the normal paraffins // Journal of Research of the National Bureau of Standards A. –1962. – V.66 - P.241–249.
- Goncharov A. F., Crowhurst J. C. Raman spectroscopy under extreme conditions // Journal of Low Temperature Physics – 2005. – V.139 – P.727–737.
- Kavitha G., Narayana C. Raman scattering studies on *n*-heptane under high pressure // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – V.110 – P.8777–8781.
- Kavitha G., Narayana C. Raman spectroscopic investigations of pressure-induced phase transitions in *n*-hexane // The Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – V.111 - P.14130–14135.
- Kudryavtsev D., Serovaiskii A., Mukhina E. et al. Raman and IR spectroscopy studies on propane at pressures of up to 40 GPa // The Journal of Physical Chemistry A. – 2017. – V.121. – P.6004-6011.
- Makarenko S., Puchkovska G., Kotelnikova E., Filatov S. Spectroscopic study of rotation-crystalline modifications of mixtures of *n*-paraffins $\text{C}_{22}\text{--}\text{C}_{24}$ // Journal of Molecular Structure. -2004. - V.704 – P.25–30.
- Mao H., Xu J.-A., Bell P. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 1986. – V.91 – P. 4673–4676.
- Mayo D. W., Miller F. A., Hannah R. W. Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra. –Wiley. – 2004.
- Qiao E., Zheng H. Raman scattering spectroscopic study of *n*-pentane under high pressure // Applied spectroscopy. – 2005. – V.59 – P.650–653.
- Shimizu H., Shimazaki I., Sasaki S. High-pressure Raman study of liquid and molecular crystal ethane up to 8 GPa // Japanese Journal of Applied Physics. – 1989. – V. 28 – P. 1632–1635.
- Spanu L., Donadio D., Hohl D., Schwegler E., Galli G. Stability of hydrocarbons at deep Earth pressures and temperatures // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2011. – V.108 – P.6843-6846.
- Sun L., Yi W., Wang L., et al. X-ray diffraction studies and equation of state of methane at 202 GPa // Chemical Physics Letters. – 2009. – V.473 – P.72-74.

УДК 549.621.95

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ХРОМИСТЫХ ГРАНАТОВ С ШИРОКИМИ ВАРИАЦИЯМИ СОДЕРЖАНИЯ СаО В СИСТЕМЕ СЕРПЕНТИН-ХРОМИТ-КОРУНД-СаО**Чепуров А.А.***Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск (achepurov@igm.nsc.ru)***CRYSTALLIZATION OF Cr-RICH GARNETS WITH WIDE VARIATIONS OF CaO IN THE SYSTEM SERPENTINE-CHROMITE-CORUNDUM-CaO****Chepurov A.A.***Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk (achepurov@igm.nsc.ru)*

Abstract. Cr-rich garnets found in inclusions in diamonds and mantle xenoliths have specific variations in CaO content: low-calcium varieties are presented by subcalcic pyrope from harzburgites and lherzolites, while the most highly calcareous varieties occur in the form of uvarovite garnet from wehrlites. The aqueous fluid is the last member of one of the possible metasomatic agents, which is capable of transporting geochemical components in natural conditions. The paper presents experimental results on the crystallization of Cr-rich garnets with wide variations of Cr₂O₃ and CaO in the model ultramafic system during the interaction of natural serpentine, chromite and corundum with Ca-containing aqueous fluid at a pressure of 5 GPa and a temperature of 1300 °C. The formation of Cr-rich pyrope garnets and uvarovitic garnets was demonstrated, and it was shown that the aqueous fluid can play a significant role in the crystallization of Cr-rich garnets.

Keywords: Cr-rich garnet, serpentine, chromite, experiment, high pressure

Химический состав гранатов из включений в природных алмазах и ксенолитах ультраосновных пород в отношении СаО и Cr₂O₃ весьма разнообразен, и по соотношению этих компонентов гранаты относят к нескольким типам парагенезисов: гарцбургитовому, лерцолитовому или верлитовому (Grutter et al., 2004). Самые низкокальциевые разновидности гранатов гарцбургитового парагенезиса (G10) характеризуются значениями СаО менее 3 мас.% и Cr₂O₃ на уровне 8-10 вес.%. При неизменном содержании Cr₂O₃, постепенное увеличение содержания СаО до 6-7 мас.% наблюдается в хромистых гранатах, относимых к лерцолитам. Наиболее высокое содержание кальция (СаО = 10 мас.% и более) обнаружено в гранатах верлитовой ассоциации. Силикатные минералы (оливин, пироксены), с которыми ассоциируют высокохромистые гранаты, отличаются повышенной магниальностью и довольно низкой железистостью. Образование гранатов в широком диапазоне химического состава связывают с мантийным метасоматозом перидотитов. Современные взгляды на метасоматические процессы, происходившие в литосферной мантии, изложены в работах (Harte et al., 1987; Pearson et al., 1995; Agashev et al., 2013). Кристаллизация хромистых гранатов в результате метасоматических реакций предполагает активное участие флюидов. Известно, что наряду с температурой и давлением, летучие компоненты играют важную роль в процессах минералообразования и генерации различных магм в условиях верхней мантии (Litasov et al., 2013). В данной работе представлены результаты экспериментального исследования кристаллизации хромистых гранатов с разными вариациями содержаний СаО и Cr₂O₃ в системе ультраосновного состава при взаимодействии природного серпентина, хромита и корунда с Са-содержащим водным флюидом.

Эксперименты были проведены на аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС). Ячейки высокого давления кубической формы изготовлены из смеси на основе ZrO₂ (ХЧ). Схема сборки ячейки показана на рис. 1. Параметры опытов: давление 5 ГПа, температура 1300°C, длительность 25 часов. Погрешность измерения давления и температуры принимали равной ±0.2 ГПа и ±25°C, 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).

Исходными материалами для исследования были природные образцы серпентина (антигорита) и хромита. Природный серпентин из офиолитов Восточного Саяна (Россия) имел следующий состав (вес. %): SiO₂ — 41.53; TiO₂ — 0.02; Al₂O₃ — 0.95; FeO — 2.74; MnO — 0.14;

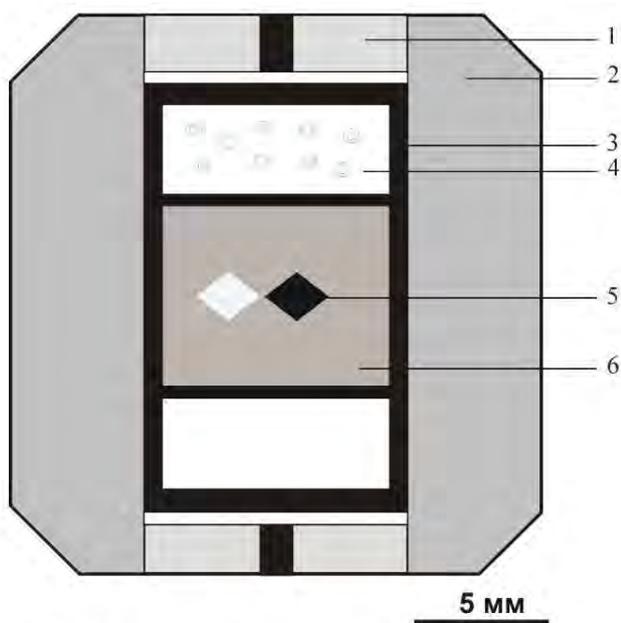


Рис. 1. Схема ячейки высокого давления:
 1 – торцевая шайба с электрическим контактом;
 2 – контейнер; 3 – графитовый нагреватель;
 4 – шайба из смеси ZrO_2 и CaO ; 5 – хромит и корунд; 6 – серпентин.

MgO — 42.15; CaO — 0.05; Na_2O — 0.30; K_2O — 0.02; P_2O_5 — 0.00; п.п.п. — 12.42; сумма — 100.32. Серпентин для экспериментов был подготовлен в виде тонкозернистого порошка с размером зерен около 5 мкм. Серпентин в качестве модельной среды был выбран из следующих соображений. Как известно, крайней стадией регрессивного метаморфизма перидотитов является серпентинизация. Серпентинит — типичный продукт гидротермального преобразования ультраосновных пород. Вследствие выщелачивания он обеднен кальцием и имеет достаточно высокое отношение $Mg/(Mg+Fe)$, для того, чтобы в ходе субдукционного погружения раскристаллизоваться при соответствующих P-T условиях в гарцбургит — дунитовый парагенезис. При этом процессы преобразования стимулируются за счет выделяемой при разложении серпентина воды (Ulmer, Trommsdorff, 1995). Таким образом, в начальной стадии каждого эксперимента образец представлял собой модельный гарцбургит, а также флюид преимущественно

водного состава, который присутствовал в межзерновом пространстве. В качестве источника хрома использовали зерна хромита размером 1-2 мм из ксенолитов перидотитов трубки Удачная (Якутия). Состав хромита (мас.%): SiO_2 — 0; TiO_2 — 0.67; Al_2O_3 — 6.10; Cr_2O_3 — 54.04; FeO — 26.97; MnO — 0; MgO — 11.51; сумма — 99.29. Зерна корунда (Al_2O_3) размером 0.1-0.2 мм были добавлены в исходную систему для увеличения валового количества глинозема, ввиду низкого содержания Al_2O_3 в хромите. Исходный образец опрессовывали в виде цилиндра антигорита с расположенными в центральной части зернами хромита и корунда. Образец устанавливался непосредственно в нагреватель и изолировали по торцам графитовыми дисками. Источником кальция служил реактив CaO (ХЧ), добавленный к диоксиду циркония в весовой пропорции 1:19. Из смеси изготовили шайбу, которую установили сверху над образцом серпентина, таким образом, моделируя сторонний источник кальция в системе. Используемая нами открытая схема сборки позволяла водному флюиду, образовавшемуся за счет дегидратации антигорита, взаимодействовать с веществом находящимся в близости к образцу серпентина во время опытов. Ранее было показано, что при P-T параметрах наших экспериментов водный флюид участвует в химических реакциях лишь как транспортер компонентов, не приводя к образованию водосодержащих фаз (Чепуров и др., 2012). Составы новообразованных фаз после экспериментов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA LMU и X-гау микроанализатора JXA-8100.

Были проведены три серии экспериментов с разными комбинациями исходных материалов: серия А) сборка “-CaO” с добавлением Al_2O_3 ; серия В) сборка “+CaO” с добавлением Al_2O_3 ; серия С) сборка “+CaO” без Al_2O_3 . Такой подход использовали для достижения кристаллизации хромистых гранатов с различными соотношениями $CaO/Cr_2O_3/Al_2O_3$. После экспериментов во всех образцах оливин занимал большую часть объема независимо от сборки системы. Оливин характеризуется высокой магнезиальностью и содержит около 3 мас.% FeO . В образцах из экспериментов серий А) и В) гранат выделялся на фоне основной массы ярким малиновым цветом, а гранат, кристаллизовавшийся в серии С) имел насыщенный зеленый цвет. Ортопироксены, обнаруженные в опытах серии А) и В) также высокомагнезиальные и содержат 1.70 - 1.94 мас.% FeO . Клинопироксены из опытов серии С) являются диопсидом с содержанием CaO 19.61 - 23.97 мас.%. Гранаты из серии А) характеризуются очень низким содержанием CaO (0.16 - 0.40 мас.%), при этом их хромистость достаточно высокая (5.35 - 11.46 вес.% Cr_2O_3). Гранаты из серии В) также имеют высокую хромистость (6.54 - 12.22 мас.% Cr_2O_3), но их отличает повышенное содержание CaO (2.97 - 6.09 вес.%). Гранаты из серии С) характеризуются очень

высоким содержанием CaO (13.32 - 24.03 мас.%), а содержание хрома колеблется в интервале 16.07 - 21.62 мас.% Cr_2O_3).

Проведенные эксперименты наглядно продемонстрировали роль водного флюида как транспортера петрогенных компонентов, в частности кальция и хрома, при метасоматическом преобразовании образцов модельных перидотитов. В начале экспериментов при температуре 700°C начиналась дегидратация серпентина с образованием оливина, ортопироксена и водного флюида по реакции (Чепуров и др., 2010):



Усредненная скорость миграции флюида, обусловленная просачиванием в интерстициях между минеральными зернами, составляет ~ 1.5 мм/час (Чепуров и др., 2015). В течение опытов флюид, по всей видимости, распространяется на всю рабочую зону нагревателя, при этом, захватывая петрогенные компоненты, в том числе и CaO , расположенный в стороннем источнике. Далее флюид переносил захваченные им компоненты и реагировал с продуктами разложения серпентина. В опытах серии А), гранаты по химическому составу попадают в низкокальциевую часть области гарцбургитовых гранатов из включений в природных алмазах (рис. 2). В опытах серии В) система содержала CaO . Водный флюид транспортировал, в дополнение к хрому и алюминию, еще и кальций. Это, в конечном счете, отразилось на составе новообразованного граната: при высокой хромистости (Cr_2O_3 около 10 мас.%) пироповый гранат содержал повышенное количество CaO . Эксперименты серии С) выявили ассоциацию минералов, по химическому составу близкую к редким образцам природных гранат-содержащих верлитов: высоко-магнезиальный оливин вместе с диопсидом и зеленым гранатом, близким к уваровиту.

Перенося полученные экспериментальные результаты на природные объекты, следует отметить, что образование самых низкокальциевых хромистых гранатов гарцбургитовой ассоциации в природных условиях может происходить лишь в сильно обедненной по кальцию системе, что соответствует наиболее истощенным ультраосновным породам. Далее, на ранних этапах метасоматоза может происходить небольшое поступление кальция в породу и Ca -содержащий водный флюид, мог являться одним из таких метасоматических агентов. В этих условиях уже могла происходить кристаллизация хромистых гранатов в довольно широком диапазоне, который на диаграмме $\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ соответствует практически всей области гарцбургитов, с вертикальным трендом от субкальциевых гранатов с содержанием CaO около 1 мас.% до умеренно-кальциевых разновидностей (CaO до 5 мас.%). Образование уваровитовых гранатов ультраосновной ассоциации, судя по результатам экспериментов, также можно связывать с мантийным метасоматозом при участии водного флюида. В результате взаимодействия хромитсодержащих гарцбургитов с водным флюидом, транспортирующим даже сравнительно небольшое количество кальция, возникают породы, состоящие из высокомагнезиального оливина, диопсидового клинопироксена, высококальциевого хромистого граната, а также хром-шпинели.

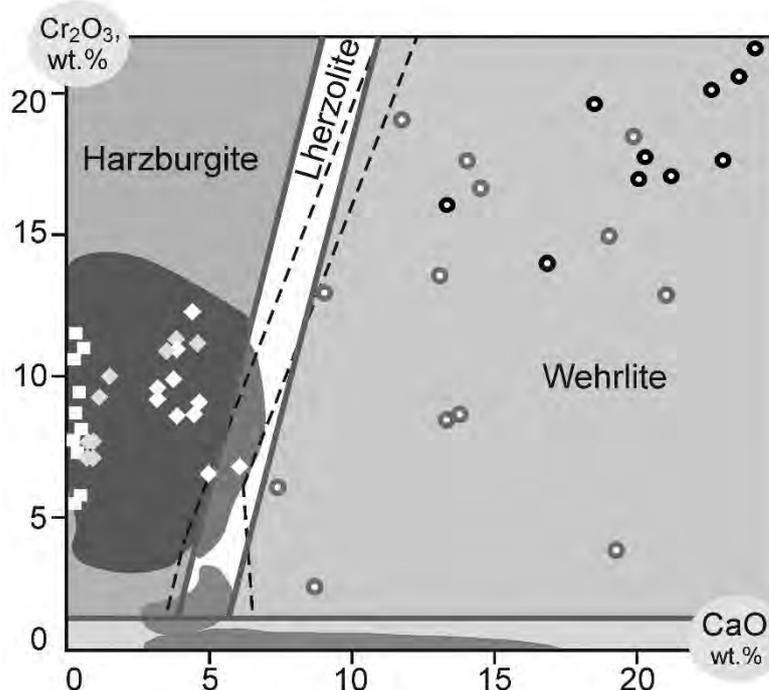


Рис. 2. Соотношение $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ (масс.%) в гранатах из экспериментов. Светлые квадраты – гранаты серии А); ромбы – серия В); черно-белые кружки – серия С). Выделенные поля составов природных гранатов из работы Stachel, Harris, 2008. Пунктиром показана область перидотитовых гранатов по Sobolev et al. (1973). Серо-белые кружки – составы редких верлитовых гранатов из вышеприведенных работ.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты еще раз подтверждают современные представления о метасоматическом генезисе хромистых гранатов ультраосновных ассоциаций. Водный флюид, как один из главных компонентов системы, может играть существенную роль при кристаллизации хромистых гранатов. В результате реакций хромитсодержащих гарцбургитов с водным флюидом, транспортирующим кальций, возникают породы, состоящие преимущественно из высокомагнезиального оливина, орто- или клинопироксена, хромистой шпинели и граната, состав которого изменяется в широком диапазоне, демонстрируя вертикальный тренд от низкокальциевых пироповых разновидностей гарцбургитовой ассоциации до высококальциевых уваровитовых гранатов из верлитов.

Благодарности.

Работа выполнена в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН в рамках проекта № 0330-2016-0012. Исследования фаз были проведены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

Литература

- Соболев Н.В., Бартошинский З.В., Ефимова Э.С., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н. Ассоциация оливин-гранат-хромдиопсид из якутского алмаза. ДАН СССР, 1970, 192, № 6, 1349-1352.
- Чепуров А.И., Сонин В.М., Тычков Н.С., Кулаков И.Ю. Экспериментальная оценка реальности просачивания (миграции) летучих компонентов ($H_2 + CO_2$) в породах мантийного клина. ДАН. 2015, 464, № 1, 100-104.
- 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 Р-Т параметрах в процессе разложения антигорита. Геология и геофизика, 2012, 53, № 3, 305-320.
- Чепуров А.И., Томиленко А.А., Жимулёв Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Сурков Н.В., Ковязин С.В. Проблема воды в верхней мантии: разложение антигорита. ДАН, 2010, 434, № 3, 391-394.
- Agashev A.M., Ionov D.A., Pokhilenko N.P., Golovin A.V., Cherepanova Y., Sharygin I.S. Metasomatism in lithospheric mantle roots: Constraints from whole-rock and mineral chemical composition of deformed peridotite xenoliths from kimberlite pipe Udachnaya. Lithos, 2013, 160-161, 201-215.
- Grutter H.S., Gurney J.J., Menzies A.H., Winter F. An updated classification scheme for mantle-derived garnet, for use by diamond explorers. Lithos, 2004, V. 77(1-4), P. 841-857.
- Harte B., Winterburn P.A. & Gurney J.J. // Metasomatic and enrichment phenomena in garnet peridotite facies mantle xenoliths from the Matsoku kimberlite pipe, Lesotho. In: Menzies M.A. & Hawkesworth C.J. (eds.). Mantle metasomatism. London: Academic Press, 1987, pp. 145-220.
- Litasov, K.D., Shatskiy, A., Ohtani, E., 2013. Earth's mantle melting in the presence of C-O-H-bearing fluid. In: "Physics and Chemistry of the Deep Earth", editor S. Karato, Wiley, New York, pp. 38-65.
- Pearson D., Shirey S., Carlson R., Boyd F.R., Pokhilenko N., Shimizu N. Re-Os, Sm-Nd, and Rb-Sr isotope evidence for thick Archaean lithospheric mantle beneath the Siberian craton modified by multistage metasomatism. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59, 959-977.
- 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.
- Ulmer P., Trommsdorff V. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. Science, 1995, 268, № 5212, 858-861.

УДК 544

О ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ АЛМАЗОВ “СМЕШАННОГО” ПАРАГЕНЕЗИСА

Шацкий А.Ф.^{1,2}, Литасов К.Д.^{1,2}¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск (shatskiy@igm.nsc.ru)

EXPERIMENTAL VIEW ON MINERAL INCLUSIONS OF “MIXED” PARAGENESIS IN DIAMONDS

Shatskiy A.F.^{1,2}, Litasov K.D.^{1,2}¹Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, ²Novosibirsk State University, Novosibirsk (shatskiy@igm.nsc.ru)

Abstract. The natural diamonds could be formed during reduction of carbonatite melt, which can be derived by partial melting of carbonated eclogites in subducted slab. The partial reduction of this melt should cause precipitation of silicate solutes simultaneously with diamond. Decreasing bulk CO_2 , which accompanies reduction, changes the mineral assemblage co-precipitating with diamond in following sequence: eclogite (Coe + Cpx + Grt) \rightarrow pyroxenite (Cpx + Opx + Grt) \rightarrow lherzolite (Ol + Opx + Cpx + Grt) \rightarrow wehrlite (Ol + Cpx + Grt). This would explain the formation of diamonds from group A eclogite with mineral inclusions of “mixed” paragenesis, where two-phase coesite + clinopyroxene ($\text{Jd}_7\text{Di}_{85}\text{En}_3\text{Fs}_3$) inclusions and garnet ($\text{Prp}_{74}\text{Alm}_{17}\text{Grs}_9$) inclusions are located at the central zone and olivine (Fo93) inclusions are much closer to periphery. In our study clinopyroxene with close composition ($\text{Jd}_{10}\text{Di}_{83}\text{En}_3\text{Fs}_4$) was observed in coexistence with coesite at bulk CO_2 of 31 wt%, whereas olivine appears at bulk CO_2 of 15–23 wt%.

Keywords: diamond; mixed paragenesis; High-pressure; multianvil experiment; Earth’s mantle

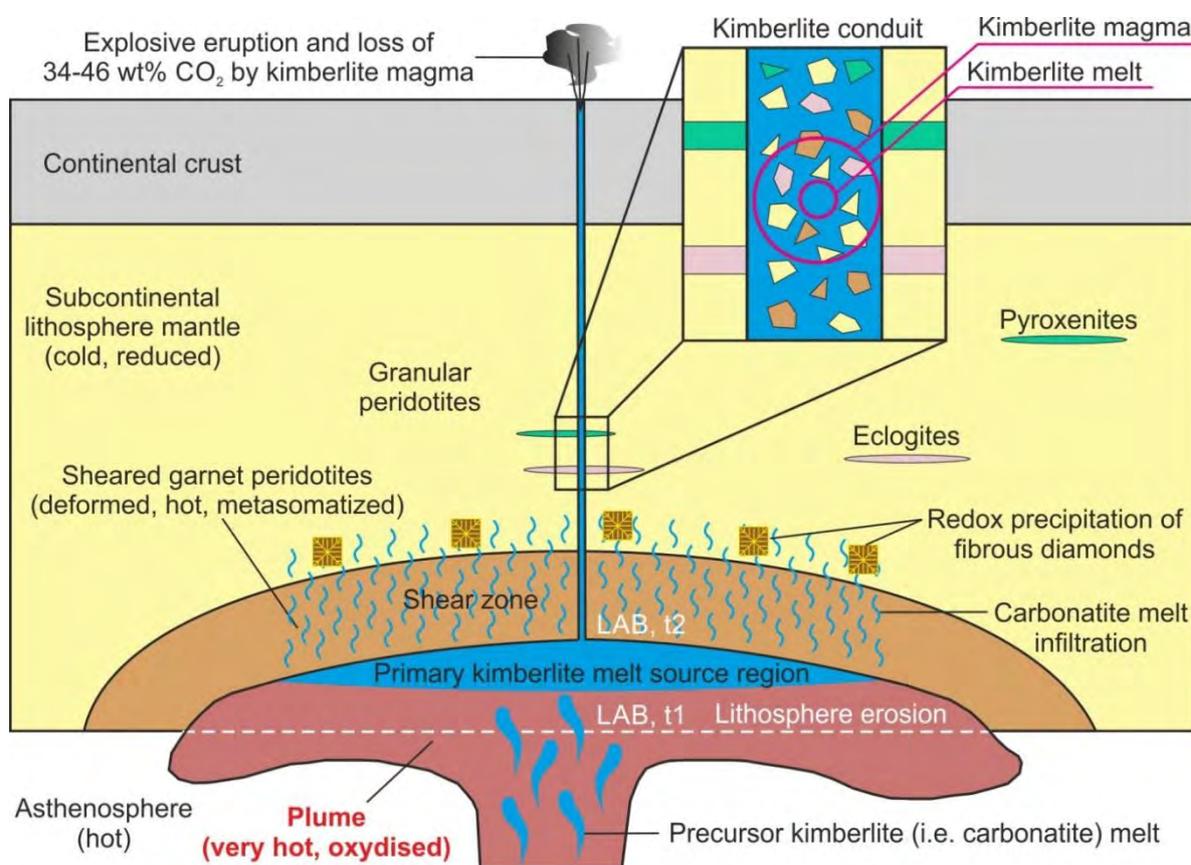


Рис. 1. Схема взаимодействия жидкого компонента термохимического плюма протокимберлитового (т.е. карбонатитового) расплава с литосферной мантией (Shatskiy et al., 2017).

По составу моно- и полиминеральных включений выделяют два парагенетических типа литосферных алмазов: перидотитовые и эклогитовые (Соболев, 1974). Согласно современным представлениям литосферные алмазы кристаллизовались из существенно карбонатных расплавов при их частичном восстановлении (Palyanov et al., 2013). Данные расплавы выполняли роль источника углерода, а также являлись катализаторами-растворителями кристаллизации алмаза (т.е. понижали кинетический барьер алмазообразования до условий, оцениваемых для природного процесса, 5-7 ГПа, <1500 °С). Экспериментально установлено, что существенно карбонатные расплавы могли образовываться в результате частичного плавления материала субдукционных плит (карбонатизированных эклогитов) при *P-T* параметрах переходной зоны (Thomson et al., 2016). Согласно альтернативной гипотезе, карбонаты и их расплавы могли образовываться при окислении углерода в результате реакции диспропорционирования железа в восходящих мантийных потоках выше 660 км (Stagno et al., 2013).

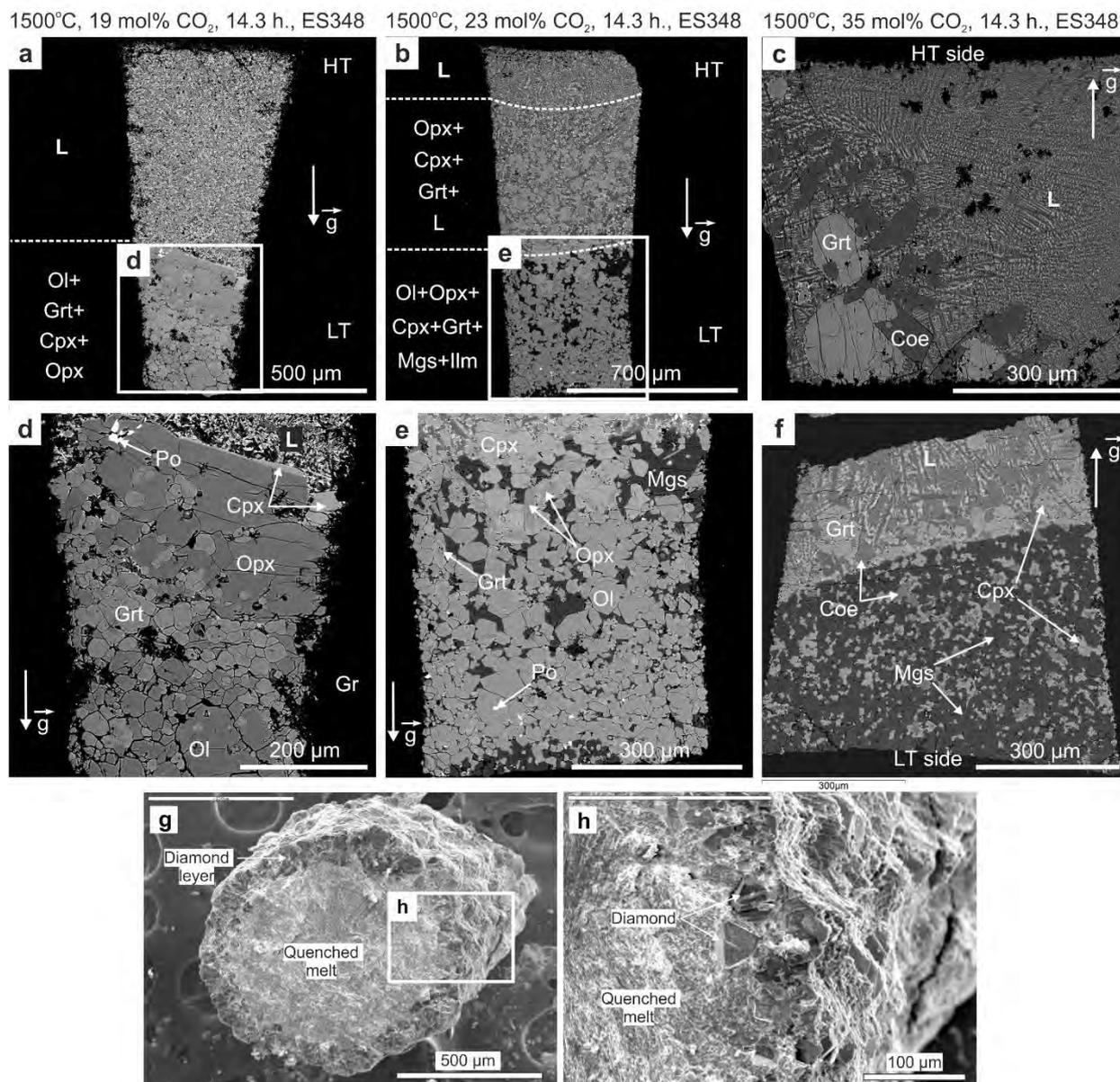


Рис. 2. Фотографии образцов BSE (a-f) и SEM (g, h). Образцы синтезированы в системе отвечающей по составу кимберлиту из трубки Удачная-Восточная при 6.5 ГПа и 1500 °С. g – gravity vector; Ol – olivine; Opx – orthopyroxene; Cpx – clinopyroxene; Grt – garnet; Coe – coesite; Mgs – magnesite; Ilm – picroilmenite; Rt – rutile; Po – pyrrhotite; Gr – graphite Dia - diamond.

Экспериментальная реконструкция состава самых глубоких расплавов (кимберлитов) при *P-T* параметрах их образования (Shatskiy et al., 2017) показала, что их состав был близок к кимберлит-ассоциированным алмазоносным магнезиокарбонатитам (Agashev et al., 2008).

Вероятнее всего протокимберлитовый (т.е. карбонатитовый) расплав являлся жидким компонентом термохимических плюмов, характеризующихся более окисленными обстановками по сравнению с окружающей мантией (Sharygin et al., 2015) (рис. 1). Просачивание таких расплавов в основание континентальной литосферы, характеризующейся восстановленными условиями, сопровождалось частичным восстановлением их карбонатной составляющей.

Большинство карбонат-силикатных систем имеют диаграммы эвтектического типа, в которых карбонат выполняет роль легкоплавкого компонента (растворителя тугоплавких силикатов) (Lee et al., 2000). Частичное восстановление карбонатов при их реакции с железом понижает концентрацию растворителя в системе и, как следствие, обеспечивает пересыщение карбонат-силикатного расплава (раствора) по отношению к силикатным минералам. Таким образом, кристаллизация алмаза в результате частичного восстановления карбонат-силикатного расплава должна сопровождаться нуклеацией и ростом силикатных минералов.

Полученные при 6.5 ГПа и 1500 °С экспериментальные данные (Shatskiy et al., 2017) указывают на то, что понижение содержания CO₂ в карбонат-силикатной системе кимберлитового состава сопровождается изменением минеральной ассоциации в следующей последовательности: эклогит (Coe + Cpx + Grt) → пироксенит (Cpx + Opx + Grt) → лерцолит (Ol + Opx + Cpx + Grt) → верлит (Ol + Cpx + Grt) (рис. 2 и 3).

Установленная закономерность может объяснять образование алмазов “смешанного” парагенезиса из эклогитов группы А. В этих алмазах включения коэсит + клинопироксен (Jd₇Di₈₅En₅Fs₃) и включения граната (Prp₇₄Alm₁₇Grs₉) приурочены к центральным зонам, а включения оливина (Fo₉₃) локализуются в периферических зонах кристаллов алмаза (Ragozin et al., 2006; Shatsky et al., 2008). В наших экспериментах близкий по составу клинопироксен (Jd₁₀Di₈₃En₃Fs₄) кристаллизовался совместно с коэситом при 1200 °С и 35 мол% CO₂ в системе, в то время как кристаллизация оливина происходила в интервале 15-27 мол% CO₂.

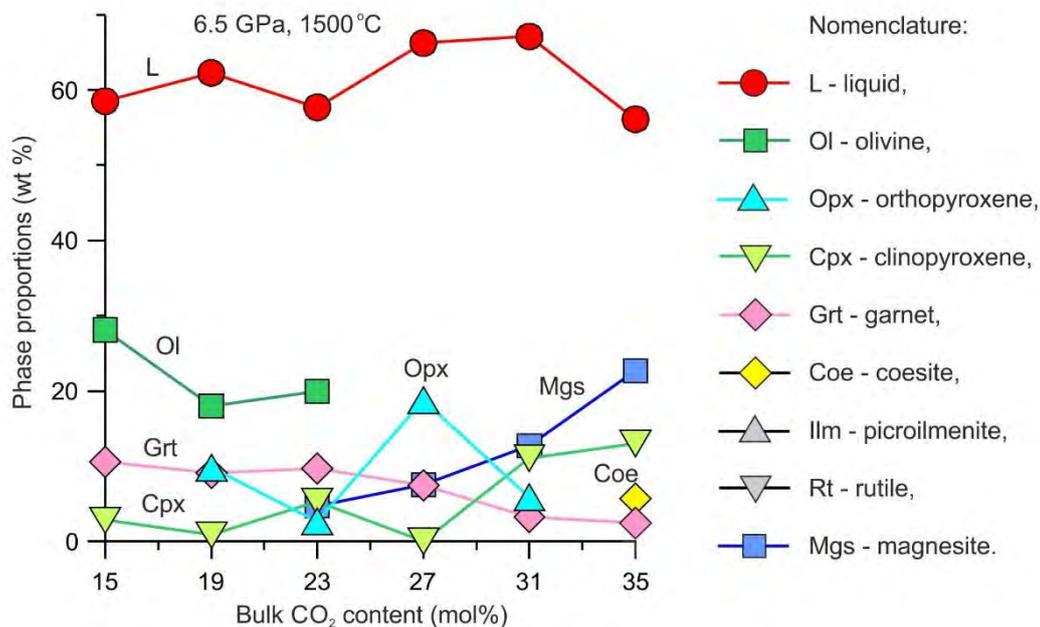


Рис. 3. Диаграмма, иллюстрирующая влияние валового содержания CO₂ в системе кимберлит из трубки Удачная-Восточная на состав минеральных ассоциаций, сосуществующих с расплавом, при 6.5 ГПа и 1500 °С.

Таким образом, постепенное уменьшение концентрации CO₂ при восстановлении карбонатитового расплава могло приводить к смене ассоциации минералов, сокристаллизующихся с алмазом, от коэсит-содержащей эклогитовой до оливин-содержащей перидотитовой.

Работа выполнена в рамках государственного задания, проект № 0330-2016-0006.

Литература

- Agashev, A.M., Pokhilenko, N.R., Takazawa, E., McDonald, J.A., Vavilov, M.A., Watanabe, I., and Sobolev, N.V. (2008) Primary melting sequence of a deep (> 250 km) lithospheric mantle as recorded in the geochemistry of kimberlite-carbonatite assemblages, Snap Lake dyke system, Canada. *Chemical Geology*, 255(3-4), 317-328.
- 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.
- 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.
- Ragozin, A., Shatsky, V., Zetgenizov, D., and Mityukhin, S. (2006) Evidence for evolution of diamond crystallization medium in eclogite xenolith from the Udachnaya kimberlite pipe, Yakutia. *Doklady earth sciences*, 407, p. 465-468. Springer.
- Sharygin, I., Litasov, K., Shatskiy, A., Golovin, A., Ohtani, E., and Pokhilenko, N. (2015) Melting phase relations of the Udachnaya-East group-I kimberlite at 3.0-6.5 GPa: experimental evidence for alkali-carbonatite composition of primary kimberlite melts and implications for mantle plumes. *Gondwana Research*, 28, 1391-1414.
- 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.
- Shatsky, V., Ragozin, A., Zedgenizov, D., and Mityukhin, S. (2008) Evidence for multistage evolution in a xenolith of diamond-bearing eclogite from the Udachnaya kimberlite pipe. *Lithos*, 105(3-4), 289-300.
- Stagno, V., Ojwang, D.O., McCammon, C.A., and Frost, D.J. (2013) The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior. *Nature*, 493(7430), 84.
- 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.
- Соболев, Н.В. (1974) Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Наука, Новосибирск.

ОБРАЗОВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГМ

УДК 549.5

КЛИНОПИРОКСЕНЫ И ХРОМШПИНЕЛИДЫ ИЗ ТЯЖЕЛОЙ ФРАКЦИИ КИМБЕРЛИТОВ КИМОЗЕРА (КАРЕЛИЯ)Азарова Н.С.¹, Бовкун А.В.¹, Носова А.А.², Гаранин В.К.¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва (nadiya-azarova@mail.ru)**CLINOPYROXENES AND CHROMSPHINELIDES FROM THE HEAVY FRACTION OF KIMBERLITE ROCKS OF KIMOZERO (KARELIA)**Azarova N.S.¹, Bovkun A.V.¹, Nosova A.A.², Garanin V.K.¹¹Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow (nadiya-azarova@mail.ru)

Abstract. Presents results of a study of the morphology, phase and chemical composition of clinopyroxene and chrome spinel from the early Proterozoic kimberlite pipe, Kimozero (Karelia). The clinopyroxenes are represented by diopside (Mg# 84.6-93.7; Ca# 44,6 -49,7) containing 0.5 to 3.5 wt.% Cr₂O₃. About 12% of chrome spinel belong to the diamondiferous dunite-harzburgite paragenesis. Dominated by clinopyroxene and chromspinelides are lherzolite paragenesis. Among the disseminated chromspinel grains with high content of titanium.

Keywords: Kimozero pipe, kimberlite, oxide minerals, spinel, diopside, Karelia

Раннепротерозойские кимберлиты Кимозера, расположенные в пределах Карельского кратона, относятся к числу наиболее древних коренных проявлений алмазоносных пород. Возраст их формирования соответствует 1986±4 млн. лет (Самсонов и др., 2009). Основные индикаторные минералы этих кимберлитов – хромшпинелиды и ильменит, в очень малых количествах присутствуют пироп и клинопироксен (Устинов и др., 2009). Состав последнего охарактеризован слабо.

Изучены морфология и химический состав клинопироксена и хромшпинелидов из тяжелой фракции кимберлитов Кимозера.

Среди изученных зерен клинопироксена размером < 0,5 мм преобладают (около 70%) окрашенные в изумрудно-зеленый цвет, значительно реже встречаются бледно- и темно-зеленые. Большая часть зёрен прозрачна. Более половины выборки составляют обломки и расколотые зёрна, остальные – целые и повреждённые зёрна. Большинство зерен имеет неправильную форму, 17% составляют зерна с элементами огранки, 16% – округло-овальные. Поверхность большинства зерен шероховатая, значительно реже встречаются гладкие и с пирамидально-черепитчатым рельефом. Одна треть зерен имеет фрагменты тонкозернистой «рубашки» темной или светлой окраски (рис.1).

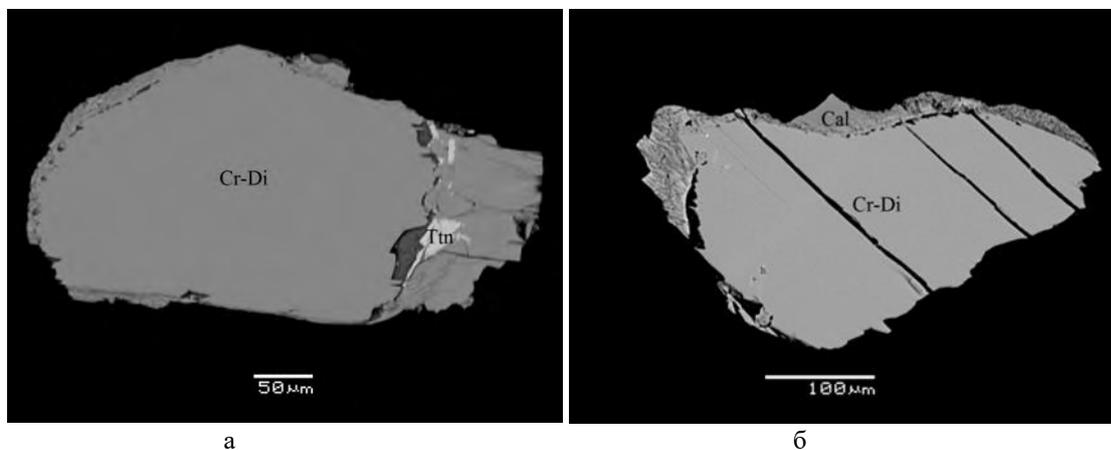
Среди хромшпинелидов (<0,5 мм) наиболее распространены обломки октаэдров с вициналями и корродированной поверхностью.

Для 42 зёрен клинопироксенов и 46 зерен хромшпинелидов методом рентгеноспектрального микроанализа определен химический состав

Практически все исследованные клинопироксены представлены диопсидом (Mg# 84,6-93,7; Ca# 44,6-49,7) (рис. 3а) с примесью жадеитового и космохлорового миналов, варьирующим по содержанию Cr₂O₃ (0,5-3,5 мас.%), Al₂O₃ (0,3-2,2 мас.%), TiO₂ (0-0,4 мас.%) и Na₂O (1-2,6 мас.%) (рис. 2). Согласно классификации (Архангельская..., 1999) состав диопсида соответствует клинопироксену мантийных слабоалмазоносных равномернозернистых лерцолитов, вебстеритов и пироксенитов (± ильменитовых).

Установлено, что диопсид с наиболее высоким содержанием Na₂O (2,3-2,6 мас.%), относящийся к парагенезису равномернозернистых лерцолитов и гранат-клинопироксен-хромшпинелевых сростков, характеризуется постоянной примесью TiO₂ (0,3-0,4 мас.%) и Cr₂O₃

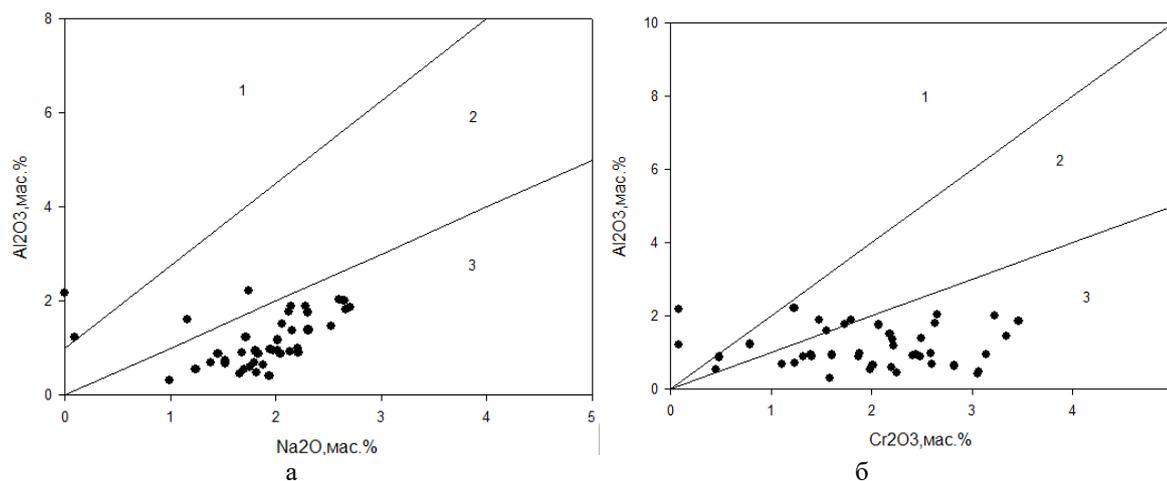
(1,8-3,5 мас.%). Одно из зерен (1,5 мас.% Cr_2O_3 ; 1,6 мас.% Al_2O_3 ; 1,1 мас.% Na_2O) сходно по составу с хромдиопсидом из включений в алмазе (Архангельская..., 1999). В целом около 88% исследованной выборки составляют зерна, содержащие > 1 мас.% Cr_2O_3 . Преобладает (45%) хромдиопсид с содержанием Cr_2O_3 от 1,5 до 2,5 мас.%. Количество зерен, содержащих > 3 мас.% Cr_2O_3 , составляет около 14%. Единичные зерна характеризуются высоким содержанием FeO_Σ (~11мас.%) при очень малом количестве Cr_2O_3 (0,1 мас.%) и Na_2O (до 0,1 мас.%). Для них $\text{Mg}\#$ и $\text{Ca}\#$ составляют 73,2-73,7 и 35,1-35,9, соответственно.



а

б

Рис. 1. Зерна клинопироксена с мелкозернистой титанит-хлоритовой (а) и карбонатной (б) «рубашкой». Изображения в отраженных электронах



а

б

Рис. 2. Диаграммы составов для клинопироксена из кимберлитов Кимозеро. Цифрами обозначены области: 1 – шпинель-пироксеновой фации и шпинель-пироповой субфации; 2 – гроспидитовой субфации; 3 – коэситовой субфации (Саблуков и др., 2000)

На диаграммах в координатах $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2) фигуративные точки составов изученных клинопироксенов расположены преимущественно в поле высокобарической субфации глубинности (34-40кбар).

Сравнение химического состава изученных клинопироксенов из трубки Кимозеро с составами этого минерала из кимберлитов Золотицкого, Верхотинского и Кепинского полей Архангельской алмазоносной провинции выявило их сходство (рис. 3а). В кимберлитах названных полей более половины (55-69%) выборок составляют клинопироксены из равномернозернистых лерцолитов (Архангельская..., 1999). Кроме того, клинопироксены названных объектов в целом обладают пониженным содержанием алюминия по сравнению с клинопироксеном из кимберлитов других алмазоносных провинций.

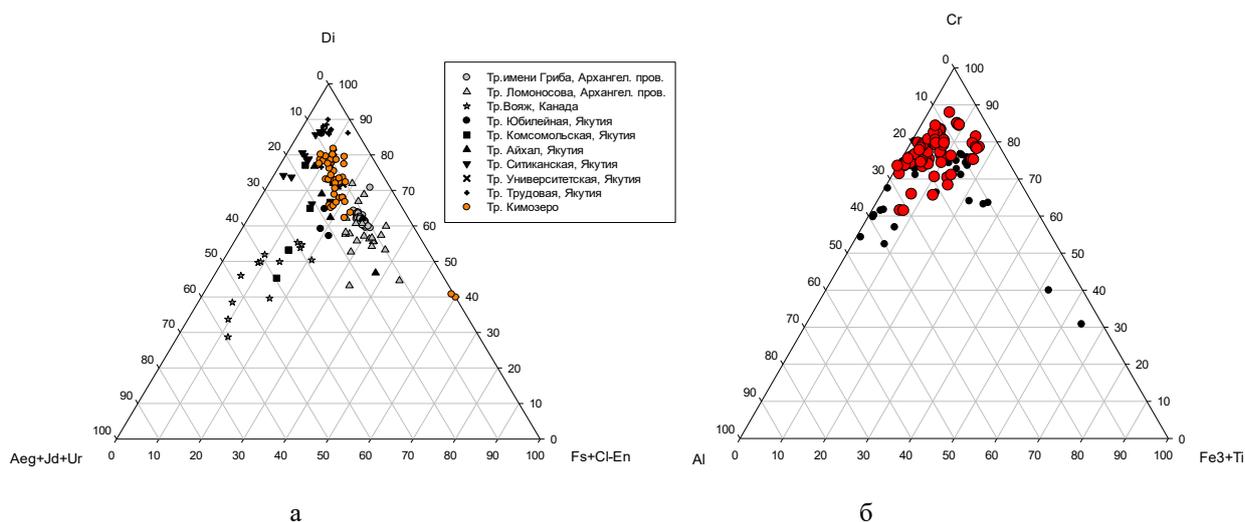


Рис. 3. Диаграммы составов для клинопироксена (а) и хромшпинелидов (б) из кимберлитов Кимозеро. На рис. а приведены данные для клинопироксена из кимберлитов Мира (Каргин и др., 2017; Кудрявцева и др., 2005; Smart, 2017; Ashcherkov и др., 2016, 2017), на рис. б черными кружками обозначены точки составов хромшпинелидов кимберлитов Кимозеро по данным (Путинцева и Спиридонов, 2017)

Около 12% изученных зерен хромшпинелидов по составу (Cr# 81-93, до 0,6 мас.% TiO_2 , 10-13 мас.% MgO) соответствуют хромиту алмазоносных дунитов и гарцбургитов. Преобладают (75%) варьирующие по составу (Cr# 66-93, до 2,6 мас.% TiO_2 , 9,7-13,5 мас.% MgO) хромшпинелиды лерцолитового парагенезиса. Часть зерен (около 8%) обогащена TiO_2 (3,7-4,8 мас.%) и Fe_2O_3 при Cr# 81-94. В периферических зонах большинства зерен количество MgO резко снижается, увеличивается содержание FeO, появляется примесь MnO и ZnO (рис. 4).

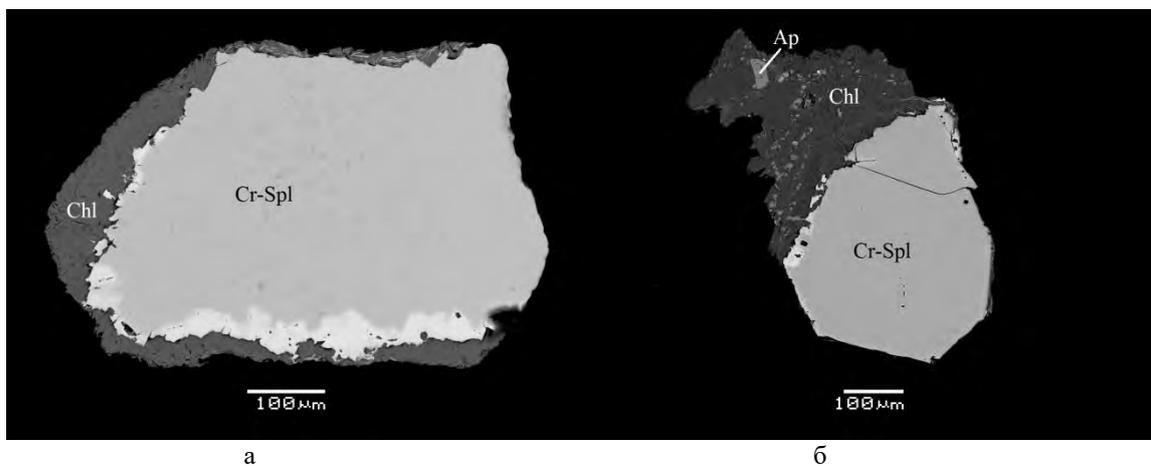


Рис. 4. Зерна хромшпинелидов с обогащёнными FeO, MnO и ZnO краевыми зонами и хлоритовыми примазками. Изображения в отраженных электронах

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, клинопироксены и хромшпинелиды из кимберлитовых пород Кимозерского проявления относятся преимущественно к лерцолитовому парагенезису. Среди хромшпинелидов распространены зерна с повышенным содержанием титана. Хромит алмазоносного дунит-гарцбургитового парагенезиса составляет около 12%.

Литература

Атлас. Морфогенез алмаза и минералов-спутников в кимберлитах и родственных породах Архангельской кимберлитовой провинции. – 1-е изд. – М.: Поляр. Кр., 2005, 624.
Архангельская алмазоносная провинция (геология, петрография, геохимия и минералогия) / Под ред. О.А. Богатикова, М.: МГУ, 1999, 524 с.

- Путинцева Е.В., Спиридонов Э.М. Древнейшие в России алмазоносные кимберлиты и метакимберлиты Кимозера, Карелия // Известия ВУЗов. Геология и разведка. 2017.
- Саблуков С.М., Саблукова Л.И., Шавырина М.В. Мантийные ксенолиты из кимберлитовых месторождений округлых алмазов Зимнебережного района, Архангельская алмазоносная провинция // Петрология. 2000. Т.8. №5. С. 518-548.
- Самсонов А.В., Ларионова Ю.О., Сальникова Е.Б. и др. Изотопная геохимия и геохронология палеопротерозойских кимберлитов Кимозерского проявления (Карелия). В кн.: Мат. IV Росс. конф. изотоп. геохронол. СПб. 2009. С.158-161.
- Устинов В.Н., Загайный А.К., Смит К.Б. и др. Раннепротерозойские алмазоносные кимберлиты Карелии и особенности их формирования // Геология и геофизика. 2009 Т. 50. № 9. С. 963-977.
- Ashchepkov I.V., Kuligin S.S., Vladykin N.V. et. Comparison of mantle lithosphere beneath early Triassic kimberlite fields in Siberian craton reconstructed from deep-seated xenocrysts // Geoscience Frontiers 7 (2016), p. 639-662.
- Ashchepkov I.V., Logvinova A.M., Ntaflos T., et. Alakit and Daldyn kimberlite fields, Siberia, Russia: Two types of mantle sub-terrane beneath central Yakutia? // Geoscience Frontiers 8 (2017), p.671-692.
- Kargin A.V., Sazonova L.V., Nosova A.A. et. Sheared peridotite xenolith from the V. Grib kimberlite pipe, Arkhangelsk Diamond Province, Russia: Texture, composition, and origin // Geoscience Frontiers 8 (2017), p.653-669.
- Smart K.A., Tappe S., Simonetti S.S. et. Tectonic significance and redox state of Paleoproterozoic eclogite and pyroxenite components in the Slave cratonic mantle lithosphere, Voyageur kimberlite, Arctic Canada // Chemical Geology 455 (2017), p. 98-119.

УДК 552.113

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ОТНОШЕНИЙ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОНГОНИТОВОГО РАСПЛАВА МАССИВА АРЫ-БУЛАК**Алферьева Я.О.¹, Новикова А.С.¹, Дмитриева А.С.²**¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва; ²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, (YanaAlf@ya.ru)**EXPERIMENTAL STUDY OF PHASE RELATIONS IN CRYSTALLIZATION OF ONGONITE MELTS FROM THE ARY-BULAK INTRUSION****Alferyeva Ya.O.¹, Novikova A.S.¹, Dmitrieva A.S.²**¹Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow; ²Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk (YanaAlf@ya.ru)

Abstract. Samples from three several zones of Ary-Bulak 1) porphyritic ongonites, 2) high Ca and F porphyritic ongonites, and 3) aphyric rock were explored under the temperatures 700 and 800°C and pressure 1 kbar with different amount of water 3, 5 10% on hydrothermal high-pressure equipment. Liquidus is attained for high Ca and F porphyritic and aphyric ongonites. Liquidus phases for them are fluorine and topaz.

Keywords: ongonites, high-fluoride granite systems

С целью определения состава ликвидусных фаз и условий кристаллизации онгонитов массива Ары-Булак проведены эксперименты по плавлению образцов этих пород. Эксперименты проводились на кафедре петрологии геологического факультета МГУ им. Ломоносова на установке высокого давления с внешним нагревом, холодным затвором при давлении 1 кбар и температурах 700 и 800°C. Точность поддержания температуры составляла 10°C, давления – 100 бар. Продолжительность экспериментов при 800°C 7 суток, при 700°C – 14 суток. Продолжительность закалки 10 мин. В качестве исходных веществ использовались образцы трех разновидностей пород массива, представляющие собой порфиоровые онгониты (образец АРБ-28), порфиоровые Са-Ф онгониты (АРБ-24), афировые породы эндоконтактовой фации (АРБ-19). Все образцы для экспериментального изучения были предоставлены И.С.Перетяжко. Подробное их петрографическое описание и данные химического состава содержатся в работах (Перетяжко и др., 2007; 2010; 2011). Описание геологического строения массива также содержится в работах (Коваленко и др., 1976; Антипин и др., 2009).

К измельченным образцам пород добавлялось различное количество воды, полученная смесь помещалась в платиновые ампулы, которые затем заваривались с двух сторон. При 800°C были проведены опыты с содержанием воды 3, 10 и 15 мас.% от сухого вещества. При 700°C – 10 мас.%.

Представленные природные образцы имеют ряд важных петрохимических особенностей, которые отражаются в результатах экспериментов: в ряду пород от центральной фации порфиоровых онгонитов к эндоконтактовой фации афировых онгонитов отмечается уменьшение содержания SiO₂ и щелочей, рост СаО и F.

Продукты плавления порфиоровых онгонитов центральной фации массива (АРБ-28) при 700 и 800°C и различных содержаниях воды имеют одинаковый состав (табл.1, рис. 1). Полученные экспериментальные образцы состоят из алюмосиликатного стекла с небольшим количеством (1-2%) закалочных кристаллов. Состав стекла близок к валовому составу породы. В образцах также встречаются единичные зерна рудных минералов, близкие к существенно Nb разновидности колумбита.

Порфиоровый Са-Ф онгонит (АРБ-24) при 800°C состоит из алюмосиликатного расплава (95%) и флюорита (5%). Размер кристаллов флюорита достигает 10 мкм (рис. 2а). Они часто не имеют характерных кристаллографических очертаний и представлены округлыми зернами размером 5-7 мкм. Иногда образуют скопления до 50 мкм в диаметре. Изменение содержания воды в заданных пределах не влияет на фазовые отношения и химический состав фаз (табл. 1).

Таблица 1. Валовой состав исходной породы и состав фаз продуктов экспериментов (мас.%).

Условные обозначения: прочерк – нет данных, L – силикатное стекло, Flu – флюорит, Toz – топаз, Pl – плагиоклаз.

№ образца	ППП	Кол-во воды	Фаза	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	F	O=2F	Sum
Исходная порода											
АРБ-28	1,57	-	Вал. сост.	71,86	16,86	3,89	4,50	0,17	1,83	0,77	99,04
АРБ-24	3,92	-	Вал. сост.	62,78	14,83	3,44	3,96	9,85	3,56	1,50	97,74
АРБ-19	9,48	-	Вал. сост.	52,23	18,64	0,46	3,11	14,79	7,31	3,08	94,06
800°C											
АРБ-28	-	3	L	71,81	14,29	3,68	4,60	0,20	1,35	0,57	95,36
	-	10	L	71,36	14,14	3,46	4,66	0,17	0,74	0,31	94,23
	-	15	L	72,19	14,20	3,66	4,61	0,20	1,29	0,54	95,61
АРБ-24	-	3	L	68,60	15,32	3,43	4,46	1,71	2,32	0,98	94,86
	-	10	L	66,97	15,16	3,21	4,29	1,74	2,31	0,97	92,70
	-	15	L	68,43	15,40	3,37	4,35	1,69	2,19	0,92	94,50
АРБ-19	-	3	L	62,15	17,41	0,59	4,27	3,98	6,03	2,54	91,90
	-	10	L	66,42	14,44	0,61	4,37	2,61	4,09	1,72	90,83
	-	15	L	62,95	17,05	0,66	4,16	3,94	5,94	2,50	92,19
700°C											
АРБ-28	-	10	L	71,18	14,49	2,76	4,60	0,22	0,96	0,40	93,82
АРБ-24	-	10	L	70,01	13,91	1,59	4,32	1,56	1,52	0,64	92,27
	-	10	Pl	59,97	25,34	6,31	0,87	7,50	0,09	0,04	100,0
	-	10	Toz	32,52	56,56	0,00	0,05	0,12	18,73	7,89	100,1
АРБ-19	-	10	L	67,12	15,36	0,39	4,64	3,08	3,09	1,30	92,38
	-	10	Qtz?	98,82	1,42	0,00	0,21	0,21	0,48	0,20	100,1
	-	10	Toz	36,57	51,64	0,00	0,51	0,40	18,55	7,81	99,86
	-	10	Pl	48,94	32,70	1,88	0,39	15,48	0,06	0,03	99,42

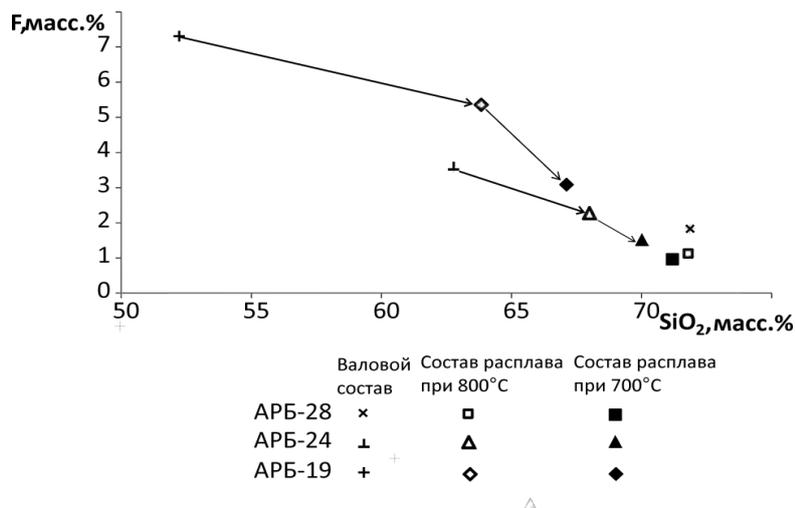
При понижении температуры до 700°C в образцах АРБ-24 (рис. 2б) равновесными кристаллическими фазами, кроме флюорита (15-20%), становятся топаз (до 5%) и плагиоклаз (15-20%). Количество расплава сохраняется достаточно высоким (60-65%). Размер зерен флюорита увеличивается примерно до 15 мкм. Присутствуют как округлые, так и ограненные разновидности. Плагиоклаз представлен удлиненными субидиоморфными или скелетными кристаллами размером до 20 мкм. Топаз – удлиненными или изометричными зональными кристаллами размером до 15 мкм. Размер зерен флюорита позволяет с достаточной точностью определить его состав (около 10 воспроизводимых замеров в каждом образце) и установить наличие в нем примеси кремния (0,2 ат.%), алюминия (0,1 ат.%), кислорода (2 ат.%). Состав плагиоклаза соответствует андезину. Отношение атомного количества фтора к кислороду в топазе равно 1:2.

Состав силикатного расплава в целом менее кремнеземистый, чем у АРБ-28 (рис. 1). Если пренебречь возможными потерями фтора при кристаллизации Ca-F онгонитов, то валовой состав образца можно считать составом расплава надликвидусной области. Тогда тренд рисунка 1 отражает изменение состава остаточного расплава в ходе кристаллизации этих пород. Происходит постепенное увеличение количества кремния и уменьшение содержания фтора при сохранении состояния насыщения по высокофтористым фазам (флюориту и топазу).

В афировых породах эндоконтакта (АРБ-19) при 800°C (рис. 3а) сосуществуют расплав (80-85%), флюорит (5-7%), топаз (5-10%). Флюорит, как и в случае порфировых онгонитов, имеет и

ограниченные, и округлые зерна. Размер достигает 20 мкм. Топаз представлен мелкими (до 5 мкм) удлинёнными кристаллами. При понижении температуры до 700°C появляется плагиоклаз и существенно кремнистая фаза (рис. 3б). Образцы содержат 50% стекла, 15% флюорита, 15% плагиоклаза, 5-10% топаза, 10% высококремнистой фазы. Для высококремнистой фазы характерно отсутствие кристаллических очертаний, размер от первых микрон до первых десятков микрон, наличие включений силикатного стекла, округлые изометричные и удлинённые формы.

Флюорит содержит примеси кремния, алюминия и пр. Состав плагиоклаза соответствует битовниту. Отношение F/O в топазе примерно равно 1/2. Состав высококремнистой фазы близок к кварцу, отличается присутствием примесей глинозема, щелочей, фтора. Размер фазы и воспроизводимость анализов позволяют с достаточной долей вероятности утверждать, что обнаруженные примеси являются характерными для высоко кремнистой фазы, а не вмещающего алюмосиликатного стекла.



Валовой состав и составы стекол образца АРБ-19 являются еще менее кремнистыми, чем в случае порфиrowого Ca-F онгонита. При понижении температуры кристаллизация высокофтористых фаз приводит к обогащению остаточного расплава кремнием и обеднению его фтором. Фазовые отношения при кристаллизации онгонитового расплава находятся в соответствии с результатами изучения модельной гаплогранитной высокофтористой системы (Граменицкий и др., 2005, Алферьева и др., 2011, 2018, Щекина и др., 2013), полученными ранее.

Рис. 1. Изменение содержания SiO₂ и F в валовом объеме и остаточном расплаве образцов.

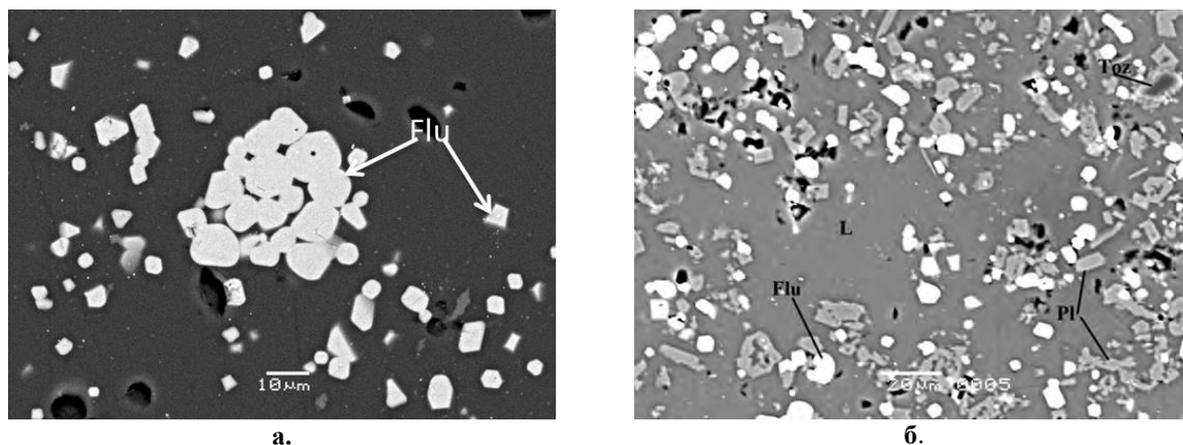


Рис. 2. Порфиrowый Ca-F онгонит (АРБ-24) после экспериментов при а) 800°C с различным количеством воды и б) 700°C.

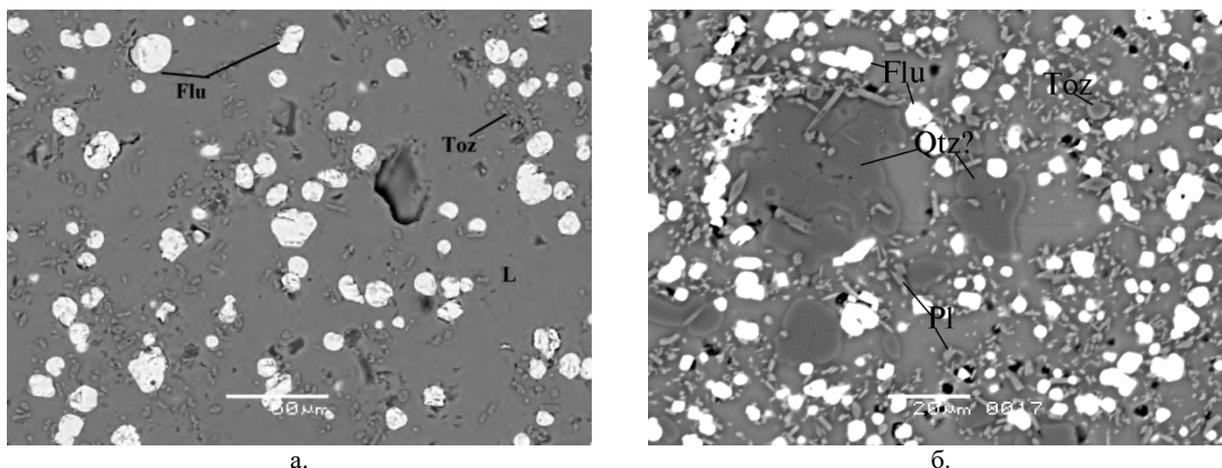


Рис. 3. Афировый онгонит фации эндоконтакта (АРБ-19) после экспериментов при а) 800°С с различным количеством воды и б) 700°С.

Выводы:

1) При параметрах экспериментов изменение содержания воды в системе от 3 до 15 мас.% существенно не влияет на фазовые отношения. 2) Ликвидусными фазами представленных образцов порфировых Са-F онгонитов (АРБ-24) и афировых пород эндоконтактовой фации (АРБ-19) являются флюорит и топаз. 3) Кристаллизация образцов порфировых онгонитов центральной фации (АРБ-28) начинается при температурах < 700°С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-05-0089).

Литература

- Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелинсиенитовой системе // Геохимия. 2011. № 7. С. 713–728.
- Алферьева Я.О., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Предельное содержание фтора и воды в гранитных высоко эволюционированных расплавах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 3. С. 70–76.
- Антипин В.С., Андреева И.А. Коваленко В.И. Кузнецов. В.А. Геохимические особенности онгонитов Ары-Булакского массива, Петрология, . 2009, том 17, №6, стр. 601–612
- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М: ГЕОС. 2005. 186 с.
- Коваленко В.И., Коваленко Н.И. Онгониты. М., Наука, 1976, 127 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, 2007а, 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.
- Перетяжко И.С., Савина Е.А., Дриль С.И., Герасимов Н.С. Rb-Sr изотопная система и особенности распределения Rb и Sr в породах массива онгонитов Ары-Булак, образованных при участии процессов фторидно-силикатной магматической несмесимости, Геология и геофизика, 2011, т. 52, № 11, с. 1776–1789.
- Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О. Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения // Петрология. 2013. Т. 21, № 5. С. 499–516.

УДК 553.491

**ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ОЦЕНКА РАВНОВЕСНОСТИ
ИНТЕРСТИЦИАЛЬНОГО РАСПЛАВА С КУМУЛУСНЫМИ МИНЕРАЛАМИ
В РАССЛОЕННЫХ КОМПЛЕКСАХ ВОСТОЧНО ПАНСКОГО МАССИВА**

Асавин А.М.¹, Аносова М.О.¹, Горбунов А.А.², Векслер И.В.³¹ГЕОХИ РАН, Москва, ²ПГНИУ Пермь, ³ИГиГ СО РАН, Новосибирск (aalex06@inbox.ru, art.gor.psu@ya.ru)

**CONDITIONS FOR CRYSTALLIZATION AND EVALUATION OF THE EQUILIBRIUM OF
INTERSTITIAL LIQUID WITH CUMULUS MINERALS IN THE EASTERN PANSKY
MASSIVE LAYERED COMPLEX**

Asavin A.M.¹, Anosova M.O.¹, Gorbunov A.A.², Veksler I.V.³¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Moscow, ²Perm State National University, Perm, ³Institute of Geology and Geophysics Siberia Academy, Novosibirsk (aalex06@inbox.ru, art.gor.psu@ya.ru)

Abstract. The distribution of rare-earth elements in the basic minerals of the stratified rhythms of the layers platinum reef Fedorovo-Pansky deposit was studied using LA ICP-MS analysis. We calculated the equilibrium temperatures and fO_2 during evolution of the plagioclase, pyroxene and interstitial melt in the layered platinum-bearing complexes of gabbro-norites of the East Pansky Massif on the basis of the rare earth europium geobarometer and a number of other geothermometers. The calculated equilibrium temperatures of the mineral-melt and oxygen fugacity show that within the typical stratified rhythm: gortonolite-olivine gabbogabbro-norite-plagioclase gabbro-anorthosite, these parameters changed significantly. This proves that the interstitial melt could be sufficiently fractionated during the formation of magmatic stratification, while rare elements were redistributed between the early minerals of the cumulus and the melt and the accumulation of ore elements took place. A number of numerical models for the accumulation of ore components are given. An estimate of the oxygen fugacity and the crystallization temperature indicates that in the cumulus at the stage of formation of magmatic stratification fO_2 changed very significantly (by 4-6 logarithmic units), even within individual layers of the rhythm. And this change was not accompanied by a significant change in crystallization temperatures.

Keywords: layered intrusion, platinum riff, intra camera differentiation, coefficient distribution, rare earth elements, geothermometry

ВВЕДЕНИЕ

Один из важнейших вопросов генезиса расслоенных массивов - это изменение состава расплава в магматической камере от этапа внедрения до появления интерстициального расплава равновесного с кумулутом в расслоенных комплексах. Если с макро составом материнского расплава существует более менее понятная картина (Davies et al. 1980; Eales et al. 1993; Latypov et al. 2001; Latypov et al. 2007; Wilson 2012), то с поведением редких элементов такой ясности пока нет (Tribuzi et al. 1999; Wilson et al. 1999; Sawthorn 2007; Latypov 2009). Сложность решения этой задачи состоит в том, что хорошо представляя себе путь кристаллизации основных расплавов в базальтовой системе и имея в качестве модельных материнских расплавов составы пород закалочных фаций, дайковых комплексов, расплавных включений в основных минералах, мы не можем адекватно оценить изменение

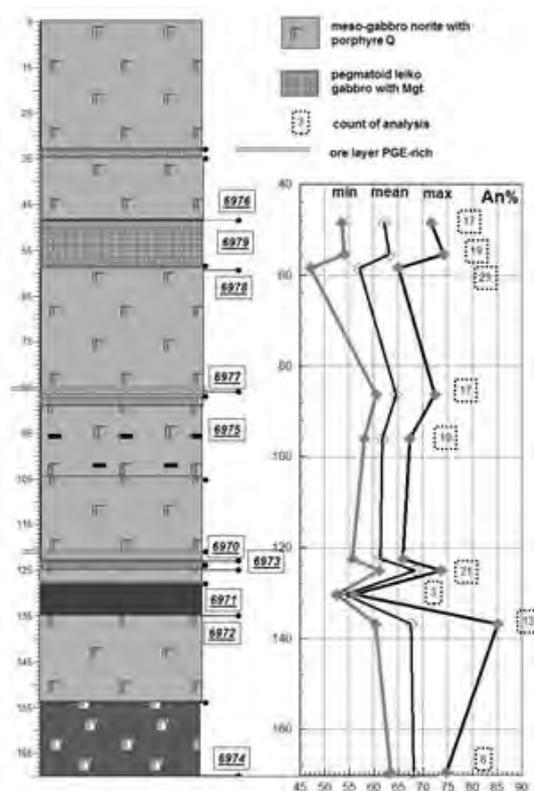


Рис. 1. Изученный разрез расслоенного ритма

состава интерстициального расплава во времени в отношении редких элементов. Исходя из существующих моделей генезиса основных расслоенных комплексов, мы можем рассчитать изменение состава равновесного расплава до уровня кристаллизации в камере 50-40%, далее простая модель фракционирования меняется на модель взаимодействия кумулюсной зоны ранних кристаллов с интерстициальным расплавом, количество которого постепенно снижается до первых процентов по мере полной кристаллизации интрузии.

При этом реализуются механизмы образования магматической расслоенности в различных частях камеры, и для расчета фракционирования редких элементов приходится применять более сложные модели. И важно, поскольку именно на этом этапе в расслоенных комплексах и образуются рудные зоны содержащие сульфиды и платиноиды.

Однако, как и в начале формирования магматической камеры, содержание редких элементов в интерстициальном расплаве определяется коэффициентами распределения редких элементов между кристаллами Pl, Орх, Ol, Срх и расплавом (Кр) и вариациями этой величины при изменении температур и фугитивности кислорода при эволюции системы. Поэтому оценка величины Кр и их вариации в массиве представляет достаточно важную задачу.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

На примере расслоенной зоны «В» Восточно-Панского массива мы провели оценку величин Кр плагиоклаза в габброноритах расслоенного комплекса. Для этого с помощью LA- ICP -MS (ГЕОХИ РАН) были получены данные по содержанию редких элементов в породах, на микрозонде исследованы вариации макросостава. Общая схема опробования представлена на рис. 1. Рудные горизонты приурочены к границе ритмов. Ритм начитается меланократовым габброноритом и заканчивается лейкократовым габбро до анортозита. Справа на рис.1 показано изменение состава плагиоклаза в породе. Видно, что для каждого из частей ритма характерен достаточно широкий интервал содержания анортита в различных зернах плагиоклаза. Это доказывает, что даже в пределах одной породы присутствуют как ранние плагиоклазы кумулуса, так и поздние – равновесные с изменившимся, дифференцированным составом интерстициального расплава. Таким образом, изменение состава плагиоклаза от нижней части ритма к верхней сопоставимо с вариациями состава в пределах одного слоя.

Аналогичную картину можно наблюдать в отношении распределения редких элементов в плагиоклазе. На рис. 2. показано почти линейный тренд изменения содержаний Ce-La в плагиоклазе, видно, что самые низкие содержания отвечают верхним частям ритма (лекократовым габбро и анортозитам) а самые высокие нижним частям – меланократовым габброноритам.

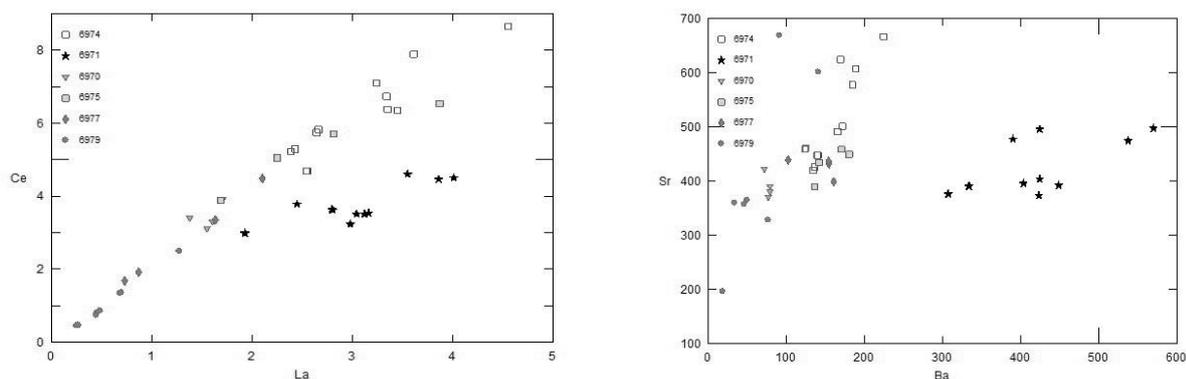


Рис.2. Распределение редких элементов в плагиоклазах в ритм.

Отдельный тренд образуют плагиоклазы из трахитоидных габброноритов (одни из наиболее ранних кумулюсных пород нижних частей ритма, черные звездочки). Они также отличаются повышенным содержанием бария. Тренд Sr-Ba аналогичен La-Ce, хотя и менее выражен.

Для расчета Кр необходимо знать содержание редкого элемента в равновесном расплаве. В качестве первого приближения мы взяли данные по составу расплавных микровключений в плагиоклазах Бушвельдского массива (Cawthorn 2007) и составы модельных первичных расплавов Бушвельда (Wilson 2012). Имеются и другие работы по оценке составов первичных магм, но в них нет такого полного спектра содержаний редких элементов. Для Федорово-Панского массива публикаций на эту тему нет. Из недавних работ можно упомянуть работу (Грошев 2011) в которой

приведены усредненные содержания по породам массива, которые могут быть рассмотрены как близкие к начальному составу первичной магмы. Конечно эти данные весьма приблизительные, но качественную картину вариаций Кр получить можно. На рис.3 представлены данные по распределению редких элементов в первичных магмах. Видно, что оценки состава показывают очень широкий интервал составов.

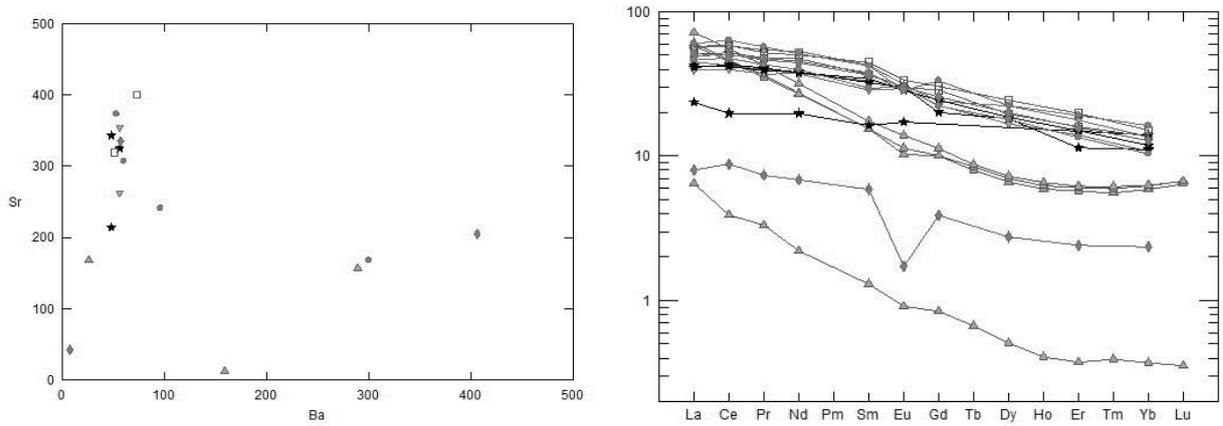


Рис.3. Распределение редкоземельных элементов в первичных расплавах в ppm (Cawthorn 2007; Wilson 2012;).

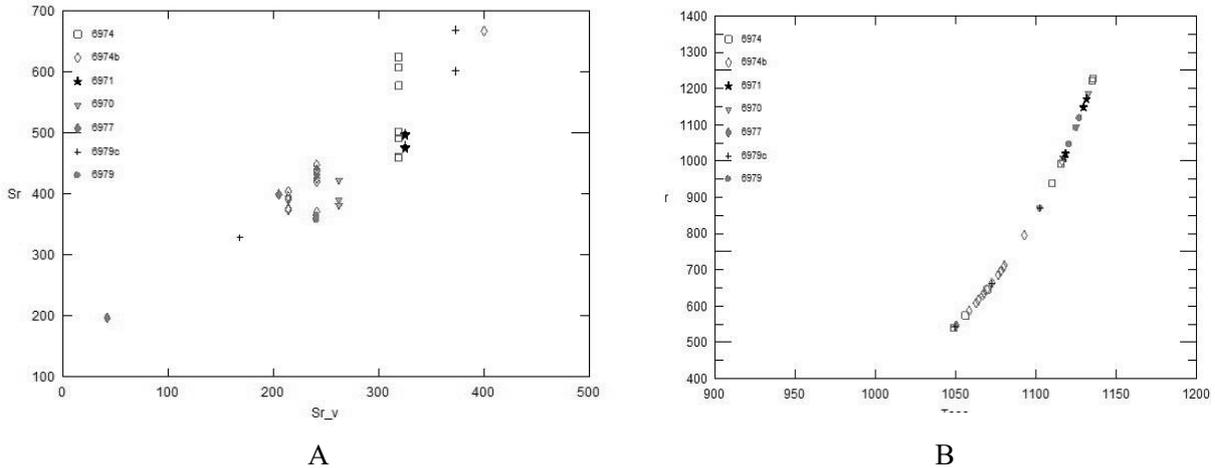


Рис.4. Распределение стронция в первичных расплавах в ppm (A). Соотношение расчетных температур T°C (B) по оси x (Sun et al. 1974) и по оси y (Terpley et al. 2010).

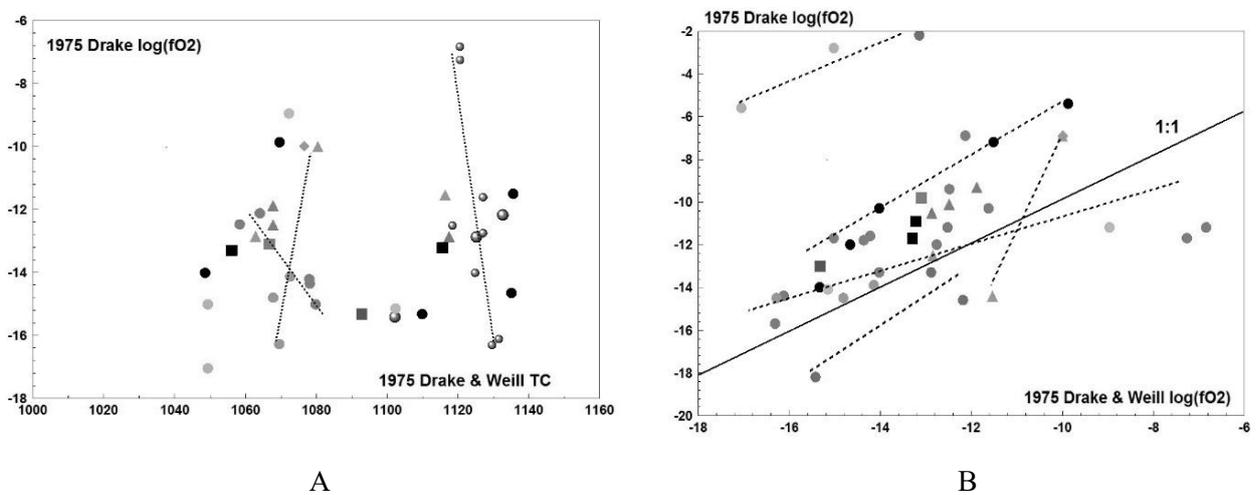


Рис.5. Рассчитанные величины $\log(fO_2)$ в зависимости от температуры по (Sun et al. 1974). Соотношение расчетных $\log(fO_2)$ полученных по двум независимым геотермометрам (Sun et al. 1974) и (Drake 1975). Линии точечные на графиках показывают тренды в пределах одной группы пород ритма.

Это понятно, поскольку длительная эволюция расплавов приводит к значительной дифференциации и изменению редких элементов в расплаве. Расчет Кр плагиоклаза проведен для Sr, Ba, La, Ce, Eu. Контроль величины Кр выполнен по разработанным в работах (Sun et al. 1974; Terpley et al. 2010; Bedard 2006;) геотермометров. На рис.4 представлены расчеты температур по стронциевому геотермометру. На рис.4. А показано вариации Кр. Удалось рассчитать интервал температур по геотермометрам из работ (Sun et al. 1974; Terpley et al. 2010). В целом вариации Кр Sr не значительны, поскольку фактор снижения Т компенсируются изменением состава плагиоклаза.

Уровень концентраций Ba, La, в модельных первичных расплавах не позволяют рассчитать температуру. Содержание La в модельных расплавах примерно на порядок выше чем содержания, при котором можно получить реальные Кр и соответствующую температуру равновесия. Та же картина наблюдается и для Ce, Ba. Рассчитанные температуры позволяют оценить фугитивность кислорода ($\log(fO_2)$) при кристаллизации пород. На рис.5 приведены расчеты $\log(fO_2)$ по двум оксиметрам (Sun et al. 1974; Drake 1075). Из рисунка (рис.5 В) видно, что, хотя наблюдается систематическая разница в расчетах, однако большинство точек располагаются вблизи линии 1:1 и несколько выше ее. Это указывает на некоторую достоверность полученных данных. Интересно, что в основном в пределах каждой группы пород $\log(fO_2)$ меняется не по линии некоторого кислородного буфера, а со значительной сменой режима кислорода при слабом изменении температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Сложность в оценке закономерностей изменения редкоэлементного состава интерстициального расплава существует. При данном подходе мы с одной стороны опираемся на расчеты фракционирования редких элементов, что отражено в изменении состава в плагиоклазе, а с другой стороны на оценку равновесности плагиоклаза с расплавом. Качественная оценка величин Кр в расслоенных комплексах Восточно-Панского массива показала, что существуют определенные объективные ограничения на состав интерстициального расплава в отношении редких элементов. Расплав должен содержать очень низкие на уровне первых десятков ppm бария, десятые ppm редкоземельных элементов (La, Ce, Nd) и должен характеризоваться отрицательной европиевой аномалией. Относительно невысокие, около 300 ppm и меньше, содержания Sr. Все это свидетельствует о высоких величинах Кр (>1) и значительной роли во фракционировании плагиоклаза.

Изменение температур кристаллизации и режима окисления в расплаве при остывании интрузии не может принципиально изменить порядок коэффициентов распределения и поэтому не меняет общий вывод. С другой стороны, если мы предполагаем, что равновесия плагиоклаза и расплава достигались, то расчеты показывают необходимость существенных вариаций фугитивности кислорода в пределах (внутри) каждого ритмического элемента расслоенной серии. Это очень важно, поскольку доказывает, что окислительный режим мог существенно меняться в пределах небольших расстояний, а локальные равновесия могли существовать достаточно долго. Это способствовало поддержанию постоянного градиента на границах ритмов, а, следовательно, и возможности за счет электрохимических сил переносить и концентрировать рудные компоненты в расплаве. В чем причина таких вариаций, пока не понятно. Возможным объяснением является влияние летучих компонентов, которые при медленном охлаждении выделяются из интерстициального расплава и создают дополнительный активный вполне подвижный компонент в системе. Эти флюиды, попадая в градиентную среду расслоенных комплексов, как по структуре, так и по химизму формируют двигающиеся градиентные потоки. Это приведет к активному обмену компонентами и переотложению рассеянного рудного вещества в узких барьерных зонах. Соответственно, будут формироваться платиноносные рифы в структуре расслоенных комплексов, конкордатные к общей структуре слоистых толщ. Возможно, именно на этом этапе формируются рудные залежи и определяется их структурное положение в разрезе и интрузии и степень обогащенности рудными компонентами. Важно подчеркнуть, что при таком механизме нельзя ожидать большой мощности рудных рифов. Поскольку только на узком интервале геохимического барьера между соседними ритмами существуют условия отложения и кристаллизации рудных минералов. Выше и ниже рудные компоненты опять попадают в градиентное поле и переносятся далее.

ВЫВОДЫ

Оценка фугитивности кислорода и температуры кристаллизации указывает, что в кумулусе на этапе формирования магматической расслоенности fO_2 менялась очень существенно (на 4-6 логарифмических единиц) даже в пределах отдельных слоев ритма. Причем это изменение не сопровождалось значительным изменением температур кристаллизации.

Установленное присутствие во всех частях ритма плагиоклаза как ранней так и поздней генерации приводит к тому, что в пределах ритма колебание состава породообразующих минералов перекрывают колебание составов от нижних частей ритма к верхним.

Фракционирование редких элементов, их накопление и рассеяние происходит за счет переуравновешивания минералов кумулуса и интерстициального расплава при медленном остывании интрузии. При этом равновесие породообразующих минералов и расплава достигается за счет большой длительности процессов остывания. При этом различие заданное исходно вариациями в соотношении ранних кумулусных минералов при формировании расслоенности в магматической камере на ранних этапах поддерживается и усиливается за счет возникновения локальных равновесий внутри каждого ритма.

Литература

- Bédard, J.H. Trace element partitioning in plagioclase feldspar // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2006, 70 (14), P.3717-3742.
- Cawthorn, R. Grant. Cr and Sr: Keys to parental magmas and processes in the Bushveld Complex, South Africa. // *Lithos* 2007, V.95.3, P.381-398.
- Cawthorn, R.G. Models for incompatible trace-element abundances in cumulus minerals and their application to plagioclase and pyroxenes in the Bushveld Complex. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 1996, V.123(1), P.109-115.
- Davies, G., Cawthorn, R. G., Barton, J. M., & Morton, M. Parental magma to the Bushveld Complex. // *Nature* 1980, V.287, P.33-35.
- Drake, Michael J. The oxidation state of europium as an indicator of oxygen fugacity. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1975, V.39, N.1, P.55-64.
- Eales, H. V., Botha, W. J., Hattingh, P. J., De Klerk, W. J., Maier, W. D., & Odgers, A. T. R. The mafic rocks of the Bushveld Complex: a review of emplacement and crystallization history, and mineralization, in the light of recent data. // *Journal of African Earth Sciences (and the Middle East)* 1993, V.16.1-2, P.121-142.
- Latypov, Rais. Testing the validity of the petrological hypothesis 'no phenocrysts, no post-emplacement differentiation'. // *Journal of Petrology* 2009, egp031. P.1-23.
- Latypov, R. M., Mitrofanov, F. P., Skiba, V. I., & Alapieti, T. T. The western Pansky Tundra layered intrusion, Kola Peninsula: Differentiation mechanism and solidification sequence. // *Petrology C/C of Petrologiia* 2001, V.9.3, P.214-251.
- Latypov, Rais, Sofya Chistyakova, and Tuomo Alapieti. Revisiting problem of chilled margins associated with marginal reversals in mafic-ultramafic intrusive bodies. // *Lithos* 2007, V.99.3, P.178-206
- Sun, C.-O., Williams, R.J. and Sun, S.-S. Distribution coefficients of Eu and Sr for plagioclase-liquid and clinopyroxene-liquid equilibria in oceanic ridge basalt; an experimental study. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1974, V.38 (9), P.1415-1433.
- Tepley, F. J., Lundstrom, C. C., McDonough, W. F., & Thompson, A. Trace element partitioning between high-An plagioclase and basaltic to basaltic andesite melt at 1 atmosphere pressure. // *Lithos* 2010, V.118.1, P.82-94.
- Tribuzio, R., Tiepolo, M., Vannucci, R., & Bottazzi, P. Trace element distribution within olivine-bearing gabbros from the Northern Apennine ophiolites (Italy): evidence for post-cumulus crystallization in MORB-type gabbroic rocks. // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 1999, V.134.2-3, P.123-133.
- Wilson, Allan H. A chill sequence to the Bushveld Complex: insight into the first stage of emplacement and implications for the parental magmas. // *Journal of Petrology* 2012, V.53, N.6, egs011. P.1123-1168.
- Wilson A. H, Lee C. A. Brown R. T. Geochemistry of the Merensky reef, Rustenburg Section, Bushveld Complex: controls on the silicate framework and distribution of trace elements // *Mineralium Deposita* 1999, V.34 P.657-672.

УДК 552.325;553.212

ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ГУЛИНСКОГО МАССИВА ПРИ ФРАКЦИОНИРОВАНИИ ЕДИНОГО ПЕРВИЧНОГО РАСПЛАВА

Асавин А.М.¹, Чесалова Е.И.²

¹ГЕОХИ РАН, Москва, ²ГТМ РАН, Москва (aalex06@inbox.ru, chesalova_ei@mail.ru)

NUMERICAL MODEL FOR GENESIS OF MAGMATIC COMPLEXES OF THE GULI PLUTON AS EVIDENCE OF DIFFERENTIATION PROCESS OF A UNIQUE PRIMARY MELT

Asavin A.M.¹, Chesalova E.I.²

¹ Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Moscow, ² Vernadsky State Geological Museum RAS Moscow (aalex06@inbox.ru, chesalova_ei@mail.ru)

Abstract. The genesis of the largest ultrabasic polyphases Guli pluton located on the northern edge of the Anabar shield of the alkaline ultrabasic Maimecha-Kotui province is considered. Despite the large number of works on the problem of the formation of this alkaline-ultrabasic pluton and similar polyphase intrusions from other alkaline provinces, the question of the composition of the primary melt and the genetic relationship of the pluton-constituent intrusive derivatives remains unresolved. To calculate the models of crystallization differentiation, the methods of finding the mass balance by the method of least squares we are apply. We used this approach to construct a model for the formation of the Guli ultrabasic alkaline intrusion and of the Konder massif. The control of calculations was also carried out on the basis of an estimate of the exposed areas of different magmatic complexes, quantitatively estimated by to the GIS project of the structure of the Guli and Konder plutons. These numerical models were discussed as evidence of the existence of a common for all intrusive phases of parental magma.

Keywords: Alkaline ultrabasic pluton, melelitic rock, meimechite, picrate, differentiation model

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа рассматривает генезис крупнейшего ультраосновного полифазного Гулинского плутона (рис.1), расположенного на северном краю Анабарского щита известной ультраосновной щелочной Маймеча-Котуйской провинции (Егоров 1969). Несмотря на большое количество работ по проблеме формирования этого плутона и аналогичных ему полифазных интрузий из других щелочных провинций, вопрос о составе первичного расплава и генетической связи составляющих плутон интрузивных дериватов остается нерешенным. Одним из возможных путей поиска ответа на вопрос о возможности формирования коренной рудной минерализации в интрузивах является построение моделей дифференциации расплавов в магматических камерах и численного расчета процессов фракционирования и концентрирования редких и рудных элементов. Такие модели позволяют выявить наиболее перспективные для формирования руд этапы эволюции магматической системы и связать геохимические особенности формирующихся на подобных этапах пород с рудообразованием.

Для расчета моделей кристаллизационной дифференциации широкое развитие получили математические методы нахождения баланса масс в системе методом наименьших квадратов. В работах по дифференцированным вулканическим сериям этот метод использовался при расчете фракционирования за счет отсадки минералов вкрапленников и дал прекрасные результаты для понимания их генезиса. Мы попытались применить этот подход для построения модели формирования ультраосновной щелочной интрузии.

МЕТОДИКА. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Задачей построения модели является поиск решения баланса масс по всем главным петрогенным компонентам между наблюдаемыми интрузивными фазами и исходным расплавом. Этот расчет моделирует эволюцию закрытой системы, состав которой исходно укладывается в состав первичного расплава. Технически модель является решением системы переопределённых уравнений. Число уравнений отвечает числу компонентов, а число переменных отвечает числу самостоятельных фаз, участвующих в модели. Математическое решение находится с использованием алгоритма поиска минимальной невязки по методу наименьших квадратов.

Среднеквадратичная невязка должна быть меньше, чем ошибка определения доли фаз в уравнении. Один из основных постулатов расчетной модели является замкнутость системы. Существует исходный состав, отвечающий начальному состоянию системы, которая потом в процессах фракционирования и эволюции распадается на ряд интрузивных фаз разного состава. Таким исходным составом являются так называемые первичные магмы. Состав первичных магм обычно рассматривают как слабо дифференцированные высокомагнезиальные расплавы равновесные с мантийным веществом, плавление которого и позволяет получить огромный объем первичного расплава. Эти магмы заполняют промежуточные очаги, в которых происходит фракционирование кристаллизующихся минералов и происходит отделение различных порций кристалл-расплав в виде смеси кашеобразных магм, в конце концов, застывающих в виде последовательности интрузивных фаз.

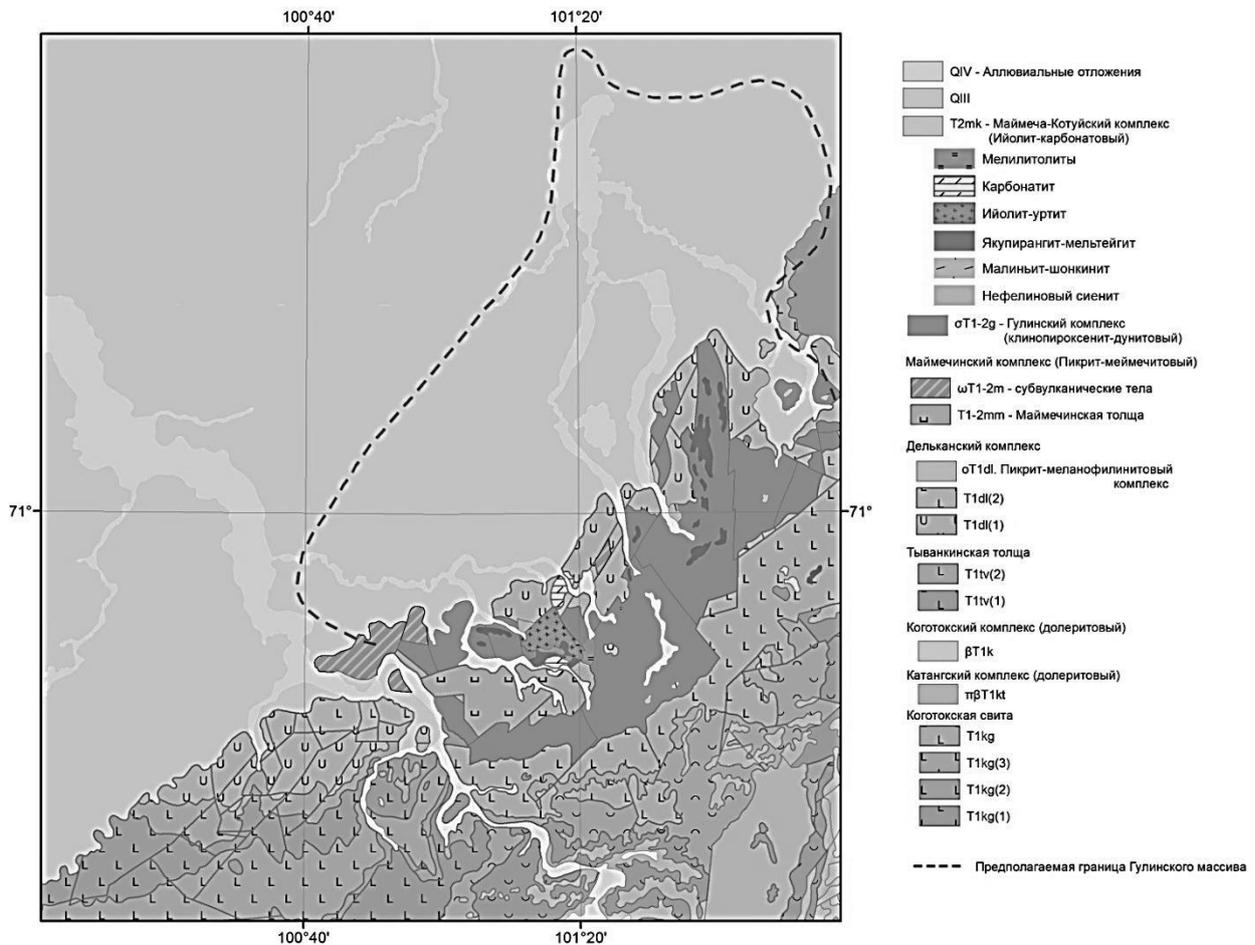


Рис. 1. Геологическая карта-схема строения Гулинского массива составлена по результатам геологоразведочных работ М 1:200000 (Валетов и др. 1998) и материалам (Гринев & Гринев 2011)

В качестве основы модели формирования модели мы использовали усредненные составы интрузивных фаз Гулинского плутона (Егоров 1991) и Кондерского массива (Некрасов и др. 1994). Составы представлены в табл.1. Использование в моделях усредненных составов интрузивных фаз объясняется очень большими вариациями содержаний макрокомпонентов в пределах даже одного типа пород. Эти вариации можно объяснить как наложением вторичных процессов на уже закристаллизовавшиеся породы, так и процессами внутрифазовой дифференциации, которая может в локальных условиях приводить к собственным трендам фракционирования каждой из интрузивных фаз. Этим же обстоятельством и определяется низкая точность расчетов, которая позволяет получить скорее качественные, а не количественные модели. Это явление очень характерно для интрузивных фаз Гулинского плутона (Егоров 1969). Например в мелилитовой фазе наблюдается полный тренд дифференциации: $(O1+Mell) \rightarrow (O1+Mell+Cpx) \rightarrow (Mell+Cpx+Neph) \rightarrow (Mell+Neph+Sn)$. Очевидно, что при построении генеральной обобщенной модели формирования массива, такие «независимые» тренды фракционирования учесть сложно,

они мешают при разработке общего баланса и для них необходимо проводить дополнительные расчеты на втором этапе, расчетов более детальных моделей.

Следует отметить, что сначала мы попытались, как и в моделях вулканических серий, использовать в расчетах составы минералов из пород, однако нам не удалось получить сопоставимых с действительностью результатов. Тогда мы попытались использовать в модельных расчетах не составы минералов, а состав пород в целом. Петрологический смысл использования вместо минералов состава интрузивных фаз заключается в том, что интрузивная порода может представлять собой как продукт кумулятивного процесса происходящего под влиянием гравитационной и гидродинамической сепарации кристаллизующихся в расплаве фаз (т.е. скопление отсевших в процессах дифференциации кристаллов), так и раскристаллизованный на месте расплав. По геологическим и петрографическим признакам для интрузивных пород, часто невозможно однозначно установить к какому именно типу относится данная порода. Поэтому при использовании при моделировании только минералов мы можем не учесть эти очень значительные расплавные составляющие (интерстициальные расплавы) магматических камер, что и приводит к большим ошибкам. Кроме этого важную роль в интрузивном процессе имеют посткумулусные явления - эволюция интерстициальных расплавов. Они могут в дальнейшем отделяться и давать при эволюции свою собственную независимую ветвь дифференциатов. Все это приводит к тому, что для интрузивного процесса, в отличие от вулканического, не удастся построить адекватную модель, базирясь только на составах кристаллизующихся минералов.

Для сопоставления мы также рассчитали модель формирования Кондерского интрузива (Табл.2, рис.2). Составы пород взяты из работы (Некрасов и др. 1994). В отличие от Гулинского плутона, здесь на ранней стадии появляются тела хромититов, присутствуют тела щелочных габброидов, а мелилитовые фазы отсутствуют.

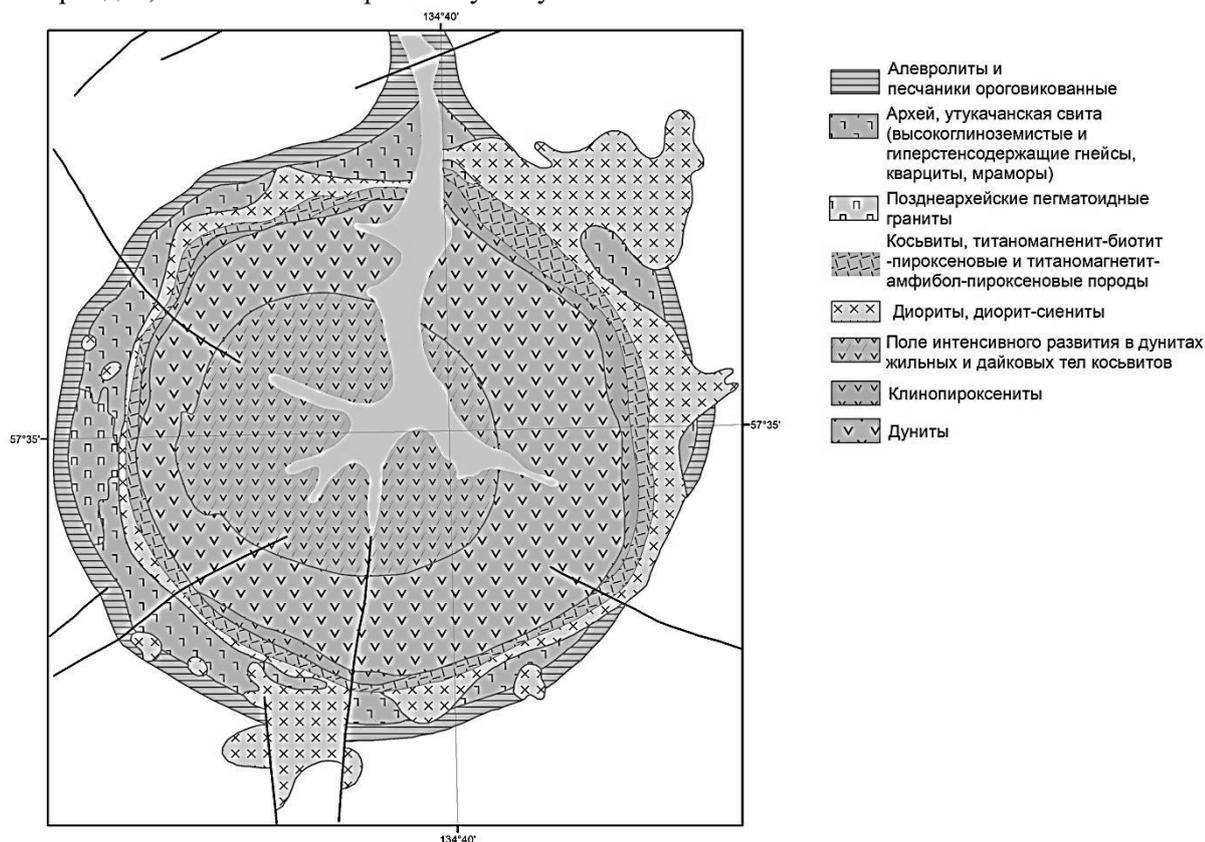


Рис. 2. Карта-схема массива Кондер из работы (Каретников 2005).

Составы первичных магм

При подобном подходе в моделировании огромное значение имеет выбор исходной магмы из которой предположительно сформировались интрузивные фазы массива. Этот состав определяет в какой из частей многокомпонентной фазовой диаграммы попадет исходная точка для дифференциации, какие котектические ассоциации минералов будут кристаллизоваться и в каком направлении и к каким эвтектическим точкам будут сдвигаться составы остаточных расплавов. Поскольку в настоящее время нет общепринятого мнения по поводу состава магмы,

сформировавшей Гулинский плутон, мы использовали несколько вариантов составов таких магм, отвечающим реально наблюдаемым в природе субвулканических и вулканических пород или стекол из расплавных включений первично магматических фаз. Это привносит дополнительное геологическое доказательство существования связи предполагаемых первичных расплавов с интрузивными породами Гулинского комплекса. Мы использовали для расчета следующие типы вулканитов проявленных в районе формирования Гулинского плутона меймечитовые дайки, щелочные пикритовые дайки (маймечинской толщи), меланефелиниты (арыджанского вулканогенного комплекса), мелилитовые нефелениты (арыджанского комплекса). Кроме того, мы использовали состав первичного расплава, оцененный в работе по результатам гомогенизации расплавных включений из оливина Гулинского турьяита (Расс и Плечов 2000).

Меймечитовые и пикритовые расплавы

Таблица 1. Составы пород используемые в расчетах модели формирования Гулинского плутона (мас.%).

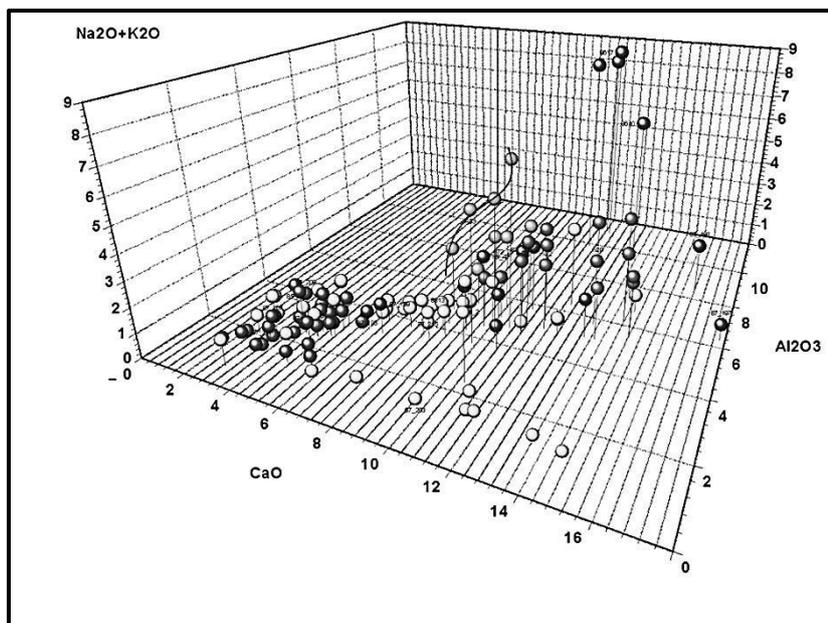
Порода	n	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Источ-ник
Дуниты	19	35.93	0.43	0.58	6.14	7.77	0.18	38.71	0.84	0.13	0.06	1
Рудный пироксенит – косьвит	6	38.33	4.58	3.61	8.88	11.48	0.17	13.68	18.05	0.42	0.03	1
Турьяит	6	36.62	4.72	8.54	0	15.04		7.97	21.52	3.52	1.96	2
Кугдит	3	37.83	1.84	3.78	6.84	7.65	0.09	26.64	14.63	1.01	0.3	3
Якупирангит	6	36.48	6.31	5.85	10.14	6.91	0.23	9.36	19.19	1.53	1.23	1
Мельтейгит	4	43.01	2.32	10.99	5.91	5.33	0.27	7.96	14.03	4.51	3.14	1
Малиньит	2	45.26	2.96	16.24	5.93	4.79	0.15	3.2	7.45	6.56	3.68	1
Шонкинит	3	43.63	5.42	11.04	9.91	6.27	0.28	4.21	11.16	2.75	3.17	1
Мелано ийолит	3	43	2.53	15.64	4.79	3.2	0.16	6.26	11.02	6.49	3.56	1
Ийолит		45.17	3.19	19.93	4.38	2.59	0.19	2.86	7.42	8.77	3.99	1
Нефелиновый сиенит		53.57	1.15	20.64	4.2	1.5	0	0.75	2.5	7.35	6.21	1
Щелочной сиенит	3	59.69	1.16	12.47	3.91	1.93	0.13	2.18	5.21	3.5	8.53	1
Щелочной сиенит-аплит		64.84	0	18.28	0.74	0.29	0	0.23	0.22	1.72	14.08	1
Фоскориты	4	12.01	1.37	1.03	18.05	9.38	0.67	9.94	28.32	0.2	0.22	1

Источники: 1- Егоров, 1991, 2 – Егоров, 1969, 3 – Расс, 2000

Одним из традиционных путей решения этого вопроса является использование среднеарифметического состава меймечитового или пикритового расплава по ограниченному набору анализов. Однако нам представляется, что наличие широко интервала составов этих ультраосновных вулканитов является отражением реального геологического процесса формирования этих расплавов и поэтому не учитывать это явление в модели нельзя. Причинами разброса составов первичных выплавов может быть различной степень частичного плавления мантии или фракционирование - аккумуляция оливина при подъеме магмы на поверхность, или иной процесс. Большой интерес представляют собой результаты эксперимента Линды Елкин-Тантон с соавторами (Elkins–Tanton et al., 2007). На рисунках эти составы отмечены зелеными точками. Видно, что хотя эти авторы и описывают данный состав как меймечитовый, он на самом деле является пикритовым. И тренд эволюции этого состава при высоком давлении отражает значительное нарастание содержания щелочей в расплаве. Мы использовали в расчетах несколько крайних составов из существующей выборки меймечитов и пикритов. Пикриты сильно обогащены титаном и кальцием, поэтому на объемной диаграмме CaO-Al₂O₃-(Na₂O+K₂O) точки тренда эволюции пикритов сдвинуты относительно меймечитового тренда в кальциевую область.

Таблица 2. Составы пород используемые в расчетах модели формирования Кондерского плутона (мас.%) (Некрасов и др. 1994)

Порода	n	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Дуниты с учетом хромитовых гнезд	76	38.58	0.08	0.46	4.03	6.13	0.27	45.8	0.39	0.05	0.01
Оливиновые пироксениты безмагнетита-	18	49.67	0.45	1.61	2.67	6.48	0.21	19.06	18.9	0.29	0.06
Оливиновые пироксениты магнетитовые	12	41.04	1.5	2.7	12.69	8.4	0.24	14.15	18.02	0.29	0.12
Меллано габбро	4	42.61	1.73	9.1	7.64	9.4	0.32	9.23	14.5	2.03	1.25
оливино-пироксениты	3	48.81	0.59	2.42	1.51	8.02	0.23	18.79	18.41	0.34	0.06
роговооб-габбро	4	48.61	0.59	17.43	2.44	3.45	0.14	11.53	8.44	4.22	0.31
флогопит-Ар-Мgt пироксениты	20	36.07	2.12	4.84	12.09	8.05	0.31	12.52	18.18	0.7	1.27
монцо-диориты	8	61.81	0.72	15.14	2.31	4.36	0.12	2.73	5.07	3.76	2.73
сиениты	17	61.57	0.41	17.35	2.91	0.81	0.07	1.49	2.19	8.44	2.99
нефелиновые сиениты	17	55.03	0.94	17.85	4.92	1.75	0.14	1.53	3.66	7.02	4.57

**Рис. 3.** Составы пород и основных масс из пикритов (коричневое и розовое) и меймечитов (красное и желтое) р. Маймечи. Зеленые точки показывают экспериментальные составы стекол, полученные при плавлении меймечита (Elkins–Tanton et al., 2007).

На рис. 3 приведены колебания составов меймечитовых и пикритовых расплавов в координатах MgO-(Na₂O+K₂O)-CaO-Al₂O₃. На рисунках показаны не только валовые составы пород, но и составы основных масс, отобранных из минералогических проб этих вулканитов. Из рисунка видно, что существует достаточно широкий спектр составов, причем тренды этих вулканитов частично перекрываются. Поэтому вопрос о выборе состава первичного расплава отвечающего меймечитовому, а тем более пикритовому расплаву не так прост и требует обсуждения. И хотя отношение Ca/Al в породах близкое, но абсолютный уровень концентрации кальция значительно выше в пикритах. В табл. 3 приведены все варианты составов использованных меймечитовых расплавов. Использование при расчетах крайних составов (по тренду фракционирования) позволяет с большим основанием оценить устойчивость модели при использования того или иного типа первичного расплава.

Таблица 3. Составы первичных магм используемые при расчетах в модели (мас.%).

Порода	Код фазы в расчете	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Источник
Меймечиты	Mod1	41.64	2.58	2.86	4.74	7.93	33.25	5.31	0.19	0.65	2
	Mod2	39.38	3.36	3.44	3.79	9.5	24.78	8.38	0.31	0.78	
	Mod3	40.88	2.34	2.8	4.28	8.23	35.19	4.82	0.21	0.47	
Пикрит	Pcr1	41.34	4.64	5.06	4.65	7.9	17.04	13.37	0.13	1.44	
	Pcr2	39.76	5.22	6.28	5.03	8.54	11.76	17.82	0.52	0.15	
	Pcr3	39.7	3.26	5.23	5.72	9.79	22.85	8.83	1.21	1.52	
Модельный состав для Кондерского массива близкий к меймечиту	Prim_K	42.49	0.42	2.95	4.81	6.23	33.39	5.03	0.74	0.56	1
Состав расплавных включений из оливина в турьяите Гулинского плутона	Tur1	35.06	5.43	11.23	8.17	0.25	4.66	21.00	8.48	3.14	3
	Tur2	38.46	2.78	8.94	12.44	0.18	5.69	20.62	6.02	2.46	

Источник 1- Некрасов и др., 1994; 2 – Егоров, 1991; Расс и Плечев, 2000

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

В данной работе мы не приводим таблиц расчетов моделей из-за ограниченности объема статьи, а результаты представляем на графике (рис.4). Прежде всего обращает на себя внимание, что во моделях для Гулинского плутона для получения согласованного баланса масс некоторых интрузивных фаз необходимо использовать отрицательные коэффициенты. В этом существенное отличие расчетов для массива Кондер. В расчетной модели удалось получить удивительно хорошее решение. Невязка очень мала, все интрузивные фазы имеют положительные коэффициенты. И даже соотношения фаз в расчете соответствует наблюдаемой по площади геологической ситуации. Подавляющий объем занимает дунитовая фаза более половины по массе, остальные фазы примерно имеют одинаковые объемы. К второстепенным по распространенности фазам относятся фоскориты и сиениты. Исключение из расчета щелочных фаз – сиенита, монцонита, нарушает устойчивость системы. Невязка ухудшается, но остается приемлемой, пока в системе еще есть монцониты. Затем система решения не имеет. Это подчеркивает, что щелочной характер эволюции первичного расплава на Кондерском массиве не может обойтись без формирования основных интрузивных фаз повышенной щелочности.

Таблица 4. Модельных доли интрузивных фаз и наблюдаемых по площади развития на Гулинском плутоне.

Фаза	Типы первичных магм в расчетах (по Табл.3)						Площадь*	
	Mod2	Pcr1	Pcr2	Pcr3	Tur1	Tur2	км ²	%
Доли фаз в модели (отн. %)								
Оливинит	64	35	46		17		359	
Косвит			18				15.5	40.7
Турьяит	-87	-90	24	42	9	15	3.5	9
Якупирангит	76	110	5	37	78	84		
Мельтейгит	37	64	2	70	-28		3.2	8.4
Ийолит-уртит	-13		-7	-18	14		12.3	32.5
Малиньбит		-12	-12	21	-6	-8	2.6	2.6
Ne -сиенит	26	-8	-33	-56	6		1	6.8
Карбонатит							5.9	

* относительные проценты площадных выходов рассчитаны без учета оливинитов и карбонатитов.

Совершенно другая картина наблюдается в расчетах для Гулинского плутона. Эволюция меймечитовых расплавов не позволяет получить щелочные интрузивные фазы Гулинского плутона. Расчетные доли этих интрузивных фаз отрицательны. Кроме того, если убрать из расчета

щелочные фазы то полученная доля содержащих пироксен перидотитов становится крайне низкой, что не соответствует наблюдаемому на массиве широкому развитию косьвитов и оливиновых пироксенитов. Интересно также подчеркнуть, что попытки рассчитать только породы первой субфазы также не помогли найти решения. Мы использовали трех фазное уравнение с рудными пироксенитами, мельтейгитами и дунитами. При этом невязка оставалась крайне высокой. Таким образом, можно предполагать, что современные меймечитовые расплавы не могли быть исходной магмой для Гулинского плутона в целом и даже для его ультраосновной части.

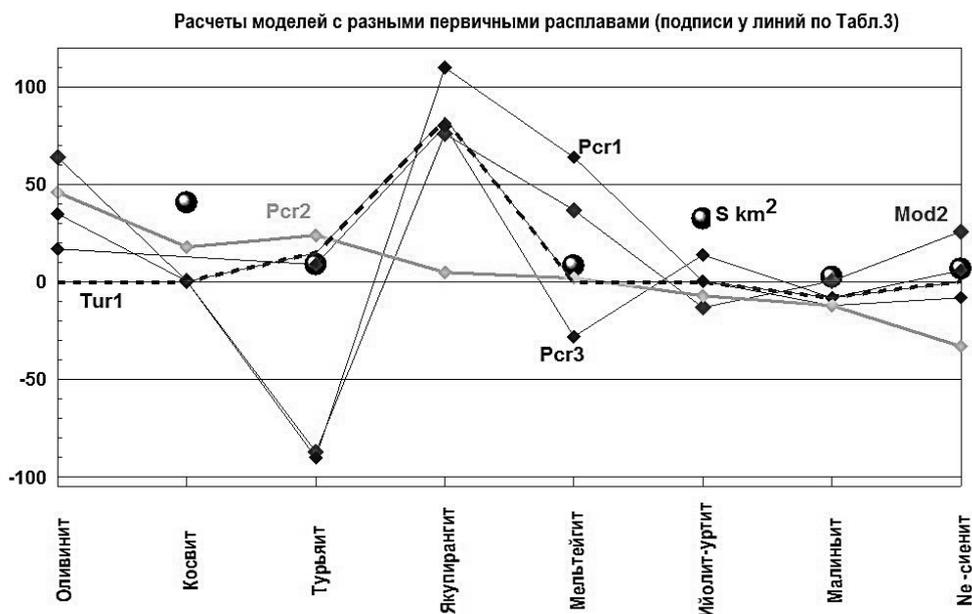


Рис.4. Сопоставление расчётными (цветные маркеры по пяти моделям) с наблюдаемыми соотношениями площадей ($S \text{ km}^2$) пород на Гулинском массиве

Одним из направлений решения этого парадокса может быть предположение о участии дополнительной субфазы, например хромитовой, которую можно попытаться рассчитать используя имеющиеся анализы составов минералов вкрапленников из меймечита. Если это предположение оправдается, то подобная «дополнительная» фаза могла бы иметь определяющую роль для формирования рудных залежей на массиве. Используя пикритовые расплавы удалось получить лучшие результаты чем в случае меймечитовых магм. Вместе с тем полностью удовлетворительного варианта рассчитать не удалось. Хотя есть варианты с приемлемой величиной невязки, в них появляются отрицательные коэффициенты при щелочных – нефелин содержащих фазах. И хотя это не очень распространенные фазы на массиве (ийолиты, щелочные сиениты), тем не менее наши данные не позволяют говорить о сходимости уравнений по выделенным интрузивным фазам. В наилучшем случае получена невязка 1.23 и при этом коэффициент при нефелиновом сиените -15. Следует также отметить, что объем рассчитанных дунитов в этом случае намного ниже наблюдаемых (примерно в полтора раза), очень велики значения коэффициентов при турьяитовой и малиньитовой интрузивных фазах. Важно отметить, что в результате расчетов можно получить породы мелилитовой интрузивной фазы. Предположение, что ларнит нормативные магмы имеют свой специальный первичный расплав и не могут быть получены из других типов мантийных выплавов неверно. Напротив, мы провели расчеты с высококальциевыми расплавами обнаруженными в микровключениях (табл. 3.7) И.Т. Расс и Плечевым М.Е. (2000). Очевидно, что эти расплавы не являются исходными для ряда интрузивных фаз Гулинского плутона. Кроме собственно турьяита их эволюция не может дать никакой иной интрузивной фазы.

В целом расчеты показывают, что пикритовые расплавы не дают возможность формирования огромного дунитового ядра Гулинского плутона. Недосыщенность кремнием и высокие содержания кальция в пикритах приводят к тому, что соотношение ультраосновной и мелилитовой фаз при кристаллизации этих магм будет примерно 2:1, при этом остаточные нефелин нормативные расплавы (ийолиты, нефелиновые сиениты и т.п.) будут играть заметную роль. Подобные соотношения наблюдаются например в массиве Кугда. Говорить о месте рудного процесса при эволюции пикритовых расплавов пока рано. Высокие невязки в системе,

свидетельствуют о возможности появления дополнительных петрохимических типов расплавов, например – карбонатитов, фоскоритов. Эти низко силикатные магмы могут помочь уравнять баланс масс по породам массива.

ВЫВОДЫ

Проведенные расчеты позволили получить качественные результаты по петрохимической модели формирования массива. Нами впервые оценена возможность получения наблюдаемых на плутоне Гули и Кондер самостоятельных интрузивных фаз при фракционировании единого первичного расплава. В расчетах использован широкий интервал составов такого модельного расплава от ультраосновных маймечитов до мелилитового нефелинита.

Работа показала, что предлагаемые на сегодня типы исходных магм Гулинского плутона не могут полностью объяснить его эволюцию. Наиболее близки к геологическому строению массива результаты, полученные из меймечитовых расплавов, однако пикритовые магмы позволяют объяснить большее число формирования большего числа интрузивных щелочных фаз. Модельные расплавы высоко кальциевые для турьяитовых магм являются локальной ветвью эволюции системы, из них невозможно получить другие типы щелочных пород отмечаемые на массиве. Таким образом, более привлекательной гипотезой выглядит существование нескольких первичных магм.

Построенные электронные карты позволили сопоставить площади выхода интрузивных фаз на поверхность и оценить их доли в расчетных моделях. Доля ультраосновного ядра в плутонах в несколько раз выше, чем ожидаемая в расчетах. Соотношение остальных фаз между собой лучше сходится с расчетной моделью. Исключение составляет более кислые дифференциаты – ийолитуртиты, малиниты, нефелиновые сиениты. ГИС модели строения массивов позволили привязать абстрактные модели к конкретным геологическим структурам строения интрузивных тел.

Сходимость расчетов не позволяет говорить об удовлетворительной модели, построенной на основании имеющихся данных.

Хорошие результаты, полученные при построении модели Кондерского массива доказывают возможность использованной методики для построения численных моделей формирования плутонов щелочно-габброидного типа.

Литература

- Валетов А. В., Космаенко Ю.Г., Краковецкий Ю.К. Групповая геологическая съемка масштаба 1:200000 в северной части Сибирской платформы на Гулинской площади в пределах листов R—47—XI, XII. 1998, 340стр. //Отчет Полярной партии ПГП "НорильскГеология" за 1990—1996 гг., г. Талнах.
- Гринёв О.М., Гринёв Р.О. Новые данные по морфотектонике, вещественному составу и рудоносности Гулинского вулcano-плутона // Платина России. Сборник научных трудов Красноярск. 2011. 564 с. Ред Д.А. Додин. 2011, . Т VII. С.356-378.
- Жабин А.Г. О строении и последовательности формирования Гулинского комплекса дунитов ультраосновных и ультраосновных-щелочных лав щелочных пород и карбонатитов // в кн. Петрология и геохимические особенности комплекса ультрабазитов щелочных пород и карбонатитов М. Наука 1965, С.159-192.
- Егоров Л. С. Ийолит-карбонатитовый плутонизм // М.: Недра, 1991, 258 с.
- Егоров Л.С. Мелилитовые породы Маймеча-Котуйской провинции // Л.: Недра, 1969, 249 с.
- Некрасов И.Я., Ленников А.М., Октябрьский Р.А., Залищак Б.Л., Сапин В.И. Петрология и платиноносность кальциевых щелочно-ультраосновных комплексов. М.: Наука, 1994. 378 с.
- Расс И.Т., Плечов П.Ю. Включения расплавов в оливинах оливин-мелилитовой породы, массив Гули, северо-запад Сибирской платформы. // Доклады РАН, 2000, т.375, N3, С. 384-389.
- Когарко Л.Н., Рябчиков И.Д. (1995) Условия генерации меймечитовых магм (Полярная Сибирь) по геохимическим данным //Геохимия. 1995. № 12. С. 1699-1709.
- Некрасов И.Я., Ленников А.М., Октябрьский Р.А., Залищак Б.Л., Сапин В.И. Петрология и платиноносность кальциевых щелочно-ультраосновных комплексов. М.: Наука, 1994. 378 с.
- Elkins-Tanton L.T., D. Draper, C. Agee, J. Jewell, A. Thorpe, P. Hess, The last lavas erupted during the main phase of the Siberian flood basalts: Results from experimental petrology, // Contributions to Mineralogy and Petrology, 2007, Vol. 153 No 2, pp. 191-209.

УДК 552.1: 543.6

ЭВОЛЮЦИЯ РАСПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВЫХ ЛАРНИТ-НОРМАТИВНЫХ РАСПЛАВОВ, БЛИЗКИХ ПО СОСТАВУ К КИМБЕРЛИТАМ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ)

Когарко Л.Н.

ГЕОХИ РАН, Москва, (Kogarko@geokhi.ru)

MELT EVOLUTION IN THE PROCESS OF DIFFERENTIATION OF HIGH-CALCIUM LARNIT-NORMATIVE MAGMAS CLOSE IN COMPOSITION TO KIMBERLITES (EXPERIMENTAL DATA)

Kogarko L. N.

GEOKHI RAS, Moscow (Kogarko@geokhi.ru)

Abstract. The first data were obtained on the chemical evolution of the larnite-normative olivine melilite nephelinite, whose composition was similar to the natural dyke rock of the Maimecha-Kotui province and close to kimberlite melts. Experiments were carried out in cylinder-piston and multianvil apparatus at pressures of 0.5–8 GPa and temperatures of 800–1600°C. In the processes of crystallization differentiation of high-calcium unsaturated silica melts, there is a decrease in the concentrations of magnesium, calcium and a noticeable increase in the contents of sodium, potassium, aluminum, titanium and iron. (Fig. 2) the order of crystallization of mineral phases following-1275-melt, 1250-melt+melilite+olivine, 1175-melt+melilite+olivine, 1050-melt + melilite+olivine + clinopyroxene. At higher pressures, the crystallization field of clinopyroxene and garnet significantly expands. Deep high-temperature differentiation of magmatic rich-calcium melts will lead to very rapid depletion of residual liquids by aluminum and the formation of supersaturated liquids.

Keywords: kimberlite-like melts, mantle phase equilibria, pyroxene, agpaitic magmas

Экспериментальные исследования фазовых равновесий в процессе кристаллизации кимберлитовых магм в условиях насыщения CO_2 показали раннюю кристаллизацию ортопироксена и граната, что приводит к появлению высококальциевых ларнит-нормативных магм заметному обедненным SiO_2 и обогащенным CO_2 в расплаве и постепенному переходу к карбонативым составам. (Гирнис и др., 2005)

Высококальциевые недосыщенные кремнеземом ларнит-нормативные расплавы являются родоначальными магмами ультраосновных-щелочных формаций мира, включающих мелелитовые породы, ийолиты, мельтейгиты, карбонатиты и нефелиновые сиениты агпайтового и миаскитового ряда. Фазовые равновесия в ходе плавления ларнит-нормативных мелелитовых магм изучены недостаточно в особенности в области повышенных давлений. В литературе имеются некоторые данные по экспериментальному моделированию плавления и кристаллизации расплавов с повышенной концентрацией кальция. Однако они заметно отличаются от природных составов Полярной Сибири, Восточно-Африканской рифтовой зоны, Восточной части Балтийского щита.

В самой крупной в мире ультраосновной-щелочной провинции Полярной Сибири (Маймеча-Котуйская) развита мощная дайковая серия недосыщенных кремнеземом высококальциевых магм –мелелитовых нефелинитов, переходящих в кимберлиты. Среди этих пород очень часто встречаются дайки карбонатитов и карбонат-содержащих фонолитов и трахитов.

Мы исследовали эволюцию расплавов и смену минеральных фаз в процессе плавления и кристаллизации высококальциевых недосыщенных кремнекислотой ларнит-нормативных расплавов, близких по составу к кимберлитам.

Эксперименты были проведены на аппарате цилиндр-поршень и мультианвильном аппарате в интервале давлений 0.5–8 ГПа и температур 800–1600°C. Для исследований из оксидов карбонатов синтезировалось стекло заданного состава. Необходимые количества исходного вещества помещались в капсулы из графита или спектрально чистого железа, либо вместе с дистиллированной водой и оксалатом серебра (источник двуоксида углерода) в платиновые и серебряно-палладиевые ампулы в случае опытов с летучими компонентами. В опытах при более высоких давлениях использовались кубические пуансоны, изготовленные из карбида вольфрама с треугольной рабочей поверхностью. Размер рабочей площадки равен 8 мм. Трубочатый LaCrO_3 нагреватель помещался в $\text{MgO} + 5 \text{ мас. \% Cr}_2\text{O}_3$ октаэдр. В качестве деформируемых уплотнений, запирающих сжимающий объем, использовали пиррофиллитовые прокладки. Образцы (по два в

каждой ячейке) размещали в платиновых капсулах, изолированных от нагревателя втулкой из MgO. Эксперимент проводился при давлении 8 ГПа и 2-х температурах 1300С и 1800°С.

Данные опытов, проведенных в сухих условиях, позволили построить диаграмму фазовых равновесий мелилитового нефелинита в координатах температура-давление. (рис. 1)

Исходный состав был выбран из дайкового комплекса Маймеча-Котуйской провинции-мелилитовый нефелинит района Атырдах. (табл. 1). Эксперименты показали, что мелилитовый нефелинит характеризуется весьма широкими полями кристаллизации мелилита, клинопироксена и оливина, который является ликвидусной фазой вплоть до 30 кбар, что значительно превышает по давлению поле стабильности оливина в толеитовых и щелочных базальтах той же магнезиальности.

Таблица 1. Исходный состав из дайкового комплекса Маймеча-Котуйской провинции-мелилитовый нефелинит района Атырдах.

элемент	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ппп	Итого
Синтетическое стекло	40.33	2.28	8.83		10.24	-	21.4	10.7	3.2	2.02	-	-	99.00

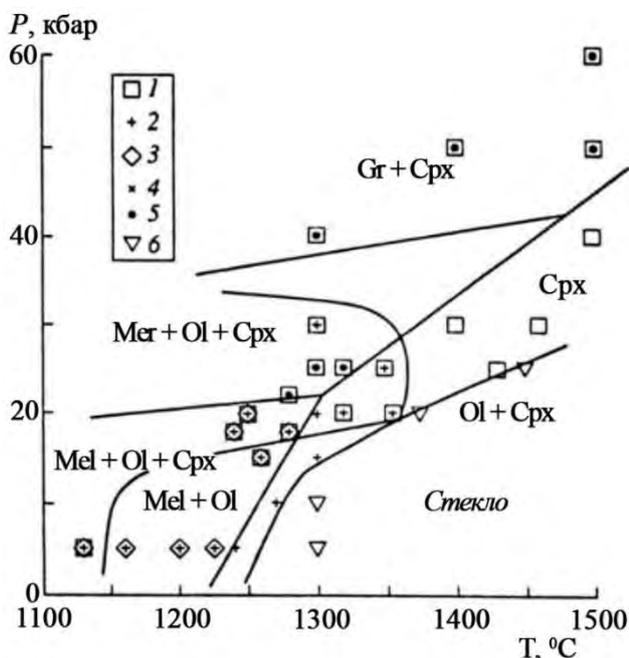


Рис. 1. Диаграмма фазовых равновесий мелилитового нефелинита в координатах температура-давление.

и алюминия.

С ростом давления (свыше 20 кбар) мелилит становится неустойчивой фазой и вместо него появляется мервенит $2Ca_3Mg(SiO_4)_2$ в результате реакции $Mg_2SiO_4 + Ca_4Si_3O_{10} = Ca_3Mg(SiO_4)_2 + CaMgSiO_3$. Состав мервенита приведен в таблице 2.

Рис. 2. Процесс кристаллизационной дифференциации высококальциевых недосыщенных кремнеземом расплавов – натрия, калия и титана.

В процессах кристаллизационной дифференциации высококальциевых недосыщенных кремнеземом расплавов отмечается закономерное падение концентраций магния, кальция и заметное увеличение содержаний натрия, калия, алюминия, титана и железа. (рис. 2) Порядок кристаллизации минеральных фаз следующий-1275-расплав, 1250-расплав+мелилит+оливин, 1175-расплав+мелелит+оливин+перовскит, 1050-расплав +мелилит+оливин +перовскит+клинопироксен. При более высоких давлениях значительно расширяется поле кристаллизации клинопироксена. Порядок кристаллизации минеральных фаз при 5-10 кб следующий-1260-расплав, 1240-мелилит +оливин, 1150-мелилит+оливин+клинопироксен. При повышенных давлениях перовскит не кристаллизовался практически до солидуса. В процессе кристаллизации мелилитового нефелинита при повышенных давлениях также падает концентрации магния и кальция в основном за счет кристаллизации оливина и мелелита, возрастают содержания натрия, калия

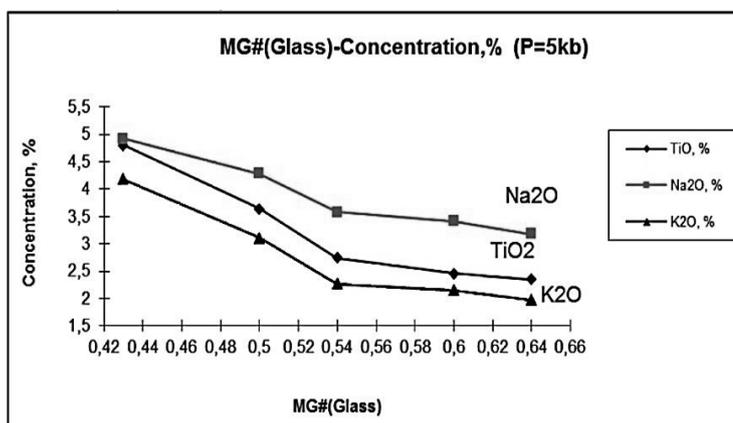
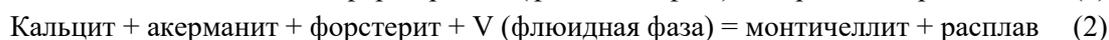


Таблица 2. Состав мервенита T=1300°C, P=25kb

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Сумма
36.17	0.35	1.1	4.36	10.51	47.45	99.99

Таким образом, высокобарная дифференциация магматических высококальциевых расплавов будет приводить к очень быстрому обеднению остаточных жидкостей кальцием и накоплению

кремнезема в значительно большей степени по сравнению с низкобарной дифференциацией этих расплавов, при кристаллизации мелилита. С повышением давления мервенит исчезает, и заменяется на ассоциацию гранат+клинопироксен. В природе мервенит встречается в высокотемпературных скарнах, в контактовых зонах доломитов и габброидов, например в Кресморе, Калифорния, Малом Горном Поясе в Монтане (США). В ларнит-нормативных магмах и карбонатитах вместо мервенита встречается монтichelлит CaMgSiO₄. Согласно экспериментальным данным (Otto, Wyllie, 1993), в процессе кристаллизационной дифференциации акерманит (мелилит) реагирует с карбонат-содержащим расплавом и в результате возникает монтichelлит. Этими авторами были исследованы 2 реакции:



В результате реакции (1) мелилит-содержащие щелочные магмы в присутствии значительных активностей углекислоты, в процессах кристаллизационной дифференциации эволюционируют до эвтектических жидкостей, содержащих только несколько % кремнезема-аналогов карбонатитов. В процессе кристаллизации мелилитового нефелинита отмечается некоторое возрастание коэффициента агпаитности, от (0.64 до 0.68) причем при более высоких давлениях это возрастание более существенно (от 0.75 до 0.85) за счет кристаллизации клинопироксенов, обогащенных алюминием и при более высоких давлениях граната, содержащего до 18 % Al₂O₃.

Тесная генетическая связь мелилитовых пород с карбонатитами прослеживается в суперкрупных ультраосновных-щелочных провинциях Кольского полуострова и Полярной Сибири.

В процессе кристаллизации происходит изменение состава пироксена (Табл. 3). С ростом температуры в пироксенах возрастают содержания алюминия и натрия в то время как концентрации кремния, магния и железа имеют тенденцию к уменьшению. Глубинная высокотемпературная дифференциация магматических высококальциевых расплавов будет приводить к очень быстрому обеднению остаточных жидкостей алюминием и возникновению пересыщенных щелочами жидкостей.

Таблица 3. Состав пироксенов в сухих условиях.

p, kb	5	20		25		30	40	
t°	1130	1250	1355	1320	1430	1400	1300	1500
SiO ₂	39.34	51.59	49.84	52.15	46.04	48.81	51.53	46.83
TiO ₂	0.58	2.64	1.17	0.98	2.25	1.05	0.79	1.15
Al ₂ O ₃	4.86	7.41	6.16	2.93	10.87	9.82	10.05	11.28
FeO	10.34	3.67	2.25	4.7	3.42	2.85	0.46	5.32
MgO	22.60	10.99	14.92	15.9	12.76	12.65	12.95	10.87
CaO	20.15	18.98	24.37	23.34	24.25	23.13	22.28	21.57
Na ₂ O	1.66	2.77	-	-	-	0.78	2.17	1.13
sum	99.53	98.05	98.71	100	99.59	99.09	100.23	98.15

Продолжение табл. 3. Составы пироксенов в системах с летучими компонентами

p, kb	50		60	18	20	22	25		30	
t°	1400	1500	1500	1240	1250	1250	1100	1350	1300	1460
SiO ₂	50.75	50.82	51.17	52.69	51.79	51.47	52.84	51.79	48.62	46.96
TiO ₂	0.7	0.67	0.26	0.98	1.28	1.13	1.22	1.25	1.58	1.33
Al ₂ O ₃	9.46	11.45	7.63	1.93	2.31	3.67	2.05	3.65	8.16	11.68
FeO	0.99	0.23	3.46	5.06	3.91	3.2	4.66	3.58	4.68	2.57
MgO	12.75	12.41	12.69	15.8	16.28	15.87	14.99	15.95	12.65	12.50
CaO	21.75	22.04	21.87	22.75	23.96	24.3	22.46	23.38	23.17	24.12
Na ₂ O	2.17	2.30	1.63	0.49	-	-	1.50	-	0.88	-
sum	98.57	99.92		99.7	99.53	99.64	99.72	99.6	99.74	99.16

При высоких давлениях в пироксенах возрастает содержание калия.

Финансовая поддержка была получена от гранта I.8П.№ 0137-2018-0043.

Литература

- Brey G.P., Green D.H. The role of CO₂ in the genesis of olivine melilitite // *Contribs Mineral, and Petrol.* 1975. vol. 49. pp. 93-103.
- Kogarko L.N., Green D.H. Phase equilibrium during melting of melilitite nephelinite at pressure up to 60 kbar // *Dokl. Earth Sci.* 1998. vol. 359. pp. 404–405.
- Otto J.W. and Wyllie P.J. Relationships between Silicate Melts and Carbonate-Precipitating Melts in CaO-MgO-SiO₂-CO₂-H₂O at 2 kbar // *Mineralogy and Petrology* .1993. vol. 48 pp. 343-365.
- Гирнис А.В., Булатов В.К., Брай Г.П. Переход кимберлитовых расплавов в карбонатитовые при мантийных параметрах: экспериментальное изучение // *Петрология*. 2005. т. 13. № 1. с. 3.

УДК 552.111: 550.41

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЁТА СОДЕРЖАНИЙ МАЛЫХ КОМПОНЕНТОВ (Fe, Mg, K) В ПЛАГИОКЛАЗАХ, РАВНОВЕСНЫХ С РАСПЛАВОМ

Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А.

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

EQUATIONS FOR THE CALCULATION OF THE CONTENTS OF SMALL COMPONENTS (Fe, Mg, K) IN PLAGIOCLASE IN EQUILIBRIUM WITH MELT

Koptev-Dvornikov E.V., Bychkov D.A.

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

Abstract. In order to develop a system of equations for calculating the equilibrium of plagioclase with a melt, the results of 445 "dry" quenching experiments were processed using multidimensional statistics. Each experiment is characterized by temperature, pressure, fugacity of oxygen, phase compositions. The range of compositions of melts varies from basalts to dacites. The data is extracted from the INFOREX database. The calculation of the stoichiometric composition of the plagioclase converges when Si, Al, Ti, and Fe are involved in the carcass-forming motif, hence iron is predominantly in the trivalent form. The obtained equations reproduce the contents of small components in experimental plagioclases with an error (in weight%) not exceeding for $\text{FeO} \pm 0.08$, for $\text{MgO} \pm 0.04$, for $\text{K}_2\text{O} \pm 0.03$ at a significance level of 95%.

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

С целью разработки системы уравнений, предназначенной для расчёта равновесия плагиоклаза с расплавом, методами многомерной статистики обработаны результаты 445 «сухих» закалочных экспериментов (407 одноатмосферных и 38 высокобарных). Каждый эксперимент охарактеризован температурой, давлением, летучестью кислорода, составами фаз. Диапазон составов расплавов от базальтов до дацитов (рис. 1). Данные извлечены из базы данных ИНФОРЕКС (Арискин и др, 1997).

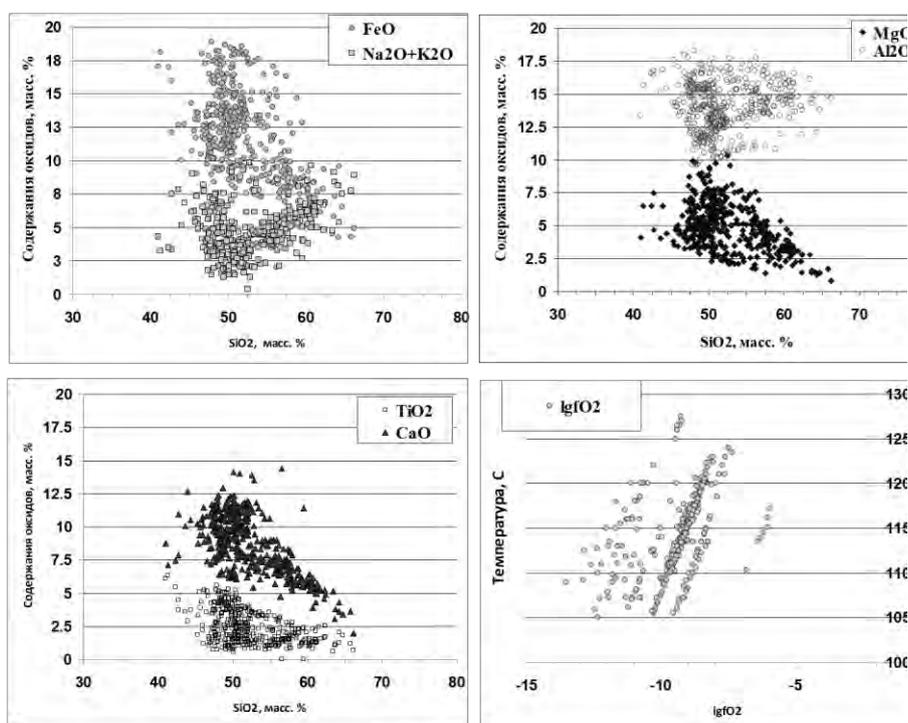


Рис.1. Составы экспериментальных расплавов и $\lg f_{\text{O}_2}$ из выборки.

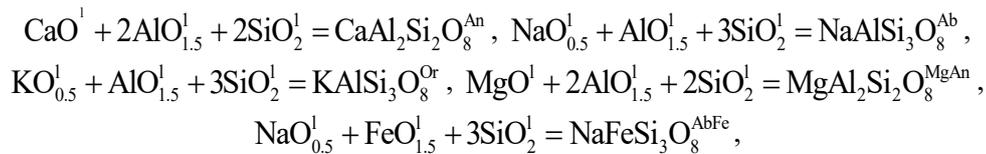
Задачей являлся вывод таких уравнений, которые могли бы предсказывать состав плагиоклаза, включая содержания малых компонентов, в широком диапазоне составов базитовых систем. Перебрав ряд подходов к учёту состава системы при расчёте константы равновесия, Е.В. Коптев-Дворников и Д.А. Бычков (Коптев-Дворников,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

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

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: $A \sim \Delta H/R$, $\beta \sim -\Delta V/R$, $\{ B + D \lg fO_2 + E \ln \left(\frac{Al}{Si} \right) + FW + \sum_{i=1}^n J_i X_i \} \sim -\Delta S/R$, где ΔH , ΔV и ΔS – энтальпийный, объёмный и энтропийный эффекты фазовой реакции, R – универсальная газовая постоянная.

Как в природных образцах, так и в плагиоклазах из нашей выборки стандартный микронзондовый анализ постоянно обнаруживает, помимо главных оксидов, присутствие FeO , MgO и K_2O в количествах, достигающих первых процентов. Расчёт стехиометрического состава плагиоклаза сходится в случае включения в каркасообразующий мотив Si, Al, Ti и Fe , следовательно, железо в плагиоклазах находится преимущественно в трёхвалентной форме. Составы плагиоклазов пересчитаны на 5 миналов – анортитовый $CaAl_2Si_2O_8$ (An), альбитовый $NaAlSi_3O_8$ (Ab), ортоклазовый $KAlSi_3O_8$ (Or), магноанортитовый $MgAl_2Si_2O_8$ ($MgAn$) и ферриальбитовый $NaFeSi_3O_8$ ($AbFe$).

Образование вышеперечисленных миналов из расплава происходит в результате следующих гетерофазовых реакций:



Из уравнения (1) следует вид уравнений для расчёта содержаний миналов в минералах. Пример для анортитового минала:

$$X^{An} = \exp \left[\left(A^{An} + \beta^{An} P \right) / T + B^{An} + D^{An} \lg fO_2 + F^{An} W + \sum J_i^{An} X_i + \ln \alpha_{CaO} + 2 \ln \alpha_{AlO_{1,5}} + 2 \ln \alpha_{SiO_2} \right], \quad (2)$$

Таблица 1. Значения коэффициентов и константы для уравнений вида (2), найденные с применением надстройки «поиск решения» в программе Excel для миналов плагиоклаза.

	An	Ab	Or	MgAn	AbFe
A	3876,00	3396,34	2408,89	12796,3	0
β	-23,4650	49,1090	64,6945	-5,50800	-19,8278
B	2,25955	-6,64126	3,10476	-31,6068	-10,9549
D	0,077001	0,0574623	0,016721	-0,001667	-0,220383
W	0	0	-0,66307	-0,0199	0,171401
J_{Si}	0	7,7329	-9,86244	26,1589	7,19898
J_{Ti}	1,364504	8,3057	-2,277095	23,9169	12,44282
J_{Al}	0	8,8629	0,120355	15,5501	16,23933
J_{Fe}^{3+}	-7,855052	-4,5921	-9,359747	22,3597	6,152822
J_{Fe}^{2+}	3,738744	10,2786	-1,963735	16,2415	5,462782
J_{Mn}	-2,26919	9,0207	-0,9198	19,7139	9,9444
J_{Mg}	0	0,8905	-13,26105	35,0539	10,44178
J_{Ca}	-4,315377	0	1,531609	15,4982	-0,16124
J_{Na}	-3,855258	5,1891	-1,884758	13,6740	-3,080942
J_K	-3,855258	5,1891	-1,884758	13,6740	-3,080942

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 (оптимизация) выполнялось путем минимизации квадратов разностей между расчётными и экспериментальными содержаниями миналов с использованием надстройки «поиск решения» в программе Excel (табл. 1).

Для наглядности сопоставления расчётных и экспериментальных содержаний малых элементов расчётные концентрации миналов были

пересчитаны на массовые проценты оксидов. На рис. 2-4 приведены содержания FeO, MgO и K₂O в мас. %.

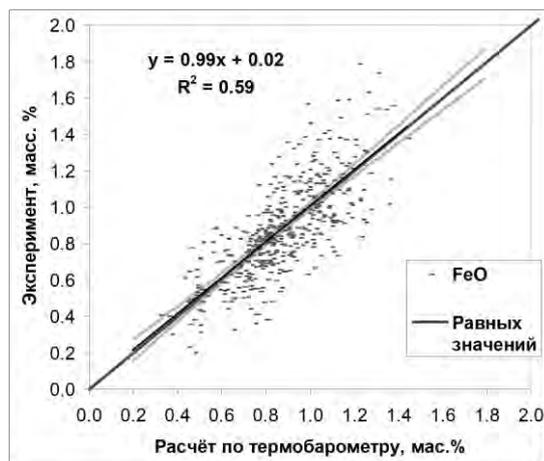


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и расчётных содержаний FeO в плагиоклазах из выборки.

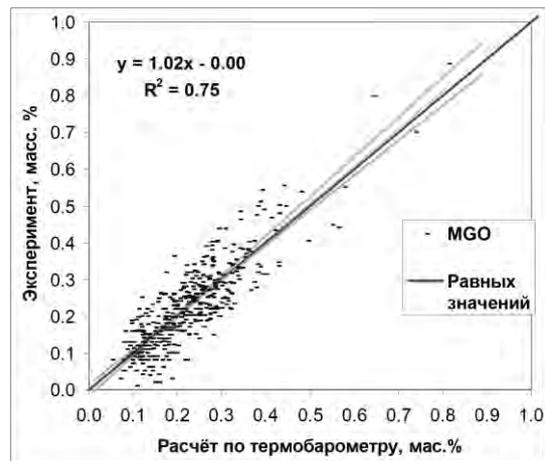


Рис. 3. Сравнение экспериментальных и расчётных содержаний MgO в плагиоклазах из выборки.

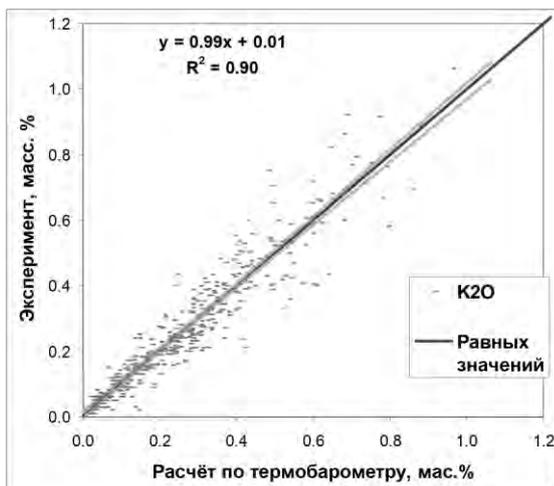


Рис. 4. Сравнение экспериментальных и расчётных содержаний K₂O в плагиоклазах из выборки.

Одним из статистически обоснованных критериев качества термобарометров является размер доверительного интервала на заданном уровне надёжности линейной регрессии между экспериментальными и расчётными 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. На графиках рис. 2-4 границы доверительных интервалов обозначены кривыми зелёного цвета.

Погрешность предсказания содержаний FeO не превышает ± 0.08 мас. % на 95 процентном уровне надёжности, MgO – ± 0.04 мас. %, K₂O – ± 0.03 мас. %. Это обстоятельство позволит моделировать фракционирование этих элементов с более высокой точностью, что может оказаться полезным, например, в процедурах геохимической термометрии.

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

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: Мат-лы 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 552.111: 550.41

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЁТА СОДЕРЖАНИЙ МАЛЫХ КОМПОНЕНТОВ (Mn, Ca, Cr) В ОЛИВИНАХ, РАВНОВЕСНЫХ С РАСПЛАВОМ

Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А.

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

EQUATIONS FOR THE CALCULATION OF THE CONTENTS OF SMALL COMPONENTS (Mn, Ca, Cr) IN OLIVINE IN EQUILIBRIUM WITH MELT

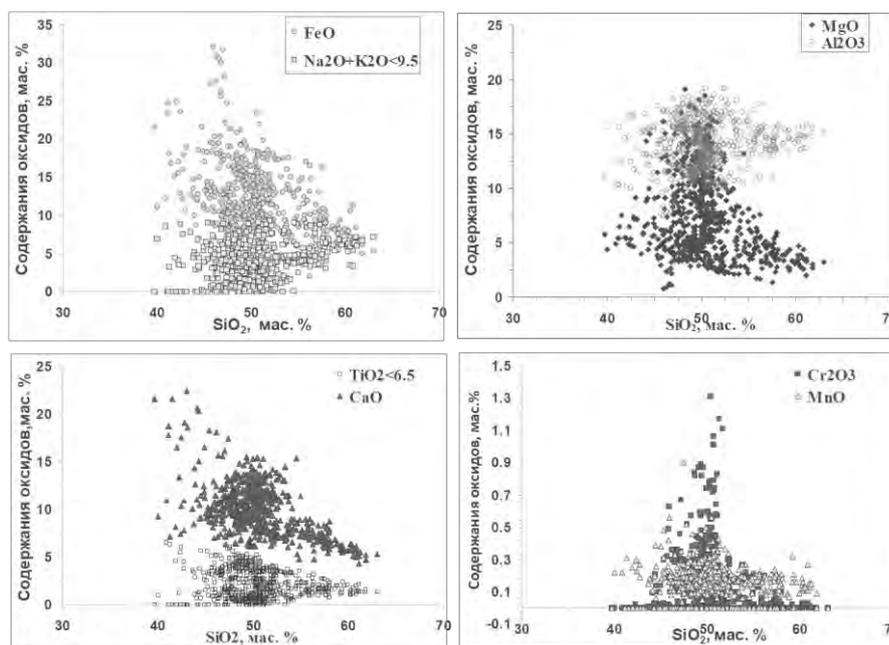
Koptev-Dvornikov E.V., Bychkov D.A.

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

Abstract. In order to develop a system of equations designed to calculate the equilibrium of olivine with a melt, the results of 669 "dry" quenching experiments were processed using multidimensional statistics. Each experiment is characterized by temperature, pressure, oxygen fugacity, phase compositions. The range of compositions of melts varies from komatiite basalts to dacites. The data is extracted from the INFOREX database. The obtained equations reproduce the contents of small components in experimental olivine with an error (in mass %) not exceeding for $MnO \pm 0.01$, $CaO \pm 0.04$, $Cr_2O_3 \pm 0.03$ at a significance level of 95%.

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

С целью разработки системы уравнений, предназначенной для расчёта равновесия оливина с расплавом, методами многомерной статистики обработаны результаты 669 «сухих» закалочных экспериментов (513 одноатмосферных и 186 высокобарных). Каждый эксперимент охарактеризован температурой, давлением, летучестью кислорода, составами фаз. Диапазон составов расплавов от коматиитовых базальтов до дацитов (рис. 1). Данные извлечены из базы



данных ИНФОРЕКС (Арискин и др, 1997).

Задачей являлся вывод таких уравнений, которые были бы пригодны для использования в широком диапазоне составов базитовых систем. 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 ликвидусного термобарометра:

Рис.1. Составы экспериментальных расплавов из выборки.

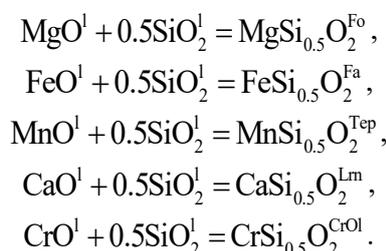
$$\ln K = \frac{A + \beta P}{T} + B + CT + D \lg fO_2 + E \ln \left(\frac{Al}{Si} \right) + FW + \sum_{i=1}^n J_i X_i \quad (1)$$

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. $A, \beta, C, D, E, F, J_i$ – 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: $A \sim \Delta H/R, \beta \sim -\Delta V/R, \{ B + CT + D \lg fO_2 + E \ln \left(\frac{Al}{Si} \right) + FW + \sum_{i=1}^n J_i X_i \} \sim -\Delta S/R$, где $\Delta H, \Delta V$ и ΔS – энтальпийный, объёмный и энтропийный эффекты фазовой реакции, R – универсальная газовая постоянная.

Как в природных образцах, так и в оливинах из нашей выборки стандартный микрондовый анализ постоянно обнаруживает, помимо главных оксидов, присутствие MnO, CaO и Cr₂O₃ в количествах, достигающих первых процентов. В связи с этим составы оливинов пересчитаны на 5 миналов – форстеритовый MgSi_{0,5}O₂ (Fo), фаялитовый FeSi_{0,5}O₂ (Fa), тефроитовый MnSi_{0,5}O₂ (Tep), ларнитовый CaSi_{0,5}O₂ (Lrn) и хромоливиновый CrSi_{0,5}O₂ (CrOl) – постулируется весь Cr в расплаве в двухвалентной форме.

Образование вышеперечисленных миналов из расплава происходит в результате следующих гетерофазовых реакций:



Из уравнения (1) следует вид уравнений для расчёта содержаний миналов в минералах. Пример для форстеритового минала:

$$X^{Fo} = \exp \left[(A^{Fo} + \beta^{Fo} P) / T + B^{Fo} + D^{Fo} \lg fO_2 + E^{Fo} \ln \left(\frac{Al}{Si} \right) + \sum J_i^{Fo} X_i + \ln \alpha_{MgO} + 0.5 \ln \alpha_{SiO_2} \right], \quad (2)$$

Таблица 1. Значения коэффициентов и константы для уравнений вида (2), найденные с применением надстройки «поиск решения» в программе Excel для миналов оливина.

	Fo	Fa	Tep	Lrn	CrOl
A	2025,429	5962,05	4457,813	5887,654	0
β	0,846666	16,3266	7,284742	14,35791	-39,9058
B	-2,302	-3,8401	-2,98328	-17,7041	0,157348
D	0,010035	0,007344	0,023556	0,025759	-0,01323
E	0,238653	0,042771	0,192141	0,4634	-0,2567
J_{Si}	2,696381	0	0	9,950438	-3,44026
J_{Ti}	4,434315	0	0	7,544974	-4,33736
J_{Al}	2,481555	0	0	4,703435	4,543982
J_{Fe}^{3+}	3,131638	0	-6,97429	7,125565	4,821374
J_{Fe}^{2+}	2,827177	0	2,439437	15,41908	0,396911
J_{Mn}	0	0	0	0	
J_{Mg}	0	0	-2,15514	10,977	0,48629
J_{Ca}	3,832335	0	2,114766	17,09586	-0,75603
J_{Na}	1,83251	0	0,085677	15,53179	0,678457
J_K	5,228879	0	3,350357	21,26928	2,015494
J_{Cr}	0				-40,798

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 (оптимизация) выполнялось путем минимизации квадратов разностей между расчётными и экспериментальными содержаниями миналов с использованием надстройки «поиск решения» в программе Excel (Табл. 1).

На графиках рис. 2 показано соответствие между экспериментальными и расчётными содержаниями миналов.

Одним из статистически обоснованных критериев качества термобарометров является размер доверительного интервала на заданном уровне надёжности линейной регрессии между экспериментальными и расчётными

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.

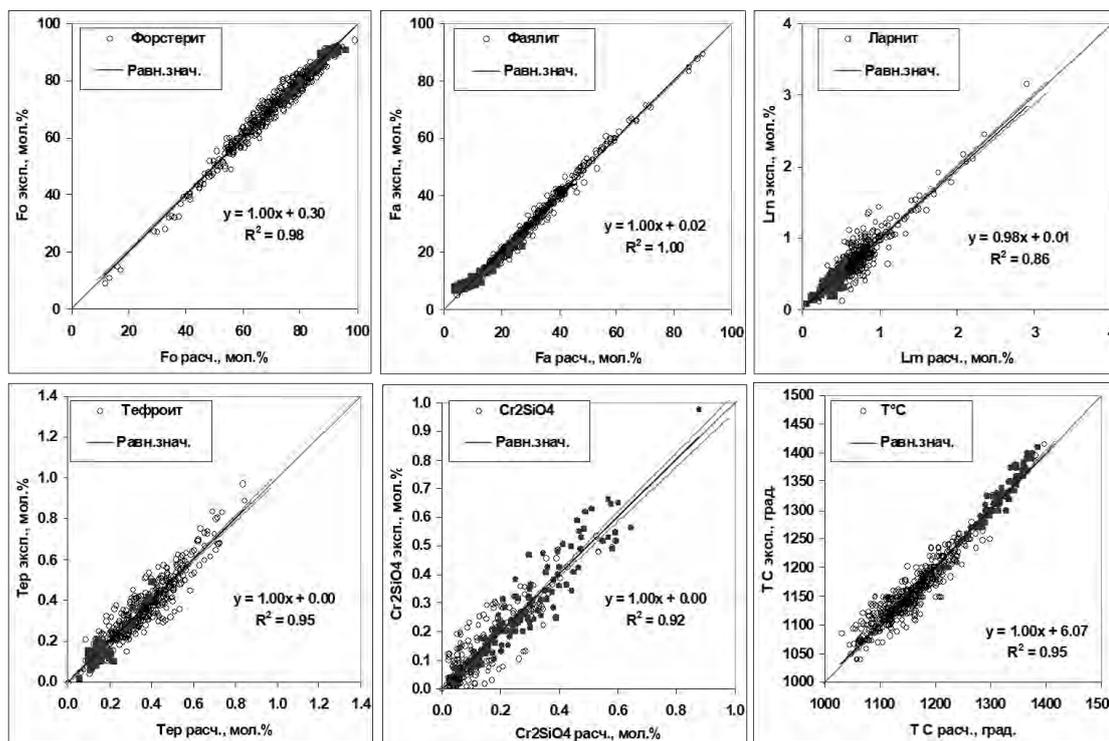


Рис. 2. Соответствие между расчётными и экспериментальными содержаниями миалов оливина и температурами ликвидуса. Зелёные кривые – границы доверительных интервалов на 95% уровне надёжности. Красным отмечены высокотемпературные эксперименты.

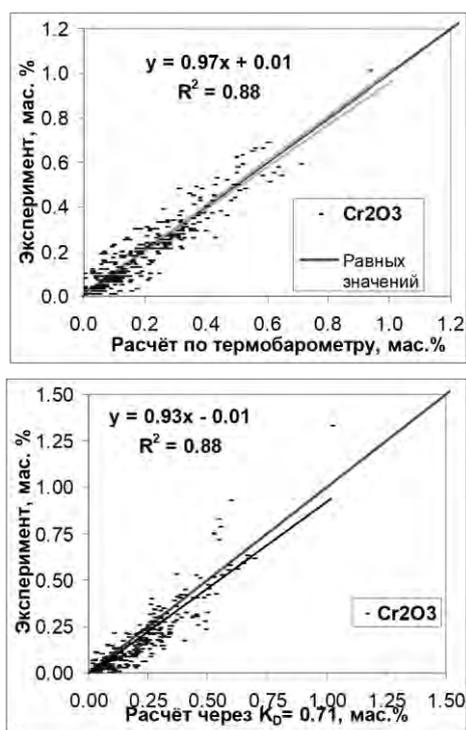


Рис. 3. Сравнение экспериментальных и рассчитанных двумя способами содержаний Cr_2O_3 в оливинах.

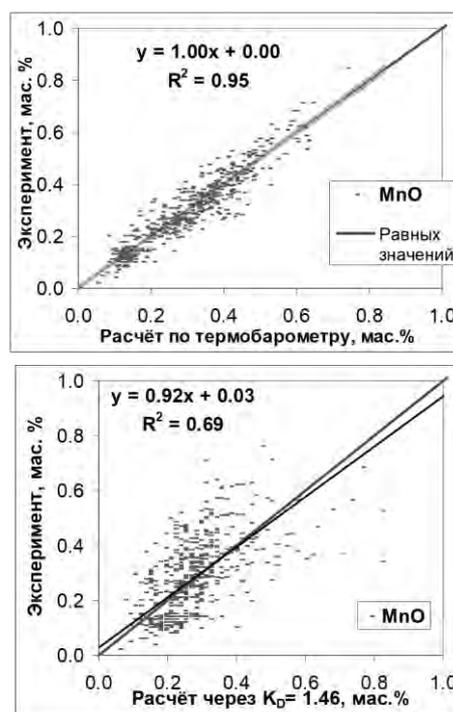
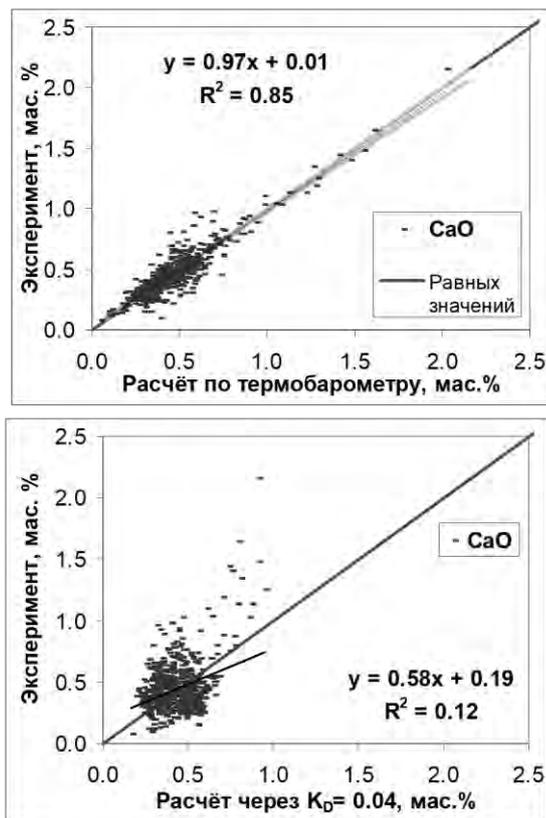


Рис. 4. Сравнение экспериментальных и рассчитанных двумя способами содержаний MnO в оливинах.

Для наглядности сопоставления расчётных и экспериментальных содержаний малых элементов расчётные концентрации миналов были пересчитаны на массовые проценты оксидов. На рис. 3-5 приведены содержания Mn, Ca и Sr в оливинах, рассчитанные двумя способами – а) через уравнения вида (2) с параметрами из табл. 1 и б) через коэффициент распределения K_D , который был определён для рассматриваемой выборки делением содержаний Mn, Ca и Sr в оливинах на содержания этих элементов в сосуществующих расплавах.

В ряду Cr_2O_3 , MnO, CaO резко ухудшаются результаты предсказаний с помощью K_D концентраций этих оксидов, тогда как расчёты с помощью уравнений вида (2) остаются на высоком уровне. Погрешность предсказания содержаний Cr_2O_3 не превышает ± 0.03 мас. % на 95 процентном уровне надёжности, MnO – ± 0.01 мас. %, CaO – ± 0.04 мас. %. Это обстоятельство позволит моделировать фракционирование этих элементов с более высокой точностью, что может оказаться полезным, например, в процедурах геохимической термометрии.



Благодарности.

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

Рис. 5. Сравнение экспериментальных и рассчитанных двумя способами содержаний CaO в оливинах.

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: Материалы 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

ВЛИЯНИЕ ЛЕТУЧЕСТИ ВОДОРОДА НА РАСТВОРИМОСТЬ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ N–C–H–O ЛЕТУЧИХ В БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВАХ ПРИ 1.5 ГПа И 1400°C**Куровская Н.А., Луканин О.А., Игнатьев Ю.А., Кононкова Н.Н., Крюкова Е.Б.***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (Kurum46@mail.ru; lukanin@geokhi.ru)***THE INFLUENCE OF HYDROGEN FUGACITY ON THE SOLUBILITY AND SPECIATION OF N–C–H–O VOLATILES IN BASALTIC MELTS AT 1.5 GPA AND 1400°C****Kurovskaya N.A., Lukanin O.A., Ignatyev Yu.A., Kononkova N.N., Kryukova E.B.***Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (Kurum46@mail.ru; lukanin@geokhi.ru)*

Abstract. The solubility and speciation of N–C–H–O volatiles in basaltic melts in equilibrium with liquid iron alloys was studied at 1.5 ГПа, 1400°C and controlled hydrogen fugacity (f_{H_2}) conditions. Experiments were performed in a piston-cylinder apparatus (Slutskiy, 1962). Starting material was a powdered mixture of natural ferrobaltic glass (FeO 18.01, SiO₂ 49.18 wt.%) and silicon nitride Si₃N₄ in amount 5 wt. % as a source of nitrogen in investigated systems. f_{H_2} was regulated by use of the double Pt capsule with the studied specimen in the upper cell and solid oxygen buffer (Fe–FeO, W–WO₂, Co–CoO and Ni–NiO) together with 10 wt. % H₂O in the lower cell. Experimental products are glasses containing globules of Fe–alloy. They were investigated by of electron microprobe and IR spectroscopy methods. It was established that f_{O_2} ($\Delta \log f_{O_2}(IW)$) in experiments is decreased from -1.5 (buffer Co–CoO) up to -2.1 (buffer W–WO₂). Correspondly N and C contents in silicate melt are essentially increased: N from 0.4 to 0.7 wt.% and C from 1.8 to 2.6 wt.%. The summary H₂O content is decreased with decrease of f_{O_2} : from 4.2 to 2 wt.% at $\Delta \log f_{O_2}(IW)$ equal -1.5 (buffer Co–CoO) and -2.1 (buffer W–WO₂) correspondly. IR spectra evidences the formation in silicate melts except H₂O and OH⁻ also N–H (NH₂⁻, NH₄⁺), C=O compounds and molecular H₂.

Keywords: experiment, ferrobaltic melts, volatiles, solubility, f_{O_2} and f_{H_2} fugacities, high temperature and pressure, IR spectroscopy

Получены экспериментальные данные по содержанию и формам нахождения N–C–H–O летучих в магматических расплавах базальтового состава, равновесных с жидкими сплавами железа при 1.5 ГПа и 1400°C в условиях контролируемой летучести водорода (f_{H_2}). Данная работа является продолжением изучения системы «ферробазальт – Fe–сплав – (N–C–H–O летучие)» при 1.5 ГПа, 1400°C и низких значениях f_{O_2} (на ~1.5–2 лог. ед. ниже f_{O_2} буфера Fe–FeO, $\Delta \log f_{O_2}(IW)$ = -1.5...-2) (Кадик и др., 2017). Основной целью исследования является определение влияния f_{H_2} на содержание и формы нахождения N–C–H–O летучих в силикатных расплавах данной системы. Исследуемые составы и t – P – f_{O_2} условия экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Исходные составы стекол и условия экспериментов.

Опыт	Исследуемые составы	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ГПа}$	$\Delta(IW)^*$
43S	Ферробазальт+5%Si ₃ N ₄ +C(графит)+(буфер CoCoO+10%H ₂ O)	1400	1,5	-1,50
37S	Ферробазальт+5%Si ₃ N ₄ +C(графит)+(буфер FeFeO+10%H ₂ O)			-1,62
42S	Ферробазальт+5%Si ₃ N ₄ +C(графит)+(буфер NiNiO+10%H ₂ O)			-1,72
45S	Ферробазальт+5%Si ₃ N ₄ +C(графит)+(буфер WWO ₂ +10%H ₂ O)			-2,08

Примечание. * $\Delta(IW)$: $\log f_{O_2}(IW)_{\text{эксперимент}} - \log f_{O_2}(IW)$

Эксперименты выполнены на установке типа цилиндр–поршень (Слущкий, 1962). Для регулирования f_{H_2} использована двухкамерная Pt капсула (Кадик и др., 2013) с исследуемым образцом и графитовым диском в верхней камере и кислородным буфером с добавкой воды в нижней камере (рис. 1). Исходным материалом в экспериментах служила тонкодисперсная смесь природного Fe–базальтового стекла (с содержанием FeO 18.01 и SiO₂ 49.18 мас.%) и нитрида кремния Si₃N₄ (5 мас.%) как источника азота в системе. В качестве буферных систем использовались Fe–FeO, W–WO₂, Co–CoO и Ni–NiO. Длительность опытов составляла 60 минут.

Летучесть кислорода (fO_2) в экспериментах определяется реакциями окисления Si_3N_4 и восстановления Fe в исходном Fe-базальтовом расплаве, его взаимодействием с графитом, а также водородом, генерируемым кислородными буферами в присутствии H_2O в нижней камере двойной капсулы. fO_2 в опытах была представлена относительно буферного равновесия Fe-FeO (IW) и рассчитывалась из соотношения (Drake et al., 1989):

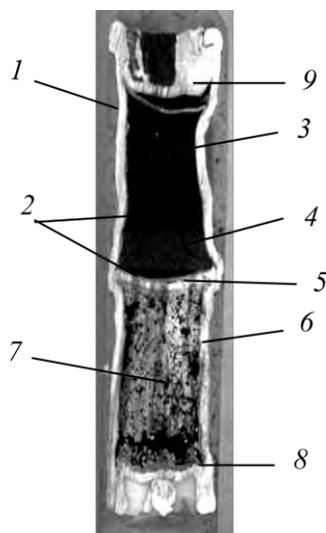


Рис. 1. Продольный разрез двухкамерной Pt капсулы после эксперимента:

- 1 – Pt стенка;
2 – W фольга;
3 – Fe-базальтовое стекло;
4 – графитовый диск;
5 – разделительный Pt диск;
6 – Pt стенка;
7 – буфер (Fe-FeO, W-WO₂, Co-CoO или Ni-NiO) + 10% H₂O;
8,9 – Pt крышки.

$$\Delta \log fO_2(IW) = 2 \log(a_{FeO}/a_{Fe}) = 2 \log(X_{FeO}\gamma_{FeO}/X_{Fe}\gamma_{Fe}) = \\ = 2 \log(X_{FeO}/X_{Fe}) + 2 \log(\gamma_{FeO}/\gamma_{Fe}),$$

где a_{FeO} и a_{Fe} – активности FeO в силикатном расплаве и Fe в жидком металлическом сплаве, X_{FeO} и X_{Fe} , γ_{FeO} и γ_{Fe} – мольные доли и коэффициенты активности FeO и Fe соответственно. Значения γ_{Fe} были приняты равными единице исходя из того, что при содержании Fe в жидком сплаве более ~80 мас.% его поведение подчиняется закону Рауля (Hultgren R., 1973). Значения γ_{FeO} приняты равными 1.3 согласно (Kadik et al., 2013).

Продукты опытов, представляющие собой стекла с включением глобул сплава Fe, анализировались методами электронного микронного анализа и Фурье-ИК спектроскопии.

Результаты исследований стекол методом электронного микронного анализа представлены в табл.2 и на рис. 2 а, б. Летучесть кислорода ($\Delta \log fO_2(IW)$) в экспериментах уменьшается от -1.5 (буфер Co-CoO) до -2.1 (буфер W-WO₂). При этом содержание азота и углерода в силикатном расплаве существенно возрастает: N от 0.4 до 0.7 мас.% и C от 1.8 до 2.6 мас.%.

Содержание FeO в расплавах с понижением fO_2 уменьшается от ~10 до 5 мас.% вследствие восстановления железа и перехода его в металлическую фазу. Содержания CoO, NiO, Pt и W в стекле составляют сотые доли %.

Таблица 2. Средний химический состав стекол после экспериментов, мас.%

Опыт	Буфер	$\Delta(IW)$	C	N	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Сумма
45S	WWO ₂	-2,08	2,65	0,73	55,6	5,1	13,77	5,49	10,1	2,76	0,33	2,13	98,69
			0,11	0,23	0,3	0,3	0,08	0,06	0,1	0,04	0,01	0,06	
42S	NiNiO	-1,72	2,15	0,49	54,8	10,1	12,94	4,85	8,8	2,65	0,32	1,87	98,93
			0,22	0,25	0,2	0,2	0,10	0,05	0,1	0,04	0,02	0,05	
37S	FeFeO	-1,62	2,11	0,57	55,5	8,7	13,05	4,87	8,9	2,63	0,33	1,89	98,60
			0,15	0,20	0,2	0,1	0,12	0,14	0,3	0,06	0,02	0,05	
43S	CoCoO	-1,50	1,82	0,41	55,3	10,1	13,05	4,79	8,9	2,56	0,34	1,89	99,21
			0,12	0,16	0,2	0,2	0,13	0,04	0,1	0,05	0,01	0,06	

Примечания. Нижние строки - стандартные отклонения от среднего; $\Delta(IW)$ – см. табл.1.

Методом ИК спектроскопии определено содержание воды в силикатных расплавах (закаленных стеклах) (рис. 3 и 4). Полоса поглощения ИК спектра на частоте ~3520–3535 см⁻¹ использована для оценки концентрации гидроксильной группы и молекулярной воды. Расчет проводился на основании закона Бугера–Ламберта–Бера:

$$C[\text{мас.}\%] = \frac{\Delta\alpha[\text{см}^{-1}] \cdot 18.02[\text{г/моль}]}{\rho[\text{г/л}] \cdot \varepsilon[\text{л/моль}\cdot\text{см}]} \cdot 100\%,$$

где $\Delta\alpha$ – коэффициент поглощения (см^{-1}), ρ – плотность стекла (г/л), ε – молярный коэффициент экстинкции ($\text{л/моль}\cdot\text{см}$). Величины коэффициентов экстинкции были оценены на основании данных (Mercier et al., 2010; Dixon et al., 1995).

Наблюдается уменьшение содержания воды в расплавах по мере их восстановления: от 4.2 до 2 мас. % при уменьшении $\Delta\log f_{\text{O}_2}(\text{IW})$ от -1.5 до -2.1. Это отчетливо отражается на ИК спектрах закаленных стекол (рис. 3). Однако даже при самом низком значении $\Delta\log f_{\text{O}_2}(\text{IW})$, равном -2.1, содержание суммарной воды в расплавах относительно высокое. В ИК спектрах стекол четко выражен пик на 1620 см^{-1} , который соответствует деформационным колебаниям молекул H_2O . Содержание молекулярной воды с уменьшением f_{O_2} падает от 0.8 до 0.2 мас. %.

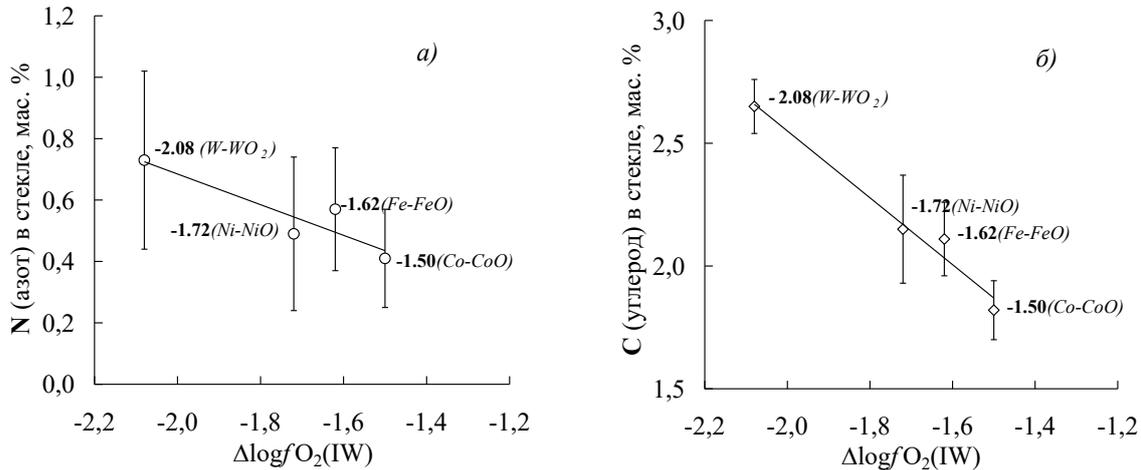


Рис. 2. Содержание азота (а) и углерода (б) в Fe–содержащих силикатных расплавах (закалочных стеклах) как функция летучести кислорода (водорода): цифры - значения $\Delta\log f_{\text{O}_2}(\text{IW})$ в опытах.

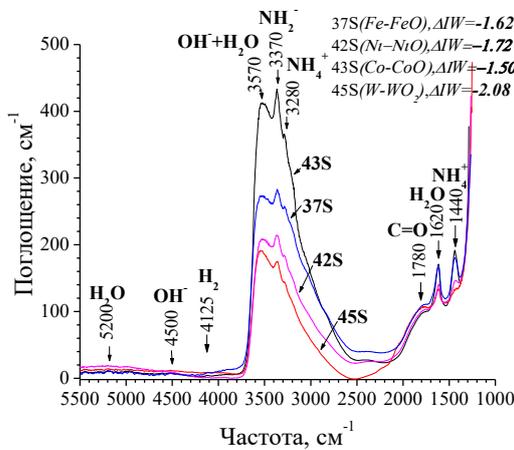


Рис. 3. ИК спектры закалочных стекол после экспериментов ($P=1.5\text{ ГПа}$, $t=1400^\circ\text{C}$) в области $1000 - 5500\text{ см}^{-1}$: опыт 43S: буфер Co-CoO, $\Delta\log f_{\text{O}_2}(\text{IW})=-1.5$; 37S: буфер Fe-FeO, $\Delta\log f_{\text{O}_2}(\text{IW})=-1.62$; 42S: буфер Ni-NiO, $\Delta\log f_{\text{O}_2}(\text{IW})=-1.72$; 45S: буфер W-WO₂, $\Delta\log f_{\text{O}_2}(\text{IW})=-2.08$.

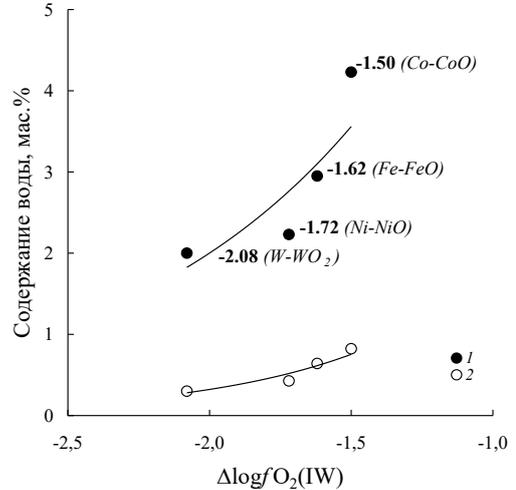


Рис. 4. Содержание воды в Fe–содержащих силикатных расплавах как функция летучести кислорода (водорода):

1 – суммарная вода ($\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$) (полоса на $\sim 3500\text{ см}^{-1}$); 2 – молекулярная вода (полоса \sim на 1620 см^{-1}); цифры - значения $\Delta\log f_{\text{O}_2}(\text{IW})$ в опытах.

Таким образом, во всем изученном интервале $\Delta\log f_{\text{O}_2}(\text{IW})$ вода в расплавах находится преимущественно в виде OH -групп (рис. 4).

ИК спектры стекол свидетельствуют о формировании в силикатных расплавах, помимо OH и H_2O , также соединений со связями N-H (полосы на 3370 и 3280 см^{-1}), C=O (полоса на 1780 см^{-1}) и молекулярного H_2 (полоса на 4125 см^{-1}) (рис. 3).

Выводы. 1. Отработана методика проведения опытов с летучими компонентами в условиях контролируемой летучести водорода. В отличие от экспериментов с базальтовыми расплавами, проведенными ранее без регулирования f_{H_2} , где f_{O_2} в системе изменялась, главным образом, в зависимости от количества Si_3N_4 (1–7 мас.%) в исходной смеси (Кадик и др., 2017), в данной серии экспериментов, выполненных с постоянным количеством Si_3N_4 (5 мас.%), изменение f_{O_2} в опытах определялось разной летучестью водорода, задаваемой извне кислородными буферными парами оксидов в присутствии H_2O . Наблюдаемое восстановление Fe-содержащих расплавов и понижение f_{O_2} в экспериментах подтверждают диффузию водорода из нижней камеры через Pt перегородку в верхнюю и его взаимодействие с компонентами системы.

2. Изучение закалочных стекол четко демонстрирует тенденции в поведении N–C–H–O летучих, которые частично были отмечены ранее (Кадик и др., 2011, 2013, 2017): 1) возрастание растворимости азота и углерода в силикатном расплаве при понижении f_{O_2} ; 2) наличие относительно высоких концентраций «суммарной» воды в восстановленных расплавах (в виде OH^- – групп и молекулярной воды), их снижение при уменьшении f_{O_2} .

3. При аналогичных t – P – f_{O_2} условиях в экспериментах с контролируемой f_{H_2} наблюдаются более высокие содержания C, N и общей воды в базитовых расплавах по сравнению с экспериментами без контроля f_{H_2} (Кадик и др., 2017). Особенно это четко проявляется при более восстановительных условиях и высоких f_{H_2} (буфер W– WO_2 , Fe–FeO). Концентрации C и (OH^-+H_2O) в расплаве (при $\Delta \log f_{O_2}(IW) \sim -2$) возрастают примерно в 2, а N в 1.5 раза. Можно предполагать, что повышение растворимости C и N связано с образованием в расплаве дополнительных количеств соединений со связями C–H и N–H.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-05-00713 и Программы 22 П Президиума РАН.

Литература

- Кадик А.А., Куровская Н.А., Луканин О.А., Игнатъев 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-андезитбазальтового состава при 1.5 ГПа и 1400°C в присутствии жидких сплавов железа. *Геохимия*. №2. С. 115-126.
- Кадик А.А., Куровская Н.А., Игнатъев 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., Игнатъев Ю.А., Кононкова Н.Н., Колташев В.В., Плотниченко В.Г. (2011) Влияние летучести кислорода на растворимость азота, углерода и водорода в расплавах FeO– Na_2O – SiO_2 – Al_2O_3 , равновесных с металлической фазой железа, при 1.5 ГПа и 1400 °C. *Геохимия*. №5. С. 451–461.
- Слущкий А.Б. (1962) Установка для геохимических исследований в условиях сверхвысоких давлений и повышенных температур. Сб. Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во Академии наук СССР. С. 212–215.
- Dixon J.E., Stolper E.M., Holloway J.R. (1995). An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids. Part I: Calibration and solubility models. *Journal of Petrology*. V. 36. № 6. P.1607-1631.
- Drake M.J., Newsom H.E., Capobianco C.J. (1989) V, Cr and Mn in the Earth, Moon, EPB and SPB and the origin of the Moon: Experimental studies. *Geochim.Cosmochim. Acta*. V. 53. P. 2101-2111.
- Hultgren, R., Desai, P.D., Hawkins, D.T, Gleiser, M., Kelley, K.K. (1973) Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. American Society for Metals, Metals Park, Ohio.
- 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– Na_2O – SiO_2 – Al_2O_3 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.

УДК 553.212: 548.4

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ МЕЖДУ ФТОРИДНО-КАЛЬЦИЕВЫМ И ТРАХИРИОЛИТОВЫМ НЕСМЕСИМЫМИ РАСПЛАВАМИ**Перетяжко И.С.¹, Савина Е.А.¹, Котельников А.Р.², Сук Н.И.²**¹*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,* ²*Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черногоровка (pgmigor@mail.ru; sukni@iem.ac.ru)***FEATURES OF DISTRIBUTION OF ELEMENTS-IMPURITIES BETWEEN FLUORIDE-CALCIUM AND TRACHYRHYOLITIC IMMISCIBILITY MELTS****Peretyazhko I.S.¹, Savina E.A.¹, Kotelnikov A.R.², Suk N.I.²**¹*Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Irkutsk,* ²*Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka (pgmigor@mail.ru, sukni@iem.ac.ru)*

Abstract. On equipment of high gas pressure in the presence of 10 wt% H₂O three samples of enriched Ca and F trachyrhyolites were melted. Liquid immiscibility was obtained with separation into silicate and fluoride-calcium (F-Ca) melts. In the F-Ca melt, REE (HREE > LREE), Y, Sr, P and Th are concentrated. The pattern of the K_d REE and Y partition coefficients between F-Ca and silicate immiscible melts has maxima for Eu and Y, as well as a concave W-type in the first (La-Nd) and fourth (Er-Lu) REE tetrads. At 1250°C and 5.5 kbar, the F-Ca melt contained impurities of O, Si, and Al. With decreasing temperature and pressure up to 900°C and 1 kbar, fluorite crystallized from the F-Ca melt.

Keywords: fluoride-calcium and trachyrhyolitic immiscibility melts, fluorite, tetrad-effects in REE pattern

Изучалось плавление трахириолитов из Нилгинской депрессии в Центральной Монголии. Ранее в этих породах были обнаружены реликты фторидно-кальциевого (F-Ca) расплава (Перетяжко и др., 2018). На установке высокого газового давления в присутствии 10 мас.% воды проведено плавление трех проб обогащенных Ca и F пород в следующих режимах: 1) 1250°C, 5.5 кбар, выдержка 6 час.; 2) 1250°C, 5.5 кбар, выдержка 2 часа и затем 900°C, 1 кбар, выдержка длительностью 4 суток. Опыты завершались изобарической закалкой. Во всех опытах продуктом плавления пробы MN-1247 (0.58, мас.% F, 1.21 мас.% CaO) было водосодержащее (7-8 мас.%) стекло (табл. 1, ан. 1). После плавления пробы MN-1120 (2.45, мас.% F, 5.27 мас.% CaO) в силикатном стекле находились включения (дендритовые кристаллы и зерна) флюорита субмикронных и микронных размеров (рис. 1, 2). Судя по низким суммам компонентов в анализах, это стекло содержит более 10 мас.% воды (табл. 1, ан. 2).

При плавлении пробы MN-1354, содержащей 15 мас.% F и 22.8 мас.% CaO, во всех опытах получена жидкостная несмесимость с разделением на силикатный и фторидно-кальциевый расплавы. В силикатном стекле (табл. 1, ан. 3) после первой серии опытов при 1250°C находятся идеально-круглые глобулы размером <1-3 мм (рис. 3), которые образовались в результате закаливания фторидно-кальциевого (F-Ca) расплава. Глобулы имеют микронеоднородное (ячеистое) строение и состоят из субмикронных обособлений флюорита (диагностика по КР-спектру) неправильных очертаний, разделенных микропористыми участками. Одна из наиболее крупных F-Ca глобул содержит многочисленные округлые выделения (30-70 мкм) силикатного стекла с повышенным содержанием CaO (табл. 1, ан. 4), в котором присутствуют игольчатые выделения, вероятно, волластонита (рис. 4, 5). По данным площадного сканирования (СЭМ ЭДС анализ) F-Ca глобулы имеют повышенные концентрации Si (1-4 мас.%), Al (до 0.5 мас.%) и O (12-19 мас.%), что, вероятно, связано с особенностями состава флюорита, который содержит до 2-4 мас.% кислорода, а также наличием в микропорах между выделениями флюорита закалочных силикатных фаз.

После второй серии опытов с пробой MN-1354 в силикатном стекле находятся многочисленные скопления изометричных, округлых, гантелевидных выделений флюорита (рис. 6) и плохо оформленные кристаллы флюорита октаэдрической формы. Во флюорите содержится < 1.7 мас.% O, примеси Al и Si (в сумме < 1 мас.% и часто ниже предела обнаружения методом СЭМ ЭДС). Для силикатного стекла характерен относительно однородный состав в пределах скоплений флюорита (табл. 1, ан. 5), что может быть следствием достигнутого

равновесия между несмесимыми жидкими фазами при 900°C и 1 кбар за время проведения опыта в течение 4 суток.

Таблица 1. Средние составы силикатного стекла.

MN-	1247	1120	1354		
	1(15)	2(10)	3(10)	4(16)	5(9)
SiO ₂	72.86	69.42	69.92	67.08	69.88
TiO ₂	<0.10	0.10	0.10	0.27	0.32
Al ₂ O ₃	10.98	10.41	10.41	10.38	11.02
FeO	0.48	0.57	0.49	0.85	0.54
CaO	0.58	0.46	0.07	2.33	2.74
K ₂ O	3.22	2.93	2.96	2.7	2.53
Na ₂ O	4.91	4.68	5.37	4.08	4.15
F	0.46	<0.20	1.83	<0.20	0.24
Сумма	93.48	88.57	91.13	87.86	91.42
A/CNK	0.94	0.97	0.96	0.79	0.81
A/NK	1.03	1.05	0.97	1.17	1.27

В скобках после порядкового номера – число анализов стекла.

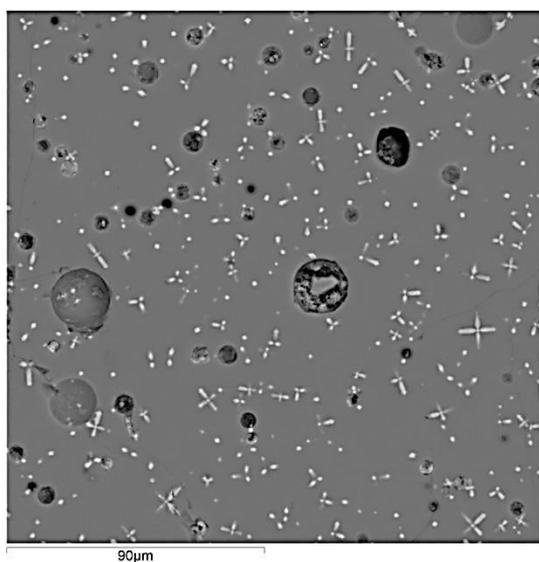


Рис. 1. (MN-1120, 1250°C, 5.5 кбар)

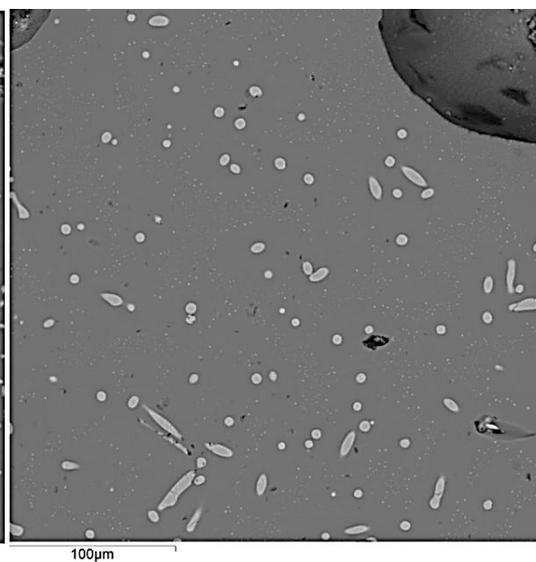


Рис. 2. (MN-1120, 1250°C, 5.5 кбар; 900°C, 1 кбар)

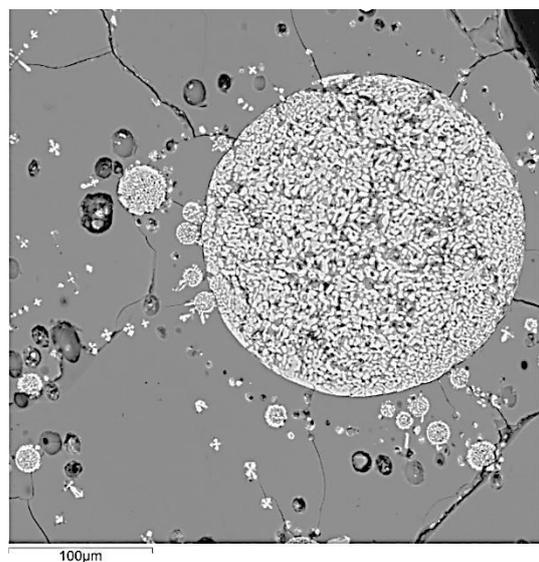


Рис. 3. (MN-1354, 1250°C, 5.5 кбар)

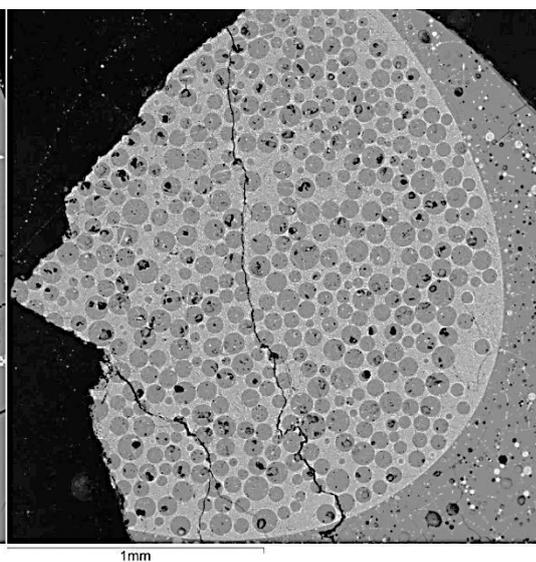


Рис. 4. (MN-1354, 1250°C, 5.5 кбар)

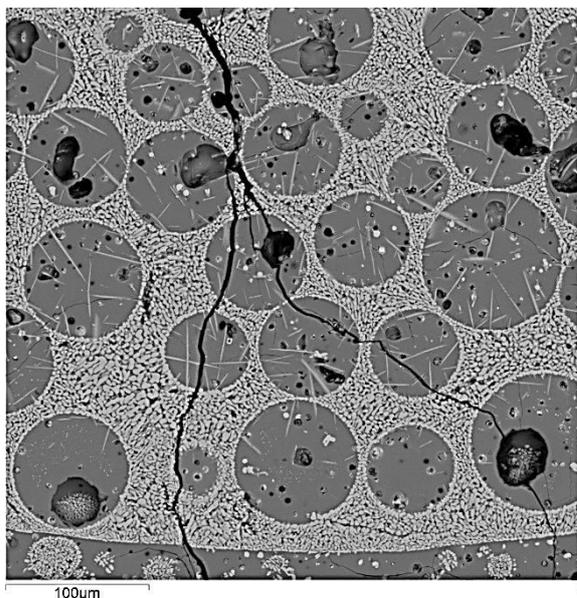


Рис. 5. (MN-1354, 1250°C, 5.5 кбар)

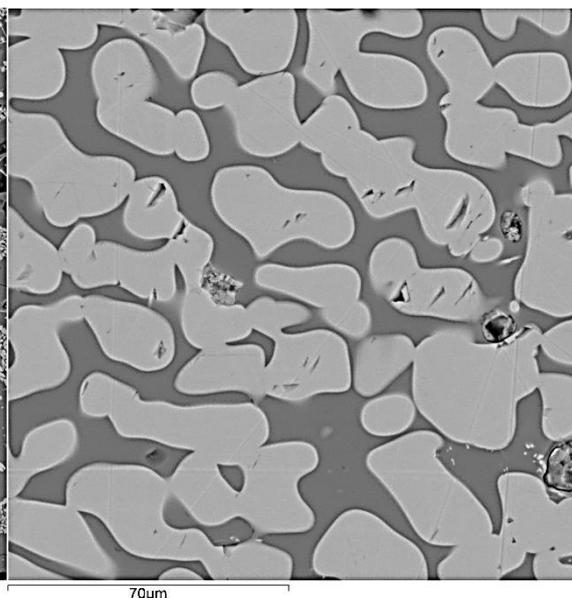


Рис. 6. (MN-1354, 1250°C, 5.5 кбар; 900°C, 1 кбар)

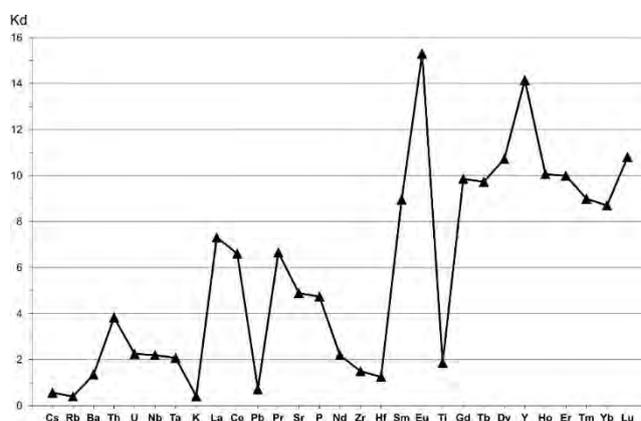


Рис. 7. Коэффициенты Kd между F-Са фазой и силикатным стеклом

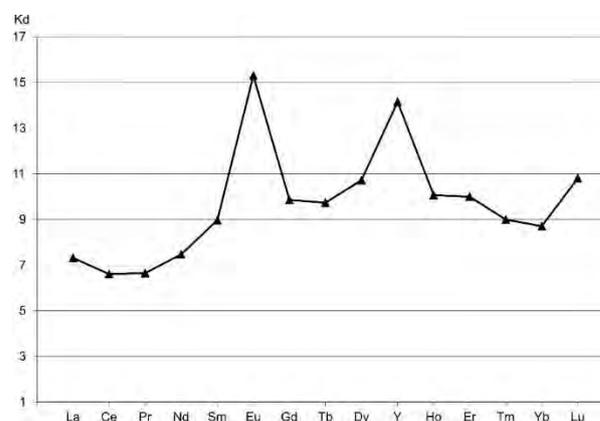


Рис. 8. Коэффициенты Kd для REE и Y

Методом лазерной абляции (LA-ICP-MS) в областях диаметром около 50 мкм определены составы силикатных стекол, глобул фторидно-кальциевой фазы и скоплений флюорита. Силикатные стекла после плавления проб MN-1247 и MN-1120 имеют концентрации примесных элементов близкие к исходным составам шихты (соответствуют средним составам трахириолитов). По концентрациям примесных элементов силикатное стекло и F-Са фаза в опытах с пробой MN-1354 существенно различаются. Результаты LA-ICP-MS анализа сосуществующих фаз и коэффициенты распределения элементов-примесей между F-Са фазой и силикатным стеклом для опыта при 900°C и 1 кбар представлены в таблице 2 и на рисунках 7, 8. Отметим, что концентрации элементов во F-Са фазе определены приблизительно, поскольку при LA-ICP-MS анализе скоплений флюорита в областях диаметром 50 мкм по визуальным оценкам было до 10-20 об.% силикатного стекла (рис. 6). Области скопления флюорита значительно обогащены REE, Y, Sr, P, Th, в меньшей степени, U, Nb и Ta. В силикатном стекле преимущественно концентрируется Cs, Rb и Pb, а для Ba, Zr и Hf коэффициенты распределения (Kd) близки к единице (рис. 7). Спектр распределения Kd для REE и Y (рис. 8) имеет вогнутую форму W-типа для первой (La-Nd) и четвертой (Er-Lu) тетрад. Происходит также накопление Eu, Y и HREE относительно LREE в F-Са фазе, преобразованной во флюорит. Подобные особенности спектра Kd могут привести к появлению тетрад-эффектов M-типа в нормированных к хондриту распределениях REE для гранитоидных пород (Li-F гранитов, онгонитов и др.), образованных из обогащенных фтором магм, в которых происходили явления фторидно-силикатной жидкостной несмесимости (Перетяжко, Савина, 2010).

Таблица 2. Результаты LA-ICP-MS анализа сосуществующих фаз и коэффициенты распределения элементов-примесей.

	F-Са фаза	Сил. Стекло	Kd
Cs	2.5	4.6	0.55
Rb	67.6	172	0.39
Ba	34.5	25.7	1.34
Th	36.8	9.6	3.83
U	5.8	2.6	2.24
Nb	54.1	24.7	2.19
Ta	3.0	1.4	2.07
La	120	16.4	7.31
Ce	232	35.2	6.60
Pb	48.4	68.2	0.71
Pr	21.5	3.2	6.65
Sr	1309	268	4.89
P	530.4	111	4.73
Nd	54.1	24.7	2.19
Zr	198	133	1.49
Hf	7.1	5.7	1.25
Sm	11.9	1.33	8.96
Eu	1.01	0.07	15.3
Gd	10.7	1.09	9.85
Tb	1.94	0.20	9.73
Dy	12.3	1.15	10.7
Y	89.1	6.3	14.2
Ho	2.86	0.28	10.1
Er	9.7	0.97	10.0
Tm	1.40	0.16	9.09
Yb	9.9	1.13	8.70
Lu	1.65	0.15	10.8

По экспериментальным данным жидкостная несмесимость с разделением на силикатный и F-Са расплавы наблюдалась при 1250°C и 5.5 кбар (рис. 3-5). В этих условиях F-Са расплав содержал значительное количество примесей O, Si и Al. С понижением температуры и давления до 900°C, 1 кбар составы сосуществующих фаз становились более контрастными и начиналась кристаллизация флюорита. Согласно текстурно-структурным, минералогическими особенностям и данным по расплавленным включениям в минералах для обогащенных Са и F трахириолитов Нилгинской депрессии, явления фторидно-силикатной несмесимости в трахириолитовой магме происходили на разных этапах ее эволюции – от роста вкрапленников минералов в магматической камере до излияния при извержениях и стеклования на земной поверхности. По этим данным F-Са расплав находился в подвижном состоянии без кристаллизации флюорита в трахириолитовой магме до температур 570–780°C при высокой летучести кислорода $\Delta lg fO_2$ (0.9–1.7) относительно буфера NNO (Перетяжко и др., 2018). В этой связи остается актуальной задача получения в экспериментальных системах относительно низкотемпературного кислород-содержащего F-Са расплава в широком диапазоне *P-T* параметров при разной летучести кислорода для изучения его необычных реологических свойств, состава и структурного состояния.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-05-00518.

Литература

- Перетяжко И.С., Савина Е.А. Тетрад-эффекты в спектрах распределения редкоземельных элементов гранитоидных пород как индикатор процессов фторидно-силикатной жидкостной несмесимости в магматических системах // Петрология. 2010. Т. 18. № 5. С. 536–566.
- Перетяжко И.С., Савина Е.А., Карманов Н.С., Дмитриева А.С. Несмесимость фторидно-кальциевого и силикатного расплавы в трахириолитовой магме: данные изучения кислых вулканитов Нилгинской депрессии в Центральной Монголии // Петрология. 2018. Т.26. № 4.

УДК 550.89:553.21

ЭВОЛЮЦИЯ РАСПЛАВОВ ТРАХИРИОЛИТОВ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ**Сук Н.И.¹, Котельников А.Р.¹, Перетяжко И.С.², Савина Е.А.²**¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск (sukni@iem.ac.ru, kotelnik@iem.ac.ru, elen_savina@mail.ru)**EVOLUTION OF TRACHYRHYOLITE MELTS BASED ON EXPERIMENTAL DATA****Suk N.I.¹, Kotelnikov A.R.¹, Peretyazhko I.S.², Savina E.A.²**¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, ²Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk (sukni@iem.ac.ru, kotelnik@iem.ac.ru, elen_savina@mail.ru)

Abstract. Experimental study of melting of trachyrhyolites with different F contents was produced in high gas pressure vessel in presence of H₂O or H₂O₂ at different regimes: 1) at T=1250°C and P=5.5 kbar during of 6 h; 2) melting at T=1250°C and P=5.5 kbar (duration of 2 h) and then parameters were reduced to T=900°C and P=1 kbar (duration of 4 days); 3) T=950°C, P=4 kbar (duration of 6 h) => T=750°C, P=1 kbar (duration of 5 days); 4) T=950°C, P=4 kbar (duration of 6 h) => T=650°C, P=1 kbar (duration of 5 days). At T=1250°C and P=5.5 kbar immiscible splitting into aluminosilicate and fluoride-calcium melts was observed when F content in the system was ≥5 wt%. Study of REE (La, Ce, Y, Gd, Dy) distribution between immiscible phases shows that REE predominantly concentrate in fluoride melt.

Keywords: experiment, melt, liquid immiscibility, trachyrhyolite, partition coefficients, effusive rocks

Экспериментально исследовалась эволюция расплавов трахириолитов, обнаруженных среди эффузивных пород Нилгинской депрессии в Центральной Монголии, относящихся к дзунбаинской свите раннего мела. В трахириолитах одного из покровов обнаружены аномально обогащенные Са и F породы, в которых содержание СаО и F достигают 15-20 и 10-15 мас.%, соответственно. Для экспериментального исследования были выбраны образцы трахириолитов трех типов, различающихся по содержанию фтора (0.58, 2.45 и 15.0 мас.%). Породы представлены светло-серыми и светло-сиреневыми порфировыми породами с фенокристами кварца и полевого шпата (санидина). Минеральный состав выбранных пород одинаков и различается лишь количественным содержанием в них флюорита.

Методика экспериментов

Эксперименты проводились на установке высокого газового давления при различных режимах. В первой серии плавление проводилось при T=1250°C, P=5.5 кбар в присутствии 10% H₂O в течение 6 час. Вторая серия экспериментов была поставлена в условиях, имитирующих вулканический процесс, т.е. в условиях понижения температуры и давления, характерных для процесса подъема магмы к земной поверхности. Опыты проводились в трех режимах: 1) T=1250°C, P=5.5 кбар (выдержка 2 час.), затем параметры снижались до T=900°C, P=1 кбар (выдержка 4 сут.) в присутствии 10% H₂O; 2) T=950°C, P=4 кбар (выдержка 6 час.) => T=750°C, P=1 кбар (выдержка 5 сут.) в присутствии 10% раствора H₂O₂; 3) T=950°C, P=4 кбар (выдержка 6 час.) => T=650°C, P=1 кбар (выдержка 5 сут.) в присутствии 10% раствора H₂O₂. Затем осуществлялась изобарическая закалка. В качестве исходной навески использовался трахириолит Центральной Монголии трех типов, различающихся по содержанию фтора (0.58, 2.45 и 15.0 мас.%), а также смеси порошков трахириолитов с минимальным и максимальным содержанием фтора в пропорциях 1:1, 2:1 и 1:2. Эксперименты по изучению межфазового распределения редкоземельных элементов проводились при T=1250°C, P=5.5 кбар продолжительностью 6 час., при этом в шихту вводились оксиды REE (La, Ce, Y, Gd, Dy) в количестве по 1 мг каждого. Состав продуктов опытов определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU.

Экспериментальные результаты

При T=1250°C, P=5.5 кбар в образце с максимальным содержанием F (15 мас.%) получена жидкостная несмесимость с разделением на силикатный и фторидно-кальциевый расплавы,

которые образуют капли одного расплава в другом (рис. 1). Трахириолиты с содержанием F 0.58 и 2.45 мас.% плавилась с образованием гомогенного стекла. В образце, полученном при плавлении трахириолита с содержанием F 2.45 мас.%, наблюдались закалочные кристаллы фторидов кальция. Средние составы полученных фаз представлены в табл. 1.

Вторая серия экспериментов по плавлению трахириолитов была поставлена в условиях, имитирующих вулканический процесс, т.е. в условиях понижения температуры и давления, характерных для процесса подъема магмы к земной поверхности и последующего ее извержения. В образце трахириолита с максимальным содержанием F, поставленном в режиме $T=1250^{\circ}\text{C}$, $P=5.5$ кбар $\Rightarrow T=900^{\circ}\text{C}$, $P=1$ кбар также возникла жидкостная несмесимость между силикатным и фторидно-кальциевым расплавами, однако наблюдались более мелкие изометричные, округлые и гантелевидные выделения фторидно-кальциевой фазы (рис. 2), что приближало экспериментальные образцы к облику природных трахириолитов. Составы фторидно-кальциевых фаз отвечают составу флюорита. Наблюдались также кристаллики флюорита, образовавшиеся, вероятно, во время закалки. В образце с содержанием фтора 2.45 мас.% наблюдались немногочисленные мелкие округлые и гантелевидные выделения фторидно-кальциевой фазы. Это свидетельствует о том, что при понижении ТР-параметров область несмесимости расширяется, а составы сосуществующих фаз становятся более контрастными.

Таблица 1. Составы фаз, полученных при плавлении трахириолитов при $T=1250^{\circ}\text{C}$ и $P=5.5$ кбар.

Оксиды, мас.%	7060 ¹⁾	7061		7062	Элемент, мас.%	7060
	n=7	glass ²⁾ n=4	total n=4			n=7
SiO ₂	70.57	70.70	65.09	72.62	Si	4.17
Al ₂ O ₃	10.43	10.52	9.86	10.79	Al	0.73
Na ₂ O	2.92	2.92	2.80	3.10	Na	0.07
K ₂ O	5.79	5.19	4.94	5.33	K	0.67
CaO	0.15	0.95	4.71	0.58	Ca	44.83
FeO	0.65	0.76	0.36	0.42	Fe	0.00
F	1.59	0.31	2.61	0.42	F	35.53
Сумма	92.10	91.35	90.37	93.26	O	14.00
$\Sigma \text{O}=2\text{F}$	91.43	91.22	89.27	93.08	Сумма	100

¹⁾ номера образцов, полученных при плавлении трахириолитов 7060 – 15 мас.% F, 7061 – 2.45 мас.% F, 7062 – 0.58 мас.% F.

²⁾ glass – стекло, total – валовый анализ стекла с закалочными кристаллами фторидов кальция.

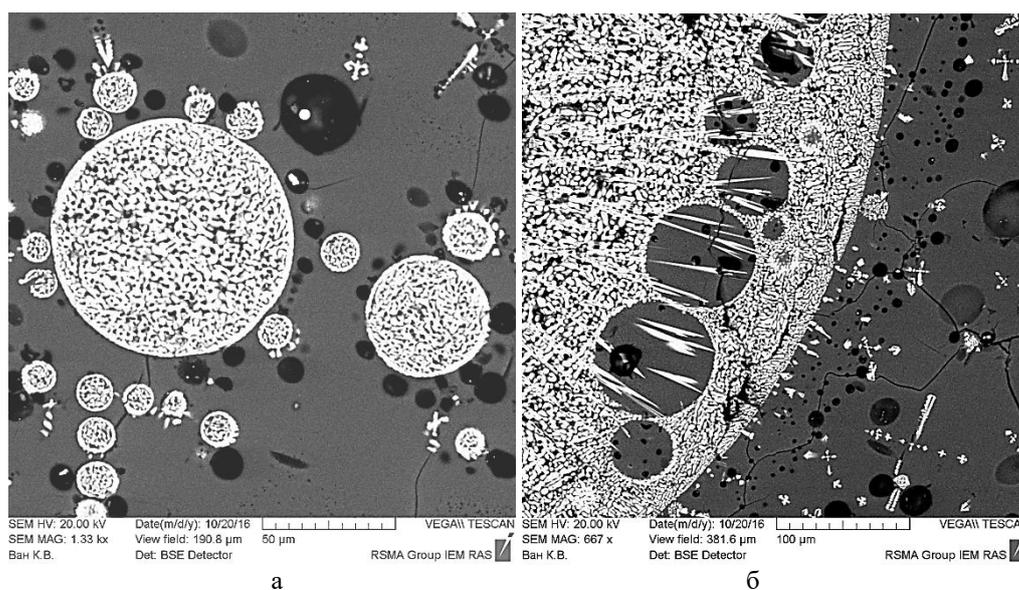


Рис. 1. Жидкостная несмесимость между силикатным (темное) и фторидно-кальциевым (светлое) расплавами, полученная при $T=1250^{\circ}\text{C}$, $P=5.5$ кбар. Фотографии сделаны в отраженных электронах.

В образце трахириолита с максимальным содержанием F, полученном в режиме $T=950^{\circ}\text{C}$, $P=4$ кбар (выдержка 6 час.) $\Rightarrow T=750^{\circ}\text{C}$, $P=1$ кбар (выдержка 5 сут.) в присутствии 10% раствора

H_2O_2 наблюдаются как округлые и гантелевидные выделения фторидно-кальциевой фазы, так и выделения, не имеющие очевидной округлой формы (рис. 3). Встречаются также оформленные кристаллики флюорита. По-видимому, это свидетельствует о начале образования флюорита при данных параметрах. Возможно, имеет место область сосуществования силикатного, фторидно-кальциевого расплавов и кристаллов флюорита.

В образце трахириолита с максимальным содержанием F, полученном в режиме $T=950^{\circ}C$, $P=4$ кбар (выдержка 6 час.) $\Rightarrow T=650^{\circ}C$, $P=1$ кбар (выдержка 5 сут.) в присутствии 10% раствора H_2O_2 , по-видимому, происходит образование флюорита, выделения которого не имеют очевидной округлой формы, а скорее напоминают зерна флюорита в силикатной матрице (рис. 4). Встречаются также редкие кристаллы темноцветного минерала (вероятно, пироксена).

Для определения минимальной концентрации F, при которой в системе может возникнуть жидкостная несмесимость, были проведены эксперименты со смесями порошков трахириолитов с минимальным и максимальным содержанием фтора в пропорциях 1:1, 2:1 и 1:2 при $T=1250^{\circ}C$, $P=5.5$ кбар. Рассчитанные содержания фтора в изученных образцах составляли 7.27, 5.15 и 9.40 мас.% соответственно. Во всех опытах была получена жидкостная несмесимость. Однако, в образце с содержанием F 5.15 мас.% наблюдалось минимальное количество каплевидных выделений фторидной фазы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что жидкостная несмесимость может возникать в системах при содержании $F \geq 5$ мас.%.

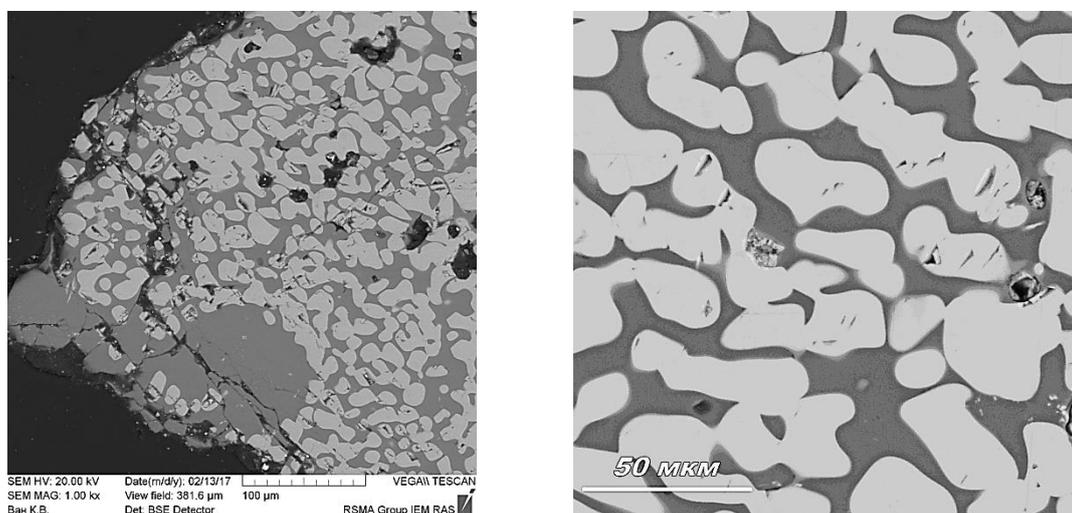


Рис. 2. Жидкостная несмесимость между силикатным (темное) и фторидно-кальциевым (светлое) расплавами, полученная в условиях понижения температуры и давления ($T=1250^{\circ}C$, $P=5.5$ кбар $\Rightarrow T=900^{\circ}C$, $P=1$ кбар). Фотография сделана в отраженных электронах.

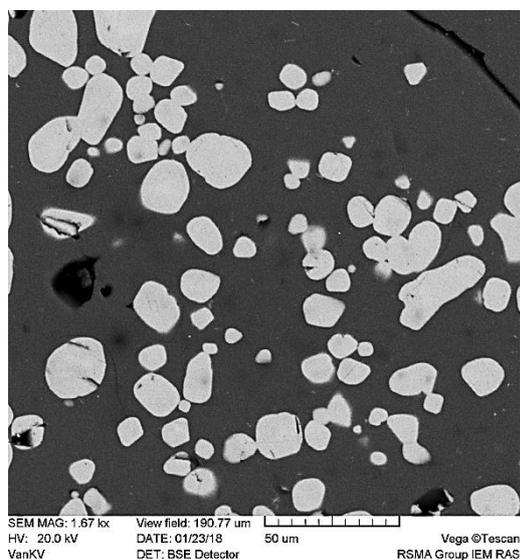


Рис. 3. Фазы (силикатная – темное и фторидно-кальциевая – светлое), полученные в условиях понижения температуры и давления ($T=950^{\circ}C$, $P=4$ кбар $\Rightarrow T=750^{\circ}C$, $P=1$ кбар).

Фотография сделана в отраженных электронах.

Изучение распределения REE (La, Ce, Y, Gd, Dy) между расслоенными фазами при $T=1250^{\circ}\text{C}$, $P=5.5$ кбар показало, что они концентрируются преимущественно во фторидном расплаве (табл. 2).

Петрографические наблюдения и данные изучения расплавных включений из минералов трахириолитов свидетельствуют о сосуществовании трахириолитового (алюмосиликатного) и фторидно-кальциевого расплавов как на стадии роста фенокristов минералов в магматическом очаге, так и при извержении лавы. Это хорошо подтверждается проведенными экспериментальными исследованиями.

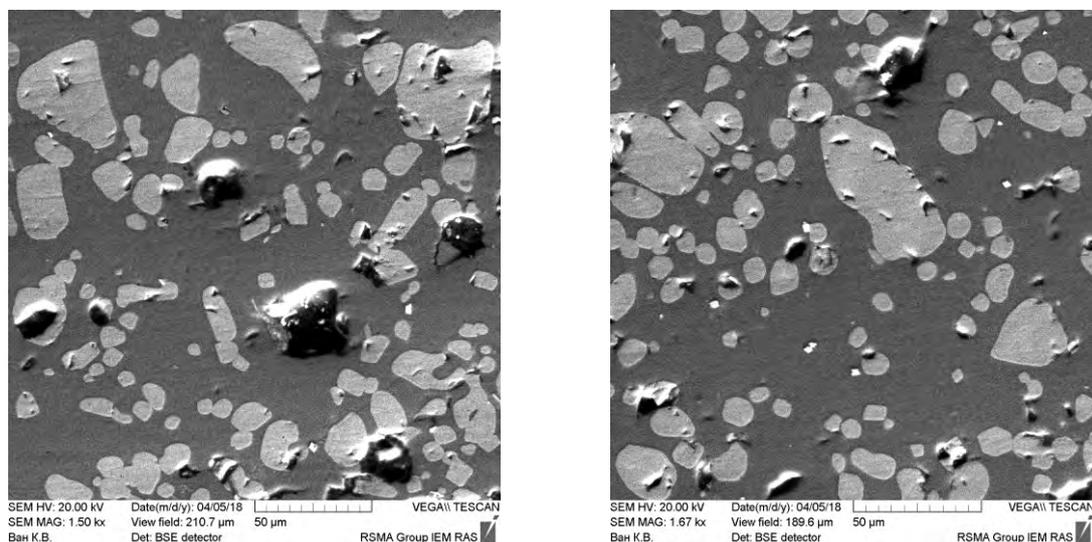


Рис. 4. Фазы (силикатная – темное и фторидно-кальциевая – светлое), полученные в условиях понижения температуры и давления ($T=950^{\circ}\text{C}$, $P=4$ кбар \Rightarrow $T=650^{\circ}\text{C}$, $P=1$ кбар).

Фотография сделана в отраженных электронах.

Таблица 2. Составы фаз, полученных при плавлении смесей трахириолитов при $T=1250^{\circ}\text{C}$ и $P=5.5$ кбар.

Оксиды, мас. %	RIO-1 ¹⁾	RIO-2	RIO-3	Элемент, мас. %	RIO-1	RIO-2
	n=6	n=4	n=3		n=3	n=6
SiO ₂	63.96	65.52	62.28	Si	8.33	8.96
Al ₂ O ₃	9.73	10.06	9.25	Al	0.96	1.01
Na ₂ O	2.21	2.30	1.48	Na	0.40	0.39
K ₂ O	5.09	4.51	3.95	K	0.94	0.81
CaO	1.15	1.04	3.21	Ca	27.94	28.25
FeO	0.48	0.71	0.50	Fe	0.00	0.00
Y ₂ O ₃	0.16	0.05	0.39	Y	3.79	2.88
La ₂ O ₃	0.24	0.07	0.17	La	2.62	1.70
Ce ₂ O ₃	0.28	0.25	0.52	Ce	4.08	3.55
Gd ₂ O ₃	0.28	0.23	0.24	Gd	3.08	5.40
Dy ₂ O ₃	0.12	0.26	0.23	Dy	3.03	4.04
F	0.37	0.41	0.53	F	29.80	23.28
Сумма	84.07	85.41	82.76	O	15.03	19.73
∑ O=2F	83.91	85.24	82.54	Сумма	100	100

1) смеси порошков трахириолитов с максимальным и минимальным содержанием фтора в пропорциях 1:1 (RIO-1), 2:1 (RIO-2) и 1:2 (RIO-3).

УДК 550.843 (543.559)

СОБСТВЕННАЯ ЛЕТУЧЕСТЬ КИСЛОРОДА МИНЕРАЛОВ В ХОДЕ ФОРМИРОВАНИЯ КИВАККСКОГО ИНТРУЗИВА: РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ**Шубин И.И.^{1,2}, Жаркова Е.В.², Коптев-Дворников Е.В.¹, Сенин В.Г.²**¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (shubin.ivann@mail.ru)**INTRINSIC OXYGEN FUGACITY MINERALS IN THE FORMATION OF KIWAKK INTRUSIVE: RESULTS OF MODELING AND EXPERIMENTAL DATA****Shubin I.I.^{1,2}, Zharkova E.V.², Koptev-Dvornikov E.V.¹, Senin V.G.²**¹Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (shubin.ivann@mail.ru).

Abstract. The Kivakka intrusion is located in Northern Karelia on the north-western shore of the Piaozero lake. For the experiment, pure grains of olivines (Ol), orthopyroxenes (Opx) and clinopyroxenes (Cpx) were selected. The determination of the intrinsic oxygen fugacity (fO_2) of minerals were carried out on a high-temperature furnace based on two solid electrolytes in the temperature range from 800 to 1100°C. We found out good agreement between the experimental and the model data (KOMAGMAT).

Keywords: intrinsic oxygen fugacity, olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, Kivakka intrusion, model, experiment

Киваккский мафит-ультрамафитовый интрузив входит в Олангскую группу расслоенных перидотит-габбро-норитовых интрузивов, относящихся к субширотной полосе базит-гипербазитовых массивов. Этот интрузив расположен на северо-западном берегу озера Пяозеро в Северной Карелии. Вмещающие породы представлены мигматизированными биотитовыми и амфиболовыми гнейсами, гранитогнейсами и гранодиортогнейсами верхнего архея (Бычкова, Коптев-Дворников 2004).

Интрузив представляет собой первоначально опрокинутый конус с рассчитанной высотой оси 3.9 км и углом при вершине 80 градусов (Хворов и др. 2000; Коптев-Дворников и др. 2001). В настоящем положение ось имеет наклон 36 градусов на северо-запад. Верхние 2000 метров разреза вскрыты эрозией, что позволяет судить о его внутреннем строении и ритмичности. (Бычкова, Коптев-Дворников 2004). Схема интрузива представлена на рис.1.

В структуре Киваккского интрузива по минеральному составу можно выделить несколько зон: нижняя приконтактовая, оливинитовая, норитовая, габбро-норитовая, габбро-норитовая с пижонитом, верхняя приконтактовая. Снизу вверх по разрезу наблюдается переход к расслоенной серии через переслаивание с обратным порядком смены кумулятивных парагенезисов (от габбро-норитов к оливинитам). Предварительно изучив шлифы, выбирали те породы, в которых меньше всего вторичных минералов.

Для экспериментального определения собственной летучести кислорода отобраны монофракции оливинов (Ol), ортопироксенов (Opx) и клинопироксенов (Cpx) из пород опорного вертикального разреза интрузива, наименее подвергнутые различным вторичным изменениям, таким как серпентинизация. Для измерений были взяты образцы из приконтактовой зоны (КВ 401 Opx), оливинитовой зоны (КВ 410 Ol), из небольшой зоны переслаивания бронзитов и гарцбургитов в верхней части оливинитовой зоны (КВ 419 Opx), небольшой бронзитовой зоны (КВ 421 Opx), норитовой зоны (КВ 420 Ol, Opx и КВ 438 Opx), габбро-норитовой зоны (КВ 457 Opx, КВ 467 Cpx, КВ 467 Opx), габбро-норитовая с пижонитом (КВ 475 Opx).

Определения собственной летучести кислорода мафических минералов проводились на высокотемпературной установке на основе двух твердых электролитов в интервале температур от 800 °С до 1050 °С при давлении 1атм (Жаркова, 1989). Точность измерения температуры составляла ± 20 С, собственной летучести кислорода $\pm 0.2 \log fO_2$ (Sato, 1972). Результаты экспериментов приведены в таблице.1.

Результаты измерений собственной летучести кислорода минералов сравнили с расчетными данными fO_2 , полученными с использованием программы КОМАГМАТ (Арискин, Бармина, 2000) (табл.1) (Коптев-Дворников, устное сообщение). Содержания нормативных породообразующих

минералов в изученных пробах (Коптев-Дворников и др., 2001), измеренные значения fO_2 и летучести кислорода ОI, Орх и Срх, полученные в реалистичной модели формирования Кивакского интрузива приведены в таблице 2.

Экспериментальные данные собственной летучести кислорода минералов сопоставлены с параметрами реалистичной модели Кивакского интрузива (КОМАГМАТ-3.5) (Френкель и др., 1988) с различной долей Fe^{+2} от 0,99 до 0,97 от общего железа в исходной магме. Наиболее точно измерения согласуются с моделью с соотношением железа 0,97. В исходной магме содержалось 25% кристаллов интрателлурического оливина и 75% расплава (результаты моделирования). От модели отклонились породы в основании разреза, в сторону повышения летучести кислорода, в которых присутствовала различная доля интрателлурического оливина. Установлена близкая к линейной эмпирическая зависимость летучести кислорода от доли в породе интрателлурического оливина для нижней части разреза интрузива (рис.2). Измеренные fO_2 в минералах из пород, в которых отсутствуют интрателлурический оливин, хорошо согласуются с моделью.

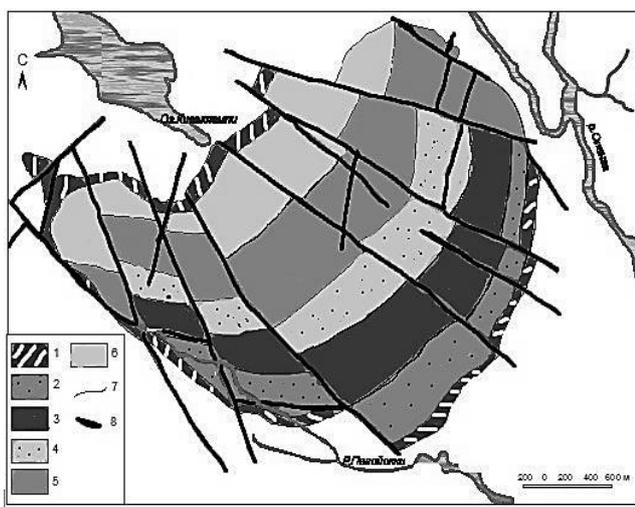


Рис.1. Стрoение интрузива Кивакка (версия Я.В. Бычковой).

Условные обозначения: 1-Нижняя и Верхняя Приконтактные зоны (НПЗ и ВПЗ); 2-Оливинитовая зона (ОЗ); 3,4-Норитовая зона (НЗ) (3-Подзона Переслаивания Бронзитов и Норитов (ПзПБН)); 5-Габбро-норитовая Зона (ГНЗ); 6-Зона Габбро-норитов с пижонитом (ЗГНп); 7-геологические границы; 8-разрывные нарушения.

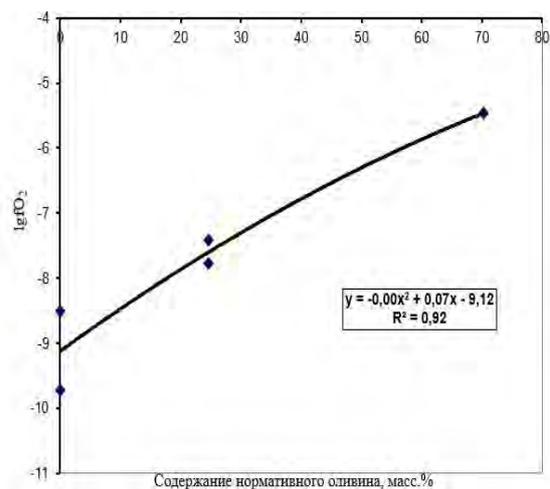


Рис. 2. График зависимости собственной летучести кислорода интрателлурического оливина от его содержания в породе в нижней части разреза интрузива.

Таблица 1. Значения коэффициентов «А» и «В» в эмпирической зависимости $\log fO_2 = A + B/T^\circ K$ для различных минералов Кивакского интрузива.

Образец	А	В	r	n
КВ-401 ОРх	18,848	-40221	0,998	7
КВ-410 ОI	32,921	-57979	0,986	7
КВ-419 ОРх	12,510	-33286	0,980	7
КВ-419 СРх	14,426	-35612	0,974	7
КВ-420 ОI	23,811	-46858	0,975	7
КВ-420 ОРх	22,3	-45025	0,989	7
КВ-421 ОРх	24,578	-48027	0,998	7
КВ-438 ОРх	13,128	-34195	0,992	7
КВ-457 ОРх	19,394	-41769	0,994	7
КВ-467 ОРх	18,453	-40367	0,989	7
КВ-467 СРх	23,931	-47865	0,987	7
КВ-475 ОРх	25,289	-48524	0,992	7

r – коэффициент корреляции, n – количество экспериментальных точек.

Таблица 2. Нормативное содержание Pl, Crx, Орх и Ol в породе; экспериментальные и расчетные данные $\log fO_2$ для минералов Кивакского мафит-ультрамафитового интрузива

№ образца	Pl	Crx	Орх	Ol	$\log fO_2$ изм	QFM	$\log fO_2$ мод	T °C мод
КВ 401 Орх	67,7	3,1	28	0	-7,0	QFM+0,35	-9,5	1280
КВ 410 Ol	11,5	3,4	14,8	70,2	-5,5	QFM+2,32	-9,7	1237
КВ 419 Орх	58,9	14,9	25,3	0	-9,7	QFM-1,71	-9,6	1223
КВ 419 Crx	58,9	14,9	25,3	0	-9,4	QFM-0,51	-9,6	1223
КВ 420 Ol	20	4,4	50,9	24,6	-7,5	QFM+0,58	-9,6	1223
КВ 420 Орх	20	4,4	50,9	24,6	-7,8	QFM+0,18	-9,6	1223
КВ-421 Орх	13,7	5	75,9	5,1	-7,5	QFM+0,48	-9,6	1223
КВ 438 Орх	58,7	7,2	32,4	0	-9,9	QFM-1,71	-9,5	1211
КВ-457 Орх	55,6	18,5	24,5	0	-9,1	QFM-0,78	-9,3	1194
КВ-467 Орх	59,4	18,4	19	0	-9,3	QFM-0,81	-8,9	1180
КВ-467 Crx	59,4	18,4	19	0	-9,0	QFM-0,51	-8,9	1180
КВ-475 Орх	58,6	19,1	18,6	0	-8,4	QFM+0,24	-8,4	1167

Выводы

1) В нижней ультрамафической части разреза установлена полиномиальная зависимость $\log fO_2$ от содержания в породе интрателлурического оливина.

2) Для пород, минералы которых формировались в камере интрузива (не содержится интрателлурический оливин) экспериментальные данные не противоречат параметрам реалистичной модели формирования Кивакского интрузива (КОМАГМАТ 3.5).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-05-00713а и Программы 22П Президиума РАН.

Литература

- Арискин А.А., Бармина Г.С. Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М.: Наука, МАИК «Наука/Интерпериодика», 2000. 363 с.
- Бычкова Я. В., Коптев-Дворников Е.В. Ритмическая расслоенность кивакского типа: геология, петрография, петрохимия, гипотеза формирования. *Петрология*. 2004. Т. 12, № 3. С. 281–302.
- Жаркова Е.В., Определение окислительно-восстановительных условий формирования минералов перидотитовых пород верхней мантии методом электрохимических кислородных ячеек. Дисс. на соискание уч.ст. канд. хим. наук, М., 1989.
- Коптев-Дворников Е.В., Киреев Б.С., Пчелинцева Н.Ф., Хворов Д.М. Распределение кумулятивных парагенезисов, породообразующих и второстепенных элементов в вертикальном разрезе Кивакского интрузива (Олангская группа интрузивов, Северная Карелия). *Петрология*, 2001, Т. 9, № 1, С. 3-27.
- Хворов Д. М., Коптев-Дворников Е. В., Бычкова Я. В. Реконструкция формы Кивакского расслоенного интрузива. "Петрография на рубеже XXI века. Итоги и перспективы". Мат. II Всероссийского петрографического совещания. Сыктывкар, 2000. С. 224–227.
- 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.
- Sato M. Intrinsic oxygen fugacities of iron-bearing oxide and silicate minerals under low total pressure. *Geol. Soc. Am. Mem.* 1972. Vol.135. P.289-307.

УДК 552.11;550.2

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ЛИТИЯ МЕЖДУ ФАЗАМИ ВО ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ**Щекина Т.И.¹, Русак А.А.¹, Алферьева Я.О.¹, Граменицкий Е.Н.¹, Котельников А.Р.², Зиновьева Н.Г.¹, Бычков А.Ю.¹, Ахмеджанова Г.М.²**¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка (t-shchekina@mail.ru; aleks7975@yandex.ru)**DISTRIBUTION FEATURES OF RARE-METAL ELEMENTS AND LITHIUM BETWEEN PHASES IN THE FLUORINE-BEARING GRANITE SYSTEM****Shchekina T.I.¹, Rusak A.A.¹, Alferyeva Ya.O.¹, Gramenitskiy E.N.¹, Kotelnikov A.R.², Zinovieva N.G.¹, Bychkov A.Yu.¹, Akhmedzhanova G.M.²**¹Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka (t-shchekina@mail.ru; aleks7975@yandex.ru)

Abstract. The distribution of rare-earth elements, Y, Sc and Li between aluminosilicate (L) and aluminofluoride (LF) melts in the granite system with limiting fluorine concentrations at 700 and 800°C, 1 and 2 kbar pressure was studied. The water content was from 2.5 to 50 wt.%. It is shown that all rare-earth elements, Y, Sc and Li are distributed in favor of the aluminofluoride salt melt, regardless of the experiment conditions. However, the partition coefficients of the elements $Kd_{REE}^{(LF/L)}$ between these phases depend on the pressure, temperature and water content in the system. It is shown for the first time that an increase in pressure from 1 to 2 kbar at $T = 700-800^\circ\text{C}$ in the studied system causes a significant decrease in the $Kd_{REE}^{(LF/L)}$. An increase in the water concentration in the system usually causes an increase in $Kd_{REE}^{(LF/L)}$.

Keywords: distribution, partition, rare-earth elements, yttrium, scandium, lithium, aluminosilicate, aluminofluoride, immiscible melts, pressure effect

Целью данной работы является изучение распределения редкоземельных элементов, скандия, иттрия и лития между алюмосиликатным (L) и алюмофторидным (LF) расплавами в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H с предельными концентрациями фтора при температуре 700 и 800 °С, давлении 1 и 2 кбар и содержании воды от 2,5 до 50 мас.%. Поставлено две серии экспериментов с одним и тем же исходным составом твердой шихты (табл. 1): 1 серия экспериментов при $T=700^\circ\text{C}$, $P=1$ и 2 кбар и различным содержанием воды (5, 10, 30, 50 мас. %) и 2 серия при $T=800^\circ\text{C}$ и $P=1$ и 2 кбар с концентрацией воды (2,5, 5, 10, 30, 50 мас. %) от сухой навески исходной смеси.

Таблица 1. Исходный состав силикатно-солевой смеси для всех опытов (ат. %)

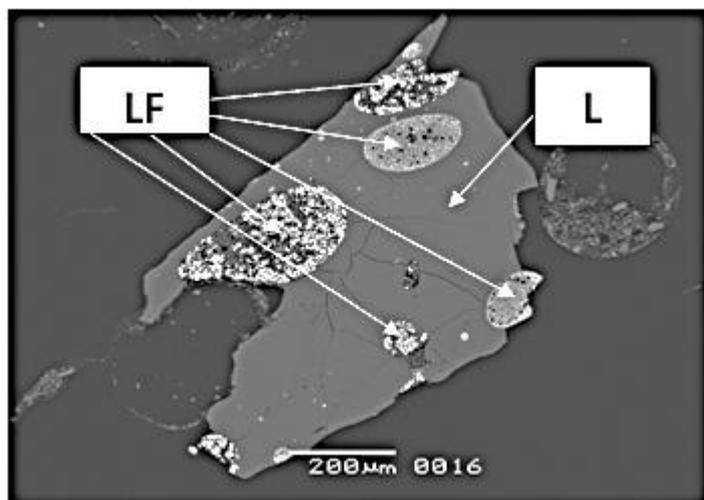
Si	Al	Na	K	Li	F	O	Sum
17,24	6,92	5,07	3,84	4,46	21,82	40,65	100

Исходный состав алюмосиликатной части шихты для опытов по главным компонентам - Si, Al, Na, K был близок к составу гранитной эвтектики с 1% F при 1 кбар H_2O (Manning, 1981). К нему в равных весовых соотношениях с силикатной была добавлена солевая составляющая, по составу отвечающая (Li, K, Na)-алюмофториду криолитовой стехиометрии. Этот состав силикатно-солевой смеси использовался в качестве опорного состава для всех опытов. Для приготовления исходных составов использовались следующие реактивы: LiF, K_2SiF_6 , NaF, AlF_3 , Al_2SiO_5 , Al_2O_3 , SiO_2 и дистиллированная вода. Редкоземельные элементы (РЗЭ) La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu, а также иттрий и скандий вводились в виде оксидов по 0,5 мас. %. Соотношения реактивов были подобраны таким образом, чтобы ожидаемый в продуктах опытов алюмосиликатный расплав, был близок к составам высокоэволюционированных Li-F и криолитсодержащих гранитов.

Эксперименты проводились на установке высокого газового давления («газовой бомбе») в институте экспериментальной минералогии РАН в Черноголовке (ИЭМ РАН) в платиновых ампулах. Размер ампул в длину составлял до 25 мм и с внешним диаметром - 3 мм, толщина

стенок – 0,2 мм. Точность контроля и регулировки температуры составляла ± 5 °С; 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 энергодисперсионным INCA Energy-350 и кристалл-дифракционным INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) спектрометром в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ. Ускоряющее напряжение составляло 20 кэВ при токе 0,7 нА. Концентрации редкоземельных элементов и лития определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICP MS в лаборатории кафедры геохимии МГУ.

В изучаемой модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-H-O с предельным содержанием фтора (Алферьева и др., 2011) в интервале изученных температур и давлений, независимо от содержания введенной воды, равновесными фазами являются алюмосиликатный расплав (L), алюмофторидный расплав (LF), которые образуются в результате процесса жидкостной несмешиваемости, и флюид (F). Флюидная фаза наблюдалась при вскрытии ампул при исходном содержании воды более 10 мас.%. При более низких концентрациях она целиком растворялась в расплаве.



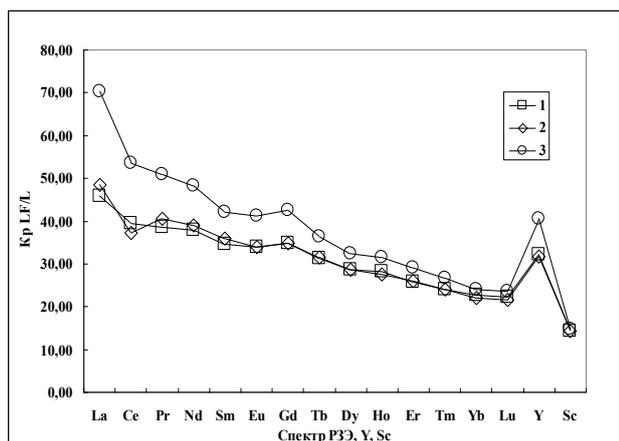
Продукты эксперимента (рис. 1) представлены алюмосиликатным стеклом с небольшим количеством закалочных фторидных фаз размером меньше 5-10 мкм; округлыми и овальными неоднородными глобулами щелочноалюмофторидного состава от 20 до 1000 мкм в поперечном сечении. Они сложены мелкими закалочными фазами: светло-серые участки глобул представлены богатым калием Na-K алюмофторидом, темно-серые – бедным калием K-Na алюмофторидом, а белые – фторидами редкоземельных элементов. Все фториды содержат Li.

Рис. 1. Алюмосиликатное стекло (L) и продукты закалки солевого алюмофторидного расплава (LF) эксперимента при 700°, 1 кбар с исходным содержанием воды 10 мас. %. Изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE).

Для определения содержания редкоземельных элементов в фазах методом ICP MS из образцов были отобраны силикатные стекла с минимальным количеством закалочных фаз и солевые глобулы. Вес солевой фазы составлял обычно от 0,0005 до 0,0070 г.

В результате эксперимента было показано, что все редкоземельные элементы, иттрий, скандий и литий распределяются в пользу солевого алюмофторидного расплава, независимо от заданных условий эксперимента. Флюид является фазой, наиболее обедненной по всем вышеуказанным редким элементам и иттрию. Коэффициенты разделения элементов $K_{P33}^{(LF/L)}$ между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами зависят от давления, температуры и содержания воды, что является новым, *впервые полученным* результатом для изучаемой системы. Коэффициенты разделения существенно снижаются от легких к тяжелым РЗЭ (рис. 2). На всех графиках спектров редкоземельных элементов имеются небольшие повышения коэффициентов разделения для Gd на фоне монотонно снижающихся значений, что может быть связано со скачком потенциала ионизации при заполнении электронами 4f -уровня в электронном строении седьмого атома Gd в ряду РЗЭ.

а



б

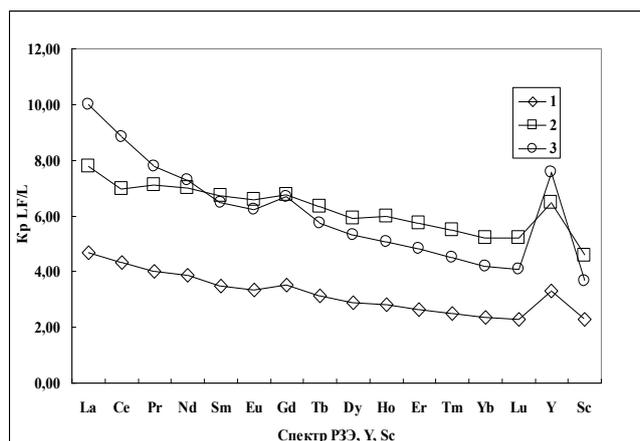


Рис. 2. Коэффициенты разделения РЗЭ, Y и Sc Кр(LF/L) между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами: а - 800°C, 1 кбар, 1 - 2% H₂O, 2 - 5,4% H₂O, 3 - 10,3% H₂O; б - 800°C, 2 кбар, 1 - 2,5% H₂O, 2 - 5,2% H₂O, 3 - 12,5% H₂O.

Существенные повышения Кр наблюдаются для Y, который ведет себя в экспериментах подобно Sm, Eu, Gd (Граменицкий, Щекина, 2005; Veksler, 2005). Для скандия, напротив, характерны наиболее низкие коэффициенты разделения, близкие к таковым для тяжелых редких земель, особенно, для Lu. Как было показано ранее (Щекина, Граменицкий, 2008), Sc всегда распределяется в пользу алюмофторидного расплава, однако его невысокие значения Кр по сравнению с редкими землями, свидетельствуют об относительно более высоком сродстве Sc к алюмосиликатному расплаву, по сравнению с большинством РЗЭ. Кроме того, графики (рис. 2) свидетельствуют о влиянии воды на величину коэффициентов разделения, которая, как правило, возрастает с увеличением ее концентрации в системе.

Но главной особенностью поведения РЗЭ является выявленная в данной системе зависимость коэффициентов разделения Кр (LF/L) от давления (рис. 2), которые резко снижаются при повышении давления от 1 (рис.2а) до 2 кбар (рис. 2б).

При снижении температуры от 800 до 700°C также происходит уменьшение коэффициентов разделения РЗЭ (рис.3). Но характер зависимости их от давления сохраняется. На рис. 3 видно резкое уменьшение Кр (LF/L) при повышении давления.

Методом ICP MS было изучено и распределение лития между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при 800 и 700°C и давлении 1 и 2 кбар (рис. 4).

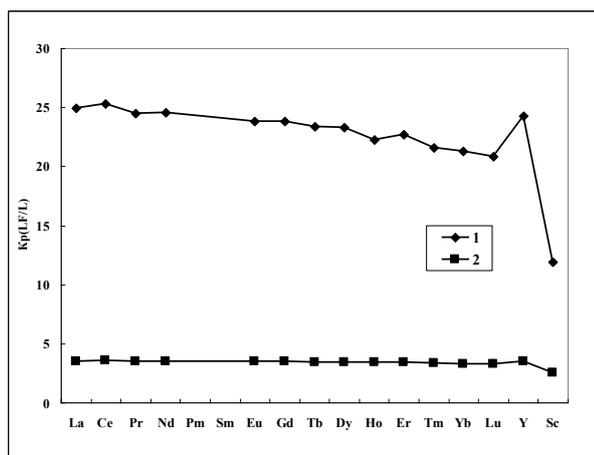


Рис. 3. Зависимость от давления коэффициентов разделения Кр(LF/L) РЗЭ, Y и Sc между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при 700°C (обобщенные данные для разных содержаний воды): 1 - 1 кбар, 2 - 2 кбар. Sm не был введен в систему).

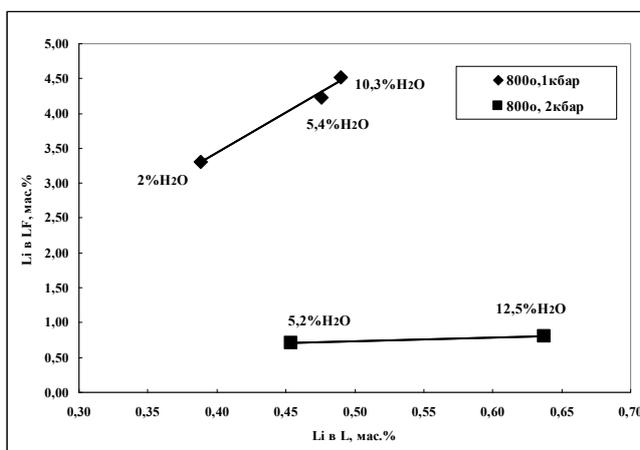


Рис. 4. Распределение лития между алюмосиликатным (L) и алюмофторидным (LF) расплавами при 800°C, давлении 1 и 2 кбар и различном содержании воды в системе.

Показано, что содержание лития в алюмосиликатном стекле почти на порядок ниже, чем в солевой фазе в опытах, проведенных при 1 кбар. При этом концентрация Li повышалась при большем содержании воды в системе. В экспериментах, проведенных при 2 кбар, содержание Li существенно понижалось в солевом расплаве и немного повышалось в силикатном. Обнаружено, что коэффициенты разделения лития K_r (LF/L) *значительно уменьшаются при повышении давления*, подобно тому, как это происходит для РЗЭ. Очевидно, что поведение редкоземельных элементов в системе неразрывно связано со свойствами лития, который, наряду с фтором, является фактором ликвации в данной системе, и который, вероятно, образует комплексные группировки с фтором, алюминием и редкими землями в обоих расплавах (L и LF). Несомненно, такие факторы, как растворимость воды, лития и редких элементов в расплавах и сосуществующем флюиде, их склонность к комплексообразованию, вызывают изменение свойств и силикатного, и фторидного расплавов в зависимости от условий эксперимента и приводят к изменению коэффициентов разделения элементов между фазами.

В результате проведенных исследований получены следующие **выводы**.

- 1) Независимо от заданных условий эксперимента все редкоземельные элементы и литий с большими коэффициентами разделения (в несколько раз) распределяются в солевой алюмофторидный расплав.
- 2) Коэффициенты разделения РЗЭ между солевым и алюмосиликатным расплавами зависят от температуры, давления и содержания летучих (воды) в системе.
- 3) Впервые получены данные, показывающие, что увеличение давления от 1 до 2 кбар, как при 700, так и при 800 °С приводит к снижению коэффициентов разделения редкоземельных элементов, лития, иттрия и скандия между солевым и алюмосиликатным расплавами.
- 4) Увеличение содержания воды в системе приводит к увеличению коэффициентов разделения между солевым алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-05-00859.

Литература

- Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелинсиенитовой системе // *Геохимия*. № 7. 2011. С. 713-728.
- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Поведение редкоземельных элементов и иттрия на заключительных этапах дифференциации фторсодержащих магм // *Геохимия*. № 1. 2005. С. 45-59
- Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н. К геохимии скандия в магматическом процессе по экспериментальным данным // *Геохимия*. № 4. 2008. С. 387-402.
- 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.* V. 76., 1981, pp. 206-215.
- Veksler I.V., Dorfman A.M., Kamenetsky M., Dulski P., Dingwell D.B. Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2005. V. 69. P.2847-2860.

УДК 552.111

РОСТ ОТНОШЕНИЯ Ta/Nb В ОСТАТОЧНЫХ ГРАНИТНЫХ РАСПЛАВАХ (РАСЧЕТЫ НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ)**Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И.***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва (YanaAlf@ya.ru)***GROWTH OF Ta/Nb RELATION IN RESIDUAL GRANITE MELTS (CALCULATIONS BASED ON EXPERIMENTAL DATA FROM VARIOUS SOURCES)****Alferyeva Ya.O., Shchekina T.I., Gramenitsky E.N.***Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (YanaAlf@ya.ru)*

Abstract. Based on the results of experiments, mass balance calculations of the distribution of Ta and Nb between different phases of the magmatic stage of the formation of granite intrusions were made. The interaction of the silicate melt with phases containing Ta and Nb as an impurity is considered: biotite, aqueous fluid and salt-alumina fluoride melt. Also considered is the crystallization scheme of the ore Ta-Nb phase by the example of minerals of the isomorphous columbite-tantalite series.

Keywords: Ta and Nb in granite, highly evolved granite

Ta и Nb в ходе кристаллизации накапливаются в остаточном расплаве, достигая максимальных содержаний в наиболее дифференцированных разностях пород. На фоне увеличения концентраций этих металлов растет также отношение Ta/Nb. Рост отношения в остаточном силикатном расплаве может происходить в результате формирования порообразующих и акцессорных минералов и отделения от силикатного расплава водного флюида или любой другой жидкой фазы.

Для четырех опорных систем на основе метода баланса масс рассчитано значение отношения C_{Ta}^L/C_{Nb}^L содержаний тантала и ниобия в остаточном силикатном расплаве M_L , составляющем 0,0001 от массы исходного расплава M_{L0} (Алферьева и др., 2018). В качестве исходных содержаний Ta и Nb в расплаве L_0 приняты их кларки в кислых породах земной коры $C_{Nb}^{L0}=2,0 \cdot 10^{-3}$, $C_{Ta}^{L0}=3,5 \cdot 10^{-4}$ масс.% (Соловов А.П. и др., 1990). Исходное значение отношения C_{Ta}^L/C_{Nb}^L равно 0,18. Значения содержаний Ta и Nb в остаточном расплаве и величина отношения рассчитаны для систем: 1) силикатный расплав (L) – биотит (Bt), 2) L – водный флюид (fl), 3) L – солевой алюмофторидный расплав (LF) и 4) L – колумбит (Col).

L-Bt. В закрытой модельной системе из исходного алюмосиликатного расплава L_0 , содержащего кларковые количества Ta и Nb, в условиях идеального фракционирования идет кристаллизация порообразующих и акцессорных минералов, один из которых, биотит, в качестве примеси содержит Nb и Ta.

Согласно данным (Acosta-Vigil at all, 2010; Nash&Crecraft, 1985) коэффициенты разделения Ta и Nb между кислым расплавом и биотитом изменяются в пределах $K_{Ta}^{Bt/L}=1,9-3,9$ и $K_{Nb}^{Bt/L}=4,9-9,1$. В результате кристаллизации биотита (см. табл.1) количество Ta и Nb в остаточном расплаве закономерно уменьшается, а отношение C_{Ta}^L/C_{Nb}^L растет. В зависимости от количества биотита в кристаллизующемся веществе (0, 5 и 20%) величина отношения C_{Ta}^L/C_{Nb}^L может меняться в тысячи раз.

L-fl. Исходный расплав L_0 содержит кларковые количества Ta и Nb и насыщен водой. Флюид в системе появляется в результате ретроградного кипения кристаллизующегося расплава. Возможны два крайних случая: 1) каждая новая порция флюида удаляется из системы и в дальнейшем не взаимодействует с расплавом (идеальное фракционирование), 2) весь флюид, образовавшийся в процессе кристаллизации, остается в системе и, в силу своей низкой вязкости, приходит в равновесие с каждым новым составом расплава.

Значения $K_{Ta}^{fl/L}$ и $K_{Nb}^{fl/L}$ для плюмазитовых и близнормальных фторсодержащих гранитных расплавов при $T=650-750^\circ\text{C}$ и $p=1\text{кбар}$ варьируют в пределах 0,001-0,006 и 0,003 - 0,01

соответственно (Бородулин и др. 2009). Растворимость воды в силикатном расплаве принята равной 10 мас. %.

Таблица 1. Результаты расчетов на основе данных различных экспериментальных работ. Ссылки см. в тексте.

Модельная система		C_{Ta}^L/C_{Nb}^L при $M_L=0,0001M_{L0}$	C_{Ta}^L при $M_L=0,0001M_{L0}$	C_{Nb}^L при $M_L=0,0001M_{L0}$
L-Bt	0 % Bt	0,18	3,5	19,95
	5 % Bt	1,8-4,8	0,7-1,5	0,3
	20 % Bt	>1900	0,004-0,1	$1,5 \cdot 10^{-6}$
L-fl	fl (фракц.)	0,18	3,5	19,7
	fl (равновес.)	0,42	0,6	1,3
L-LF	LF (фракц.)	0,25	3,1	12,3
	LF (равновес.)	0,6-0,9	0,5	0,7
L-TN A/NK=1,3- 1,7	Kd=1,7	0,7	0,6	0,9
	Kd=6,9	2,9	2,11	0,7

Согласно проведенным расчетам (табл.1) при взаимодействии L-fl отношение C_{Ta}^L/C_{Nb}^L растет, но не больше, чем в 2,5 раза относительно исходного значения. Рост отношения C_{Ta}^L/C_{Nb}^L более значительный в равновесной системе, чем в случае системы с идеальным фракционированием.

В природе эти две схемы взаимодействия L-fl не реализуется в чистом виде. Какая-то часть флюида успевает прийти в равновесие с расплавом, какая-то – нет. Поэтому полученные значения ограничивают возможный диапазон изменения отношения C_{Ta}^L/C_{Nb}^L в результате взаимодействия L-fl.

L-LF. В модельной системе в результате кристаллизации в остаточном алюмосиликатном расплаве помимо Ta и Nb накапливается F, необходимый компонент для формирования алюмофторидного расплава LF. В наших работах (Граменицкий и др., 2005, Алферьева и др., 2011) при 800°C и 1 кбар и близнормальном составе силикатного расплава получены коэффициенты разделения Ta и Nb между силикатным и алюмофторидным расплавами $K_{Ta}^{LF/L}=0,12-0,15$, $K_{Nb}^{LF/L}=0,64-0,73$.

При исходных содержаниях Ta и Nb в алюмосиликатном гранитном расплаве L_0 концентрация F в нем примерно соответствует 0,2-0,3 масс. % (Badanina et al., 2010). Насыщение по LF достигается начиная с содержания фтора в силикатном расплаве $C_F^L = 5$ мас. % (Граменицкий и др., 2005).

Согласно проведенным расчетам взаимодействие L-LF может приводить к росту C_{Ta}^L/C_{Nb}^L в последовательных дифференциатах силикатного расплава (табл. 1). Как и в системе L-fl, наиболее сильно результаты взаимодействия проявлены в случае закрытой равновесной системы. Рост отношения относительно кларкового происходит в 3-5 раз. В случае фракционирования солевого алюмофторидного расплава рост отношения C_{Ta}^L/C_{Nb}^L в результате взаимодействия L-LF не превышает 1,4.

L-Col. В результате кристаллизационной дифференциации концентрация Ta и Nb в остаточном расплаве увеличивается вплоть до достижения произведения растворимости колумбита Col, который в данной модели представлен безжелезистым миналом и имеет общую формулу $MnTa_{2x}Nb_{2(1-x)}O_6$ ($0 \leq x \leq 1$). Содержание MnO в силикатном расплаве принималось постоянным, соответствующим распространенному в гранитах 0,2 мас. %. Значения произведения растворимости колумбита для плюмазитовых гранитных расплавов при 750-800°C и $p=1$ кбар получены из работ (Чевычелов, 2010; Aseri, 2015).

Коэффициенты распределения Ta и Nb между расплавом и колумбитом $K_d = (n_{Nb2O5}^{Col} \cdot n_{Ta2O5}^L) / (n_{Nb2O5}^L \cdot n_{Ta2O5}^{Col})$ получены на основе экспериментальных данных (Чевычелов, 2010). Для умеренно плюмазитовой ($A/NK = Al_2O_3/(Na_2O/K_2O)=1,3$) системы $K_d=1,7$; для резко плюмазитовой ($A/NK=1,7$) $K_d=6,9$.

Такая разница значений коэффициентов распределения приводит к различным значениям отношения C_{Ta}^L/C_{Nb}^L и содержания C_{Ta}^L и C_{Nb}^L в остаточных порциях расплава (табл.1). Наиболее сильный рост (в 16 раз) отношения C_{Ta}^L/C_{Nb}^L отмечается в резко плюмажитовой части системы L-Col.

Выводы

Проведенные расчеты показали, что кристаллизация биотита и формирование солевого алюмофторидного расплава приводят к значительному росту отношения C_{Ta}^L/C_{Nb}^L в остаточных силикатных расплавах. При этом происходит существенное рассеивание металлов, что, в конечном итоге, препятствуют формированию месторождений Ta и Nb.

Образование водного флюида в закрытой системе может обеспечить небольшой рост отношения C_{Ta}^L/C_{Nb}^L в последних порциях остаточного расплава и тоже приводит к рассеиванию металлов.

Кристаллизация колумбита является эффективным механизмом роста отношения Ta/Nb в остаточных магматических расплавах. В отличие от остальных систем этот процесс не сопровождается рассеиванием металлов во вмещающих породах или недифференцированных разностях гранитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-05-0089).

Литература

- Acosta-Vigil, A., Buick, I., Hermann, J., Cesare, B., Rubatto, D., London, D., and Morgan, G.B., 2010, Mechanisms of crustal anatexis: A geochemical study of partially melted metapelitic enclaves and host dacite, SE Spain: *Journal of Petrology*, v. 51, p. 785–821.
- Aseri A., Linnen R., Xu Dong Che, Thibault Y., Holtz F. Effects of fluorine on the solubilities of Nb, Ta, Zr and Hf minerals in highly fluxed water-saturated haplogranitic melts// *Ore Geology Reviews*. 2015. № 64 pp. 736–746.
- Badanina E.V., Svyritskiy L.F., Volkova E.V., Thomas R., Trumbull R.B. Composition of Li-F Granite Melt and Its Evolution During the Formation of the Ore-Bearing Orlovka Massif in Eastern Transbaikalia// *Petrology*. 2010. Vol. 18, № 2. pp. 131-157.
- Nash, W., and Crecraft, H., 1985, Partition coefficients for trace elements in silicic magmas: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 49, p. 2309–2322.
- Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелинсиенитовой системе // *Геохимия*. № 7. 2011. С. 713-728.
- Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Механизмы роста отношения Ta/Nb в последовательных дифференциатах гранитного расплава (расчеты на основе экспериментальных данных)//*Геология и геофизика*. 2018. В печати.
- Бородулин Г.П., Чевычелов В.Ю., Зарайский Г.П. Экспериментальное исследование распределения тантала, ниобия, марганца и фтора между водным фторсодержащим флюидом и гранитным и щелочным расплавами // *Доклады Академии наук*. 2009, Т. 427, N 2., С.233-238.
- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М: ГЕОС. 2005. 186 с.
- Соловов А.П. (Ред.) Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых Москва: Недра. 1990. 336 с.
- Чевычелов В.Ю., Бородулин Г.П., Зарайский Г.П. Растворимость колумбита $(Mn,Fe)(Nb,Ta)_2O_6$ в гранитоидных и щелочных расплавах при 650-850°C и 30-400 МПа: экспериментальные исследования // *Геохимия*. 2010. № 5. С. 485-495.

УДК 552.111

РАСТВОРИМОСТЬ ВОДЫ В ГРАНИТНЫХ ГЛУБОКО ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ ВЫСОКОФТОРИСТЫХ РАСПЛАВАХ

Алферьева Я.О., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Русак А.А.

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

SOLUBILITY OF WATER IN GRANITE HIGHLY EVOLVED HIGH-FLUORINE MELTS

Alferyeva Ya.O., Shchekina T.I., Gramenitsky E.N., Rusak A.A.

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

Abstract. The water content in model granite high-fluorine experimental glasses was determined by Raman spectrometry. In glasses with molar ratio $(\text{Na} + \text{K}) / \text{Al} \approx 1$ obtained at $T = 800^\circ \text{C}$ and $p = 1 \text{ kbar}$ under saturation conditions in the aluminofluoride phases, the water content can reach 7,4 wt.%.

Keywords: water solubility, highly evolved granite melt

Добавление фтора в стандартную модельную гаплогранитную систему приводит к увеличению растворимости воды в расплаве. По данным Ф. Хольтца и др. (Holtz et al., 2001), С.В. Бернема (Burnham, 1975), растворимость воды в кварцнормативном силикатном расплаве при 800°C и 100 МПа без фтора составляет 3–4 мас.%. Она возрастает примерно на 0,5 мас.% на каждый добавленный процент фтора (Webster et al., 1998). Согласно работе (Holtz et al., 1993) при содержании в расплаве 4 мас.% фтора растворимость воды достигает почти 5 мас.%.

Нами были проведены эксперименты, позволяющие оценить растворимость воды в силикатном гаплогранитном расплаве, насыщенном высокофтористыми фазами (топазом, криолитом, алюмофторидным расплавом) и содержащем до 14 мас.% фтора. Эксперименты проводились при $T=800^\circ\text{C}$, $P=100 \text{ МПа}$ и исходном количестве воды в системе 4 и 10 мас.%.

Точность поддержания давления составляла $\pm 3 \text{ МПа}$, температуры $\pm 5^\circ\text{C}$. Для каждой ампулы выполнен контроль массы до и после проведения опыта. Эксперимент признавался удачным, если расхождение массы не превышало 0,001 г. В качестве исходных веществ для опытов использовали реактивы SiO_2 , NaAlO_2 , AlF_3 , NaF , LiF , гелевую смесь Al_2SiO_5 , дистиллированную воду.

Содержание воды в алюмосиликатных стеклах определяли в центре геологических исследований г. Потсдам (Германия) методом рамановской спектроскопии. Рамановские спектры записывались при помощи спектрометра «Jobin-Yvon LabRam HR800», оснащенного оптическим микроскопом «Olimpus» с длиннофокусным объективом «LMPlanFI 100x». Излучение создавалось Ar^+ лазером с длиной волн 514 и 488 нм. Каждый спектр снимали 11 раз, с продолжительностью накопления не менее 20 сек. В качестве опорного стандарта использовалось стекло с известным содержанием воды 8,06 мас.%. Расчет количества воды в стеклах проводил докт. Р. Томас по методу, описанному в работах (Thomas et al., 2000; Thomas, Davidson, 2006).

Полученные образцы состоят из кварцнормативного алюмосиликатного стекла, продуктов закалки алюмофторидного расплава, иногда кварца, топаза и литийсодержащей разновидности криолита — симмонсита (Граменицкий и др., 1993; Алферьева и др., 2011).

Серии экспериментов на диаграмме содержания фтора и воды в алюмосиликатных стеклах $\text{C}_F^L - \text{C}_{\text{H}_2\text{O}}^L$ (рис. 1) образуют две группы точек. Одна, характеризующая составы силикатных стекол с исходным 10%-ным содержанием воды, лежит почти на продолжении тренда, полученного в работе Ф. Хольтца (Holtz et al., 1993). Возможно, в этих опытах при параметрах эксперимента было достигнуто насыщение по водному флюиду и реализовалось равновесие алюмосиликатный (L) расплав + алюмофторидный (LF) расплав или криолит (Cry) + водный флюид (fl). Для этих точек прослеживается прямая корреляция между количеством воды и фтора в силикатном стекле. Содержание воды в алюмосиликатном расплаве в условиях равновесия его с фторидными фазами (алюмофторидным расплавом, криолитом) в модельной гранитной системе при 800°C и 100 МПа достигает 5,5 мас.% при количестве фтора в расплаве 12 мас.% и 7,4 мас.% при количестве фтора 14,6 мас.% (Алферьева и др., 2018).

Вторая группа экспериментов с исходным содержанием воды 4% лежит существенно ниже тренда, полученного в работе Ф. Хольтца. Для этой группы не выявлена корреляция между

количеством воды и фтора в алюмосиликатном стекле. По всей видимости, небольшое количество воды не позволило обособиться флюиду в собственную фазу, и вся вода была растворена в силикатном расплаве.

Увеличение содержания фтора в силикатном расплаве вплоть до образования высокофтористых фаз приводит к увеличению растворимости воды в силикатном расплаве. С другой стороны, как показано на рисунке 1, насыщение по алюмофторидным фазам силикатного расплава в относительно сухих условиях происходит раньше (при меньших содержаниях фтора), чем в богатых водой системах.

По данным (Baker, Alletti, 2012), важным фактором, влияющим на растворимость воды в расплаве, является давление. При 800°C давление 100 МПа соответствует растворимости воды в кислом силикатном расплаве 4–5 мас.%. 6 мас.% воды растворяется при давлении 200 МПа (Baker, Alletti, 2012). Согласно нашим данным в насыщенных алюмофторидами условиях кислый силикатный расплав с содержанием 6 мас.% воды может образовываться при относительно низком давлении (100 МПа) и температуре 800°C.

Увеличение содержания фтора в силикатном расплаве в результате процесса кристаллизационной дифференциации лимитировано появлением богатых фтором фаз. Вплоть до образования таких высокофтористых фаз происходит его накопление как некогерентного компонента и, следовательно, вплоть до этого момента возможно увеличение растворимости воды в природных расплавах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-05-0089).

Литература

- Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелин-сиенитовой системе // *Геохимия*. 2011. № 7. С. 713–728.
- Алферьева Я.О., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Предельное содержание фтора и воды в гранитных высоко эволюционированных расплавах // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология*. 2018. № 3. С. 70-76.
- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Фазовые отношения в ликвидусной части гранитной системы с фтором // *Геохимия*. 1993. № 6. С. 821–840.
- Baker D.R., Alletti M. Fluid saturation and volatile partitioning between melts and hydrous fluids in crustal magmatic systems: The contribution of experimental measurements and solubility models // *Earth. Sci. Rev.* 2012. Vol. 114. P. 298–324.
- Burnham C.W. Water and magmas; a mixing model // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1975. Vol. 39, N 8. P. 1077–1084.
- Holtz F., Dingwell D.B., Behrens H. Effects of F, B₂O₃ and P₂O₅ on the solubility of water in haplogranite melts compared to natural silicate melts // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1993. Vol. 113, N 4. P. 492–501.
- Holtz F., Johannes W., Tamic N., Behrens H. Maximum and minimum water contents of granitic melts generated in the crust: a reevaluation and implications // *Lithos*. 2001. Vol. 56, N 1. P. 1–14.
- Thomas R. Determination of water contents of granite melt inclusions by confocal laser Raman microprobe spectroscopy // *Amer. Mineral.* 2000. Vol. 85. P. 868–872.
- Thomas R., Davidson P. Progress in the determination of water in glasses and melt inclusions with Raman spectroscopy: A short review // *Z. Geol. Wiss Berlin*. 2006. Vol. 34. P. 159–163.
- Webster J.D., Rebbert C.R. Experimental investigation of H₂O and Cl — solubilities in F-enriched silicate liquids; implications for volatile saturation of topaz rhyolite magmas // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1998. Vol. 132, N 2. P. 198–207.

УДК 548.562 +549.74(265.53)

ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ ПО ИЗОТОПНОМУ СОСТАВУ ВЫСОКОЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ (N₂, CO₂, Ar) В КАРБОНАТИТАХ МАССИВА ЕССЕЙ (ЮЖНАЯ ГРАНИЦА МАЙМЕЧА - КОТУЙСКОЙ ПРОВИНЦИИ)

Буйкин А.И.¹, Асавин А.М.¹, Верховский А.Б.²

¹ГЕОХИ РАН, Москва, ²The Open University, Milton Keynes, United Kingdom (bouikine@mail.ru, sasha.verchovsky@open.ac.uk)

THE FIRST DATA ON ISOTOPE COMPOSITIONS OF HIGHLY VOLATILE COMPONENTS (N₂, CO₂, Ar) IN ESSEY MASSIF CARBONATITES (THE SOUTH BOUNDARY OF MAIMECHA-KOTUI PROVINCE)

Buikin A.I.¹, Asavin A.M.¹, Verchovsky A.B.²

¹GEOKHI RAS, Moscow, Russia, ²The Open University, Milton Keynes, United Kingdom (bouikine@mail.ru, sasha.verchovsky@open.ac.uk)

The presented first stepwise crushing data on Ar, N₂ and carbon isotope compositions in magnetitole from Essey massif showed that fluid inclusions captured a significant amount of practically uncontaminated mantle argon (⁴⁰Ar/³⁶Ar ratios up to 5166±118). Nitrogen content is 90 ng/g, the bulk δ¹⁵N = 4.3±0.2 ‰, that is in the range typical for intra-continental carbonatites. A very low measured carbon amount (30 ng/g) indicates the actual absence of CO₂ in the fluid at the stage of formation of the rock. The almost complete coincidence of the argon isotopic signature with that obtained for the mantle source of phoscorite from Guli massif, located on the opposite edge of the igneous province, may indicate a homogeneous composition of the mantle fluid within the Maimecha Kotui magmatic province at the stage of formation of the phoscoritic group rocks.

Keywords: N₂, CO₂, Ar, massif Essey, carbonatites, fluid inclusions, stepwise crushing, mantle source

ВВЕДЕНИЕ

Определяющая роль флюидной фазы в образовании карбонатитов и сопутствующих пород признается многими исследователями, однако непосредственных измерений ее состава относительно немного (Bell et al., 1998; Woolley & Church, 2006; Rass et al., 2006; Буйкин и др., 2014; 2016; 2017). В работах по изотопно-геохимическому исследованию карбонатитов и фоскоритов массива Гули (Буйкин и др., 2016; 2017) было показано, что на ранних и поздних этапах формирования пород карбонатитовой серии доминировали разные источники флюида. Так, на фоскоритовом этапе и при образовании первых карбонатных фаз во флюиде преобладали мантийные газы, тогда как на последних стадиях карбонатитообразования все большую роль играли палеометеорные воды. He-Ne изотопная систематика показала, что первично-магматическим источником Гулинских карбонатитов являлась субконтинентальная литосферная мантия (СКЛМ). Отсутствие плюмовой метки благородных газов в таком плюмовом объекте было объяснено образованием карбонатитов Гули на затухающей стадии плюмового магматизма со значительным вкладом СКЛМ (Буйкин и др., 2017).

На рисунке 1 представлено изменение петрографической специализации щелочных массивов Маймеча–Котуйской провинции, расположенной на северном краю Сибирской платформы. Такое изменение может быть связано с глобальной неоднородностью мантийного источника щелочных магм и карбонатитовых расплавов или/и отражать влияние контаминации и изменения состава флюида. Вклад разных факторов в петрологическое и геохимическое разнообразие массивов можно оценить при сопоставлении изотопного состава газов из массивов, расположенных на диаметрально противоположных границах провинции. В этой связи большой интерес представляют собой новые данные, полученные нами для фоскорита массива Ессей – самого южного карбонатитового комплекса Маймеча–Котуйской магматической провинции. Фоскориты являются дополнительной фазой карбонатитового процесса. Они обычно рассматриваются как более ранняя магматическая фаза и по составу крайне разнообразны (Krasnova et al. 2004; Егоров 1991). Мы исследовали изотопный состав и элементные соотношения гелия, аргона, азота и углерода (CO₂) во флюидных включениях образца магнетитолита из массива Ессей. Образец почти на 80% состоит из магнетита с примесью оливина и апатита. Поскольку проба отобрана из керна скважины можно предполагать, что она практически не затронута процессами выветривания (об этом же свидетельствует и отсутствие гидроокислов железа на магнетите).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Очищенный от потенциального поверхностного загрязнения в этаноле в ультразвуковой ванне образец был помещён в сушильный шкаф на 2 часа. После сушки проба (2.762 г) была загружена в трубку дробления, которая была затем подсоединена к вакуумной системе. Для удаления поверхностно-сорбированных газов образец выдерживался в высоковакуумных условиях при температуре около 120°C в течение 24 часов. Газы выделялись механически в высоковакуумных условиях ступенчатым дроблением посредством передвижения металлического шарика вручную с помощью внешнего магнита (Буйкин и др., 2014, Buikin et al., 2017). Изотопный анализ аргона и азота проводился на высокочувствительном масс-спектрометрическом комплексе Finnesse в Открытом Университете (Милтон Кинс, Великобритания). Там же были получены данные по содержанию гелия и углерода (в CO₂) и изотопному составу углерода. Следует отметить, что анализ He, C, N и Ar выполнялся одновременно из одной навески образца на трех масс-спектрометрах (составляющих комплекс Finnesse), работающих в статическом вакуумном режиме. Описание этой методики приведено в работе (Verchovsky et al., 2002). Значения бланка составляли 0.9×10^{-8} см³/г STP ⁴He, 0.5×10^{-8} см³/г STP ⁴⁰Ar, 1×10^{-9} г азота и 0.4×10^{-9} г углерода (CO₂).

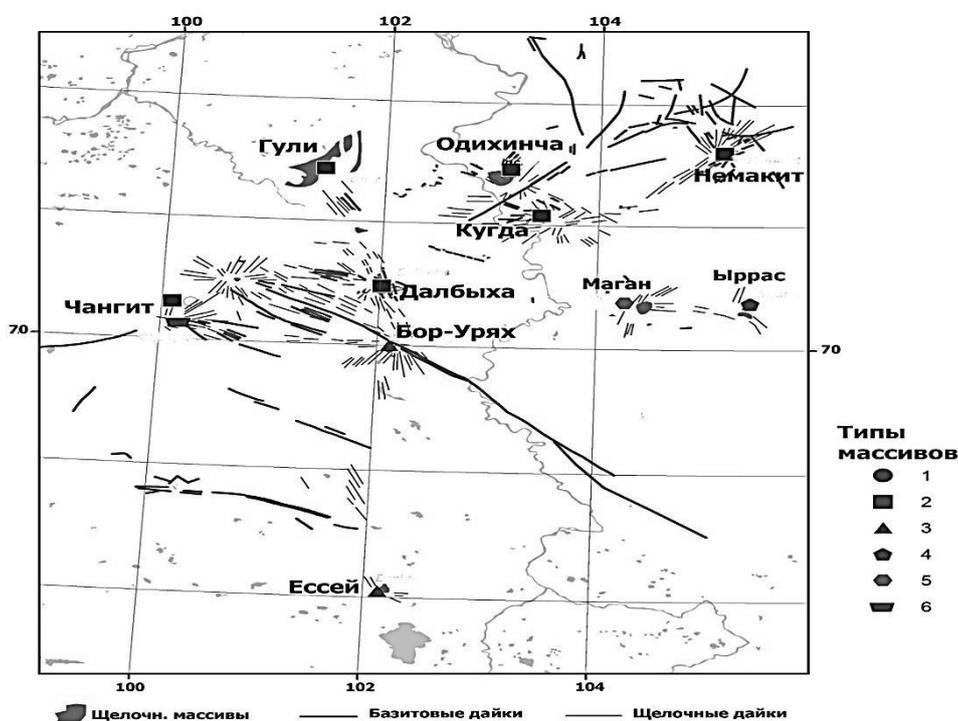


Рис. 1. Схема расположения интрузивных массивов Маймеча–Котуйской провинции с использованием классификации, разработанной в (Asavin 2015). (схема составлена на основе геологической карты М1:1 млн. 2000). 1 – Оливинит-пироксенитовые массивы, 2 – мелилитолитовые массивы, 3 – оливинит-ийолитовые массивы, 4 – пироксенит-ийолит-уртитовые массивы, 5 – Уртит-нефелиновый сиенит-ийолитовые массивы, 6 – нефелиновый сиенит – фонолитовые массивы.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученные нами первые данные показали низкое содержание углерода (всего выделилось лишь 30 нг/г), что отразилось на крайне низких отношениях C/N и C/Ar (рис. 2) и говорит о фактическом отсутствии CO₂ во флюиде на этапе образования породы. Изотопный состав аргона указывает на то, что флюидные включения захватили значительное количество практически неконтаминированного мантийного аргона (отношение ⁴⁰Ar/³⁶Ar в ступенях дробления достигает 5166 ± 118 (рис. 3, 4) при валовом значении 3874 ± 84). Содержание азота - 90 нг/г. Значения $\delta^{15}\text{N}$ в ступенях дробления варьируют в пределах 2.6 – 10.7 ‰ (рис. 4) при $\delta^{15}\text{N}_{\text{total}} = 4.3 \pm 0.2$ ‰, что попадает в диапазон значений, характерных для континентальных карбонатитов. Практически полное совпадение изотопной метки аргона в исследованном магнетитолите из массива Ессей с отношением ⁴⁰Ar/³⁶Ar в мантийном источнике фоскорита Гулинского массива, находящегося на противоположном краю Маймеча Котуйской магматической провинции, может говорить о

гомогенном составе мантийного флюида в пределах этой провинции на этапе формирования пород фоскоритовой группы. Если это так, то наблюдаемое петрологическое и геохимическое разнообразие щелочных массивов Маймеча–Котуйской провинции не связано с глобальной неоднородностью мантийного источника щелочных магм и карбонатитовых расплавов, а должно определяться другими факторами. Выявление этих факторов и определение их вклада в петролого-геохимическую гетерогенность внутри каждого и между разными массивами – задача дальнейших исследований.

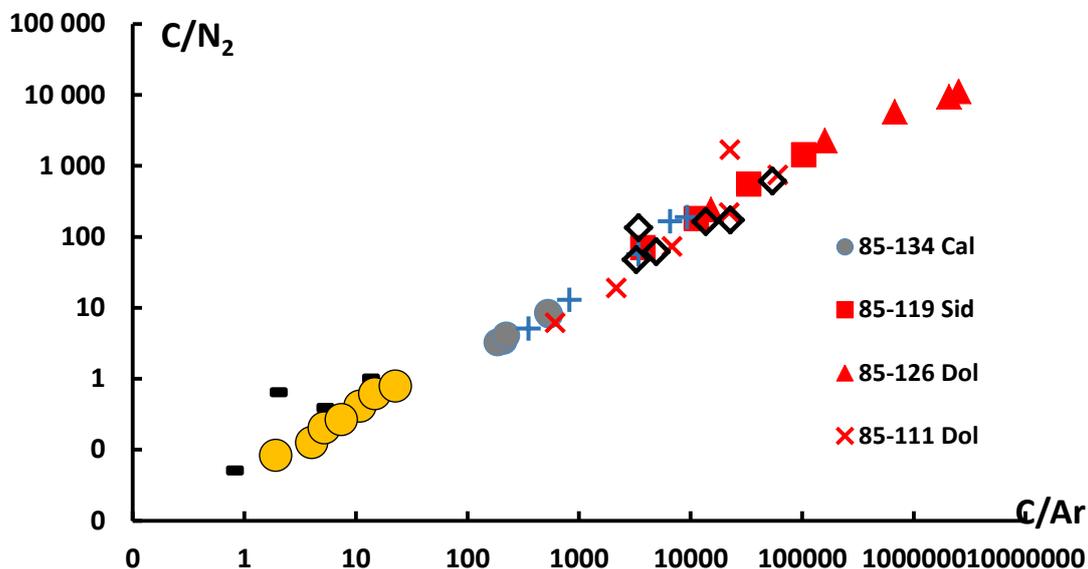


Рис. 2. Ковариации отношения углерода (CO_2) к азоту и аргону в ступенях дробления пород Гулинского массива (по Буйкин и др., 2016) и магнетитолита массива Ессей (GH-36 Mgt). Данные отражают единый тренд эволюции расплавов от фоскоритового до позднекарбонатитового этапов.

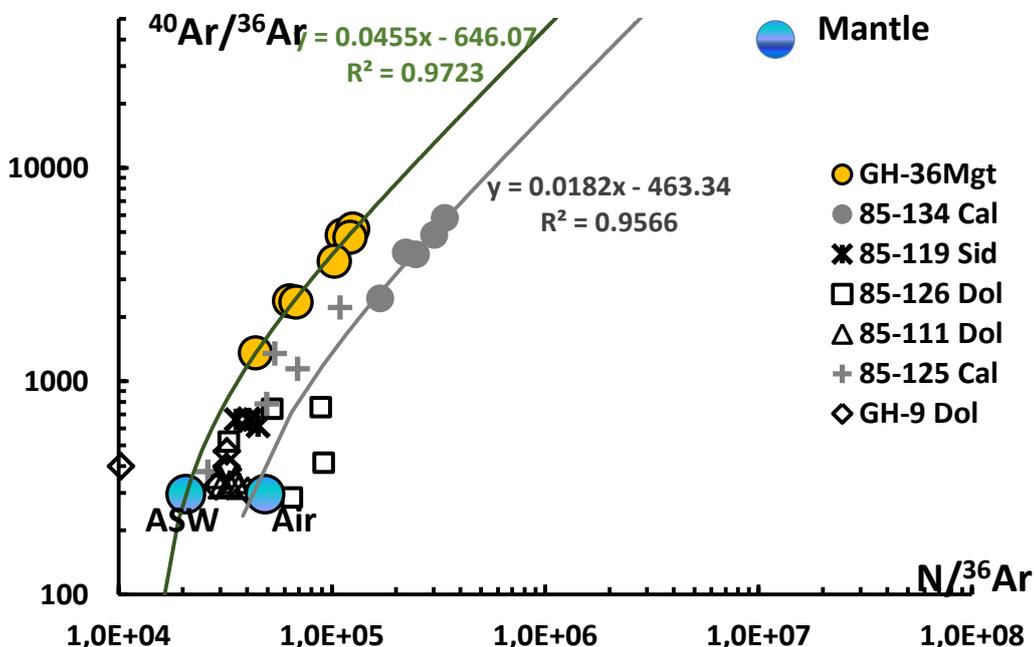


Рис. 3. Вариации изотопного состава аргона в зависимости от отношения азота к нерадиогенному аргону в ступенях дробления образцов массивов Гули (по Буйкин и др., 2016) и Ессей. Данные отражают смешение между мантийным и атмосферным компонентами аргона и азота. Мантийный компонент в образцах элементарно-фракционированный по отношению азота к аргону. Наибольший вклад мантийного компонента (наименьший атмосферного) наблюдается в образцах фоскоритового этапа обоих массивов (образцы GH-36 Mgt и 85-134 Cal). Реперные точки: ASW – насыщенная воздухом вода, Air – атмосферный воздух, Mantle – мантия.

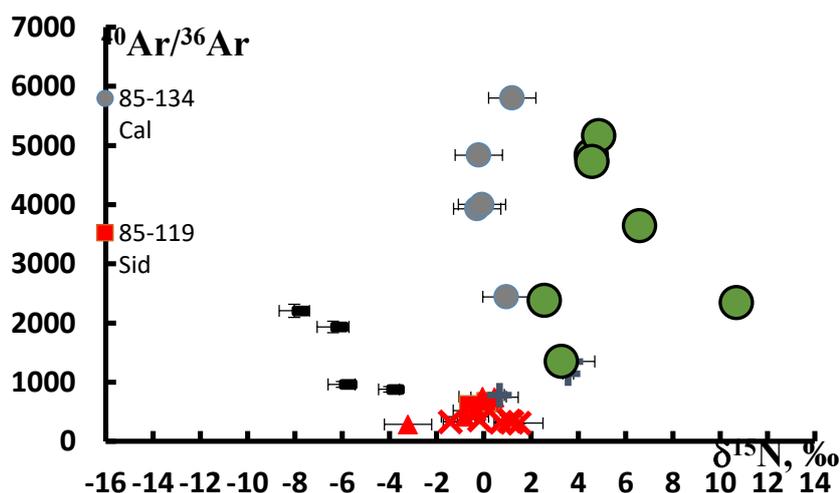


Рис. 4. Вариации изотопного состава аргона и азота в ступенях дробления образца массива Есей (GH-36 Mgt, наши данные). Для сравнения показаны данные для образцов массива Гули (по Буйкин и др., 2016). Образец массива Есей показывает преобладание изотопно-тяжелого азота в источнике флюида.

Работа проведена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-05-00974а.

Литература

- Asavin A.M. (2015). Types of carbonatite and relative associated silicate rocks groups – by re-analysis of the Database Woolley and Kjarsgaard //Proceedings of XXXII International Conference on Alkaline Magmatism of the Earth and Related Strategic Metal Deposits. Proceedings of XXXII International Conference. Apatity 7-14 August 2015, Ed. L.N. Kogarko. – М.: GEOKHI 2015, P.13-17.
- Bell K., Kjarsgaard B.A., Simonetti A. (1998). Carbonatites - Into the twenty-first century. *J. Petrol.* **39** (11-12), 1839–1845.
- Krasnova N.I., Petrov T.G., Balaganskaya E.G., Garcia D., Moutte J., Zaitsev A.N., Wall F. (2004). Introduction to phoscorites: occurrence, composition, nomenclature and petrogenesis. //Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province”, eds. F. Wall and AN Zaitsev, The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London, Chap.2, P.43-72.
- Rass I.T., Abramov S.S., Utenkov V.A., Kozlovskii V.M., Korpechikov D.I. (2006). Role of fluid in the genesis of carbonatites and alkaline rocks: geochemical evidence. *Geochem. Int.* **44**(7), 636-655.
- Verchovsky A.B., Sephton M.A., Wright I.P., Pillinger C.T. (2002) Separation of planetary noble gas carrier from bulk carbon in enstatite chondrites during stepped combustion. *Earth Planet. Sci. Lett.* **199**, 243–255.
- Woolley A.R., Church A.A. (2005). Extrusive carbonatites: A brief review. *Lithos* 85 (1-4 SPEC. ISS.), P.1-14.
- Wyllie Peter J. (1995). Experimental petrology of upper mantle materials, processes and products. *J. Geodynamics* **20**(4), 429-468.
- Буйкин А.И., Верховский А.Б., Сорохтина Н.В., Когарко Л.Н. (2014) Состав и источники летучих и благородных газов во флюидных включениях в пироксенитах и карбонатитах Себляврского массива, Кольский полуостров // *Петрология*. №5. Стр. 546-560.
- Буйкин А.И., Верховский А.Б., Когарко Л.Н., Гриненко В.А., Кузнецова О.В. (2016) Эволюция флюидной фазы при формировании карбонатитов Гулинского массива по изотопным данным (C, N, Ar). *Докл. Академ. Наук* **466**(4), 459-461.
- Буйкин А.И., Когарко Л.Н., Хопп Й., Трилофф М. (2017) Данные по изотопному составу лёгких благородных газов в карбонатитах Гулинского массива выявляют субконтинентальную литосферную мантию, как первичный источник флюидов. *Геохимия* **5**, 445-452.
- Егоров Л.С. (1991). Ийолит-карбонатитовый плутонизм (на примере Маймеча-Котуйского комплекса Полярной Сибири) // Проект МПГК 314, Ленинград Недра 1991, 260 стр.

УДК 552.11

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ РАСПЛАВАМИ И МИНЕРАЛАМИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОСАДОК-ПЕРИДОТИТ В УСЛОВИЯХ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

Булатов В.К.^{1,3}, Гирнис А.В.^{2,3}, Вудланд А.³, Брай Г.П.³, Гердес А.³

¹ГЕОХИ РАН, Москва, ²ИГЕМ РАН Москва, ³Университет И.В. Гете, Франкфурт на Майне (v.bulatov@bk.ru, girnis@igem.ru, woodland@em.uni-frankfurt.de)

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF TRACE-ELEMENT DISTRIBUTION DURING SEDIMENT-PERIDOTITE INTERACTION UNDER TEMPERATURE GRADIENT CONDITIONS

Bulatov V.K.^{1,3}, Girnis A.V.^{2,3}, Woodland A.³, Brey G.P.³, Gerdes A.³

¹Vernadsky Institute 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, woodland@em.uni-frankfurt.de)

Abstract. To better understand processes above subducted oceanic slabs, we have undertaken experiments with juxtaposed sediment and peridotite layers at pressures of 7.5 and 10.5 GPa in the presence of a controlled temperature gradient from ~100 to ~500°C per a sample length of ~3 mm. The sediment starting material contains H₂O (6.9 wt%) and CO₂ (5.9 wt%) and has a major-element composition similar to GLOSS (Plank and Langmuir, 1998) doped with trace elements at 10–100 ppm levels. The melt is a product of interaction between partial melt or fluid derived from the sedimentary layer with peridotite. It has a silico-carbonatite composition with variable SiO₂, MgO, FeO and CaO contents, depending on temperature at the hot and cold ends, and low Al₂O₃. Trace-element distribution is controlled by pressure, temperature and mineral assemblages. At low temperatures in the sediment layer (<700°C) Ba, Rb, Sr and Li are much more mobile than REE and HFSE, which results in high Ba/La, Ba/Nb, Sr/Nb etc. (fluid metasomatism). At higher temperatures in the sediment layer, the melt is markedly enriched in Ba, Rb, Sr, LREE and U relative to Ti, MREE and HREE. Negative Nb–Ta and Zr–Hf anomalies in primitive mantle-normalized patterns of melts are caused by the retention of rutile, zircon and humite-group minerals in the solid residue. Thermodiffusion may affect the ratios of some highly incompatible elements (e.g., Ta/La). Possible applications of the results to natural deep subduction are discussed in view of variations in mineral assemblages and trace element ratios.

Keywords: experiment, partial melting, sediment–peridotite interaction, temperature gradient, mass transfer, subduction trace-element signature

Задача исследования состояла в моделировании процессов, характерных для зон субдукции. Эксперименты были проведены на многопуансонной установке в Университете И.В. Гете (Франкфурт на Майне, Германия). Процедура эксперимента детально описана Булатовым и др. (2017). Анализы на основные элементы проведены на микроанализаторе Jeol Superprobe 8900. Валовый состав рестита определялся расфокусированным электронным пучком диаметром 100 μm вдоль вертикальной оси образца. Анализы рассеянных элементов выполнены методом LA ICP MS. Точность полученных результатов лежит в интервале 10 отн. %. Анализы реститов на рассеянные элементы нормализовали к составу расплавов. Эти отношения эквивалентны коэффициентам распределения рестит/расплав только для материала, непосредственно контактирующего с расплавом. Полученные результаты характеризуют относительную подвижность рассеянных элементов в различных зонах.

Верхняя часть перидотитового слоя трансформирована в мономинеральный ортопироксенит, характеризующийся однородным распределением рассеянных элементов на уровне ниже 0,1. Наблюдается положительная аномалия Li, что, очевидно, является результатом его вхождения в состав ортопироксена. Сохранение граната в измененном перидотите в области более низких температур проявляется в обогащении тяжелыми REE (рис. 1). Характерно когерентное поведение Zr и Hf в присутствии граната в метаперидотитовой зоне, не содержащей циркон. Верхняя часть метаосадочного слоя вблизи границы с перидотитом обогащена гранатом, что отражается во фракционировании рассеянных элементов. Существенная положительная Zr–Hf аномалия (рис. 1) резко возрастает с появлением циркона ниже ~900°C. Сохранение рутила в

рестите проявляется в положительных Ti, Nb и Ta аномалиях. Появление клинопироксена и карбонатов не приводит к изменениям в характере распределения рассеянных элементов (рис. 1). Особый интерес вызывают составы осадков из низкотемпературных экспериментов ($T_{\min} < 650^{\circ}\text{C}$), в которых наблюдается плоский характер распределения рассеянных элементов без существенного фракционирования РЗЭ и хорошо выраженные негативные аномалии Ba, Rb, Sr и Li (рис. 1). Мы интерпретируем такое распределение, как результат отделения флюидной фазы. Обычно высокий уровень расплав-нормализованных содержаний рассеянных элементов (>1) отражает сохранение большинства рассеянных элементов в рестите благодаря их низкой растворимости во флюиде и малому объему флюидной фазы. Только Ba, Rb, Sr и Li легко мобилизуются во флюидную фазу.

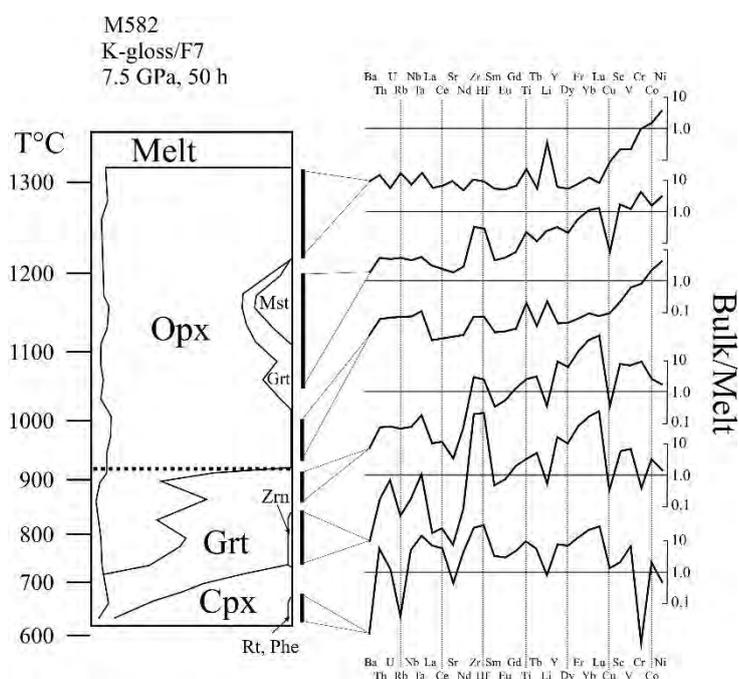


Рис. 1. Нормализованное к составу расплава распределение рассеянных элементов в различных зонах типичного образца, полученного в эксперименте по взаимодействию перидотит/осадок в термо-градиентных условиях. На диаграмме слева показаны пропорции фаз, вычисленные на основе масс-балансовых уравнений для валовых составов и составов минералов. Температуры указаны на основании прямых термопарных измерений и результатов применения ортопироксен-гранатового термометра.

Основные характеристики поведения рассеянных элементов в наших экспериментах следующее: (1) расплав-нормализованные составы твердых реститов резко меняются при уменьшении температуры ниже $\sim 600^{\circ}\text{C}$, что, вероятно, связано с изменениями состояния подвижной фазы от подобного силикатному расплаву к существенно водному сверхкритическому флюиду. Реститы из низкотемпературной зоны существенно истощены Ba, Rb, Sr и Li по сравнению с HFSE и REE. При более высоких температурах ($>700^{\circ}\text{C}$), все несовместимые рассеянные элементы, включая HFSE и REE, практически полностью переходят в расплав; (2) наиболее важными показателями поведения рассеянных элементов являются минеральный состав реститовой ассоциации и характер распределения элементов между минералом и расплавом. Следующие элементы сохраняются в минералах реститов, что проявляется в положительных аномалиях: Ni, Co и Li в оливине; Li в низкокальциевом пироксене; MREE, HREE, Y, Sc, в меньшей степени Ti, Zr и Hf в гранате; Zr, Hf, в меньшей степени Nb и Ta в цирконе; Ti, Nb, и Ta в рутиле и минералах гумитовой группы. Существенных аномалий, связанных с карбонатами. Клинопироксеном и слюдой, не установлено; (3) появление новых минералов может проявляться в существенном увеличении значений отношений элементов (например, La/Yb в гранате на границе появления граната, или Li/Ti в богатых ортопироксеном зонах); (4) установлены индуцированные температурным градиентом вариации в содержаниях и отношениях элементов. Наиболее ярким эффектом является миграция в холодную зону Ta и Nb. Это проявляется в систематическом изменении отношений содержаний этих элементов с другими несовместимыми элементами (например, Ta/La и Nb/La). Ta/Nb отношение также возрастает по направлению к холодной зоне. Совместное влияние изменений фазовой ассоциации и температурного градиента проявляется в значительных вариациях в отношениях элементов, включая отношения наиболее несовместимых элементов (Ta/Nb). Наиболее стабильным является отношение Zr/Hf, которое сохраняется в пределах 0.8–1.2 независимо от экспериментальных параметров и состава минеральной ассоциации.

Полученные результаты могут быть использованы для оценки геохимических характеристик расплавов, образованных в мантийных доменах, метасоматизированных расплавами или флюидами. Для иллюстрации этой возможности мы провели моделирование, используя составы природных резервуаров: деплетированной мантии (Workman and Hart, 2005) и модельных осадков (GLOSS по Plank and Langmuir, 1998), используя отношения рестит/расплав из наших опытов. Предполагается, что образование базальтовых расплавов в метасоматизированном мантийном клине происходит следующим образом: (1) образование расплава или флюида в осадочном слое при температуре T_{sed} , (2) возникновение метасоматизированного мантийного домена в результате взаимодействия деплетированного мантийного перидотита и расплавов или флюидов из осадка и (3) парциальное плавление обогащенного перидотита при $T_{per} > T_{sed}$. Учитывая большую неопределенность в отношении многих параметров, мы вводили следующие упрощения (1) Состав рассеянных элементов в метасоматирующих расплавах или растворах рассчитывался исходя из предположения 15% плавления осадка с использованием соотношений концентраций элементов рестит/расплав из наших экспериментов. (2) Концентрации рассеянных элементов в метасоматизированных перидотитах были рассчитаны прибавлением 1% образованного в осадке расплава к 99% состава деплетированной мантии (Workman and Hart, 2005). Влияние этой добавки на изменения состава главных элементов не учитывалось. (3) Базальтовый расплав является продуктом 15% плавления перидотита, сложенного оливином, ортопироксеном и гранатом. Результат для $T_{sed} < 700^\circ\text{C}$ соответствует метасоматизму под воздействием сверхкритических водных флюидов с низким содержанием SiO_2 . Подвижность большинства элементов в таком флюиде низкая и содержание всех элементов более совместимых, чем Zr, идентично их концентрациям в расплавах, полученных из деплетированных источников (исключая Li). Только Ba, Rb, La, Ce, и Sr эффективно транспортируются флюидной фазой. Подвижность U, Th, Ta, и Nb существенно ниже (особенно Ta и Nb благодаря их сохранению в рутиле). Это проявляется в том, что отношения Ba/Th, Rb/Nb и Sr/Nd в базальтах намного выше, чем в субдущированных осадках. Эксперименты Kessel et al. (2005) показали, что различия между водным флюидом и водосодержащим расплавом относительно соотношений рассеянных элементов сохраняется только до глубин менее чем 180 км. При больших глубинах ($P > 6$ ГПа), стабилен сверхкритический флюид, и растворимость рассеянных элементов сходна с таковой в силикатных расплавах. Результаты наших исследований показали, что даже в сверхкритических флюидах различия в поведении рассеянных элементов при низких и высоких температурах сохраняется до 6.5 и даже 10.5 ГПа. Наиболее заметными чертами низкотемпературных, существенно водных флюидов является более эффективный перенос Ba, Rb и Sr (в некоторой степени Li) по сравнению с U, Ta, Nb, и LREE. Так, высокие отношения Ba/Nb, Ba/Th, Rb/Nb, и Sr/Nd можно рассматривать как индикатор переноса рассеянных элементов из субдущированных осадков водными флюидами или низкотемпературными бедными кремнеземом сверхкритическими флюидами. При $T_{sed} > 1000^\circ\text{C}$ подвижность умеренно несовместимых элементов, таких как Ti и MREE, становится значительной. Различия в подвижности мобильных во флюиде элементов (Ba, Rb и Sr) и не мобильных (Ta, Nb, Th, U) несовместимых элементов уменьшается. Отрицательные аномалии Zr, Hf, Ta и Nb сохраняются благодаря присутствию реститовых циркона и рутила. Дальнейшее увеличение T_{sed} до 1200°C ведет к сглаживанию спектра распределения рассеянных элементов. Умеренные аномалии Nb-Ta и Zr-Hf все еще присутствуют, хотя реститовый рутил отсутствует. Эксперименты с $T_{sed} > 1200^\circ\text{C}$ показывают очень небольшую отрицательную Zr-Hf аномалию благодаря вхождению Zr и Hf в остаточный гранат.

Составы магм, связанных с субдукцией (островные дуги и континентальные окраины), установленные исходя из опубликованных анализов расплавных включений и стекол вулканических пород (Kovalenko et al., 2010; Naumov et al., 2016) и полученные модельные расплавы обнаруживают близкое сходство. Существенные различия наблюдаются в HREE, очевидно, вследствие завышенной роли реститового граната в нашей модели. Большинство природных базальтовых магм, вероятно, образовались при меньших давлениях в поле шпинелевого перидотита, что легко объясняет значительное обеднение модельных расплавов HREE. Характер распределения наиболее несовместимых элементов при низких T_{sed} демонстрирует сходство с метасоматозом, производимым скорее водным флюидом, чем расплавом. Существенное истощение природных магм в Cr, Ni и Co можно объяснить кристаллизационной дифференциацией.

Таким образом, движение расплавов или флюидов из осадка в вышележащий мантийный клин создает мантийные области, в которых могут генерироваться базальтовые расплавы с

геохимическими метками океанических осадков. Добавление даже 1% расплава или флюида к деплетированному мантийному перидотиту достаточно для образования базальтового расплава с содержанием несовместимых элементов, сходных с последним в природных магмах из зон субдукции. Наблюдается существенная разница между геохимическими индикаторами метасоматоза, производимого флюидом или расплавом, которая сохраняется даже после перехода к сверхкритическому флюиду (т.е. при давлении >6 ГПа). Низкотемпературный водный флюид эффективно переносит Ba, Rb, Sr и Li. При более высоких температурах ($>700^{\circ}\text{C}$), обогащенные кремнеземом расплавы или сверхкритические флюиды переносят все сильно несовместимые элементы, что проявляется в постепенном уменьшении характеристических отношений Ba/Nb, Rb/Th и др. “Осадочная” специфика островодужных магм может быть связана с двумя факторами (1) Высокой подвижностью Ba, Rb, Sr и Li в водных флюидах по сравнению с HFSE и REE. (2) Сохранением минералов, содержащих значительные количества определенных групп рассеянных элементов, в реститах при плавлении осадка. Геохимическая специфика создается ограниченным числом реститовых минералов: гранатом, цирконом, рутилом и минералами группы гуммита. Другие фазы имеют незначительный эффект благодаря низким значениям коэффициентов распределения минерал-расплав (пироксен, оливин) почти для всех рассеянных элементов.

Литература

- Булатов В.К., Гирнис А.В., Вудланд А, Брай Г.П. (2017) Экспериментальное моделирование взаимодействия перидотит-осадок в условиях температурного градиента. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. 5-8.
- Kessel R., Schmidt M. W., Ulmer P. and Pettke T. (2005) Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120–180 km depth. *Nature* 437, 724–727.
- Kovalenko V. I., Naumov V. B., Girnits A. V., Dorofeeva V. A. and Yarmolyuk V. V. (2010) Average composition of basic magmas and mantle sources of island arcs and active continental margins estimated from the data on melt inclusions and quenched glasses of rocks. *Petrology* 18, 1–26.
- Naumov V. B., Girnits A. V., Dorofeeva V. A. and Kovalenker V. A. (2016) Concentration of ore elements in magmatic melts and natural fluids as deduced from data on inclusions in minerals. *Geol. Ore Dep.* 58, 327–343.
- Plank T. and Langmuir C.H. (1998) The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem. Geol.* 145, 325–394.
- Workman R.K. and Hart S.R. (2005) Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth Planet. Sci. Lett.* 231, 53–72.

УДК 666.762.452:669.243.32:552.08

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА И КОНТРАСТНОГО ПО СОСТАВУ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О., Щекина Т.И.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва (engramen@geol.msu.ru)

MECHANISM OF INTERACTION OF SILICATE MELT AND CONTRAST CRYSTALLINE MATERIAL

Gramenitsky E.N., Alferyeva Ya.O., Shchekina T.I.

Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (engramen@geol.msu.ru)

Abstract. As a result of the interaction of the crystalline material of rocks and various refractories with melts, reaction columns are formed, which possess the basic properties of diffusion metasomatic columns. Their main difference from metasomatic columns is the formation of a new reaction melt in the rear zones. This mechanism of melt substitution is applicable to natural reaction processes of interaction of magma with host rocks (for example, the process of granitization) and to a number of industries (ferrous and non-ferrous metallurgy, glass industry and other silicate technologies) in the interaction of refractories with melts.

Keywords: melt substitution, melt and crystalline material interaction

Взаимодействие контрастных по составу сред рассмотрено на примере коррозии хромитопериклазового огнеупора шлаковым расплавом при производстве никеля (подробнее см. Граменицкий и др., 2018, Gramenitskiy et al., 2018, Щекина и др., 2014, Shchekina et al., 2012). В этом и ряде других производств (черная и цветная металлургия, стекольная промышленность и другие силикатные технологии) при взаимодействии огнеупоров с расплавами образуются реакционные колонки, обладающие основными свойствами диффузионной метасоматической зональности. В отличие от последней в их тыловых зонах наряду с кристаллическими фазами образуется реакционный расплав. Механизм его появления не является ни механическим перемещением воздействующего на огнеупоры расплава, ни плавлением. Наиболее точное название процесса – «расплавное замещение». Общность полученных закономерностей в разных условиях и при разном составе, а также развитие процесса во времени, особенности появления расплава и изменения его состава по зонам колонок свидетельствует об едином механизме взаимодействия в этих системах.

При взаимодействии кристаллического материала, состоящего из периклаза (60%), хромита (35%) и монтчеллита (5%), с силикатным расплавом основного состава (медно-никелевой рудой) происходит вынос главных составных частей огнеупора – MgO и Cr₂O₃, что выражается в уменьшении количества периклаза и хромита, замещении их фазами с меньшей концентрацией этих компонентов и в конечном итоге их исчезновении (рис. 1). Во встречном направлении происходит привнос компонентов шлака – SiO₂, FeO, NiO – с новообразованием фаз, с большим их содержанием. В случае неполной компенсации выноса растет пористость и образуются пустоты (цепочки крупных пор на границах зон).

Изучение образцов огнеупоров различных производств позволило сформулировать следующие свойства зон магматического замещения:

- При взаимодействия контрастных по составу сред возникает зональность с закономерным изменением содержания компонентов в последовательных зонах.
- Образование новых фаз происходит только на границах зон.
- Последовательность зон не нарушается. Новообразование расплава, например, никогда не происходит по неизменному материалу.
- Резкие контакты между зонами хорошо видны как макроскопически, так и в петрографических в шлифах. Реакции на границах зон успевают пройти до конца быстрее, чем происходит массоперенос, т.е. достигается локальное равновесие в каждой точке колонки.
- Постепенное изменение состава фаз отражает градиент химических потенциалов и показывает, что в первом приближении локальное равновесие достигается и внутри зон.

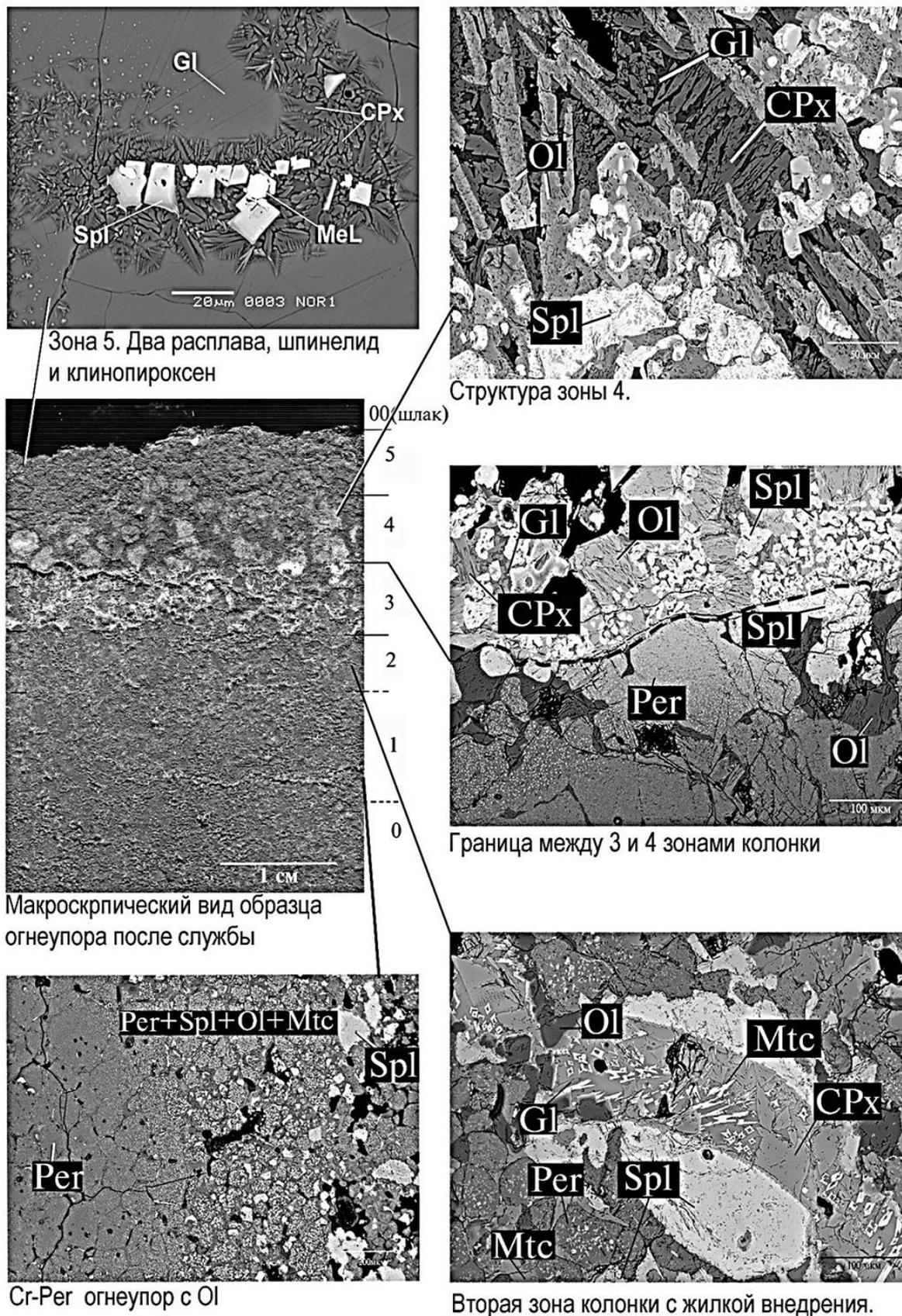


Рис. 1. Зональность колонки магматического замещения в хромит-периклазовом огнеупоре после службы в печи при производстве никеля.
 Условные обозначения: Per – периклаз, Spl – шпинель, Ol – оливин, Mtc – монтичеллит, Gl – алюмосиликатное стекло, CPx – клинопироксен, MeL – закаленный металлический расплав.

Появление расплава в реакционных зонах не является пропиткой кристаллического вещества или его частичной выплавкой. Расплав образуется на месте минералов, замещая их подобно псевдоморфозам.

Среди минеральных фаз зон колонки выделяются разновидности, относящиеся к двум генерациям. Ранние из них являются перекристаллизованными минералами исходного огнеупора или предыдущей зоны. К фазам поздней генерации (стадии остывания) относится закаленный расплав (стекло) и продукты его кристаллизации. Минералы как I, так и II генерации неоднородны по составу, что выражается в их зональности.

Периклаз развит в исходном огнеупоре (зона 0) и в передовых (1–3) зонах реакционной колонки. Его зерна очищаются от вростков, но их расположение явно наследует рисунок структуры исходного огнеупора. Содержание Fe в нем обратно пропорционально Mg и от зоны 0 к 3 постепенно повышается. До зоны 2 концентрация Ni в периклазе ниже предела определения, в зоне 3 она постепенно возрастает.

Бунзенит встречается только в зонах 4 и 5, исключительно в стекле. В отличие от периклаза, он кристаллизовался из расплава.

Механизм расплавного замещения применим к природным реакционным процессам взаимодействия магмы с вмещающими породами со следующими следствиями:

- (1) В минералах соответствующих пород можно ожидать расплавные включения.
- (2) Для ряда минералов вероятно образование двух генераций: I – сосуществующих с расплавом в реакционной колонке и II – кристаллизующихся из расплава в процессе его дальнейшего остывания.
- (3) Две или несколько зон колонки могут иметь одинаковый набор минералов, но отличаться их количественными отношениями.
- (4) Пластические деформации в тыловых (магматического замещения) зонах колонки сочетаются с хрупкими – в исходной породе и передовых (метасоматических) зонах.
- (5) В отличие от метасоматических колонок, материал зон магматического замещения может течь и выдавливаться по трещинам в исходную метаморфическую породу, пересекая внешние метасоматические зоны.

Литература

- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Алферьева Я.О. Процессы расплавного замещения при взаимодействии огнеупоров с техногенными расплавами, Петрология. 2018, № 4, т.26. В печати.
- Щекина Т.И., Курбыко Т.А., Батанова А.М., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н. Изменение состава шпинелидов по колонке взаимодействия хромитпериклазового огнеупора с расплавами шлака и никеля, 2014, Экспериментальная геохимия, том 2, № 4, с. 433-436.
- Gramenitskiy E. N., Shchekina T. I., Alferyeva Ya. O. Processes of Replacement by Melt at Interaction between Refractory Materials and Industrially Produced Melts Petrology, 2018, Vol. 26, No. 4, pp. 428–446.
- Shchekina T.I., Gramenitskii E.N., Batanova A.M., Alfer'eva Ya O., Sokolov A.A., Trofimenko R.A., Pyrikov A.N., Grigor'ev B.N., Likhodievskii A.V., Us T.N. Phase formation processes and structural changes in chromite-periclase refractories used during nickel production .Refractories and Industrial Ceramics. 2012. V. 52, № 5, с. 363-376. ИФ - 0,543.

УДК 550.41+536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ H₂O-CO₂-CaCl₂ ПРИ ВЫСОКИХ РТ ПАРАМЕТРАХ**Иванов М.В.¹, Бушмин С.А.¹**¹*Институт Геологии и Геохронологии Докембрия РАН, Санкт-Петербург (m.v.ivanov@ipgg.ru)***THERMODYNAMIC MODEL OF THE SYSTEM H₂O-CO₂-CaCl₂ AT HIGH PT PARAMETERS****Ivanov M.V.¹, Bushmin S.A.¹**¹*Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, Sankt Petersburg (m.v.ivanov@ipgg.ru)*

Abstract. The thermodynamic model of the system H₂O-CO₂-CaCl₂ for high pressures and temperatures is developed on the basis of an equation for the Gibbs free energy. The equation for the concentration dependence of the excess Gibbs free energy coincides with that suggested by Aranovich et al (2010). Our parameterization of the PT-dependencies of the coefficients of this equation is based on the molar volume of water at corresponding PT values. Our model enables obtaining the phase state (homogeneous or multi-phase) of the fluid, activities of the components, and their concentrations in the coexisting phases. The model reproduces all available experimental data on the phase decomposition in the ternary system H₂O-CO₂-CaCl₂ (Zhang, Frantz, 1989; Shmulovich, Graham, 2004). These experimental data cover the range of temperatures and pressures 500-800°C and 1-9 kb correspondingly. The natural parameterization of the PT-dependencies introduced in our model allows us to assume the model to be valid beyond the boundaries of the experimentally studied area.

Keywords: high temperature, high pressure, fluid, phase decomposition, CO₂, CaCl₂

Хлористый кальций, наряду с наиболее распространенной солью NaCl, является важнейшей солью природных водно-солевых флюидов. Флюиды богатые CaCl₂, в том числе содержащие углекислый газ, играют важную роль в глубинных процессах метаморфизма и метасоматоза, выноса глубинного рудного вещества в верхние слои земной коры. В настоящее время для системы H₂O-CO₂-NaCl имеются термодинамические модели, позволяющие описывать её фазовое состояние и получать ряд важных термодинамических характеристик при высоких температуре и давлении. Такова, в частности модель Арановича и др. (2010). В то же время, такие модели отсутствуют для системы H₂O-CO₂-CaCl₂.

В настоящей работе мы представляем термодинамическую модель системы H₂O-CO₂-CaCl₂ для высоких давлений и температур, развитую на основе уравнения для избыточной свободной энергии Гиббса. Форма зависимости избыточной свободной энергии Гиббса от концентрации компонентов совпадает с предложенной для тройной системы H₂O-CO₂-NaCl в (Аранович и др., 2010). В этой же работе приводятся соответствующие формулы для вычисления активностей компонентов тройной системы. В нашем случае для температуры T , К, давления P и мольных долей компонентов $x_1 = x_{\text{H}_2\text{O}}$, $x_2 = x_{\text{CO}_2}$, $x_3 = x_{\text{CaCl}_2}$ свободная энергия Гиббса имеет вид

$$\begin{aligned}
 G^{\text{mix}} = & RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3) \\
 & - x_1 RT \ln[1 + \alpha x_3 / (x_1 + x_3)] + x_3 \{ (1 + \alpha) RT \ln(1 + \alpha) + \alpha RT \ln[x_3 / (x_1 + x_3)] \\
 & - (1 + \alpha) RT \ln[1 + \alpha x_3 / (x_1 + x_3)] \} \\
 & + x_1 x_2 W_1(P, T) \rho(x_1, x_2) \\
 & + x_1 x_3 W_2(P, T) + x_2 x_3 [x_2 W_3(P, T) + x_3 W_4(P, T)] / (x_2 + x_3) + x_1 x_2 x_3 W_5(P, T)
 \end{aligned} \tag{1}$$

Слагаемое в первой строке этой формулы представляет собой вклад в свободную энергию энтропии смешения трёх компонентов системы. Вторая и третья строки представляют вклад дополнительной энтропии, возникающей вследствие диссоциации молекул CaCl₂. α – степень диссоциации (среднее дополнительное число частиц, появившееся в результате диссоциации одной молекулы CaCl₂). Полной диссоциации соответствует $\alpha_0 = 2$. Слагаемое с коэффициентом W_1 описывает взаимодействие молекул воды и CO₂. Это слагаемое совпадает с таковым из (Аранович и др., 2010).

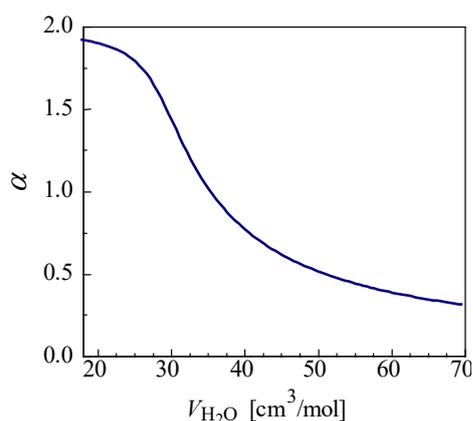
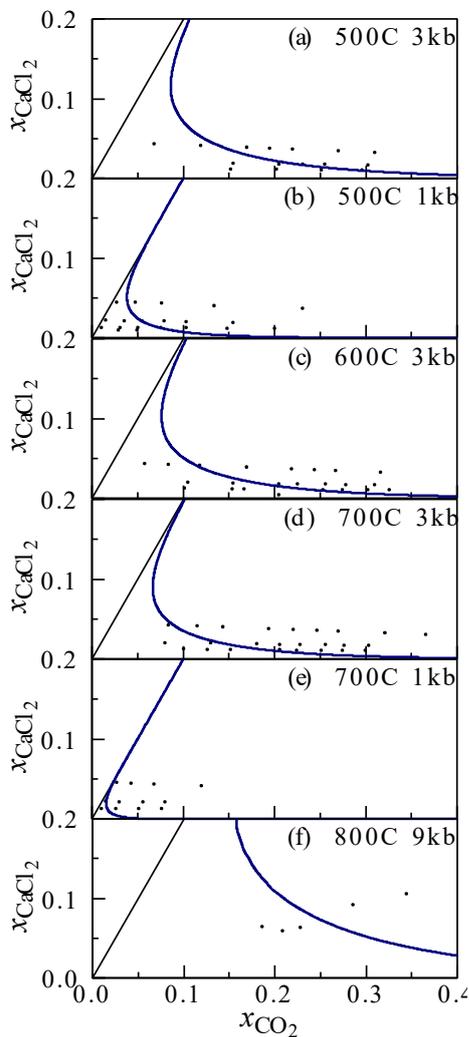


Рис.1. Зависимость степени диссоциации CaCl_2 от мольного объёма воды при переменных температуре и давлении.



Экспериментальные данные: (a)-(e) – Zhang, Frantz (1989); (f) – Shmulovich, Graham (2004).

$$W_1 = 202046 \text{ J} \times \text{cm}^3 / \text{mol},$$

$$\rho(x_1, x_2) = (x_1 + x_2) / (V_1 x_1 + V_2 x_2) \quad (2)$$

V_1 и V_2 – мольные объёмы чистой воды и углекислого газа при данных температуре и давлении соответственно.

Использованные нами формы зависимостей от температуры и давления других величин, входящих в уравнение (1) существенно отличаются от использованных Аранович и др. (2010) и основываются на достаточно естественном для рассматриваемой системы природном параметре – мольном объёме воды, для которого имеется эмпирическое описание IAPWS-95 (Wagner, Pruß, 2002), с высокой точностью воспроизводящее весьма многочисленные экспериментальные результаты.

Степень диссоциации молекул CaCl_2 должна зависеть от плотности воды: при стремлении плотности воды к нулю степень диссоциации также должна стремиться к нулю. Для сильного электролита CaCl_2 при высокой плотности воды естественно ожидать степени диссоциации близкой к максимальной. Поскольку точный вид зависимости степени диссоциации неизвестен, мы воспользовались формулой,

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + a^2 [\sqrt{(V_1 - V_0)^2 + q^2} + V_1 - V_0]} \quad (3)$$

отвечающей приведённым выше качественным соображениям, и которая оказалась достаточной, для описания имеющегося экспериментального материала. Зависимость степени диссоциации от мольного объёма воды с подобранными по экспериментальным данным значениями параметров a , V_0 и q приведена на рисунке 1. Данная зависимость качественно соответствует очевидной из априорных соображений зависимости степени диссоциации от мольного объёма воды. С другой стороны, эту зависимость, полученную на достаточно ограниченном экспериментальном материале и в рамках конкретной термодинамической модели для тройной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$, не следует рассматривать как независимое количественное описание степени диссоциации молекул CaCl_2 в водном растворе.

Коэффициенты W_2, \dots, W_5 , входят в формулу для свободной энергии Гиббса и отвечают за взаимодействие CaCl_2 с H_2O и CO_2 . В частности, величины этих коэффициентов определяют положение границы, отделяющей область гомогенного флюида от области двух сосуществующих флюидных фаз на диаграмме составов. Эта граница изображена сплошной линией на приводимых ниже рисунках, показывающих соотношение экспериментальных результатов и результатов нашей термодинамической модели. Ниже и левее этой границы располагается область гомогенного флюида, выше и правее – область двух сосуществующих

фаз. Экспериментальные точки, соответствующие гомогенному флюиду, представлены на этих рисунках залитыми кружками, соответствующие двухфазному флюиду – открытыми кружками.

Таблица 1. Численные параметры модели при использовании единиц Дж, кбар, см³, моль, Кельвин.

a	8.94694554E-01
V_0	3.88162078E+01
q	3.89103466E+00
u_{20}	2.49162269E+03
u_{21}	3.33471967E+01
u_{30}	-1.86735799E+05
u_{31}	1.54381283E+04
u_{40}	-1.79267486E+05
u_{41}	1.54210444E+04
u_{50}	-8.92808790E+04
u_{51}	4.45755021E+02

Для нахождения отвечающей экспериментальным данным формы зависимости коэффициентов W_2, \dots, W_5 от температуры и давления мы провели численный подбор значений W_2, \dots, W_5 отдельно для каждой комбинации PT , для которой имеются данные в работах (Zhang, Frantz, 1989; Shmulovich, Graham, 2004). Свободная энергия Гиббса с этими значениями W_2, \dots, W_5 даёт границу гомогенный флюид-двухфазный флюид, не противоречащую экспериментальным данным. Поскольку экспериментальные точки достаточно удалены друг от друга и не образуют сплошных полей, такое определение величин W_2, \dots, W_5 не является однозначным и служит лишь инструментом для выявления их PT -зависимостей. Анализ полученных данных показал, что для описания имеющегося набора экспериментальных данных достаточно предположить линейную зависимость W_2, \dots, W_5 от мольного объёма воды

$$W_i(P, T) = u_{i0} + u_{i1}V_1(P, T), \quad i = 2, \dots, 5 \quad (4)$$

Совместный фит параметров $u_{i0}, u_{i1}, a, V_0, q$ привёл к соотношению модельных и экспериментальных результатов, представленному на рисунке 2. Значения численных параметров модели даны в таблице 1. Помимо работ (Zhang, Frantz, 1989; Shmulovich, Graham, 2004) экспериментальные данные по рассматриваемой нами системе были представлены Шмуловичем и Плясуновой (1993). Позднее эти данные были критически пересмотрены Shmulovich, Graham (2004). Согласно объяснениям, приведённым в последней работе, результаты Шмуловича и Плясуновой (1993) содержат значительную систематическую ошибку, уменьшающуюся с увеличением температуры. Таким образом, результаты этой работы для $T = 773.15$ К оказываются непригодными для использования. Однако, в связи с крайней ограниченностью доступного экспериментального материала для давлений выше 3 кбар, помимо данных (Zhang, Frantz, 1989; Shmulovich, Graham, 2004) мы использовали в нашем фите со значительно меньшим весом результаты Шмуловича и Плясуновой (1993) для $P = 5$ кбар и $T = 973.15$ К.

Термодинамическая модель (1)-(4) с параметрами Табл. 1 воспроизводит имеющиеся экспериментальные данные в диапазоне температур 500-800°C и в диапазоне давлений 1-9 кбар. Используемая нами параметризация PT -зависимостей коэффициентов свободной энергии Гиббса через естественную и хорошо известную величину мольного объёма воды делает возможным

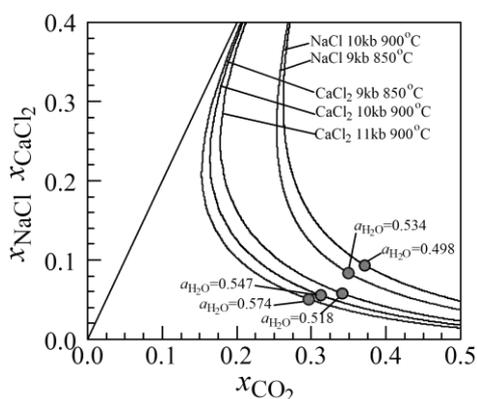


Рис. 3. Границы области двухфазного флюида и максимальные активности воды в этой области для флюидов H₂O-CO₂-NaCl и H₂O-CO₂-CaCl₂.

применение нашей модели за пределами экспериментального диапазона PT -параметров. С другой стороны, критически важным является вопрос полноты имеющихся экспериментальных данных. Как видно из Рис. 2 все имеющиеся экспериментальные точки относятся к достаточно низким концентрациям CaCl₂, как правило $x_{CaCl_2} < 0.05$. Это ограничивает точность термодинамического анализа рассматриваемой флюидной системы при важных с геологической точки зрения высоких концентрациях CaCl₂. Эта же недостаточность экспериментального материала сделала невозможным применение для водно-солевой части системы более продвинутой по сравнению с (1) формы свободной энергии Гиббса (Иванов и др., 2018). Появление новых экспериментальных данных позволит повысить точность термодинамического описания флюидов с

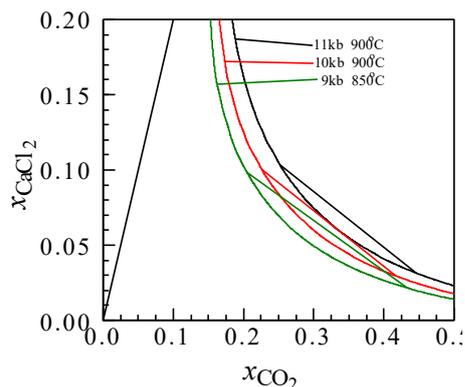


Рис. 4. Конноды сосуществующих флюидов для $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$.

высоким содержанием CaCl_2 .

Поскольку наша термодинамическая модель включает в себя полное описание свободной энергии Гиббса, знание численных параметров модели делает возможным вычисление активностей компонентов системы. Тем самым, оказывается возможным определение активности воды на границе раздела областей гомогенного и гетерофазного флюида, а также определение составов сосуществующих флюидных фаз в гетерофазной области. Предельно возможная для гетерофазной области активность воды в модельной системе является важной реперной характеристикой при анализе фазового состояния флюида как на основе данных по составу флюидных включений, так и результатов расчета активности воды по минеральным равновесиям.

Величины этих предельных активностей воды существенно различаются для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$. Сравнение положения границ гетерофазной области и максимально возможных значений активности воды в этой области для $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ в *PT*-условиях гранулитовой фации приведено на Рис. 3. Данные для $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ получены по модели Арановича и др. (2010), данные для $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ по нашей модели. Анализ данной системы показывает, что при одинаковых температуре и давлении двухфазный флюид системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ может сосуществовать с минеральными ассоциациями, отвечающими более высокой активности воды, чем это имеет место для $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ (Бушмин и др., 2017). На Рис. 4 представлен пример расчета коннод, отражающих составы сосуществующих флюидных фаз при *P-T* параметрах формирования НР-гранулитов и сингранулитовых инфильтрационных метасоматитов Лапландского гранулитового пояса Фенноскандинавского щита (Бушмин и др., 2017).

Работа выполнена в рамках исследовательской темы ИГГД РАН 0153-2018-0004.

Литература

- Аранович Л.Я., Закиров И.В., Сретенская Н.Г., Геря Е.В. Тройная система $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ при высоких *T-P* параметрах: Эмпирическая модель смешения // Геохимия. 2010. № 5. С. 1-10
- Бушмин С.А., Вапник Е.А., Иванов М.В., Лебедева Ю.М., Савва Е.В. Флюиды гранулитов высоких давлений: Лапландский гранулитовый пояс (Фенноскандинавский щит) // Геодинамические обстановки и термодинамические условия регионального метаморфизма в докембрии и фанерозое. ИГГД РАН. СПб. 2017. С. 40-43.
- Иванов М.В., Бушмин С.А., Аранович Л.Я. Эмпирическая модель свободной энергии Гиббса для растворов NaCl и CaCl_2 произвольной концентрации при температурах 423.15 К – 623.15 К и давлении насыщенного пара // ДАН 2018. Т. 479. С. 556-560.
- Шмулович К.И., Плясунова Н.В. Фазовые равновесия в тройных системах $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -соль (CaCl_2 , NaCl) при высоких температурах и давлениях. // Геохимия. 1993. № 5. С. 666-684.
- Shmulovich K.I., Graham C.M. An experimental study of phase equilibria in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ at 800°C and 9 kbar. // Contrib Mineral Petrol. 1999. V.136. P. 247-257.
- Shmulovich K.I., Graham C.M. An experimental study of phase equilibria in the systems $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ at high pressures and temperatures (500–800°C, 0.5–0.9 GPa): geological and geophysical applications. // Contrib Mineral Petrol. 2004. V.146. P. 450-462.
- Wagner W., Pruß A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V.31. P.387-535.
- Zhang Y.-G., Frantz J.D. Experimental determination of the compositional limits of immiscibility in the system $\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ at high temperatures and pressures using synthetic fluid inclusions // Chem. Geol. 1989. V.74. P. 289–308.

УДК 550.8.014

РАСТВОРИМОСТЬ ТАНТАЛИТА И ПИРОХЛОРА ВО ФТОРИДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ T = 550-850°C и P=1 КБАР В ПРИСУТСТВИИ СИЛИКАТНОГО ВЕЩЕСТВА

Котельников А.Р.¹, Коржинская В.С.¹, Котельникова З.А.², Сук Н.И.¹, Шаповалов Ю.Б.¹

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва (kotelnik@iem.ac.ru, vkor@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ru, sukni@iem.ac.ru)

PYROCHLORE AND TANTALITE SOLUBILITY IN FLUORIDE SOLUTIONS AT T=550-850°C, P=1 KBAR IN PRESENCE OF SILICATE MATERIAL

Kotelnikov A.R.¹, Korzinskaya V.S.¹, Kotelnikova Z.A.², Suk N.I.¹, Shapovalov Yu.B.¹

¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, ²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, RAS, Moscow (kotelnik@iem.ac.ru, vkor@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ru, sukni@iem.ac.ru)

Abstract. The experimental results of natural pyrochlore and tantalite behavior in KF solutions in quartz presence at 550-850°C, 1 kbar are presented. A significant effect of the presence of quartz on the solubility of tantalite and pyrochlore in aqueous solutions of alkali metal fluorides under hydrothermal conditions is shown. Investigation of fluid inclusions in quartz shows that in experiment condition the reactions of KF high temperature hydrolysis take place and phase of silicate glass (water solution-melt) forms as a result of interaction with quartz. This phase of alkaline glass is concentrator of Ta and Nb. It has been shown that phase of alkaline solution-melt can be effective concentrator of ore component (Ta, Nb) at last low temperature stages of rare metal granites crystallization.

Keywords: experiment, pyrochlore, tantalite, solubility, fluoride solutions, fluid inclusions

Для оценки влияния силикатного вещества (кварца или гранитного расплава) на растворимость пироклора и танталита во фторидных растворах были проведены специальные эксперименты (с кварцем и без кварца). Опыты длительностью 7-15 суток проводили при 550, 650, 750 и 850°C и давлении 1 кбар в растворах LiF (0.08 M); NaF (1 M); KF (0.5 и 1 M) на гидротермальных установках с внешним нагревом и холодным затвором и на установке высокого газового давления. Точность регулировки температуры составляла ±5°C; давления ±50 бар. В качестве стартовых материалов использовали кварц (м-е Перекатное, Алдан), природный пироклор следующего состава (пересчет на 4 катиона с учетом баланса зарядов): $(\text{Na}_{0.92}\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.06})_{1.93}(\text{Ti}_{0.04}\text{Nb}_{2.02})_{2.06}\text{O}_6[\text{F}_{1.02}(\text{OH})_{0.18}]_{1.20}$ и танталит из кварц-амазонит-слюдистых пегматитов Этыкинского танталового месторождения, имеющий состав: Ta₂O₅-57.50%; Nb₂O₅-25.80%; MnO-16.63%; (формула на 6(O): Mn_{1,03}Nb_{0,85}Ta_{1,14}O₆). Для оценки фазового состояния флюида применяли метод синтетических флюидных включений в кварце. Закалочный раствор после опыта анализировали ICP/MS и ICP/AES (масс-спектральный и атомно-эмиссионный) методами на ряд элементов (Nb, Ta, Na, Ca, Mn, Fe, Ti и др.). Твердая навеска анализировалась на электронном микронзонде CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM) и рентгенофазовым методом.

Фазовое состояние флюида

Данные о фазовом состоянии флюида получены методом синтетических флюидных включений в кварце. Если флюид при параметрах опыта был гомогенным, все включения имеют одинаковый фазовый состав и термобарогеохимические параметры. В случае гетерогенного флюида разными включениями захватываются порции несмесимых фаз или механические смеси этих фаз, вследствие чего образуется два или более типа включений с разными термобарогеохимическими характеристиками.

Опыты с растворами LiF (концентрация 0.08 M). При давлении 1 кбар и температурах 550, 650°C флюид находился в гетерогенном состоянии: в образцах встречены двухфазные газ+жидкость (Г+Ж) и трехфазные газ+жидкость+кристалл (Г+Ж+К) включения.

Опыты с раствором NaF (концентрация 1M). В отличие от растворов LiF при давлениях 0.5 и 1 кбар и температуре 550°C флюид находился в гомогенном состоянии: обнаружены только двухфазные Г+Ж включения. При повышении температуры до 650°C взаимодействие флюида с твердыми фазами привело к осаждению небольшого количества твердых фаз. Ход гомогенизации

двухфазных включений близ критический, что свидетельствует о приближении параметров опыта к критической точке системы.

Опыты с раствором KF (концентрация 0.5÷1M). При 550°C и 1кбар в случае исходной концентрации раствора 2.9 мас.% (0.5M) флюид гомогенен: встречены только Г+Ж включения. Если при тех же РТ-условиях концентрация исходного раствора повышается до 1M (5.8 мас.%), то флюид гетерогенизируется, о чем свидетельствует образование разнотипных включений. Таким образом, при изученных условиях (550, 650, 750 и 850°C и давлении 1 кбар) 1M растворы фторида калия были гетерофазны и испытывали расслоение на паровую (низкоконцентрированную) фазу и фазу солевого флюида.

Растворимость пироклора и танталита

Экспериментально установлено, что при T = 550°C присутствие кварца существенно снижает содержание Nb в растворах KF (более чем на 3 порядка) (рис. 1) (Котельников и др., 2017). Для температур 650° и 850°C наличие кварца в системе увеличивает равновесное содержание Nb в растворе на порядок: при 650°C содержание ниобия в 1 M KF составляет без кварца – $2.91 \cdot 10^{-5}$, а в присутствии кварца – $1.59 \cdot 10^{-4}$ моль/кг H₂O; при 850°C содержание Nb составляет без кварца – $2.38 \cdot 10^{-4}$, а с кварцем (или с гранитным расплавом) – $2.39 \cdot 10^{-3}$ моль/кг H₂O. Измерение pH растворов до и после опытов показало, что для 550°C исходный раствор 1 M KF после опыта подщелачивается, что снижает растворимость пироклора; для 650°C – pH смещается в кислую область, но всего на полпорядка; для 850°C – pH после опыта сдвигается в кислую область существенно: (pH д/о = 7.32, а pH п/о = 1.901). Можно предположить, что за счет флюидно-магматического взаимодействия при T = 850°C существенно увеличивается концентрация HF во флюиде.

На рис. 2 представлена температурная зависимость равновесного содержания тантала (рис. 2a) и ниобия (рис. 2б) при растворении танталита в 1M KF и 1M NaF в зависимости от присутствия кварца (гранитного расплава).

Исследование флюидных включений в кварце показало, что при условиях опытов протекают реакции высокотемпературного гидролиза KF: $KF + H_2O = KOH \downarrow + HF \uparrow$, при этом происходит взаимодействие с кварцем: $SiO_2 + 2KOH = K_2SiO_3 + H_2O$, с образованием фазы силикатного стекла (водного раствора-расплава). Эта фаза щелочного стекла является концентратором Ta и Nb (табл. 1). Содержания тантала и ниобия (Ta₂O₅ и Nb₂O₅) в гранитном расплаве достигают 6 мас% (850°C). При растворении пироклора в 1M KF (650°C) в присутствии кварца образуется силикатный расплав с содержанием Nb₂O₅ до 8 мас.%.

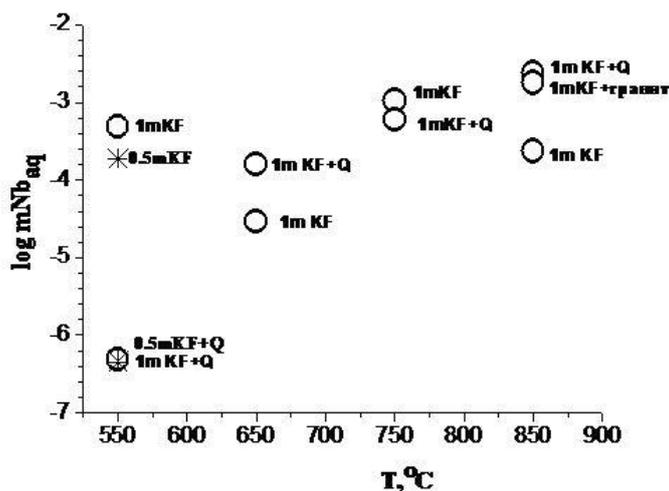


Рис. 1. Растворимость пироклора в растворах 0.5 и 1M KF при 550, 650 и 850°C и P=1кбар (в присутствии кварца и без него).

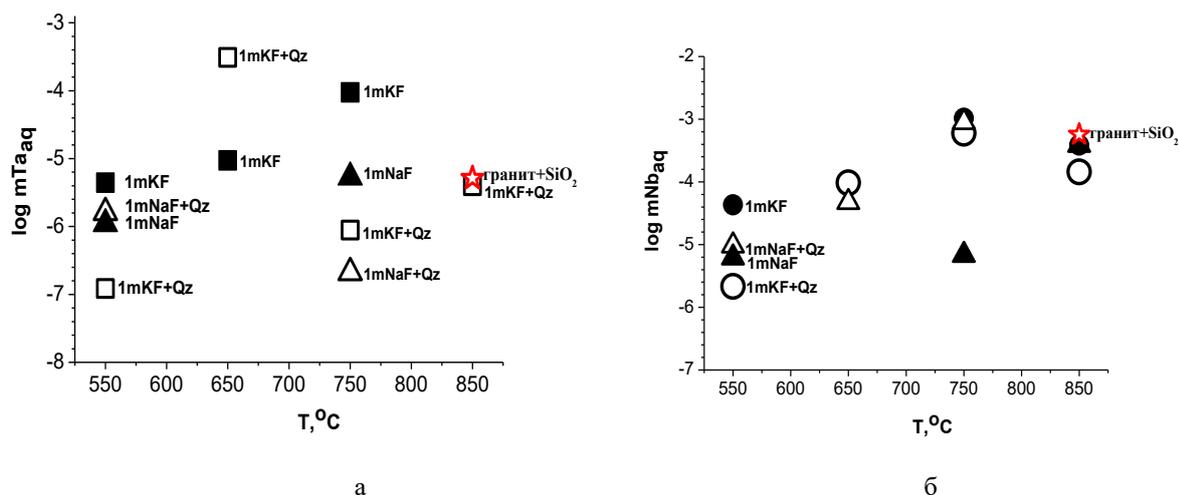


Рис. 2. Температурная зависимость равновесного содержания тантала (а) и ниобия (б) при растворении танталита в 1М KF и 1М NaF в зависимости от присутствия кварца (гранита). а – закрашенные фигуры – без кварца; не закрашенные – с кварцем; звездочка – гранит+кварц.

Таблица 1. Состав фаз в опытах по растворимости танталита и пироклора в присутствии силикатной фазы.

Оксид	850°C, 1кбар, 1М KF (Mcl+Qz+гранит)			850°C, 1кбар, 1М KF (Pchl+Qz+гранит)			650°C, 1кбар, 1М KF (Pchl+Qz)	
	Mcl	Tnt	Гранит. стекло	Pchl	Гранит. стекло	Риппит	Pchl	Sil. glass
F	4.06	-	1.86	5.41	3.02	-	4.82	0.98
Na ₂ O	5.43	-	1.58	7.66	2.81	-	7.55	0.36
Al ₂ O ₃	-	-	9.63	-	10.13	-	-	-
SiO ₂	-	-	52.37	-	55.18	38.90	-	71.35
K ₂ O	0.80	-	14.19	-	15.53	15.93	1.2	10.69
CaO	8.76	-	0.16	13.84	0.87	-	15.28	-
MnO	1.16	15.08	2.07	1.26	-	-	0.40	0.26
Nb ₂ O ₅	7.14	18.63	3.59	69.94	6.02	45.52	72.11	8.16
Ta ₂ O ₅	73.15	66.11	6.11	-	-	-	-	-
Сумма	100.70	99.82	91.56	99.21	93.56	-	101.36	91.80

Примечание. Mcl – микролит, Tnt – танталит, Pchl – пироклор, Sil. glass – силикатное стекло.

Таким образом, фаза щелочного силикатного раствора-расплава может служить эффективным концентратом рудного компонента (Nb и Ta) на последних низкотемпературных стадиях кристаллизации редкометальных гранитов. На рис. 3 приводится сравнение данных содержания ниобия в растворе в присутствии кварца для природных минералов пироклора и танталита в 1М KF. Как видно, зависимости содержаний ниобия в растворе однотипны.

На основании полученных результатов можно наметить схему эволюции гранитного расплава при снижении ТР-параметров. Можно выделить следующие стадии процесса рудогенеза фтористых гранитов с Nb-Ta типом оруденения.

1. $T=900^{\circ}\text{C}$; $P=4$ кбар. Подъем гомогенного силикатного расплава, обогащенного F, K, Nb с флюидом в субнасыщенном состоянии. Рудные элементы присутствуют в расплаве.

2. $T=900\rightarrow 800^{\circ}\text{C}$; $P=4\rightarrow 2.5$ кбар. Отделение части флюида от расплава («ретроградное кипение»); отделяющийся флюид при таких ТР-параметрах является гомогенным.

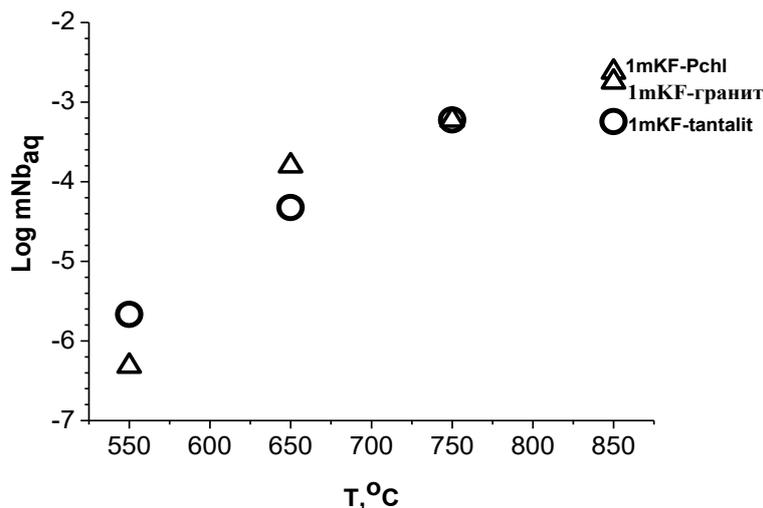


Рис. 3. Сравнение данных содержания ниобия в растворе в присутствии кварца для природных минералов пироклора (треугольники) и танталита (кружки) в 1М KF.

Рудные элементы (Nb, Ta) преимущественно концентрируются в расплаве (относительно флюида). Начало кристаллизации главных породообразующих минералов; в зависимости от состава расплава это могут быть кварц, или полевой шпат, или нефелин. Остаточный расплав и флюид обогащаются некогерентными компонентами (F, Nb, H₂O и др.). Флюид, содержащий KF, испытывает гидролиз по схеме: $KF + H_2O \rightarrow HF\uparrow + KOH$. При этом по правилу Д.С. Коржинского (1982), щелочной компонент распределяется в расплав, а кислотный (HF) – обогащает флюидную фазу.

3. $T=800 \rightarrow 700^\circ C$; $P=2.5 \rightarrow 1$ кбар. Кристаллизация как породообразующих, так и рудных минералов (в условиях избыточности флюида кристаллизуется пироклор). Происходит гетерогенизация флюида на паровую и жидкую фазы. При этом идет резкое обогащение жидкой фазы флюида щелочными компонентами (Na, K), а также такими главными элементами, как Si и Al, по реакциям: $KF + H_2O \rightarrow HF\uparrow + KOH$; $2KOH + SiO_2 \rightarrow K_2SiO_3 + H_2O$ («тяжелый флюид»). При этом образуется высоко щелочной раствор-расплав, который взаимодействует с остаточным расплавом, образуя единый раствор-расплав (Коротаев, Кравчук, 1985). Этот высоко щелочной раствор-расплав концентрирует в себе рудные элементы, то есть происходит накопление рудных элементов в фазе остаточного расплава. Этот расплав может отжиматься по трещинам от основной массы кристаллизующегося интрузива.

4. $T \leq 700^\circ C$; $P \leq 1$ кбар. Полная кристаллизация интрузива (включая высоко щелочную силикатную фазу остаточного раствор-расплава). Под воздействием остаточного флюида осуществляется вынос щелочных элементов (Na, K) и кристаллизация рудных минералов (пироклора, риппита) из остаточного раствор-расплава.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №15-05-03393-а.

Литература

- Коржинский Д.С. Теория метасоматической зональности. М.: Наука. 1982. 104 с.
 Коротаев М.Ю., Кравчук К.Г. Гетерофазность гидротермальных растворов в условиях эндогенного минералообразования // Препринт. Черногловка. 1985. 62 с.
 Котельников А.Р., Коржинская В.С., Котельникова З.А., Сук Н.И. Растворимость пироклора во фторидных растворах при $T = 550-850^\circ C$, $P = 1$ кбар в присутствии силикатного вещества. // В сб.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПП-2017). Москва, 18–19 апреля 2017 г. С. 124-127.

УДК 552.11

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С БАЗАЛЬТОВЫМ РАСПЛАВОМ**Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Некрасов А.Н.***Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка (persikov@iem.ac.ru)***KINETICS OF INTERACTION OF HYDROGEN WITH BASALT MELT****Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Nekrasov A.N.***D.S.Korzinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka (persikov@iem.ac.ru)*

Abstract. Continuation of our early works, an experimental study of the kinetics and interaction mechanisms in the hydrogen-basalt melt system at a hydrogen pressure of 100 MPa and a temperature of 1250 oC was carried out. It has been established in kinetic experiments that, despite the high reduction potential of the H₂ - the melt system, the reactions of hydrogen oxidation and complete reduction of Fe, Ni, Co oxides in the melt do not go to the end. As a result, the initially homogeneous basaltic melt becomes heterogeneous, new phase is formed - small metal separations of different structures. This experimentally established fact fully agrees with the natural data on the findings of small amounts of the metallic phase, primarily iron and its alloys with nickel and cobalt, in magmatic rocks of different composition and genesis.

Keywords: basalt, hydrogen, melting relations, kinetics, high temperature and pressure, crust, metals

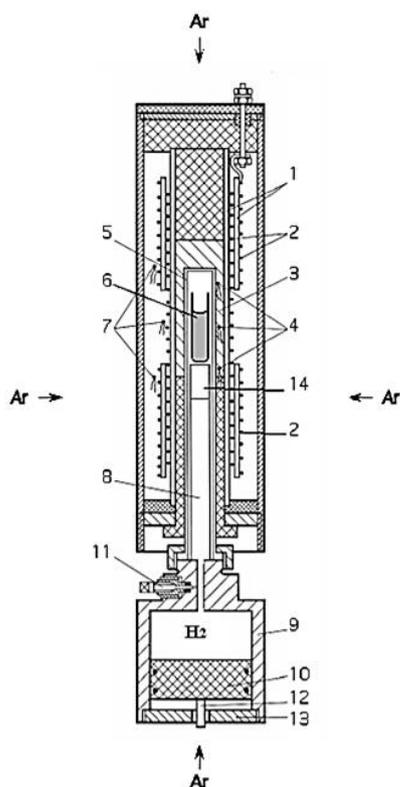


Рис. 1. Схема оригинального внутреннего устройства (уравнитель-разделитель) установки высокого газового давления с нагревателем. 1,3 - изоляторы; 2 – двух секционный нагреватель; 4 – измерительные термопары; 5 – молибденовый реактор; 6 – Мо ампула с образцом; 7 – регулирующие термопары; 8 - заглушка; 9 – корпус уравнителя-разделителя; 10 - поршень; 11 - вентиль; 12 – датчик положения поршня; 13 - крышка; 14 – Pt капсула с кислородным буфером.

Роль водорода в природных процессах чрезвычайно многообразна и в последние годы привлекает все большее внимание петрологов и геохимиков. В продолжение наших ранних исследований (Персиков и др., 1986) проведено экспериментальное изучение кинетики и механизмов взаимодействия в системе водород-базальтовый расплав при давлении водорода 100 МПа и температуре 1250 °С. Эксперименты проведены с использованием оригинальной установки высокого газового давления. Установка включает систему сжатия газа (Ar), создающего давление в сосуде высокого газового давления с внутренним нагревом. Внутри этого сосуда установлено уникальное устройство, которое обеспечивает проведение экспериментов при высоких температурах и давлениях водорода (Persikov & Bukhtiyarov, 2002). Схема этого устройства со схемой внутреннего нагревателя сосуда высокого газового давления представлены на рис. 1.

Внутренние объёмы реактора (5) с молибденовой ампулой со стартовым образцом (6) и уравнителем-разделителем (9) под поршнем (10) заполняли водородом при давлении 10 МПа с использованием специальной системы. Собранный таким образом устройство вместе с внутренним нагревателем (2), размещали внутри сосуда высокого газового давления таким образом, чтобы ампула находилась в безградиентной температурной зоне нагревателя. За счет перемещения поршня (10), давление газа (Ar) в сосуде в процессе опыта всегда сохранялось

равным давлением водорода во внутреннем объеме реактора (5). В начале эксперимента давление аргона в сосуде и, соответственно, водорода в реакторе (5) поднимали в течение одного часа до необходимого значения – 100 МПа. Далее поднимали температуру опыта до необходимой величины - 1250°C. При указанных параметрах образцы выдерживались в автоматическом режиме в течение необходимого времени кинетических опытов (1 час в первой серии опытов и 5 часов во второй). После чего осуществлялась изобарическая закалка при выключенном внутреннем нагревателе установки. При этом достигалась достаточно высокая скорость закалки расплава (~ 300 °C/мин), которая обеспечивала получение стекол. Погрешность измерения температуры опыта составляла ± 5°C, а давления водорода ± 0.1 % отн. После изобарической закалки устройство извлекалось из сосуда, Мо ампула с образцом извлекалась из молибденового реактора для последующего микронзондового анализа фаз, образовавшихся в расплаве во время опыта. В качестве стартовых образцов использовали растертые в агатовой ступке порошки магнезиального базальта Большого трещинного извержения 1975-1976 г.г. вулкана Толбачик на Камчатке (Большое, 1984). Химические составы стартового образца и полученных в опытах стекол определяли с помощью рентгеновского микроанализатора (см. табл.1).

Таблица 1. Химические составы (мас. %) и структурно-химический параметр (100NBO/T) стартового базальта и базальтовых стекол после экспериментов под давлением водорода.

Компоненты	№ 2099*	№ 2100*	Стартовый состав базальта
	1 час	5 часов	
SiO ₂	53.27	53.59	51.52
Al ₂ O ₃	14.09	13.74	13.87
FeO	5.66	6.91	8.37
MnO	0.31	0.32	0
MgO	10.02	9.58	9.68
CaO	12.26	11.57	12.15
Na ₂ O	2.41	2.44	2.48
K ₂ O	0.89	0.87	0.9
TiO ₂	1.0	0.98	0.97
Сумма	100	100.01	99.94
100NBO/T	78.3	79.3	85

Примечание:

* - опыты с расплавами исходного магнезиального базальта (P(H₂) = 100 МПа, T = 1250 °C).

Составы расплавов, полученные в опытах при взаимодействии с водородом, сравниваются с составом природного магнезиального базальта (см. табл. 1). А критерием сравнения является не концентрации главных породообразующих компонентов расплавов, а валовая основность таких расплавов, которая численно определяется с помощью структурно – химического параметра 100NBO/T - степень деполимеризации (процент разорванных связей в структуре расплава) или коэффициент основности. Этот структурно-химический параметр расплавов достаточно корректно отражает основность магматических расплавов, и соответственно, особенности валового химического состава и структуры силикатных и магматических расплавов, что детально обосновано ранее (Persikov et al., 1990; Persikov, 1991; Mysen, 1991; Persikov, Bukhtiyarov, 2009).

Основные экспериментально обнаруженные особенности процесса взаимодействия водорода с базальтовым расплавом сводятся к следующему:

1. Установлено в кинетических опытах, что несмотря на высокий восстановительный потенциал системы H₂ - расплав, реакции окисления водорода и полного восстановления окислов Fe в расплаве не идут до конца. В результате исходно гомогенный базальтовый расплав становится гетерогенным, в нем образуются небольшие металлические обособления разной структуры (рис. 2а, 2б), а также H₂O.

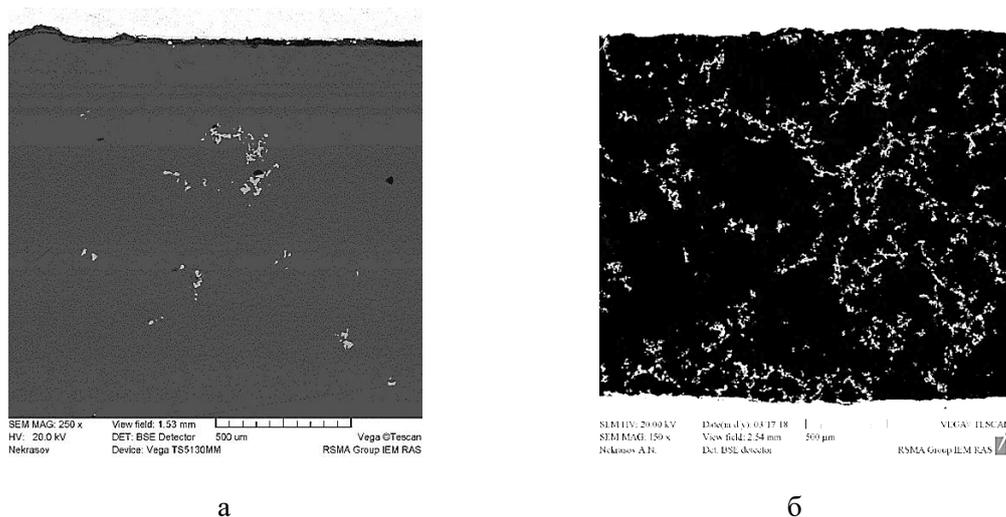
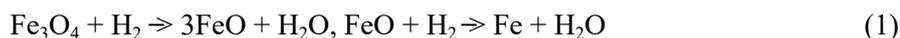


Рис. 2. Шлифы стекол магнезиального базальта после опытов:

а - опыт № 2099, длительность опыта 1 час (белый цвет – металлическая фаза, черный цвет – стекло базальта, серый цвет – Мо ампула);

б - опыт № 2100, длительность опыта 5 часов (белый цвет – металлическая фаза, черный цвет – стекло базальта).

Эти реакции схематически (в минимальном виде) можно представить следующим образом:



Об остановке реакций (1) в расплаве базальта свидетельствуют и данные, приведенные в таблице при сравнении составов расплавов, образовавшихся в кинетических опытах разной длительности. Практически реакции (1) завершаются уже в часовом опыте, т.к. концентрация окисла железа в расплаве даже несколько возрастает при 5-ти часовом опыте. Расчеты, выполненные на основе буферных равновесий, показали, что остановка реакций (1) в расплавах должна происходить при увеличении потенциала кислорода до $f(\text{O}_2) \sim 10^{-12}$ МПа, что соответствует парциальному давлению H_2O в газовой фазе ~ 5 МПа и концентрации H_2O в расплаве ~ 3 мол. % при общем давлении $P_{\text{фл.}} = P(\text{O}_2) + P(\text{H}_2) + P(\text{H}_2\text{O}) = 100$ МПа и $T = 1250$ °С. Если учесть, что в опытах исходные соотношения парциальных давлений H_2 , O_2 и H_2O в газовой фазе совершенно иные: $P(\text{O}_2) = 10^{-20}$ МПа, $P(\text{H}_2) = 100$ МПа, $P(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-12}$ МПа, то становится очевидным, что вода, образующаяся в расплаве при окислительно-восстановительных реакциях (1), будет диффундировать в газовую фазу, однако с существенно меньшей скоростью по сравнению со встречной диффузией водорода.

2. Важно также подчеркнуть, что расплавы после завершения восстановительных реакций с водородом становятся более кислыми по сравнению с исходным расплавом, их основность, и соответственно, 100NBO/T уменьшаются, в основном за счет потери окисла железа. (см. табл. 1).

3. Процесс обособлений жидкоподобной морфоструктуры Fe (шарики разного размера, петли, губчатое железо) несомненно носит сложный характер (рис. 3).

Такие структуры Fe очевидно не являются свидетельством плавления железа под давлением водорода при температурах на ~ 290 °С меньших температуры плавления чистого железа при атмосферном давлении. Это представляется не реальным. Не исключено, что такие структуры железа образуются путем образования коалиций восстановленных атомов железа за счет сил поверхностного натяжения в расплаве базальта. Вероятно, что определенное значение имеет и смачиваемость на границе расплав-металл. Этот установленный экспериментально факт вполне согласуется с природными данными о находках небольших количеств металлической фазы, и прежде всего железа в магматических породах разного состава и генезиса (Рис. 4а, 4б). Характерно, что многие особенности включений металлической фазы в магматических породах (размеры, морфоструктура, состав) хорошо соотносятся с наблюдаемыми в проведенных экспериментах.

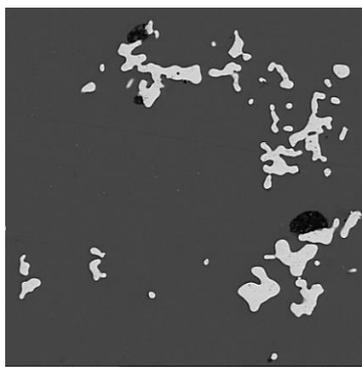


Рис. 3. Морфоструктура металлического железа в расплаве базальта как результат взаимодействия с водородом (белый цвет – металлическое железо, черный цвет – стекло базальта, опыт 2100).

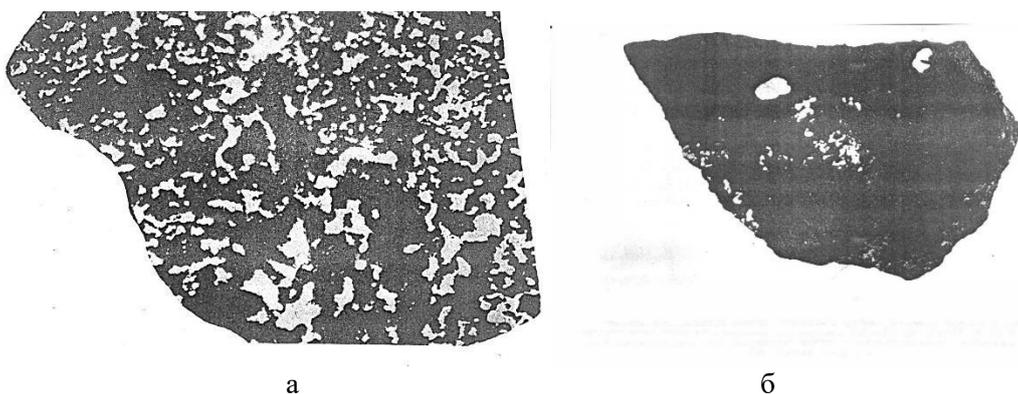


Рис. 4. а - Вкрапленная руда самородного железа в габбро-долерите, интрузия горы Озерной, натуральная величина (белый цвет – самородное железо, черный цвет породы); б - Бедновкрапленная руда самородного железа в оливинсодержащем габбро-долерите. Хунгтукуская трапповая интрузия, север Сибирской платформы. Образец-Хунг-62, натур. вел. (белый цвет - самородное железо, черный цвет – порода) (Рябов и др., 1985).

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № 19.

Литература

- Большое трещинное Толбачинское извержение (1975-1976 г.г., Камчатка) // М.: Наука, 1984, 637 с.
- Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Польской С.Ф., Чехмир А.С. Взаимодействие водорода с магматическими расплавами. // Сб.: Эксперимент в решении актуальных задач геологии. 1986, М.: Наука, 437 с.
- Рябов В.В., Павлов А.Л., Лопатин Г.Г. Самородное железо сибирских траппов. // Новосибирск: Наука СО, 1985, 167 с.
- Mysen, B.O. Relation between structure, redox equilibria of iron, and properties of magmatic liquids. // In: Physical chemistry of magmas. Adv. Phys. Geochem. Perchuk, L.L. & Kushiro, I. Eds., Springer-Verlag, New York, 1991, v.9, p. 41–98.
- Persikov E.S., Zharikov V.A., Bukhtiyarov P.G., Pol'skoy S.F. The effect of volatiles on the properties of magmatic melts // Eur. J. Mineral., 1990, v. 2, p. 621—642.
- Persikov E.S. The viscosity of magmatic liquids: experiment, generalized patterns; a model for calculation and prediction; application. // In: Physical chemistry of magmas. Adv. Phys. Geochem. Eds. L.L. Perchuk, I. Kushiro, New York, Springer-Verlag, 1991, v. 9, p. 1—40.
- Persikov E. S., Bukhtiyarov P. G. Unique high gas pressure apparatus to study fluid - melts and fluid - solid - melts interaction with any fluid composition at the temperature up to 1400°C and at the pressures up to 5 Kbars. // J. Conf. Abs., 2002, V. 7, No 1, p. 85.
- Persikov, E.S., Bukhtiyarov P.G. Interrelated structural chemical model to predict and calculate viscosity of magmatic melts and water diffusion in a wide range of compositions and T–P parameters of the Earth's crust and upper mantle. // Russian Geology and Geophysics, 2009, v. 50, No 12, p. 1079–1090.

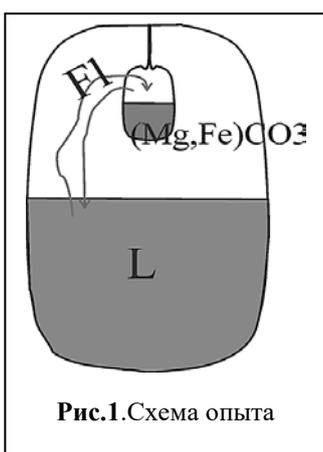
УДК552.31

РАСТВОРИМОСТЬ ЗОЛОТА В ВОССТАНОВЛЕННОМ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩЕМ ФЛЮИДЕСимакин А.Г.¹, Салова Т.П.¹, Габитов Р.И.², Тютюнник О.А.³¹Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка,²Department Geosciences at Mississippi State University, USA, ³Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (simakin@iem.ac.ru)**SOLUBILITY OF Au IN THE REDUCED CARBONIC FLUID**Simakin A.G.¹, Salova T.P.¹, Gabitov R.I.², Tutunnik O.A.³¹ D.S.Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of the RAS, Chernogolovka, Russia, ²DepartmentGeosciences at MSU, USA, ³Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (simakin@iem.ac.ru)

Abstract. Experiments at T=1000°C and P=2 kbar demonstrate significant Au solubility of about 200 ppm in the reduced carbonic fluid of CO-CO₂ composition. Addition of sulfur to this dry fluid leads to the decreasing of Au content in the fluid to approximately 30 ppm. Due to the high reactivity of the fluid in all experiments Au capsules were eroded and leaked therefore our data are preliminary and equilibrium solubilities can be higher.

Keywords: reduced carbonic fluid, Au, dry fluid, solubilities, sulfur

В природе встречаются различные породы с повышенным содержанием ЭПГ, золота и углерода. Многие авторы, описывающие такие породы, связывают их происхождение с активностью глубинных углеродистых флюидов (Ханчук и др., 2013, Хомич и Борискина, 2014). Альтернативный взгляд на образование ассоциации ЭПГ, золота и углеродистого вещества сформулирован в биогенно-седиментационных моделях образования черносланцевых месторождений (Немеров и др., 2010). Для проверки различных гипотез о связи месторождений благородных металлов с углеродом необходимы экспериментальные данные по свойствам металлорганических соединений золота и ЭПГ при высоких РТ параметрах. В данной работе представлены первые экспериментальные результаты, подтверждающие значительную растворимость в восстановленном углеродсодержащем флюиде золота при температуре, близкой к магматической. Нами начато исследование растворимости золота во флюидах составов



СО₂-СО и С-О-Н-S. Опыты проводились при T=950°C и P=2000 бар. В качестве ловушек флюида и закалочного золота использовались порошки натрий-силикатного и кварцевого стекла. Сера вводилась в виде пирита, разлагающегося при температуре выше 450-650°C на пирротин и элементарную серу. Источником СО и СО₂ служили карбонаты (2FeCO₃ = Fe₂O₃ + СО₂+СО; 3FeCO₃ = Fe₃O₄ + 2СО₂+СО; MgCO₃ = MgO+СО₂; MgO+Fe₂O₃ = MgFe₂O₄) и оксалаты (MgC₂O₄ = MgO+ СО + СО₂). Опыты проводились по двухампульной методике в золотых и платиновых ампулах (рис. 1): в малой ампуле помещался источник флюида, а в большой ампуле - ловушка для захвата флюида и закалочных фаз, образующихся после окончания опыта. Открытая малая ампула закреплялась внутри большой, которая затем заваривалась. Содержание золота в стеклянной ловушке измерено методом LA-ICP-MS. В опытах с платиной, для захвата флюида в искусственные включения, нами применялось альбитовое стекло (Simakin et al., 2018). В опытах с золотом мы попытались использовать натрий-силикатное стекло, более легкоплавкое, чем альбитовое. Остаточное содержание воды в этом стекле после прокаливания составило 0.93 мас.%(определено методом КФТ). В нескольких экспериментах использовалась ловушка из кварцевого стекла. Длительность экспериментов в опытах с натрий-силикатным стеклом составляла 2 часа и 0.5 часа с кварцевым стеклом.

В сухом восстановленном углеродистом флюиде основными формами серы являются СОS и S₂ при подчиненной роли SO₂. Сухой флюид при реакции с водой гидратируется с образованием сероводорода и тиолов (ниже записана реакция образования метантиола):

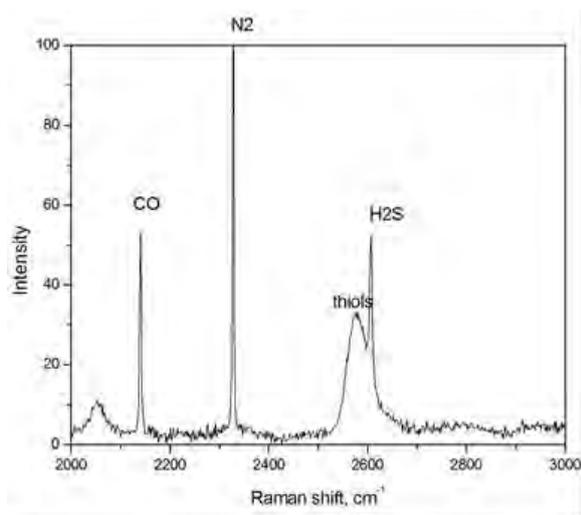
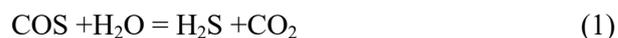


Рис. 2. Рамановский спектр флюидных включений в натрий-силикатном стекле-ловушке.



Характерные линии этих компонентов, а также CO_2 , CO и N_2 были идентифицированы в Рамановских спектрах, измеренных во флюидных пузырях в натрий-силикатном стекле-ловушке (рис.2). COS определен по узкой полосе 859.1 см^{-1} и широкой полосе 2053 см^{-1} . Сероводород проявился по линии 2608 см^{-1} , а широкая полоса тиолов имеет максимум при 2577 см^{-1} . Наибольшую площадь среди форм серы имеет пик тиолов. Точные значения концентраций определить невозможно, поскольку неизвестны значения коэффициентов относительных сечения Рамановского рассеяния для COS и тиолов.

В начале эксперимента флюид, образующийся при разложении карбоната (сидерита), реагировал со стенками ампул,

растворяя золото. Изображение поверхности золотой ампулы после эксперимента приведено на рис. 3. Видна высокая степень эрозии и переотложения тонких пластинок золота. Флюид заполнял пористое пространство порошка кварцевого стекла. Часть порошка кварцевого стекла в ходе эксперимента образовала пористый спек, но основная часть не спеклась. Частицы легкоплавкого натрий-силикатного стекла реагировали с флюидом и сплавлялись, происходила частичная кристаллизация кварца. В результате этих процессов образовался агрегат стекла с пузырями, в котором было рассеяно принесенное флюидом золото. На оптических изображениях кварцевых частиц после эксперимента можно различить тонкую просвечивающую золотую пленку, придающую поверхности красный цвет (рис. 4). В углах трещин скола выделяются крупные частицы золота размером около 5 мкм. На BSE изображениях также можно различить крупные выделения золота в трещинах длиной до 50 мкм и толщиной 8-10 мкм. Самые мелкие частицы золота имеют размер несколько микрон, близкий к пределу разрешения изображения. Золото было перенесено флюидом в стекло-ловушку и пористый спек кварцевого стекла и там захоронено. Содержание золота во флюиде можно оценить, исходя из начальной пористости порошка и плотностей фаз из соотношения баланса масс. Для этого, натрий-силикатные стекла-ловушки после экспериментов были проанализированы методом LA-ICP MS на золото, серу и ряд других элементов в США (University of Rochester).

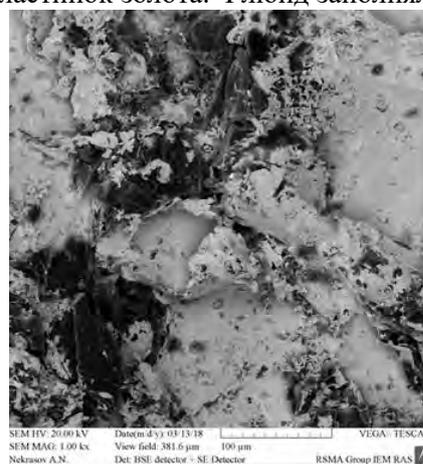


Рис. 3. BSE изображение поверхности золотой ампулы после опыта с ловушкой из кварцевого стекла. Черные частицы – кварц, инкрустированный переотложенным золотом.

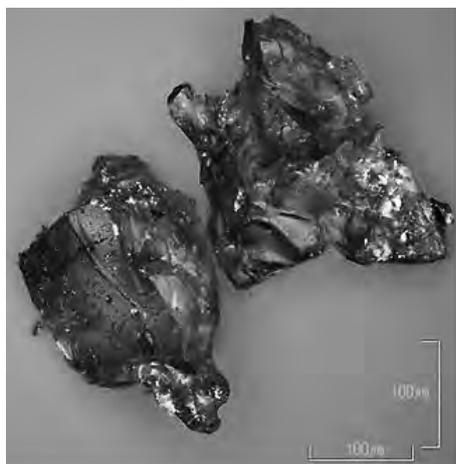


Рис. 4. Частицы кварцевого стекла покрытые золотом, отложенным из флюида CO-CO_2 .

В опыте с флюидом CO-CO_2 и натрий-силикатной ловушкой максимальное содержание золота наблюдается в участках стекла с пониженным содержанием серы (рис. 5). Среднее содержание золота, по анализам с низким содержанием, составляет $0.44 \pm 0.25 \text{ ppm}$. При этом, максимальные содержания составляют $35 \pm 19 \text{ ppm}$.

Максимальное содержание отвечает точкам съемки, в которые попали крупные частицы золота, описанные выше. Однозначная интерпретация данных анализа

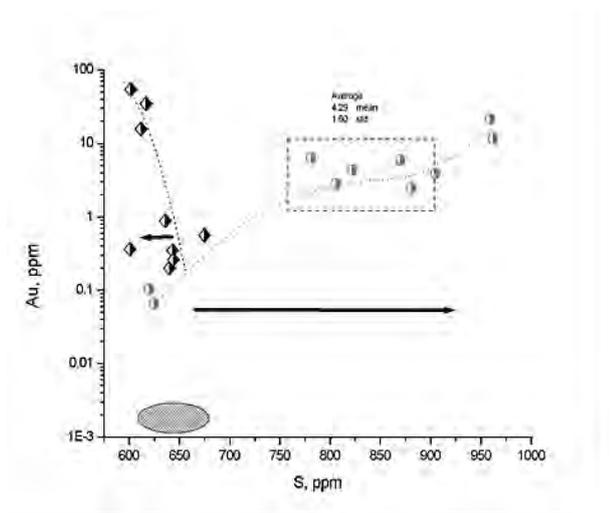


Рис.5. Результаты анализа стекол ловушек методом LA-ICP-MS. Ромбы-опыт с флюидом состава $\text{CO}_2\text{-CO}$, кружки - результаты опытов с серосодержащим исходно сухим флюидом $\text{CO}_2\text{-CO}$. Стрелки указывают на попадание и извлечение серы из расплава соответственно. Овалом обозначена предполагаемая концентрация золота и серы в исходных стеклах.

соединение из класса тиолов неизвестного состава. Известно, что тиолы образуют комплексы с Ag, Cd, Zn. Относительную роль тиолов в растворении золота при магматических PT параметрах предстоит изучить.

Таким образом, экспериментально установлено, что восстановленный флюид состава CO-CO_2 обладает хорошей растворяющей способностью в отношении Au и Pt. Простота состава флюида позволяет утверждать, что ведущей формой благородных металлов в растворе являются карбонилы. Предполагаемый карбонил золота не известен в химии низких давлений. В природных условиях флюид не обязательно должен быть абсолютно сухим. Важно, что при высокой температуре ведущей восстановленной формой углерода в системе C-O-H является химически активный CO, а не инертный CH_4 .

Благодарности. Рамановские спектры были измерены С.Исаенко в Институте Геологии (Сыктывкар). BSE снимки, анализ оксидной матрицы и стекол сделаны в ИЭМ РАН А. Некрасовым. Работа частично поддержана грантом РФФИ 18-05-00597.

Литература

- Немеров И.К., Станевич А.М., Развозжаева Э.А., Будяк А.Е., Корнилова Т.А. Биогенно-седиментационные факторы рудообразования в неопротерозойских толщах Байкало-Патомского региона. Геология и геофизика, 2010, т. 51, № 5, с. 729—747.
- Симакин А.Г., Девятова В.Н., Салова Т.П., Зеленский М.Е. Свойства восстановленного углекислого флюида по данным эксперимента и термодинамических расчетов. Доклады Академии Наук, 2018, том 478, № 1, с. 1—4.
- Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Руслан А.В., Лихойдов Г.Г., Баринов Н.Н. Природа графитизации и благороднометалльной минерализации в метаморфитах северной части Ханкайского террейна, Приморье. Геология рудных месторождений, 2013, том 55, № 4, с. 261-281.
- Хомич В.Г., Борискина Н.Г. Особенности размещения платинометалльной минерализации на юго-востоке России. Геология и геофизика, 2014, т. 55, № 7, с. 1065-1080.

в настоящее время невозможна. Если крупные частицы образовались в результате процессов конденсации при реакции флюида со стеклом, а не в результате механической контаминации, то растворимость выше. Максимальные содержания отвечают растворимости около 180 ppm.

В опытах с серосодержащим флюидом данные по содержанию Au характеризуются меньшим разбросом: 4.3 ± 1.6 ppm для большей части анализов близких по значению (см. рис 5). Валовое содержание золота в пористой кварцевой керамике составило 52 ppm, что достаточно близко к результатам LA-ICP-MS. Последнее значение отвечает растворимости золота во флюиде CO-CO_2 не менее 300 ppm.

Обнаруженная значительная растворимость золота во флюиде состава CO-CO_2 является неожиданной, поскольку золото не относится к переходным элементам, для которых характерно образование устойчивых карбонилы. Однако, не вызывает сомнения, что эта растворимость при $P=2$ кбар и $T=950^\circ\text{C}$ не менее 2-3 ppm, а возможно значительно больше (до 300 ppm). В изученной системе помимо сероводорода обнаружено сераорганическое

УДК 553.065.1

**СОСТАВЫ РАСТВОРОВ И МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ АМФИБОЛ-ФЛЮИД:
ПРИЛОЖЕНИЕ К КИСЛОТНОМУ МЕТАСОМАТОЗУ**

Ходоревская Л.И.

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

**COMPOSITIONS OF SOLUTIONS AND PHASES MINERALS IN THE AMPHIBOL-FLUID
SYSTEM: APPLICATION TO THE ACID METASOMATISM**

Khodorevskaya L.I.

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

Abstract. Experiments, simulating the interaction of amphibole and H₂O-HCl solutions at a temperature of 650°C and a pressure of 7 kbar, were conducted. The results obtained show that as m_{HCl} increases, amphibole is replaced by chlorite, orthoamphibole and cordierite. The concentrations of major petrogenic elements in equimolar solutions were measured. More Ca and Fe and less Mg are shown to be removed from amphibole because Mg is re-precipitated into chlorite. As a result of the precipitation of Ca, Fe and Mg from amphibole, the residual matrix is enriched in alumina, contributing to corundum formation. f_{HCl} , at which amphibole-plagioclase associations are succeeded by chlorite associated with gedrite or cordierite, were calculated. f_{HCl} values, most probable upon high-temperature metasomatism of metabasic rocks, were estimated.

Keywords: amphibole, fluid, HCl, solution, fluid interaction, experimental modeling, metasomatism

Оценка фугитивности HCl во флюидах имеет важное значение в понимании механизмов транспорта хлора из глубин Земли. Выщелачивание элементов из пород в ходе миграции флюида, их транспорт и переотложение в значительной степени определяются кислотно-основными свойствами флюида, в том числе изменением a_{HCl} в системе. HCl является важной составной частью рудообразующих флюидов (Hedenquist and Lowenstern, 1994 и др.).

Определение хлорсодержащей составляющей во флюидной фазе основывается на реакциях обмена типа M-OH + HCl = M-Cl + H₂O. На сегодняшний день соотношение f_{H_2O}/f_{HCl} (f – фугитивность) во флюиде, рассчитывается на основании химических составов биотита с учетом экспериментальных данных (Munoz, Swenson, 1981). Расчет соотношения f_{H_2O}/f_{HCl} во флюиде, равновесном с апатитом, проводится на основании экспериментальных данных (Коржинский, 1981). Количественные оценки f_{HCl} проводились реже, чем соотношение f_{H_2O}/f_{HCl} . Это связано с тем, что если отношение f_{H_2O}/f_{HCl} можно оценить на основании химических составов биотитов и апатитов, довольно часто встречающихся в породах, то для оценки f_{HCl} требуется независимое определение f_{H_2O} для данного объекта. Это, порой, не представляется возможным.

Взаимодействие амфибола с растворами H₂O-HCl ранее не изучалось. В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования реакций амфибола с HCl-содержащими флюидами. Целью экспериментов было определение и изучение составов фаз, образующихся при различной кислотности растворов, а также определение значений f_{HCl} во флюидах. Данные направлены на получение дополнительных характеристик высокотемпературного метасоматоза амфиболитовой и гранулитовой фаций.

Опыты проводились при 650°C, P=7 кбар, концентрация HCl в исходном растворе равна 0.05-2.0 моль/кг H₂O (m). Состав исходного амфибола (мас. %): SiO₂ – 44.11, TiO₂ – 0.95, Al₂O₃ – 15.12, FeO – 12.08, MnO – 0.13, MgO – 12.05, CaO – 11.74, Na₂O – 1.66, K₂O – 0.49, сумма 98.32. Согласно (Leake et al., 1997) амфибол соответствует чермакиту. В вертикально расположенную ампулу (диаметром 5 мм и высотой 50 мм) засыпалась навеска исходного амфибола в количестве 25–40 мг, затем заливались растворы HCl концентрация которых менялась от 0.05 до 2.81m (табл. 1). Использовались стандартные 1m и 0.1m растворы. Более концентрированные растворы (> 1m HCl) готовились разбавлением сертифицированной 14 мас.% (4.46 m) HCl. В ампулах создавался 10-20 кратный избыток флюида по отношению к минеральной навеске для того, чтобы количество новообразующихся фаз было доступно для диагностики.

После заполнения ампулы взвешивались, заваривались, переворачивались и хорошо встряхивались для более равномерного распределения раствор – порода. Все эксперименты проводились в золотых ампулах во избежание потерь железа в стенки ампул. Летучесть кислорода не контролировалась, принималась близкой к буферу Ni-NiO (Ходоревская, Варламов, 2017).

Опыты проводились в аппаратах с газовым давлением и внутренним нагревом (газовые бомбы) в Институте экспериментальной минералогии РАН. Продолжительность опытов – четверо суток, после чего проводилась закалка. Погрешность регулировки и измерения температуры оценивалась в $\pm 7^\circ$, погрешность измерения давления – ± 10 МПа, скорость заправки – $100^\circ/\text{мин}$. После опытов сохранность ампул контролировалась повторным взвешиванием. Ампулы вскрывались, извлеченный из ампул раствор разбавлялся 1 мл дистиллированной воды и анализировался. Элементный анализ проб проведен в Аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (АСИЦ ИПТМ РАН) масс-спектральным (X-7, Thermo Elemental, США) и атомно-эмиссионным (ICAP-61, Thermo Jarrell Ash, США) методами анализа. Концентрация хлора в растворе после опытов не определялась. Задаваемый значительный избыток флюида по отношению к навеске и отсутствие хлорсодержащих твердых фаз после опытов позволяли полагать, что концентрация Cl во флюиде после опытов незначительно отличалась от исходной. Твердая навеска извлекалась из ампулы и промывалась дистиллированной водой. Затем каждый из образцов помещался в контейнер, заливался эпоксидным клеем, полировался и анализировался методом локального рентгеноспектрального микроанализа с применением сканирующего электронного микроскопа «CamScan MV2300» (VEGA TS 5130MM), оснащенном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy-350 (лаборатория электронной микроскопии и микроанализа ИЭМ РАН). Время набора спектра – 70 с для разных фаз.

Основные результаты экспериментов, проведенных при 650°C изложены в (Ходоревская, Варламов, 2017). Краткое их содержание заключается в следующем.

После опытов P1 и P2 (исходная концентрация $m_{\text{HCl}} = 0.05$ и 0.1m) резко преобладающей ($> 90\%$) фазой оставались Са-амфиболы – чермакиты (*Tsch*) с железистостью $f = 0.25-0.35$. По составу амфиболы не отличались от исходных. Хлорит (*Chl*) отмечался во всех опытах независимо от концентрации HCl. Это могли быть одиночные кристаллы различных, от 10 до ≈ 80 мкм, либо розетки размером до 100 мкм, состоящие из мелких игольчатых пластин. Формула хлоритов: $(\text{Mg}_{2.93}\text{Fe}_{1.59}\text{Al}_{1.4})(\text{Si}_{2.68}\text{Al}_{1.32})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. С ростом концентрации HCl в хлоритах происходит изоморфное замещение $\text{Fe} \rightarrow \text{Mg}$, $\text{Fe} \rightarrow \text{Al}(\text{VI})$, и $\text{Al}(\text{IV}) \rightarrow \text{Si}$, общая формула хлоритов при $m_{\text{HCl}} = 1$ моль/л (опыт P4) $(\text{Mg}_{3.43}\text{Fe}_{0.95}\text{Al}_{1.57})_{5.95}(\text{Si}_{2.92}\text{Al}_{1.08})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

Кроме амфиболов и хлоритов фиксировались основные плагиоклазы (*Pl*) An_{95-100} . Отмечались мелкие (≈ 10 мкм) сферические формы расплава (*Melt*) или закалочного флюида. После опытов P3, P4, P5, проведенных соответственно при $m_{\text{HCl}} = 0.5$, 1 и 2м Са-амфибол после опыта сохраняется, однако его количество резко уменьшается. Состав амфибола несколько меняется: наблюдается уменьшение Na, а также Fe и Mg и некоторое увеличение SiO_2 от центра к краям зерен. Помимо Са-амфиболов в опыте P3 отмечены единичные кристаллы ромбического амфибола $\text{Mg}_5(\text{Mg}_{0.65}\text{Al}_{0.98}\text{Fe}_{0.10})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, по составу близкого к антофиллиту, либо куммингтониту, но со значительной примесью Al. Отмечаются мелкие глобулы (2-3 мкм) оксидов Fe (ox.Fe). Особенностью результатов опытов, проведенных при высоких $m_{\text{HCl}} \geq 0.5$ м, является появление смеси мелких сферических форм кварца, фаз типа $\text{Al}_2\text{SiO}_n \times m\text{H}_2\text{O}$, тонковолокнистого силлиманита. Иногда отмечаются единичные очень крупные (> 200 мкм) кристаллы кварца (*Qtz*), хлорита, корунда (*Crn*).

Концентрации Na и Са в растворах после экспериментов возрастают с ростом задаваемой m_{HCl} (рис. 1). При этом Са и Na в отличие от других петрогенных компонентов будут полностью переходить в раствор, а не осаждаться в новообразованных минеральных фазах.

Концентрация Fe в растворах возрастает, увеличиваясь в несколько раз, концентрация Mg остается низкой (рис. 2). Значения концентраций Fe в растворах в пределах погрешности совпадают с данными (Пуртов, Ятлук, 1982, 3 на рис. 2). Концентрации Mg в наших 1м растворах HCl ниже в 4-5.5 раз, чем в исследованиях (Пуртов, Ятлук, 1982). Это связано с переосаждением Mg в новообразованные хлорит и ортоамфибол в наших опытах. В области разбавленных $m_{\text{HCl}} (\leq 0.01\text{m})$ значения концентраций Mg в растворах по нашим данным и данным (Пуртов, Ятлук, 1982) совпадают в пределах погрешностей определения.

Во всех опытах концентрации Si и Al в закалочных растворах остаются низкими (Si= 100-400 ppm, Al - < 40 ppm). Это связано с тем, что при концентрациях HCl (≤ 0.1 моль/л) амфибол растворяется слабо (опыты P1-P2), при более высоких m_{HCl} (опыты P3-P2) Si и Al также не уходят в раствор, а формируют алюмосиликатную матрицу.

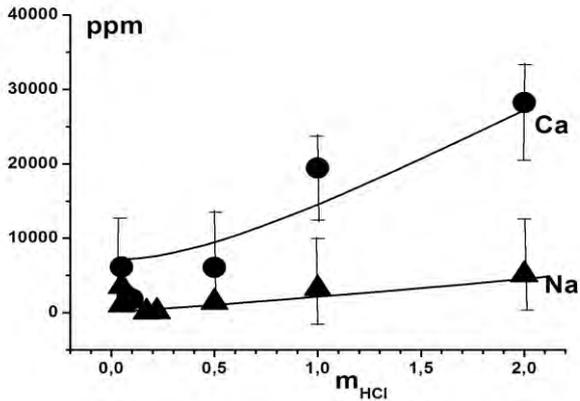


Рис. 1. Соотношение m_{HCl} – ppm(Ca, Na) в растворе

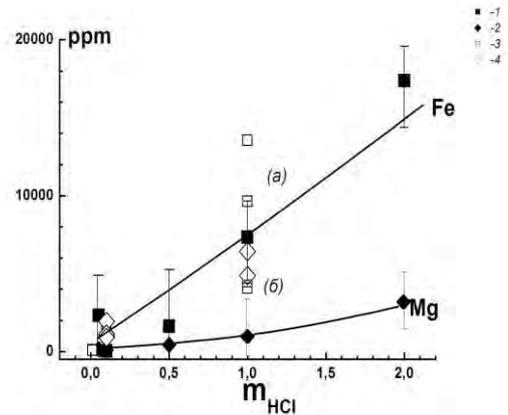


Рис. 2. Соотношение m_{HCl} – ppm(Fe, Mg) в растворе: 1 – Fe, 2 – Mg, 3-4 – данные (Пуртов, Ятлук, 1982): 3 – концентрации Fe, равновесные с габбро (а) и дунитом (б); 4 – концентрации Mg

Определение фугитивности HCl и H₂O во флюиде во время опытов определялась согласно уравнениям:

$$f_{HCl} = X_{HCl} \gamma_{HCl}^* P_{общ.}, f_{H_2O} = X_{H_2O} \gamma_{H_2O}^*$$

где γ_{HCl}^* , $\gamma_{H_2O}^*$ – коэффициенты фугитивности чистых HCl и H₂O, $P_{общ.}$ – общее давление. γ_{HCl}^* принимались по данным (Мельник, 1978), $\gamma_{H_2O}^*$ – по данным (Kestin et al., 1984). X_{HCl} , X_{H_2O} – мольные доли HCl, H₂O. Поскольку в опытах задавался значительный избыток раствора, можно допустить, что растворение амибола и переход элементов в раствор значительно не меняли задаваемую исходную концентрацию HCl во флюиде во время опытов. Иными словами, можно принять, что значения X_{HCl} , X_{H_2O} определялись отношением числа молей HCl или H₂O к сумме молей HCl+H₂O в исходных растворах.

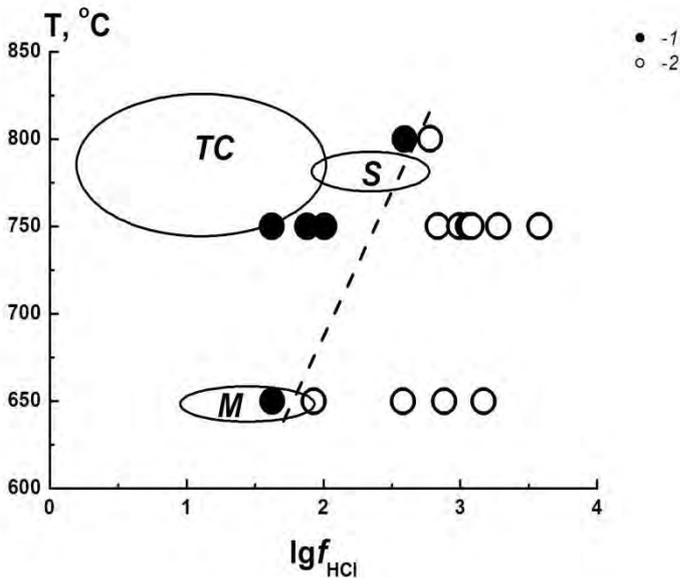
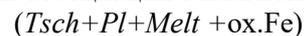


Рис. 3. Соотношение $\lg f_{HCl}$ – T°C. 1 – стабильны амфибол-плагиоклазовые ассоциации; 2 – стабильны ассоциации без плагиоклаза. По данным (Markl, Piazzolo, 1998) оконтурены и указаны буквами поля составов флюидов, ассоциирующихся с сиенитом (S), чарнокитом (TC),

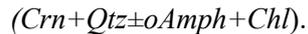
вмещающих метапелитов (M) (Markl, Piazzolo, 1998). Из рис. 3 следует, что оценки соотношений $\lg f_{HCl}$ - T в природных объектах в основном ограничены соотношениями $\lg f_{HCl}$ - T устойчивости плагиоклаза, полученными из экспериментов (пунктирная линия на рис. 3). Иными словами при T = 650-830°C значения f_{HCl} во флюидах, вызывающих метасоматоз, скорее всего ограничены

раствора, можно допустить, что растворение амибола и переход элементов в раствор значительно не меняли задаваемую исходную концентрацию HCl во флюиде во время опытов. Иными словами, можно принять, что значения X_{HCl} , X_{H_2O} определялись отношением числа молей HCl или H₂O к сумме молей HCl+H₂O в исходных растворах.

На рис. 3 показано соотношение $\lg f_{HCl}$ - T, создаваемое в наших экспериментах. Пунктирной линией отделены ассоциации с плагиоклазом:



и без плагиоклаза:



Оконтуренные поля представляют значения f_{HCl} во флюидах, отделяющихся на позднемагматической стадии кристаллизации сиенитов (S), чарнокитов (TC) интрузий и

значениями ≤ 600 бар. Более высокие значения f_{HCl} , вероятно, реализуются в природных условиях в исключительных случаях или не реализуются вовсе. Это позволяет предполагать, что вариации фугитивности HCl как в типичных магматических, так и высокоградных метаморфических флюидах ограничиваются первыми сотнями бар.

Таким образом, взаимодействие амфибола с растворами HCl приводит к выносу в раствор Ca , Fe , Mg в гораздо большей степени, чем Si и Al . Переосаждение Mg из растворов в хлорит способствует накоплению в растворах Ca и Fe , которые впоследствии участвуют в образовании метасоматитов. К подобным метасоматитам можно отнести меланократовые жилы, формирующиеся в метабазах. Минералы подобных жил отличаются повышенной железистостью и повышенным содержанием Ca (например, повышенное содержание гроссуляра в гранатах) по сравнению с гранатами вмещающих пород. Образование таких метасоматитов, как плагиоклазиты и цоизититы также связано выносом Ca из вмещающих основных пород подкисленными растворами (Ходоревская, Варламов, 2018). Вынос Ca , Fe и в меньшей степени Mg приводит к накоплению в остаточной матрице глинозема. Это создает благоприятные предпосылки для формирования корунда. Подобные корунды в метасоматитах, развивающимся по габброидам, описаны (Serebryakov, Aristov, 2004; Ходоревская, Варламов, 2018 и др.).

Литература

- Коржинский М.А. (1981) Апатитовый твердый раствор как индикатор летучести HCl и HF в гидротермальном флюиде *Геохимия*, (5), 689-706.
- Мельник Ю.П. (1978) Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенезиса. Наукова думка, 153 с.
- Пуртов В.К., Ятлук Г.М. Экспериментальные исследования процессов мобилизации петрогенных компонентов в гидротермальных системах (1982) Свердловск: УНЦ АН СССР, 61с.
- Серебряков Н.С., Аристов В. В. (2004) Условия локализации проявлений коллекционного корунда в породах чупинской толщи беломорского комплекса Северной Карелии. *Изв. вузов. Геология и разведка* (4), 36-42.
- Ходоревская Л.И., Варламов Д.А. (2017) Экспериментальное исследование взаимодействия амфибола с H_2O - HCl флюидом при 650-750°C, 7 кбар: приложение к высокотемпературному метасоматозу *Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. 2017*.
- Ходоревская Л.И., Варламов Д.А. (2018) Высокотемпературный метасоматоз в Кийостровском базит-ультрабазитовом расслоенном массиве Беломорского подвижного пояса *Геохимия* (6).
- Hedenquist, J.W., Lowenstern, J.B. (1994) The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature*, **370**, 519–526.
- Kestin J., Sengers J.V., Kamgar-Parsi B., Levelt Sengers J.M.H. Thermophysical Properties of fluid H_2O (1984) *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, (1), 175–183.
- Markl G., Piazzolo S. (1998) Halogen-bearing minerals in syenites and high-grade marbles of Dronning Maud Land, Antarctica: monitors of fluid compositional changes during late-magmatic fluid-rock interaction processes. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **132**, 246-268.
- Munoz J.L., Swenson A. (1981) Chloride-hydroxyl exchange in biotite and estimation of relative HCl/HF activities in hydrothermal fluids. *Econ. Geol.* **76**, 2212–2221.

УДК 550.42

ВЛИЯНИЕ ФТОРА НА РАСТВОРИМОСТЬ ВОДНОГО ХЛОРИДНОГО ФЛЮИДА
В РИОДАЦИТОВОМ РАСПЛАВЕ

Чевычелов В.Ю.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область
(chev@iem.ac.ru)INFLUENCE OF FLUORINE ON SOLUBILITY OF AQUEOUS CHLORIDE FLUID IN
RHYODACITE MELT

Chevychelov V.Yu.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district (chev@iem.ac.ru)

Abstract. The solubility of H₂O-Cl-F-containing fluids of various concentrations (from 0 to 7M HCl and from 0 to 7M HF) in the rhyodacite melt was studied experimentally. During preparation of the experiment a powder of pre-synthesized homogeneous glass was loaded in a Pt capsule, then a initial solution filled in and the capsule sealed. The experiments were carried out in internally heated pressure vessel (IHPV) at $T=1000^{\circ}\text{C}$ and $P=200\text{ MPa}$. The experiment duration was 5 days. The obtained glass samples were studied by local X-ray spectral analysis. The H₂O content of these glasses was evaluated using literature data. The contents of F and Cl in the fluid after the experiment were estimated by mass balance calculation. As a result, the influence of fluorine on the chlorine content in the rhyodacite melt and also influence of chlorine on the fluorine content in the same melt was estimated. It is shown that at Cl content in the fluid less than $\approx 20\text{ wt.}\%$, the F addition to the system reduces the Cl content in the melt. For example, at $\approx 10\text{ wt.}\%$ Cl in the fluid, the Cl content in the melt decreases from $\approx 0.75\text{ wt.}\%$ (the system does not contain F) to $\approx 0.65\text{ wt.}\%$ (at 3M HCl + 7M HF starting solution). It is also shown that at F content in the fluid about 2-4 wt.%, the Cl addition to the system decreases the F content in the melt. For example, at $\approx 4\text{ wt.}\%$ F in the fluid (7M HF starting solution) about 1.71 wt.% F dissolves in the melt, and at Cl addition in the system (7M HCl + 7M HF starting solution) the F content in the melt decreases to $\approx 1.35\text{ wt.}\%$.

Keywords: experiment, solubility, fluorine, chlorine, aqueous fluid, rhyodacite melt, mutual influence of volatile components

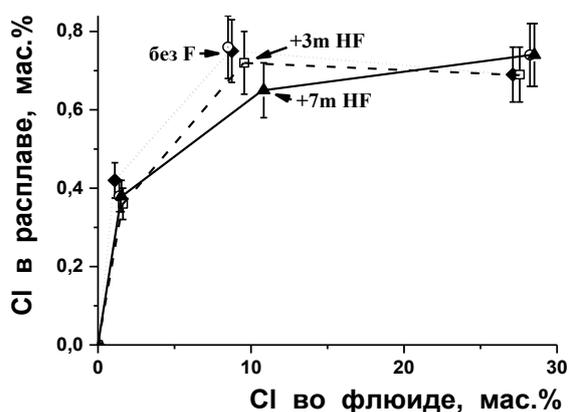


Рис. 1. Влияние добавки фтора в систему на растворимость водного хлоридного флюида в риодацитовом расплаве.

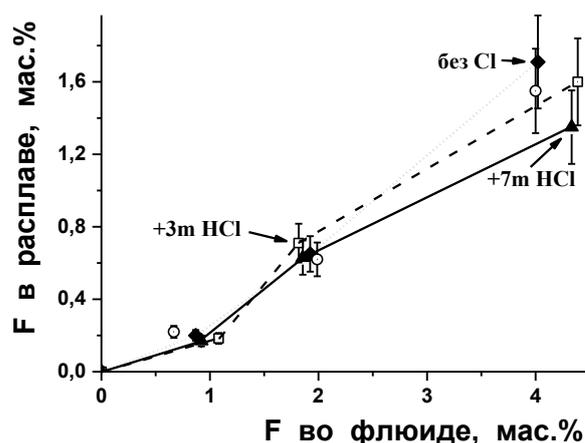


Рис. 2. Влияние добавки хлора в систему на растворимость водного фторидного флюида в риодацитовом расплаве.

Экспериментально исследована растворимость H₂O-Cl-F-содержащих флюидов различной концентрации (от 0 до 7M HCl и от 0 до 7M HF) в риодацитовом расплаве. В процессе подготовки опыта в Pt ампулу загружали порошок предварительно синтезированного гомогенного стекла, заливали исходный раствор и заваривали. Эксперименты проводились в сосуде высокого газового давления с внутренним нагревом при $T=1000^{\circ}\text{C}$ и $P=200\text{ МПа}$. Длительность составляла 5 суток. Полученные образцы стекла исследовались методом локального рентгеноспектрального анализа.

Содержание H_2O в этих стеклах было рассчитано с использованием литературных данных (Chevychelov et al., 2008). Содержания F и Cl во флюиде после опыта рассчитывались по балансу масс (Чевычелов, 2013).

В результате оценено взаимное влияние фтора на содержания хлора в риодацитовом расплаве, а также хлора на содержание фтора в этом же расплаве. На рис. 1 показано, что при содержании Cl во флюиде менее ≈ 20 мас.% добавление F в систему уменьшает содержание Cl в расплаве. Например, при ≈ 10 мас.% Cl во флюиде содержание Cl в расплаве уменьшается от ≈ 0.75 мас.% (система не содержит F) до ≈ 0.65 % (при 3M HCl+7M HF исходном растворе). Результаты, представленные на рис. 2, показывают, что при содержании F во флюиде $\approx 2-4$ мас.% добавление Cl в систему в свою очередь понижает содержание F в расплаве. Например, при ≈ 4 мас.% F во флюиде в системе без Cl (7M HF исходный раствор) в расплаве растворяется ≈ 1.71 мас.% F, а при введении в систему Cl (7M HCl+7M HF исходный раствор) содержание F в расплаве снижается до ≈ 1.35 мас.%.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-05-01001А.

Литература

- 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.
- Chevychelov V. Yu., Botcharnikov R. E., Holtz F. Partitioning of Cl and F between fluid and hydrous phonolitic melt of Mt. Vesuvius at $\sim 850-1000^\circ\text{C}$ and 200 MPa // *Chemical Geology*. 2008. Vol. 256. № 3-4. P. 171-183.

УДК 550.42

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПРИРОДНОГО ПИРОХЛОРА В ГРАНИТОИДНЫХ РАСПЛАВАХ. ПЕРВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Чевычелов В.Ю.

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

STUDY OF SOLUBILITY OF NATURAL PYROCHLORE IN GRANITOID MELTS. FIRST EXPERIMENTAL RESULTS

Chevychelov V.Yu.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district (chev@iem.ac.ru)

Abstract. The initial model glasses of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ composition with 0.64, 1.10, and 1.70 molar $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O})$ ratios were melted from the gel mixtures. Then the obtained glasses were remelted with addition of 0.2 N HF solution and 1 wt% LiF and 0.5 wt% CaO. Pyrochlore $(\text{Ca}_{1.1}\text{Na}_{0.8}\text{Ce}_{0.05}\text{La}_{0.05})(\text{Nb}_{1.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_{5.9}\text{F}_{1.1}$ from the Vishnevogorsky niobium deposit was used in our experiments. The experiments were conducted in IHPV facility at $T=750^\circ\text{C}$, $P=100$ MPa and duration of 5 days. It is shown that at pyrochlore dissolution the Nb content in the melt is several times lower than at columbite dissolution and even significantly lower than at tantalite dissolution. Although the form of the dependence line of the Nb content versus the alkalinity-alumina of the melt remains the same: the maximum concentration of Nb in the alkaline melt and it decreases with increasing alumina content. The straight dependence line on the diagram in the range of molar $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) = 0.64\text{-}1.10$ is almost parallel to the dependences for columbite and tantalite. But with further increase in the alumina composition, pyrochlore becomes unstable and its composition begins to change in the near-contact marginal zone. First Na_2O , then F and CaO are removed from it, and SiO_2 , Al_2O_3 and probably K_2O are introduced into the mineral from the melt. With a change in the composition of the dissolved mineral, the slope of the dependence line on the graph changes from negative to near 0 or weakly positive. Thus, it has been shown experimentally that pyrochlore is unstable in enriched in alumina granite melts at $T=750^\circ\text{C}$ and $P=100$ MPa. At the same time pyrochlore can be crystallized with a higher probability from alkaline Ca-, Na-, F-rich residual magmatic melts than columbite-tantalite, since significantly lower saturation concentration of the melt in Nb requires for the crystallization of pyrochlore.

Keywords: solubility, pyrochlore, experiment, aluminosilicate melts, granitoids, niobium, fluorine, columbite, tantalite

Из гелевых смесей были наплавлены исходные модельные стекла состава $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ с мольными $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O})$ отношениями равными ≈ 0.64 , ≈ 1.10 и ≈ 1.70 . Наплавление проводили в Pt ампулах в высокотемпературных печах с силовыми нагревателями КО-14 при атмосферном давлении и температуре от 600 до 1350°C в течение ≈ 1.7 сут. (из них ≈ 0.7 сут. при 1350°C). Затем полученные стекла были насыщены 0.2 н водным раствором HF и в их состав были добавлены ≈ 1 мас.% LiF и ≈ 0.5 мас.% CaO. Эти опыты были проведены в присутствии буфера Ni-NiO на установке высокого газового давления с внутренним нагревом (IHPV) при $T=900\text{-}1000^\circ\text{C}$, $P=100$ МПа и длительности ≈ 6 часов. Для экспериментов был использован пироклор из Вишневогорского ниобиевого месторождения следующего состава: $(\text{Ca}_{1.1}\text{Na}_{0.8}\text{Ce}_{0.05}\text{La}_{0.05})(\text{Nb}_{1.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_{5.9}\text{F}_{1.1}$. При подготовке экспериментов по определению растворимости пироклора в гранитоидных расплавах порошок модельного алюмосиликатного стекла засыпали в Pt ампулу, в центр помещали 1 достаточно крупный обломок кристаллического пироклора, добавляли 2-3 мас.% р-ра HF и заваривали. Эксперименты были проведены на установке IHPV при $T=750^\circ\text{C}$, $P=100$ МПа и длительности 5 суток.

Из полученных образцов стекла готовились препараты для исследования методом локального рентгеноспектрального анализа. Такой анализ проводили вдоль профилей перпендикулярных к границе вплавленного в стекло кристалла. В результате обработки анализов были рассчитаны растворимости пироклора в гранитоидных расплавах в данных условиях, а именно максимальные концентрации Nb в расплавах непосредственно на границе с кристаллом. Химические составы гранитоидных расплавов после экспериментов приведены в табл. 1.

Полученные результаты сопоставлены с данными по растворимости колумбита и танталита в подобных условиях.

Таблица 1. Химические составы (мас. %, нормированы к 100 %) гранитоидных расплавов после экспериментов по растворению пирохлора.

	F	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	O = F	A/CNK*
Щелочной состав (исх. A/NK ≈ 0.64)	0.31	7.21	11.62	75.43	5.01	0.42	0.53	0.64
Субнормальный состав (исх. A/NK ≈ 1.10)	0.54	5.82	15.83	73.51	4.11	0.19	0.91	1.10
Обогащенный глиноземом состав (A/NK ≈ 1.70)	1.17	4.79	17.85	72.43	3.32	0.44	1.97	1.45

* A/CNK - коэффициент глиноземистости, мольное отношение $Al_2O_3/(CaO+Na_2O+K_2O)$.

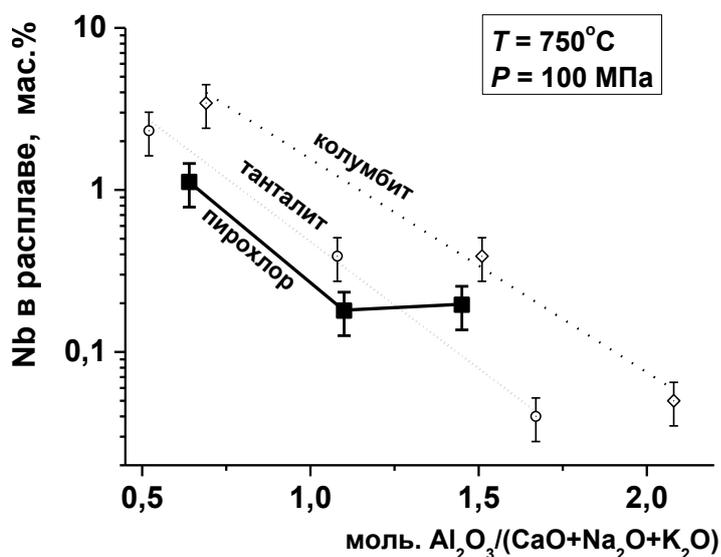


Рис. 1. Содержания Nb в алюмосиликатных расплавах с различной щелочностью-глиноземистостью при растворении в них пирохлора (а также прежние данные по растворению колумбита и танталита – для сравнения).

Показано (рис. 1), что в изученных условиях при растворении пирохлора (≈ 67 мас.% Nb_2O_5) содержание Nb в расплаве в несколько раз ниже, чем при растворении колумбита (≈ 58 мас.% Nb_2O_5) (Чевычелов и др., 2010; Чевычелов, 2013) и даже заметно ниже, чем при растворении танталита (≈ 38 мас.% Nb_2O_5) (Чевычелов, 2016). Хотя вид зависимости содержания Nb от щелочности-глиноземистости расплава остается прежним: максимальная концентрация Nb в щелочном расплаве и она уменьшается с увеличением глиноземистости. Причем прямая линия на графике в диапазоне моль. $Al_2O_3/(CaO+Na_2O+K_2O) = 0.64-1.10$ практически параллельна зависимостям для колумбита и танталита. Но при дальнейшем увеличении глиноземистости состава пирохлор становится неустойчивым и в приконтактной краевой зоне состав минерала начинает изменяться. В первую очередь из него выносятся Na_2O , затем F и CaO, а из расплава в минерал привносятся SiO_2 , Al_2O_3 и вероятно K_2O (Табл. 2).

Таблица 2. Химический состав пирохлора после экспериментов и краевой зоны пирохлора, образующейся в обогащенном глиноземом расплаве (мас. %, нормированы к 100 %).

	F	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ce ₂ O ₃	O = F
Пирохлор	5.12	5.73	-	-	-	17.32	4.04	66.80	0.98	8.63
Измененная краевая зона по пирохлору в Al_2O_3 -расплаве	0.15	0.38	1.76	5.54	0.28	14.54	5.07	70.73	1.56	0.26

С изменением состава растворяемого минерала угол наклона линии зависимости на графике меняется с отрицательного на близкий к 0 или слабо положительный. Таким образом, экспериментально показано, что в магматических условиях при $T = 750^{\circ}\text{C}$ и $P = 100$ МПа в плюмазитовых (обогащенных глиноземом) гранитных расплавах пироклор является неустойчивым. В тоже время из щелочных обогащенных кальцием, натрием и фтором, остаточных магматических расплавов этот минерал может кристаллизоваться с большей вероятностью, чем колумбит-танталит, так как для кристаллизации пироклора требуется заметно меньшая концентрация насыщения расплава по Nb.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-05-01001А.

Литература

- 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 $(\text{Mn,Fe})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ в гранитоидных и щелочных расплавах при $650\text{-}850^{\circ}\text{C}$ и $30\text{-}400$ МПа: экспериментальные исследования // Геохимия. 2010. № 5. с. 485-495.

УДК 550.41

НАНОЧАСТИЦЫ И НАНОФЛЮИДЫ В ГЕОХИМИИ**Алексеев В.А.***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (alekseyev-v@geokhi.ru)***NANOPARTICLES AND NANOFUIDS IN GEOCHEMISTRY****Alekseyev V.A.***Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (alekseyev-v@geokhi.ru)*

Abstract. A brief review of published papers was done in nanogeochemistry, a new field of geochemistry concerned with solid and liquid phases of small size (<100 nm). These phases differ from their large-scale analogues in properties owing to a large contribution of surface energy. Conditions, forms, and mechanisms of their formation and evolution were examined. Examples of nanophase properties (solubility and stability, melting temperature and inner pressure, surface charge and sorption, evaporation rate, chemical reactions and transport) were given depending on their size. Opposite influences of convex and concave surface on nanophase solubility and pressure were also marked. Wide spreading of nanophases in nature provides for their influence on various geochemical processes: transport forms of heavy metals in nature waters, the processes of diagenesis, metasomatic substitution and weathering, gas migration in shale. Even in low concentration, nanophases can change macrosystem behavior significantly. Basic trends of nanogeochemistry development were summarised.

Keywords: nanoparticles, nanofluids, nanogeochemistry, size-dependent properties, review

Проблемы взаимодействия вода-порода уже давно решаются с учетом количественных данных термодинамики (равновесия реакций), кинетики (скорости реакций) и динамики (скорости транспорта). Эти данные добываются путем экспериментальных и теоретических исследований в основном на микро- и макроуровнях, где вклад поверхностной энергии незначителен. Бурное развитие нанотехнологий наглядно продемонстрировало, что нанофазы размером менее 100 нм сильно меняют свои свойства по сравнению с объемными фазами. Это обстоятельство стимулировало геохимиков искать подобные нанофазы в природных условиях и изучать их свойства (Banfield, Zhang, 2001; Wang, 2014; Wang et al., 2011).

Наночастицы в природе образуются в результате естественного измельчения объемных фаз или путем зародышеобразования (Banfield, Zhang, 2001; Wang, 2014). В первом случае задействованы вулканы (пепел), разломы (глинка трения), ледники, движущаяся вода и ветер.

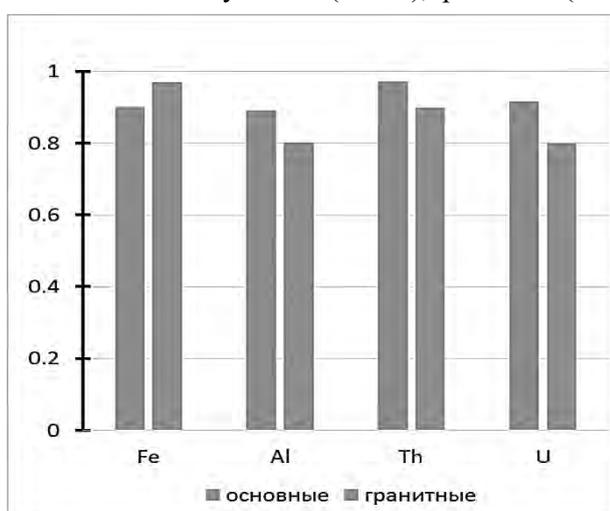


Рис. 1. Массовые доли элементов в виде наночастиц в речных водах Карелии на разных водосборах (Vasyukova et al., 2010).

Второй механизм реализуется в условиях пересыщения на геохимических барьерах. Например, при повышении pH в процессах нейтрализации кислотных дождей или кислых дренажных вод сульфидных месторождений вмещающими породами; при повышении Eh на границе вода-осадок; при понижении температуры у выхода гидротермальных источников на поверхность суши или дна океана; при гетерогенизации флюидов в результате понижения давления; при испарении.

Нанофлюиды (нанопоры) входят в межслоевые пространства глинистых минералов, образуются по границам зерен и на реакционных фронтах при замещении минералов, при распаде органических молекул в диатомитах, при уплотнении глинистых отложений, в сланцах, при смачивании

поверхности минералов (Banfield, Zhang, 2001).

Наночастицы представлены в основном оксидами и гидроксидами Fe, Al, Si, Mn (Wang, 2014). Обладая повышенными сорбционными свойствами по сравнению с объемными фазами, они являются основными формами переноса тяжелых металлов (рис. 1). До 90% удельной поверхности отложений этих минералов, а также некоторых почв, глин и сланцев относится к нанопорам (Banfield and Zhang, 2001). Даже при малом содержании в породе глинистые минералы способны образовывать тонкие пленки на поверхности пор и радикально изменять их адгезионные свойства, что влияет на извлечение нефти (Wang, 2014). Нанопленки раствора на контактах зерен при диагенезе сохраняются даже при большом литологическом давлении (рис. 2). Зерна кварца в таких пленках растворяются преимущественно на контактах кварц-слюда, где перекрываются асимметричные двойные электрические слои и образуется градиент электрического потенциала. Преимущественное испарение на краю мениска усиливается при проникновении раствора в шероховатую структуры стенки и вызывает дистилляцию раствора. В результате равновесная система становится неравновесной (рис. 3). Это пример кардинального изменения макросистемы под действием небольшой доли нанофлюида.

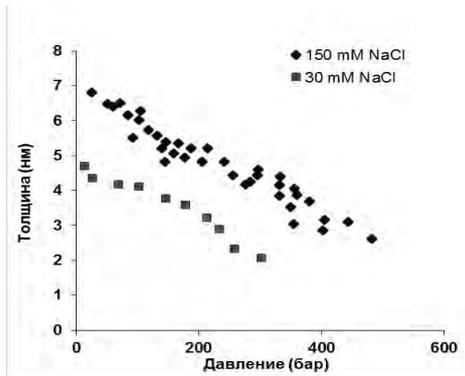


Рис. 2. Толщина пленки раствора NaCl в зависимости от концентрации и давления на пленку (Wang, 2014).

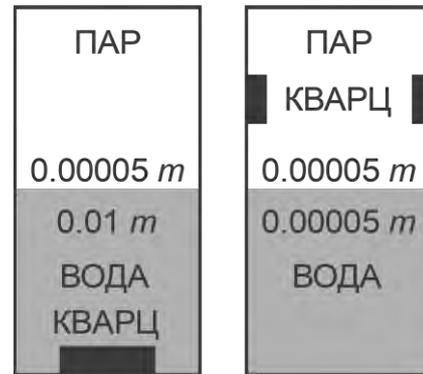


Рис. 3. Схемы равновесной (слева) и неравновесной (справа) системы кварц-вода-пар при 300°C (Алексеев, Медведева, 2018).

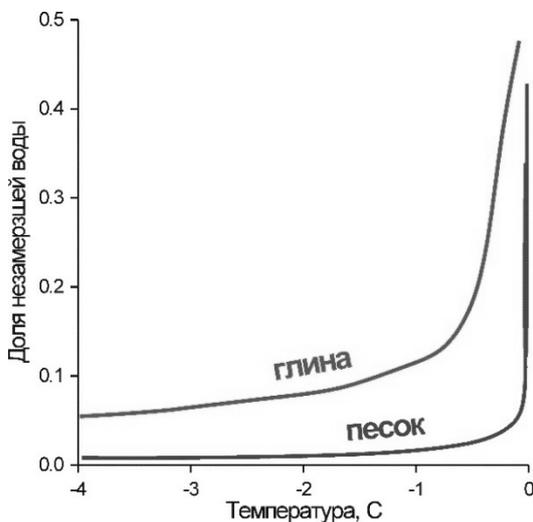


Рис. 4. Доли незамерзшей воды в песке и глине в зависимости от температуры (Wang, 2014).

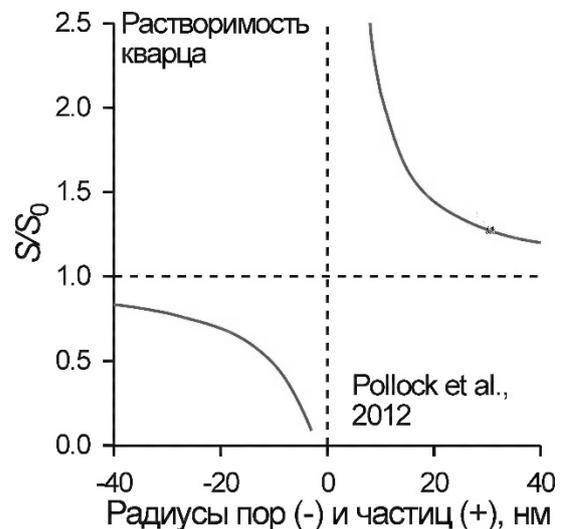


Рис. 5. Растворимость кварца для вогнутой и выпуклой поверхности разного радиуса по уравнению (1).

С уменьшением размера пор в ряду песок-глина температура замерзания воды понижается и доля незамерзшей воды увеличивается (рис. 4). Эта вода поддерживает рост ледяных линз в трещинах, что приводит к разрушению пород (Wang et al., 2011). Поля стабильности нанофаз смещаются. Например, гетит стабильнее гематита, а анатаз стабильнее рутила при размерах частиц менее 60 и 11 нм соответственно (Banfield, Zhang, 2001).

Согласно уравнению Оствальда-Фрейндлиха, с уменьшением размера наночастиц (выпуклая поверхность) их растворимость увеличивается, а с уменьшением размера нанопор (вогнутая поверхность) она уменьшается (рис. 5):

$$S/S_0 = \exp[2\gamma V/(RT\tau)] \quad (1)$$

где S – растворимость поверхности с радиусом r (+ для выпуклой, - для вогнутой), S_0 – растворимость плоской поверхности, γ – поверхностная энергия, V – молярный объем, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. Для пористого кремнезема следствием является переотложение SiO_2 с выпуклой на вогнутую поверхность, что приводит к запечатыванию нанопор (Pollock et al., 2012).

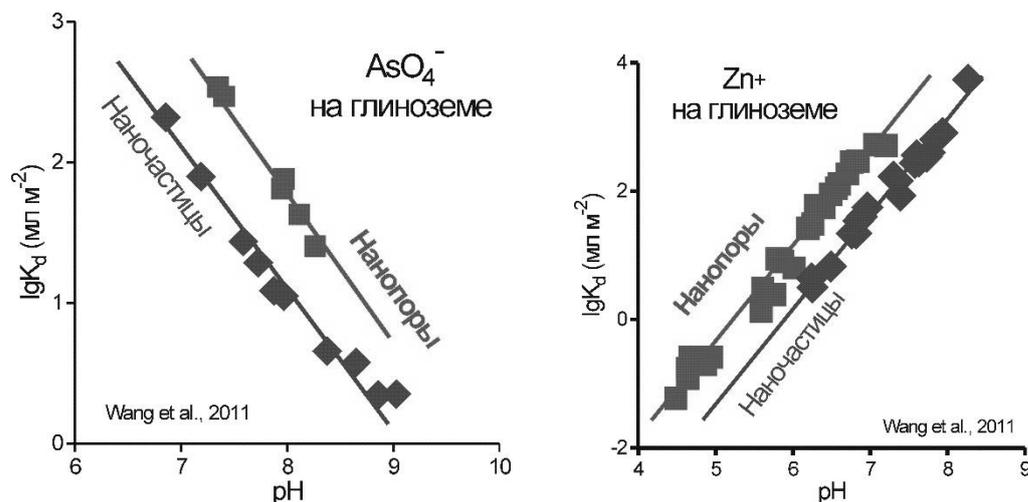


Рис. 6. Удельные константы сорбции анионов и катионов на глиноземе.

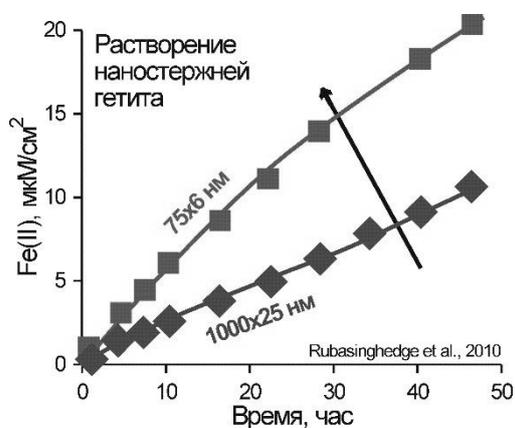


Рис. 7. Удельное количество железа, перешедшее в раствор из гетита, в зависимости от времени.

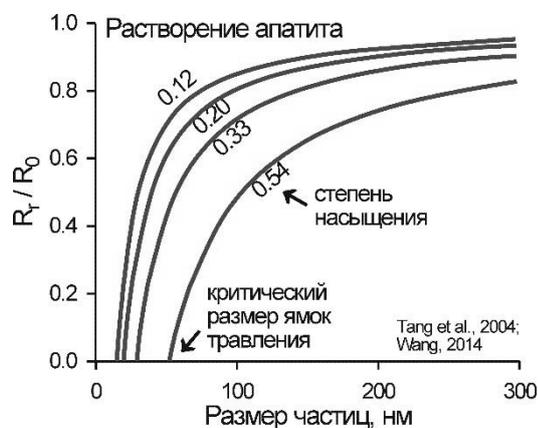


Рис. 8. Скорость растворения наночастиц апатита в зависимости от их размера при разной степени насыщения раствора.

Согласно уравнению Лапласа, под выпуклой поверхностью (+ r) давление увеличивается, а под вогнутой (- r) уменьшается (Mercury et al., 2003; Wang, 2014):

$$\Delta P = 2\gamma / r \quad (2)$$

Первый случай реализуется, например, в образовании наночастиц алмаза при невысоком внешнем давлении, но при большом внутреннем давлении по уравнению (2), достаточном для образования структуры алмаза (Wang, 2014). Второй случай реализуется в ненасыщенных почвенных горизонтах, содержащих влагу и воздух. Здесь поверхностное натяжение воды создает

отрицательное давление в нанопорах (-1.5 кбар в порах радиусом 1 нм), что вызывает изменение констант комплексообразования (Mercury et al., 2003).

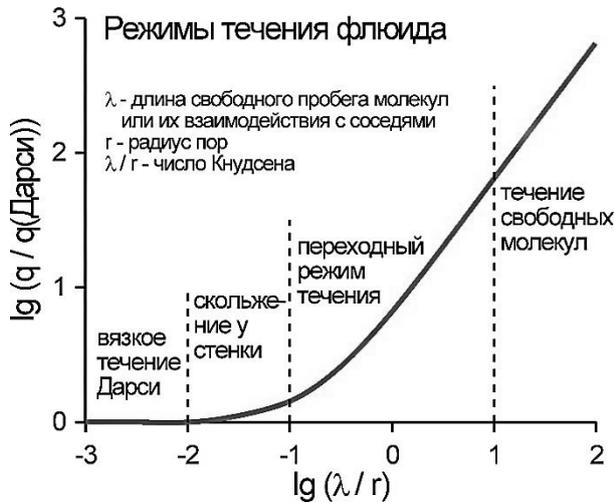


Рис. 9. Отношение фактического потока метана к потоку Дарси в зависимости от числа Кнудсена (Ziarani, Aguilera, 2012).

изменений. В других случаях они укрупняются по разным механизмам со своими особенностями (Wang et al., 2011). Например, Оствальдово созревание способно замедлять растворение первичных минералов и может быть причиной кинетических различий в поле и в лаборатории. Слипание наночастиц возможно даже в недосыщенных растворах, если поверхностные лиганды препятствуют растворению наночастиц. Упорядоченное срастание ромбических нанокристаллов анатаза приводит к образованию цепочек кристаллов, а плотная упаковка сферических частиц кремнезема одинакового размера образует сверхструктуру благородного опала (Banfield, Zhang, 2001).

С уменьшением размера пор меняются режимы транспорта флюида и фактический поток флюида увеличивается относительно потока, предсказанного по уравнению Дарси (рис. 9). Это влияет на оценку миграции газа и нефти в сланцах (Wang, 2014). Транспорт воды ускоряется в гидрофобных нанопорах и замедляется в гидрофильных. Транспорт анионов в нанопорах с отрицательным зарядом поверхности замедляется, а катионов – ускоряется.

Основные направления развития наногеохимии следующие:

- Синтез фаз с разным размером частиц и изучение их свойств
- Методы анализа формы и размеров, состава и структуры наночастиц
- Теория и математическое моделирование
- Движение флюидов и ионов в нанопорах, нанопленки минералов и флюидов
- Биогеохимические процессы (метаболизм клеток, биоминерализация)
- Эволюция наночастиц, их стабилизация и транспорт
- Упорядочение нанокристаллов в большие кластеры
- Переход от молекул к наночастицам (появление поверхности раздела)
- Экстраполяция знаний о простых системах на сложные системы
- Роль наночастиц и наночастиц в конкретных геохимических процессах

Литература

- Алексеев В.А. и Медведева Л.С. (2018) Распределение кремнезема в системе кварц-вода-пар в зависимости от температурного градиента. *Геохимия* (2), 147 – 159.
- Banfield J.F., Zhang H. (2001) Nanoparticles in the Environment. *Rev. Mineral. Geochem.* 44, 1-58.
- Greene G.W., Kristiansen K., Meyer E.E., Boles J.R., Israelachvili J.N. (2009) Role of electrochemical reactions in pressure solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 2862–2874.

- Mercury L., Azaroual M., Zeyen H., Tardy Y. (2003) Thermodynamic properties of solutions in metastable systems under negative or positive pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67(10), 1769–1785.
- Pollock R.A., Gor G.Yu., Walsh B.R., Fry J., Ghampson I.T., Melnichenko Yu.B., Kaiser H., DeSisto W.J., Wheeler M.C., Frederick B.G. (2012) Role of liquid vs vapor water in the hydrothermal degradation of SBA-15. *J. Phys. Chem. C* 116, 22802 - 22814.
- Tang R.K., Wang L.J., Nancollas G.H. (2004) Size-effects in the dissolution of hydroxyapatite: an understanding of biological demineralization. *J. Mater. Chem.* 14, 2341–2346.
- Vasyukova E.V., Pokrovsky O.S., Viers J., Oliva P., Dupre' B., Martin F., Candaudap (2010) Trace elements in organic- and iron-rich surficial fluids of the boreal zone: Assessing colloidal forms via dialysis and ultrafiltration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 449–468.
- Wang Y. (2014) Nanogeochemistry: Nanostructures, emergent properties and their control on geochemical reactions and mass transfers. *Chem. Geol.* 378–379, 1–23.
- Wang Y., Gao H., Xu H. (2011) Nanogeochemistry: nanostructures and their reactivity in natural systems. *Frontiers in Geochemistry* (Eds. Parker A., Russell H.). Wiley- Blackwell, pp. 200–220.
- Ziarani A.S., Aguilera R. (2012) Knudsen's permeability correction for tight porous media. *Transp. Porous Media* 91, 239–260.

УДК 550.41

ШЕРОХОВАТОСТЬ СТЕНОК НАРУШАЕТ РАВНОВЕСИЕ SiO₂-ВОДА-ПАРАлексеев В.А.¹, Медведева Л.С.¹, Балашов В.Н.², Бурмистров А.А.¹, Громьяк И.Н.¹, Ополченцев А.М.³¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва,²Университет штата Пенсильвания, Юниверсити-Парк, США, ³Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва (alekseyev-v@geokhi.ru)**WALL ROUGHNESS DISTURBS SiO₂-WATER-VAPOR EQUILIBRIUM**Alekseyev V.A.¹, Medvedeva L.S.¹, Balashov V.N.², Burmistrov A.A.¹, Gromiak I.N.¹, Opolchentsev A.M.³¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²Pennsylvania State University, University Park, US, ³A.V. Shubnikov Institute of Crystallography RAS, Moscow (alekseyev-v@geokhi.ru)

Abstract. Experiments with water saturated with regard to quartz were conducted at 300°C in hermetic platinum ampoules using quenched method. In smooth ampoules, concentration of dissolved silica did not change with time but in rough ampoules, it decreased exponentially as a result of silica precipitation on the ampoule walls above the interface between liquid and vapor phases of water. As a result, chemical equilibrium of the solid and vapor phases was disturbed. This is explained by distillation initiated by preferential evaporation at the contact line of the wall with liquid water and vapor. This effect became stronger frequently when liquid film went up the rough surface under the influence of capillary forces. In nature, the renewal of dissolving ability of water by distillation can lead to the transformation of fractured zones into veins using small water volume and to the migration of the cavities partly filled with solution.

Keywords: wall roughness, silica, liquid water, vapor, disequilibrium

Проблемы взаимодействия вода-порода решаются с учетом количественных данных термодинамики (равновесия реакций), кинетики (скорости реакций) и динамики (скорости транспорта). Эти данные добываются путем экспериментальных и теоретических исследований в основном на микро- и макроуровнях, где вклад поверхностной энергии незначителен. Бурное развитие нанотехнологий наглядно продемонстрировало, что нанофазы размером менее 100 нм сильно меняют свои свойства по сравнению с объемными фазами. Это обстоятельство стимулировало геохимиков искать подобные нанофазы в природных условиях и изучать их свойства (Wang, 2014).

Одним из примеров нанофлюидов является край мениска жидкости, которая смачивает твердую стенку (Plawsky et al., 2008). Тонкий (<100 нм) слой жидкости в этом месте испаряется намного быстрее, чем та же жидкость вдали от стенки. В закрытой равновесной системе жидкость-пар это свойство должно компенсироваться преимущественной конденсацией на остальной поверхности жидкости, что может приводить к самоочищению (дистилляции) водного раствора. Именно такой механизм предложен нами для объяснения неравновесного переноса SiO₂ из жидкой в паровую фазу воды (Алексеев, Медведева, 2018; Алексеев и др., 2018). В последней работе обнаружено ускорение переноса SiO₂ в случае шероховатой стенки. В данной работе эти исследования продолжены с целью выявления механизма влияния шероховатости на перенос SiO₂.

Опыты проводились в 2 этапа. Сначала при 300°C прогревали дробленый кварц (10-63 мкм) с дистиллированной водой в титановом автоклаве (τ/ж = 0.25) в течение 3 суток. За это время вода насыщалась кремнеземом относительно кварца (10.3 ммоль/кг). После закалки и фильтрования (размер пор 0.05 мкм) этот раствор разливался по 0.5 г в 9 тонкостенных (0.15 мм) платиновых ампул диаметром 8 мм. Ампулы герметично заваривались и прогревались в автоклавах при 300°C вверху или внизу электропечей, где температура снизу-вверх слегка уменьшалась (-0.08 °/см) или увеличивалась (0.15 °/см) (Алексеев, Медведева, 2018). После прогрева заданное время производилась закалка автоклавов и вскрытие ампул, фильтрование, разбавление и анализы растворов на содержание кремнезема (фотометрия и ICP AES). Перед следующими опытами ампулы кипятились в HF для удаления SiO₂, отжигались в пламени горелки и раскатывались с вставленным стальным стержнем для выравнивания стенок. Первые 2 серии опытов выполнены с новыми ампулами вверху и внизу электропечей, остальные – с теми же ампулами, но внутренние

стенки их сделаны шероховатыми путем шлифования кварцевыми порошками с разной крупностью зерен (мкм): 63-100 (амп. 1, 2, 3); 20-50 (амп. 4, 5, 6); 10-20 (амп. 7, 8, 9). После последней серии опытов (1.9 сут) ампулы с разной шероховатостью разрезаны вдоль и изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), энерго-дисперсионного анализа (ЭДА), контактного профилометра (КП) и атомно-силового микроскопа (АСМ).

В новых ампулах с гладкими стенками концентрация растворенного кремнезема в жидкой воде (m) со временем не менялась ни вверху, ни внизу электродов. В тех же ампулах, но с шероховатыми стенками, величина m со временем уменьшалась экспоненциально (рис. 1). Такое уменьшение m объясняется дистилляцией, которая представляет собой процесс постепенной замены воды, содержащей SiO_2 , на конденсат (Алексеев и др., 2018):

$$m = (m_0 - m_v) \exp\left(-\frac{JS t}{M}\right) + m_v, \quad (1)$$

где m_0 – начальная концентрация кремнезема в растворе, m_v – концентрация кремнезема в водяном паре (конденсате), J – удельная скорость преимущественного испарения, S – площадь преимущественного испарения, t – время, M – масса воды. Согласно уравнению (1), при больших значениях t $m = m_v$. Поэтому значения m_v брались из самых длительных опытов ($t \gg 4$ сут) с минимальными значениями m . Значения JS вычислялись из наклонов прямых, которые аппроксимировали экспериментальные точки в координатах $\ln(m - m_v) - t$ методом наименьших квадратов (рис. 1).

Единственными параметрами шероховатости, которые закономерно менялись с изменением JS , были Rk-параметры, которые описывают кумулятивную кривую ординат профиля (кривую Аббота) в области впадин. Например, маслоудерживающий объем V_o , который характеризует объем наиболее глубоких впадин. Для нижних ампул JS закономерно растет с увеличением V_o , а для верхних ампул зависимость сложнее и значения JS ниже (рис. 2). Это может быть следствием конденсации воды на стенках при понижении температуры снизу вверх.

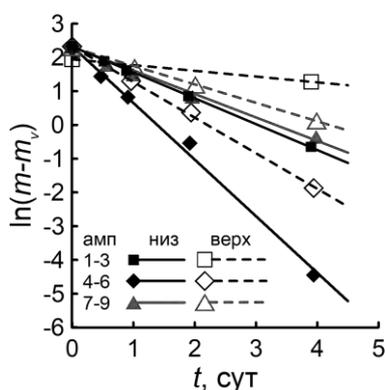


Рис. 1. Зависимости $\ln(m - m_v)$ – время для ампул с разной шероховатостью, прогретых внизу и вверху печей.

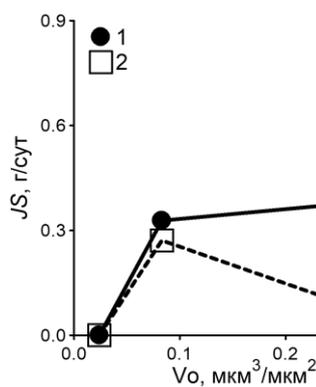


Рис. 2. Зависимость скорости испарения JS от маслоудерживающего объема V_o для нижних (1) и верхних (2) ампул.

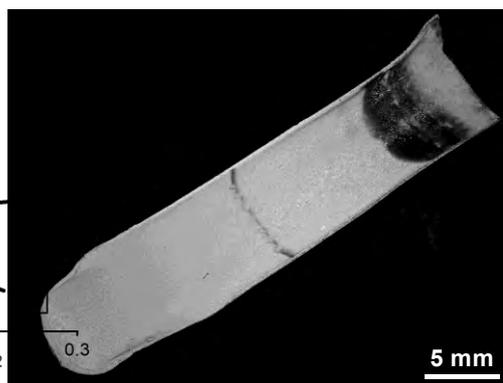


Рис. 3. СЭМ-фото внутренней поверхности шероховатой ампулы после опыта. Светлое – платина, темное – кремнезем.

Уменьшение m сопровождалось отложением твердой фазы на стенках вверху ампул (рис. 3). Твердая фаза представлена аморфным SiO_2 в виде почковидных агрегатов размером 1-10 мкм, сросшихся в корку. Нижняя часть корки имела резкую границу и располагалась выше уровня воды в опытах (поперечная темная полоса в середине ампулы на рис. 3). Это значит, что вода поднималась по шероховатой стенке до полного испарения. Подъем пленки воды возможен, если равновесный контактный угол воды на гладкой стенке (θ) меньше предельного угла θ_c , который определяется выражением (Vico et al., 2002):

$$\cos \theta_c = (1 - Z)/(r - Z), \quad (2)$$

где Z – доля сухих выступов в общей площади поверхности, r – отношение фактической и гладкой площади поверхности). При 300°C для воды на гладкой платине $\theta = 0$ (Shi et al., 2005), т.е. условие подъема пленки выполняется для любой шероховатой поверхности ($r > 1$).

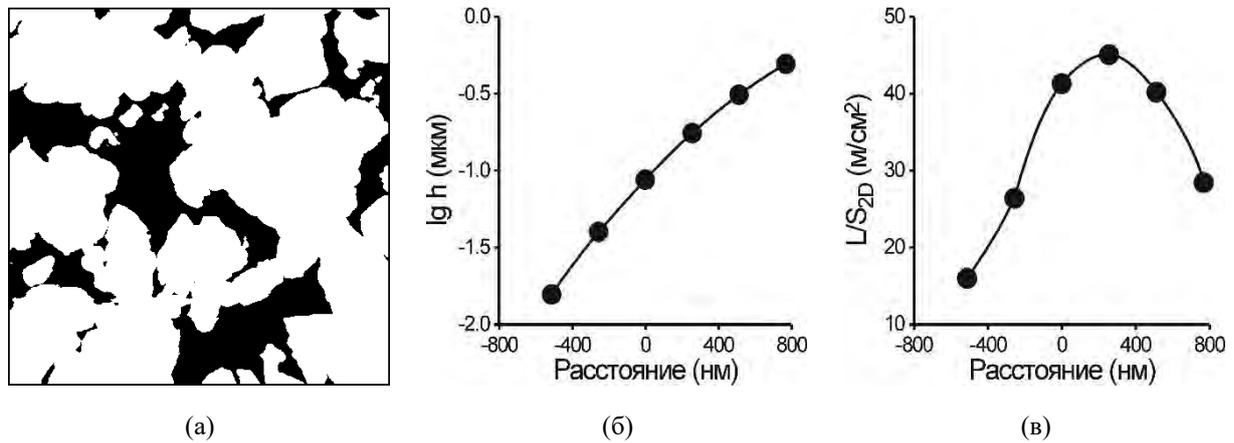


Рис. 4. Данные АСМ для участка 30х30 мкм шероховатой ампулы: (а) – Сечение шероховатой поверхности по средней плоскости. Белое – выступы, черное – впадины (жидкость). (б) и (в) – средняя толщина пленки воды (б) и удельная длина линии раздела выступов и впадин (в) для сечений на разном расстоянии от средней плоскости.

С помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) выполнены сечения шероховатой поверхности, параллельные средней плоскости (рис. 4а). В первом приближении можно принять, что такое сечение в области впадин аналогично свободной поверхности раствора. Тогда последовательный ряд таких сечений, углубляющихся в шероховатую поверхность, соответствует понижению свободной поверхности раствора в процессе его испарения. В этом процессе толщина пленки воды на стенке монотонно уменьшается (рис. 4б), а удельная длина линии контакта вода-стенка-пар сначала растет, а потом уменьшается (рис. 4в), но остается на уровне десятков м/см², что на 3-4 порядка больше, чем на гладкой стенке. На основании этих данных, механизм влияния шероховатости нам представляется следующим. Вода поднимается по углублениям шероховатой поверхности под действием капиллярных сил, оставляя выступы сухими. Линия контакта вода-твердое тело-пар представляет собой множество линий вокруг выступов. Суммарная длина переходного региона в этих условиях значительно больше, чем на гладкой стенке (увеличивается S в уравнении (1)), что приводит к ускорению и стабилизации испарения.

Данные опыты с искусственной шероховатостью ампул показали значительно меньший разброс m , меньшие значения m_v и более высокие значения JS , чем опыты с естественной шероховатостью (Алексеев и др., 2018), т.е. процесс дистилляции шел быстрее, глубже и равномернее. На рис. 5 приведены стадии дистилляции: 1 – подъем пленки раствора, 2 – испарение воды и переход $\text{SiO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{v})$, 3 – увеличение концентрации кремнезема, 4 – обратная диффузия SiO_2 , 5 – высыхание раствора и осаждение SiO_2 , 6 – фазовые превращения опал-А \rightarrow опал-К \rightarrow кварц, 7 – растворение SiO_2 в паре, 8 – конденсация пара и переход $\text{SiO}_2(\text{v}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{aq})$, 9 – разбавление раствора конденсатом. Из этой схемы видно, что на величину m может влиять не только уравнение (1), но еще 2 процесса.

Первый из них – это перераспределение растворенного кремнезема между водой и паром. Он обусловлен стремлением системы установить равновесное отношение концентраций растворенного SiO_2 в воде и паре (m/m_v). Существуют две противоположно направленные ветви этого процесса (рис. 5): из жидкой пленки в пар на стадии 2 и из пара в объем жидкости на стадии 8. Первый переход связан с увеличением m в пленке в результате испарения (рис. 6), а второй – с уменьшением m в объеме жидкости в результате разбавления конденсатом. При 300°C равновесное отношение $m/m_v = 214$ (Plyasunov, 2012). Оно устанавливается в пределах часа (Лукашов и др., 1971), т.е. значительно быстрее, чем заметно меняется m . Поэтому можно предполагать, что на протяжении всего процесса дистилляции отношение m/m_v близко к равновесному значению, т.е. не только m , но и m_v опускается ниже растворимости кварца. Длительное существование твердого кремнезема в этих условиях может объясняться малой скоростью его растворения в паре и постоянным возобновлением его запасов при высыхании пленки раствора SiO_2 (рис. 6).

Экспериментальные данные $m-t$ для ампул с одинаковой шероховатостью обрабатывались уравнением (1) при $m_v = \text{const}$ (рис. 1), что приводило к уменьшению m/m_v до 1 в стационарном состоянии при выполаживании кривых $m-t$, когда скорость осаждения SiO_2 из пленки воды уменьшалась до скорости растворения SiO_2 в паре (стадии 5 и 7 на рис. 5). Минимальная величина m в этом состоянии близка к растворимости кварца в паре ($m_v = 0.05$ ммоль/кг) (Plyasunov, 2012),

что, казалось бы, подтверждает версию о $m_v = \text{const}$. Однако то же значение m может быть получено и при $m_v = \text{var}$, но с учетом второго процесса, влияющего на m .



Рис. 5. Схема перемещения воды и кремнезема между фазами по стадиям (объяснения в тексте).

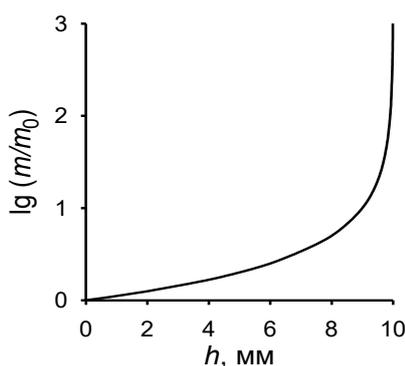


Рис. 6. Степень насыщения раствора в пленке при испарении на разной высоте от края мениска.

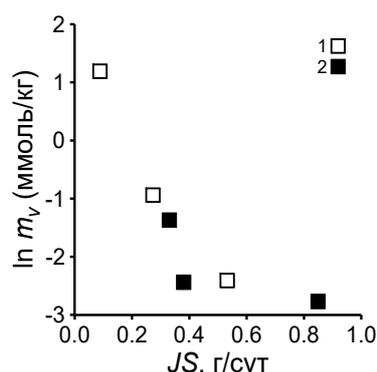


Рис. 7. Общая зависимость $\ln m_v - JS$ для верхних (1) и нижних (2) шероховатых ампул.

Дело в том, что градиент m , возникающий в пленке раствора в результате испарения (рис. 6), вызывает диффузию растворенного кремнезема вниз к объему раствора. Эта диффузия сдерживается подъемом самой пленки, причем тем успешнее, чем выше скорость подъема и связанная с ней скорость испарения JS . Уменьшение m_v при увеличении JS (рис. 7) может объясняться именно этой причиной.

Факторами, благоприятными для проявления дистилляции в природных условиях, являются: 1) наличие гетерогенных растворов (раствор + пар), 2) широкое распространение шероховатых поверхностей, 3) гидрофильные поверхности пород и минералов (Mazurek et al., 2009), 4) Уменьшение равновесного контактного угла воды с увеличением температуры (Adamson, Gast, 1997).

Литература

- 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., Громьяк И.Н. (2018) Экспериментальное исследование неравновесного переноса кремнезема из жидкой воды в паровую фазу. *Геохимия* (7), 605-615.
- Лукашов Ю.М., Фурсенко В.Ф., Попов А.С. (1971) Методика экспериментального исследования распределения кремниевой кислоты между кипящей водой и равновесным с ней паром в широком диапазоне давлений и концентраций. *Вопросы отопления и вентиляции* (ред. Е.А. Штокман). Ростов-на-Дону: Мин-во высшего и среднего спец. образования РСФСР, с. 113-123.
- Adamson A.W. and Gast A.P. (1997) *Physical chemistry of surfaces*. 6th ed. John Wiley & Sons. New York.
- Bico J., Thiele U., and Quéré D. (2002) Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A* 206, 41–46.
- Mazurek A., Pogorzelski S.J., Boniewicz-Szmyt K. (2009) Adsorption of natural surfactants present in sea waters at surfaces of minerals: contact angle measurements. *Oceanologia* 51 (3), 2009. pp. 377–403.
- 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 $\text{Si}(\text{OH})_4$ in the vapor phase of water: Henry's and vapor-liquid distribution constants, fugacity and cross virial coefficients. *Geochim. Cosmochim. Acta* 77, 215–231.
- Shi B., Sinha S., Dhir V.K. (2005) Molecular simulation of the contact angle of water droplet on a platinum surface. *American Society of Mechanical Engineers, Heat Transfer Division*, (Publication) HTD, 376 HTD (1), pp. 93-97.
- Wang Y. (2014) Nanogeochemistry: Nanostructures, emergent properties and their control on geochemical reactions and mass transfers. *Chem. Geol.* 378–379, 1–23.

УДК 550.4.02

РОЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ РУДНЫХ СЛОЕВ В РАССЛОЕННЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ (ПО ДАННЫМ МОДЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА)

Асавин А.М., Тютюнник О.А.

ГЕОХИ РАН, Москва (aalex06@inbox.ru)

THE WATER-ROCK INTERACTION AS THE MECHANISM OF THE ORE LAYERS GENESIS IN THE BASIC MAGMATIC COMPLEXES (BY THE EXPERIMENTAL DATA)

Asavin A.M., Tyutyunnik O.A.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow (aalex06@inbox.ru)

Abstract. Low-temperature experiments were conducted with samples of rocks typical for different parts of petrographic rhythms in layered intrusions of the Fedorovo-Pansky Massif. It has been established that the resultant locally equilibrium pH level and the concentrations of the components for rocks from different parts of the petrographic rhythm of the bundle are significantly different. For example, the difference in pH of solutions for melanocratic gabbro-norites is 1-1.5 pH units higher than for leucocratic ones. It can be assumed that in nature, as a result of this, natural infiltration columns will form in stratified complexes, and when solutions flow through them, an effective mechanism for re-deposition and concentration of ore components will be realized. The proposed method for calculating the generalized coefficient of acidity of KrN reactions by composition of rocks allows us to determine the most probable places for the formation of such zones.

Keywords: water-rock interaction, formation of ore layers

ВВЕДЕНИЕ

Существует несколько гипотез возникновения рудных расслоенных комплексов в интрузиях (Naslund & McBirney 1996; Lindhuber et al., 2015), однако они в основном рассматривают процессы концентрирования, происходящие непосредственно на магматической стадии. Нам представляется, что появление в системе самостоятельной флюидной фазы на позднемагматическом или на постмагматическом этапе и ее взаимодействие с первично стратифицированной толщей пород интрузии заслуживает отдельного внимания. На поздних этапах возможно взаимодействие флюидов собственного магматического происхождения (выделившихся из расплава) или внешних растворов (экзогенных либо океанических вод) проникающих по разломам внутрь остывающих интрузий. Именно за счет таких процессов с участием этих растворов возможно, эффективное перераспределение рудных компонентов в толще массива и могут быть сформированы рудные прослои.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для модельного эксперимента использовались породы Федорово-Панского расслоенного комплекса. Отобраны породы типичные для разных участков петрографических ритмов – нижних частей (богатых темноцветными минералами) и верхних частей (богатых лейкократовыми компонентами). Обычно именно верхние части ритмов богаты альбитом и кварцем и для них характерно широкое распространение амфиболов. То есть, минералогия пород, подтверждает существование значительных содержаний флюидов в этих частях интрузий. Расслоенность заключается в колебаниях соотношений основных минералов – Pl-Орх-Оl-Срх в породе. Выбранные образцы представляют собой наиболее распространенные разновидности пород участвующие в расслоенном ритме основных интрузий (табл. 1).

В стеклянную хроматографическую колонку с внутренним диаметром 1.2 см помещали образцы проб, крупностью >65<250 меш, массой 10 г. Через колонку пропускали 2.3% раствор NaCl подкисленный HCl до исходного pH 3.0. Скорость прохождения раствора изменялась в зависимости от образца от 17 до 25 мл в сутки. Каждые сутки отбирали полученный после выхода из колонки раствор, измеряли его объем, отбирали аликвоту 1 мл, разбавляли ее до 10 мл и подкисляли 2 каплями конц. HNO₃. В оставшемся растворе измеряли pH. В разбавленном растворе

Мы использовали для оценки состава значения рассчитанных по методу СРW пересчета нормативных составов пород (табл.1). Реакция альбитизации должна определяться, как общей величиной содержания плагиоклаза, так и отношением доли альбитового минала к анортитовому. Реакция серпентинизации и амфиболизации будет зависеть от нормативного содержания оливина и диопсида в породе. Кроме того важно появление при расчете СРW кальцитового минала поскольку он указывает на участие углекислоты в реакции. Исходя из этих соображений мы предложили рассчитывать величину обобщенный коэффициент кислотности реакций при взаимодействии вода порода (КрН) как:

$$KpH = (An/Ab) - Di,$$

где An, Ab, Di, это доли миналов анортита, альбита, диопсида и кальцита, рассчитанные по СРW соответственно.

Таблица 1. Составы пород выбранных для эксперимента, (мас.%) и СРW нормы.

Компонент	Габбро-норит	Лейкократовое габбро	Лейкократовый габбро-норит	Меланократовый габбро-норит	Троктолит	Базальт
SiO ₂	49.5	50.5	48.1	51.2	47.8	54.2
TiO ₂	0.17	0.15	0.08	0.15	0.15	1.9
Al ₂ O ₃	17.40	11.28	27.70	11.05	23.76	14.04
FeO	3.78	6.44	2.76	4.17	4.66	11.65
Fe ₂ O ₃	1.08	1.84	0.79	1.19	1.33	
MnO	0.15	0.17	0.07	0.2	0.15	0.21
MgO	11.37	19.02	5.71	21.28	11.47	5.01
CaO	10.52	5.97	11.25	6.35	10.67	8.86
K ₂ O	0.18	0.15	0.3	0.07	0.2	3.04
Na ₂ O	1.85	0.74	2.72	0.64	1.83	2.99
S	0.004	0.043	0.213	0.057	0.021	
Or	0.81	0.86	1.73	0.40	1.15	17.78
Ab	13.89	6.47	23.85	5.55	10.96	26.58
An	45.64	26.31	54.39	26.14	51.33	
Di	4.95	2.50	0.00	3.23	1.00	
C	0.00	0.00	0.00	0.00	1.22	
Hу	19.71	61.54	7.06	45.75	0.00	12.08
Ol	12.90	0.97	8.54	16.93	28.41	0.00
Ab+An	60.34	33.64	79.98	32.09	63.45	44.36
pH _{ср}	3.41	4.15	4.79	3.48	4.81	5.81
An/(Ab-C)	3.29	4.07	2.28	4.71	5.27	
An/(Ab-C)-Di	-1.66	1.57	2.28	1.39	4.27	

*Состав базальта провинции Колумбия Ривер близкий по составу к опытам Вуда по (Reidel & Tolan 2013).

В отличие от магматических пород Федорово-Панского массива в базальте провинции Колумбия Ривер доля диопсида весьма значительна и поэтому величина КрН отрицательна (-20), условно-равновесное рН раствора равно 5,5, поэтому точка состава не попадает на линию общего графика. Мы объясняем это обстоятельство тем, что в базальт состоит из значительной доли стекла, которая взаимодействует с водой по другому механизму отличному от взаимодействия минерал-вода. Роль текстурного фактора при реакциях вода-порода таким образом достаточна велика. И вполне вероятно, что в афанитовых и пегматоидных породах одного и того же состава результирующие равновесия будут разные.

Интересным результатом оказалась хорошая линейная зависимость условно-равновесного рН раствора от нормативного состава породы (рис. 5). Использование простых содержаний миналов не дает такого результата.

Предлагаемый подход расчета влияния состава породы на результирующий состав раствора пока носит эмпирический характер и нуждается в дальнейших целенаправленных исследованиях для разных типов магматических пород.

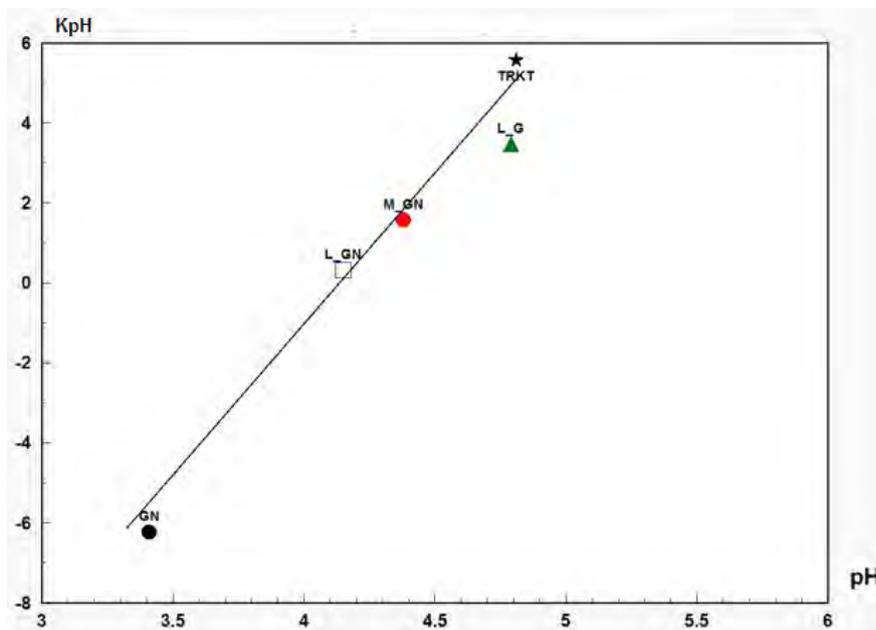


Рис.3. Зависимость условно-равновесного pH раствора от нормативного состава породы участвующей в равновесии. TRKT - троктолит, L_G – лейко габбро, M_GN – мелано-габбро-норит, L_GN - лейко- габбро-норит, GN – габбро-норит.

Эти рассуждения показывают, что в расслоенных интрузивных комплексах суммарный эффект различных реакций может давать достаточно неожиданные результаты. Вынос железа и магния в раствор и появления ортокремниевой кислоты приводит к резкому повышению реакционной способности растворов. Они могут эффективно выщелачивать из породы рудные компоненты, разрушать сульфидные минералы и переносить их рудные компоненты от нижних частей ритмов к верхним. Поскольку на границе ритмов возникает и постоянно поддерживается (за счет реакции с основными минералами породы) разность в кислотности растворов (5 - 3.5) возникает естественная инфильтрационная колонка. На этой колонке при любом движении растворов – сверху вниз или снизу-вверх будут проходить процессы перераспределения рудных компонентов, в результате чего может возникать процесс рудоотложения. Эффективность процесса будет выше при более контрастном составе первичных интрузивных ритмов – разность в минеральном составе нижних и верхних частей ритма в содержании оливина, клинопироксена и плагиоклаза.

Переотложенные руды при этом будут отличаться от первичных руд более сложным составом: от первичных сульфидных руд они будут переходить к сложным сульфосолям – телура, висмута, мышьяка (Субботин и др. 2000, 2012; Балабонин и др. 2000). Возможно так же существенное изменение реперных отношений рудных компонентов Au/Ag, Pt/Pd и других.

Важно подчеркнуть, что низкотемпературные опыты с растворами, которые мы провели, можно рассматривать как наименее эффективные по своим реакционным свойствам, по отношению, к реально существующим в природе. Более высокотемпературные, активные и реакционноспособные растворы будут выделяться при застывании интрузива на стадии автометасоматоза и далее по мере его остывания при взаимодействии с поверхностными водами.

ВЫВОДЫ

Основным результатом проведенных экспериментов является выявленное существенное различие между реакциями взаимодействия вода-порода для пород различных частей, слагающих петрографические ритмы в расслоенных интрузивных комплексах. Чем больше разница в условно-равновесных pH растворов вверху ритмической пачки и внизу, тем более активен будет перенос компонентов и контрастен состав этих растворов.

При прохождении раствора через многократное переслаивание подобных пачек в интрузии, возможно, будет возникать эффект, подобный природной «инфильтрационной колонне». При этом возникнет процесс позволяющий, разделять и концентрировать как макрокомпоненты породы, так

и рудные компоненты на границах ритмических пачек расслоенных комплексов. В этих растворах будет постепенно возрастать концентрация рудных компонентов, пока не будет достигнуто пересыщение и отложение их в слое, изменяющем рН с кислого на более щелочной. Это даст возможность сформировать ряд стратифицированных рудных горизонтов.

Структурная локализация этих горизонтов будет подчиняться первичной магматической расслоенности. А стратиграфическая и гипсометрическая приуроченность рудных залежей обусловлена направленностью движения раствора поскольку именно это движение и является определяющим фактором для появления градиентной зоны кислотности растворов и геохимического барьера на петрографических границах, что и приводит к кристаллизации переотложенных рудных минералов, но определяется направлением движения гидротермальных растворов.

Литература

- Балабонин Н.Л., Корчагин А.У., Субботин В.В., Нерадовский Ю.Н., Карпов С.М., Пахомовский Я.А., Савченко Е.Э. Минералы платиновых металлов и новые данные о главных минералах руд Федорово-Панского массива Вестник МГТУ. 2000, Т.3, №2, С.179-204.
- Субботин В.В., Корчагин А.У., Савченко Е.Э., Платинометалльная минерализация Федорово-Панского рудного узла: типы оруденения, минеральный состав, особенности генезиса. Вестник Кольского научного центра РАН. 2012, Т. 1 С.54-65.
- Субботин В.В., Корчагин А.У., Балабонин Н.Л., Савченко Е.Э., Карпов С.М., Кулаков А.Н. Минеральный состав новых проявлений платинометалльного оруденения в восточной части массива Панских тундр. Вестник МГТУ. 2000, Т.3, №2, С.225-234.
- Naslund H.R. and McBirney A.R. Mechanisms of Formation of Igneous Layering *Layered Intrusions* R.G. Cawthorn (editor). 1996, Elsevier Science B.V. 43 p.
- Lindhuber M.J., Marks M.A.W., Bons P.D., Wenzel T., Markl G. Crystal mat-formation as an igneous layering-forming process: Textural and geochemical evidence from the 'lower layered' nepheline syenite sequence of the Ilímaussaq complex, South Greenland.// *Lithos* 224–225 (2015) 295–309.
- Reidel Stephen P. & Tolan Stephen P. The Grande Ronde Basalt, Columbia River Basalt Group The Geological Society of America 2013, S.iss 497, P.293-324.
- Wood S. A., C. Normand Mobility of palladium chloride complexes in mafic rocks: insights from a flow-through experiment at 25 °C using air-saturated, acidic, and Cl-rich solutions *Mineralogy and Petrology* (2008) 92: 81–97.

УДК 553.21/.24

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БАДЖАЛЬСКОГО РАЙОНА (ПРИМОРЬЕ, РОССИЯ)**Бортников Н.С.¹, Кряжев С.Г.², Гореликова Н.В.¹, Смирнов С.З.³, Гонеvчук В.Г.⁴, Семеняк Б.И.⁴, Дубинина Е.О.¹, Соколова Е.Н.³**¹ИГЕМ РАН, Москва, ²ЦНИГРИ, Москва, ³ИГМ СО РАН, Новосибирск, ⁴ДВГИ ДВО РАН, Владивосток (bns@igem.ru, ngor@igem.ru, S34@mail.ru; ssmr@igm.nsc.ru, Gonevchuk@fegi.ru)**THE PHYSICOCHEMICAL CONDITIONS OF TIN DEPOSITS FORMATION FROM THE BADZHAL ORE DISTRICT (PRIMORYE, RUSSIA)****Bortnikov N.S.¹, Kryazhev S.G.², Gorelikova N.V.¹, Smirnov S.Z.³, Gonevchuk V.G.⁴, Semenyak B.I.⁴, Dubinina E.O.¹, Sokolova E.N.³**¹IGEM RAS, Moscow, ²TsNIGRI, Moscow, ³IGM SB RAS, Novosibirsk, ⁴FEGI FEB RAS, Vladivostok (bns@igem.ru, ngor@igem.ru, S34@mail.ru, ssmr@igm.nsc.ru, Gonevchuk@fegi.ru)

Abstract. Based on the study of melt, combined fluid-melt and fluid inclusions and the oxygen isotopes in quartz of Urmi massiv granite from the Badzhal volcano-plutonic zone and minerals from ore zones the physicochemical conditions of formation of tin-tungsten Pravo-Urmi and Blizhnee deposits have been revealed.

Keywords: Badzhal, tin-tungsten deposits, melt and fluid inclusions, oxygen isotopes, conditions of ore formation

Баджальская вулканическая зона расположена в центральной части Хингано-Охотского магматического пояса в краевой западной части юрской аккреционной призмы Баджальского террейна в пределах системы Тан Лу. В этой зоне на поверхности выявлен ряд гранитоидных массивов, которые рассматриваются как выступы единого Баджальского криптобатолита. Верхнеурмийский гранитоидный массив, к которому приурочено Правоурмийское месторождение, является самым крупным (350 км²) из таких выступов. Массив сложен средне-крупнозернистыми биотитовыми гранитами, которые вблизи контактов сменяются порфиридовыми гранитами и гранит-порфирами. По химическому составу граниты массива соответствуют аляскитовым гранитам известково-щелочной серии. По соотношению окисной и закисной форм железа (0,35-0,45) и преобладанию в аксессуарной части ильменита над магнетитом граниты относятся к восстановленному (ильменитовому) типу. Возраст пород массива по изотопно-геохронологическим данным составляет 96 ± 1 млн. лет (Гонеvчук, 2002).

Правоурмийское вольфрам-оловянное грейзеновое месторождение приурочено к центральной части Урмийской кальдеры, выполненной крупной экструзией (лакколитом) кристаллоигнибритов, и локализовано в субширотной зоне смятия в висячем боку дайки гранит-порфиоров (Семеняк и др., 2006). Уникальное по запасам рудное тело месторождения является линейным штокверком мощностью 4-17 м, протяженностью 2400 м по простиранию и до 900 м по падению. Этот штокверк сложен обильными сидерофиллит-кварц-топазовыми жилами и прожилками с гнездами касситерита и арсенопирита и редкими крупными линзами оловоносных кварц-топазовых грейзенов, а также кварц-турмалиновыми прожилками и жилами с редким касситеритом. Месторождение Ближнее расположено в северной части Баджальского рудного района. По запасам относится к средним. Рудные тела представлены полевошпат-кварцевыми жилами и прожилками, которые содержат касситерит, альбит, адуляр, флюорит, карбонат, мелкие гнезда серицита, мусковита и турмалина.

С целью изучения физико-химических условий формирования оловорудных месторождений Баджальского района были определены составы и свойства расплавных и флюидных включений в кварце гранитов Верхнеурмийского массива и гидротермальных минералах из руд сопряженных с ним месторождений. Особое внимание уделено изучению флюидов, отделяющихся на самой ранней стадии процесса кристаллизации рудогенерирующих гранитоидных магм.

Урмийские граниты. В магматическом кварце гранитов обнаружены первичные расплавные, флюидные и комбинированные флюидно-расплавные включения, которые нередко встречаются совместно в виде небольших изолированных кластеров (рис. 1). Это свидетельствует о гетерогенности минералообразующей среды, состоявшей на момент захвата включений из силикатного расплава и магматогенного флюида.

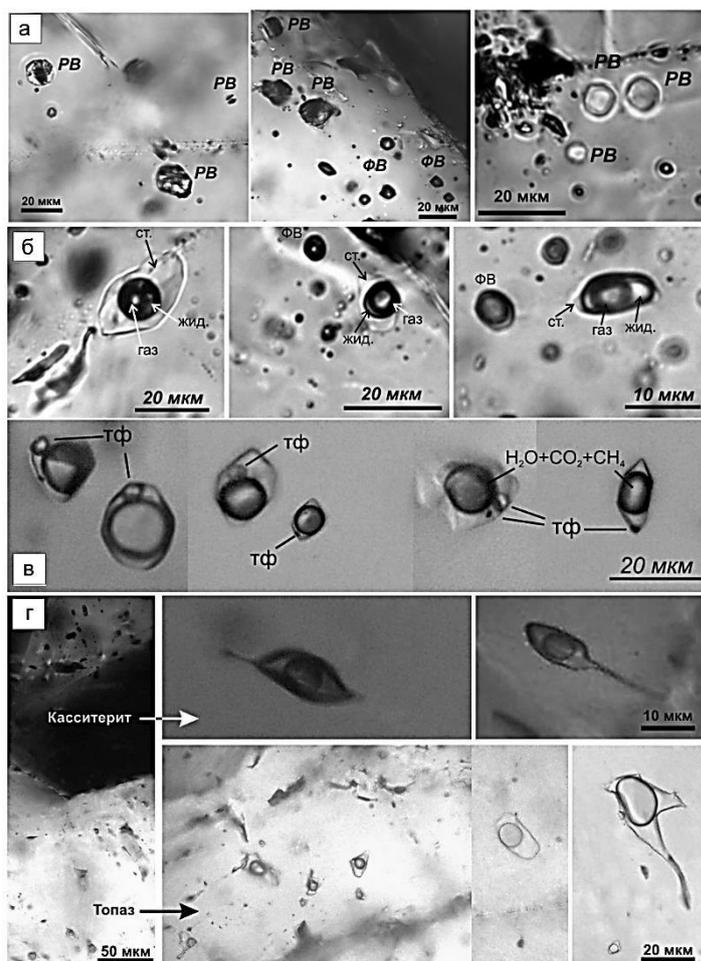


Рис. 1: а-в – включения в кварце гранитов Верхнеуральского массива: а – расплавные (PB) и флюидные (ФВ), справа гомогенные включения стекла после прогрева в автоклаве при 650°C; б – комбинированные расплавно-флюидные включения с переменным соотношением силикатного стекла (ст.), водно-солевого флюида (жид.) и пара (газ) после прогрева в автоклаве при 650°C; в – флюидные включения с твердыми дочерними фазами (тф); г – флюидные включения в минералах рудных жил Правоуральского месторождения.

Расплавные включения в кварце гранитов полностью заполнены агрегатом кристаллических фаз. Температура гомогенизации расплавных включений не превышает 650-680°C. Исследование составов стекол, образовавшихся после закалки, показало, что генерация рудоносных флюидов Баджальской системы происходила в процессе кристаллизации кислых расплавов умеренной глиноземистости с нормальным содержанием щелочей и повышенными содержаниями воды (до 8%), хлора (~0.1%) и фтора (~0.4%).

Первичные флюидные включения в кварце гранитов разделяются на двухфазные газожидкие (тип 1) и существенно газовые с нерастворимыми дочерними фазами (тип 2). Микротермометрические исследования показали (табл. 1), что флюидная фаза выделялась из расплава преимущественно в виде надкритического водно-солевого раствора с плотностью около 0.6 г/см³, соленостью 9–19 мас. % NaCl-экв и с переменным количеством углеродсодержащих газов (CO₂ и CH₄). Валовым анализом включений в кварце из обр. БГ-82 установлены следующие соотношения основных компонентов: (0.72Na, 0.16K, 0.09Ca, 0.03Mg) / (0.93Cl, 0.07F), из микроэлементов присутствуют (мг/кг H₂O): As (1186), B(174), Li(462), Rb(34), Cs(22), Sr(21), Zn(51), Cu(11), Mn(143). Давление в момент захвата включений, оцененное по разнице температур гомогенизации флюидных и расплавных включений, составляло 1.2 кбар.

Правоуральское месторождение. В топазе из грейзенов (см. табл. 1, обр. У143-88) обнаружены первичные включения, которые по микротермометрическим характеристикам весьма близки первичным флюидным включениям в гранитах. Они содержат щелочно-хлоридный раствор с концентрацией около 9% NaCl-экв и гомогенизируются при 430–450°C в жидкую фазу (вблизи критической точки). Очевидно, процесс грейзенизации осуществлялся при участии

магматогенного флюида на ранней послемагматической стадии. Принимая во внимание близость температур гомогенизации, следует сделать вывод и о близости РТ-условий захвата первичных включений в кварце гранитов и топазе из грейзенов. Для последних верхний предел можно ограничить температурой 550°C и давлением около 1 кбар. Валовым анализом в растворах включений установлены следующие мольные соотношения основных компонентов: (0.86Na, 0.1K, 0.03Ca, 0.01Mg) / (0.5Cl, 0.2F, 0.3HCO₃). Из микроэлементов во включениях присутствуют (мг/кг H₂O): В(1625), Li(220), Mn(317), Br(168), Rb(43), Cs(65), Sr(17), W(23), Mo(4), As(57), Tl(173). Таким образом, при сохранении общей геохимической специализации магматогенных растворов в процессе их эволюции происходило изменение соотношений как основных солевых компонентов, так и микропримесей.

Таблица 1. Параметры флюидных включений в магматических и гидротермальных минералах

№ обр.	Тип ФВ (минерал)	N	Температуры фазовых переходов, °С				С солей, мас.% NaCl-экв.
			T _э	T _{пл} (Hh)	T _п NaCl	T _{гом} (фаза)	
Первичные включения в магматическом кварце							
БГ-82	1 (Q)	15	н/опр	-5.9±0.1	-	440–455 (к)	9.0
БГ-25	2 (Q)	25	-31.5	-11...-15	-	450–470 (г)	15.0–18.6
Месторождение Правоурмийское. Кварц-касситерит-топазовые прожилки в грейзенах.							
У143-88	1 (TG)	15	-28	-6.0±0.2	-	430–450 (ж)	9.3
У2-87	1 (T)	25	-29.5	-8.1±0.1	-	370–380 (ж)	11.8
	1 (Q)	43	-27.5	-7.8±0.1	-	370–380 (ж)	11.5
	1 (K)	7	-27...-30	-8.5±0.1	-	370–380 (ж)	12.1
Месторождение Ближнее. Кварц-касситеритовая жила.							
БШЮ-1-14	1 (Q)	5	н/опр	-9.2±0.2	-	400–420 (ж)	13.1±0.2
	3 (Q)	3	-45	-33 (Hh)	280–290	395–405 (ж)	36.7–37.4
	3 (Q)	15	-45	-30 (Hh)	230–255	330–350 (ж)	33.5–35.0

Примечания. Минералы: Q – кварц, TG – топаз в грейзенах, T – топаз в прожилках. K – касситерит. Тип ФВ: 1 – двухфазные газовой-жидкие, 2 – существенно газовые с нерастворимыми дочерними фазами, 3 – многофазные с кристаллом галита. Температуры: T_э – эвтектики, T_{пл} – плавления льда, (Hh) – плавления гидрогалита, T_{гом} – гомогенизации жидкой фазы (ж – в жидкость, к – в критическое состояние, г – в газ), T_п NaCl – растворения кристалла галита (прочерк – галит отсутствует). н/опр – фазовый переход неясно выражен. N – число изученных включений.

В рудных жилах изучены флюидные включения в главных минералах продуктивной ассоциации – топазе, кварце и касситерите (см. рис. 1 г). Все включения являются первичными. Они образуют изолированные кластеры, не связанные с трещинами, встречаются также отдельные относительно крупные вакуоли. Во включениях, ассоциирующих с арсенопиритом, отмечена точечная дочерняя рудная фаза. Микротермометрические исследования показали, что все минералы ассоциации были сформированы при близкой температуре из единого щелочно-хлоридного раствора (температура гомогенизации включений 370–380°C, температура эвтектики -27...-30°C). Температура плавления льда варьирует в небольших пределах (-7.8...-8.5°C) и соответствует солёности 11.8±0.3% NaCl-экв. Давление во включениях при температуре гомогенизации составляет около 200 бар. Предполагая непрерывность и сопряженность во времени процессов формирования грейзенов и рудных жил, для температур гомогенизации включений следует ввести поправку, обусловленную давлением порядка 1 кбар. Верхний предел возможных температур кристаллизации минералов при этом составит 480°C.

Ближнее месторождение. Включения обнаружены в кварце, который находится в тесной ассоциации с касситеритом. Кварц образует хорошо сформированные призматические кристаллы с многочисленными зонами роста. Касситерит практически не прозрачен, концентрируется на контактах с вмещающими породами и нарастает на кристаллы кварца. По времени образования выделяются первичные включения, расположенные закономерно по отношению к зонам роста кристаллов кварца, и псевдотричинные, залечивающие короткие трещинки.

По составу (при комнатной температуре) включения разделяются на двухфазные газовой-жидкие (тип 1), существенно газовые (включения водяного пара, тип 2) и многофазные с твердыми дочерними фазами (тип 3).

Во внутренних зонах кристаллов присутствуют исключительно двухфазовые флюидные включения (см. табл. 1, тип 1), при комнатной температуре содержащие водно-солевой раствор и пузырек пара. Соленость водного раствора составляет 13 мас.% NaCl-экв., гомогенизация включений происходит в жидкую фазу при температуре 400-420°C.

Во внешних зонах кристаллов находятся первичные и псевдоторичные включения двух типов: существенно газовые, содержащие пар и небольшое количество жидкости (тип 2) и многофазные (тип 3), содержащие газовый пузырек, водно-солевой раствор, кристалл галита и 1-2 нерастворимые дочерние фазы. Температура начала плавления льда во включениях 3-го типа составляет -45°C и позволяет предполагать, что захваченный во включения флюид содержит NaCl, KCl, и CaCl₂. Валовым анализом в растворах включений установлены следующие молярные соотношения основных компонентов: (0.92Na, 0.04K, 0.04Ca)/(0.5Cl, 0.5HCO₃). Из микроэлементов во включениях присутствуют (мг/кг H₂O): B(957), Li(17), Mn(607), Br(210), Rb(42), Cs(172), Sr(13), W(15), Mo(8), Sn (13), As(54), Ge(5).

Поскольку рассольные (тип 3) и паровые (тип 2) включения приурочены к одним и тем же зонам роста кристаллов кварца, можно предполагать их одновременное образование. Присутствие в сингенетических включениях флюидов различной плотности свидетельствует о том, что их захват происходил в условиях фазовой сепарации исходного флюида (захваченного во включения 1-го типа) при падении температуры и/или давления. Поскольку флюид в момент захвата во включения находился на линии двухфазового равновесия, измеренные температуры гомогенизации отвечают температурам минералообразования. Этот вывод подтвержден данными изотопно-кислородной термометрии (пара кварц-касситерит). Давление в момент гомогенизации также отвечает давлению при захвате включений. Для системы H₂O-NaCl оно оценивается в 0.2 кбар при 400°C.

По данным изотопного анализа кислорода в кварце гранитов и минералах Sn-W руд вероятным источником рудоносных флюидов могли выступать граниты Баджальского батолита при условии, что магматогенный флюид в процессе эволюции системы пришел в изотопное (и частично химическое) равновесие с породами при температурах 500-550°C. Полученные фактические данные (отсутствие признаков разбавления и вариаций δ¹⁸O ‰ магматогенного флюида) не позволяют отводить метеорным водам сколько-нибудь значимую роль в рудообразующей системе.

Основные выводы. Генерация рудоносных флюидов Баджальской системы происходила в процессе кристаллизации кислых расплавов умеренной глиноземистости с нормальным содержанием щелочей и повышенными содержаниями воды (до 8%), хлора (~0.1%) и фтора (~0.4%). Отделение относительно плотного (0.6 г/см³) надкритического водно-солевого флюида с общей концентрацией 9-19% NaCl-экв. (0.72Na, 0.16K, 0.09Ca, 0.03Mg / 0.93Cl 0.07F) происходило при температурах около 650°C и давлении около 1.2 кбар. На способность флюида к транспорту большого числа компонентов (As, B, Li, Rb, Cs, Sr, Zn, Cu и др) указывают как результаты анализа водных вытяжек, так и присутствие твердых дочерних фаз во флюидных включениях.

Формирование руд Правоурмийского месторождения протекало в процессе снижении температуры магматогенного флюида до ~500°C (грейзенизация) и 480–380°C (кристаллизация касситерита в парагенезисе с топазом и кварцем) при давлениях от 1.2 до 1.0 кбар. При общей минерализации 9-12 мас.% NaCl-экв рудообразующие растворы характеризуются следующим соотношением основных солевых компонентов: (0.86Na, 0.1K, 0.03Ca, 0.01Mg / 0.5Cl, 0.2F, 0.3HCO₃).

Касситерит-кварцевые жилы месторождения Ближнее сформировались при температурах 350-420°C из водно-солевого раствора близкого состава (13 мас.% NaCl-экв., 0.92Na, 0.04K, 0.04Ca/0.5Cl, 0.5HCO₃), но в условиях его фазовой сепарации (гетерогенизации), что было обусловлено низким давлением при минералообразовании (0.2 кбар).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН N 48 и ДВО РАН (проект № 15-I-2-003).

Литература

Гоневчук В.Г. Оловоносные системы Дальнего Востока: магматизм и рудогенез. Владивосток: Дальнаука. 2002. 297 с.

Семяк Б.И., Родионов С.М., Гоневчук В.Г. и др. Оловянно-вольфрамовые грейзены, штокверки и кварцевые жилы. Правоурмийское месторождение. // Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2006. Кн.2. С. 611-619.

УДК 550.4

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОЙ НЕФТИ

Бугаев И.А.^{1,3}, Бычков А.Ю.^{1,2}, Сидкина Е.С.², Калмыков Г.А.¹, Калмыков А.Г.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ³Сколковский институт науки и технологий, Москва (Iliabougayev@gmail.com)

GEOCHEMICAL STRUCTURE OF BAZHENOV FORMATION AND PROSPECTS OF SYNTHETIC OIL PRODUCTION

Bugaev I.A.^{1,3}, Bychkov A.Y.^{1,2}, Sidkina E.S.¹, Kalmykov G.A.¹, Kalmykov A.G.¹

¹Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, ³Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow (Iliabougayev@gmail.com)

Abstract: The geochemical structure of the Bazhenov formation section is studied. The mineral composition and content of the main components and microelements are determined in the core of the well. Organic matter was investigated by Rock-Eval method. For a number of samples, an experimental study of hydrothermal influence for the production of synthetic oil was carried out. It is established that when the sample is heated to 250-300 °C, liquid and gaseous hydrocarbons begin to be released from the kerogen. At the same time, the amount of liquid fractions increases at temperatures below 350° C, and at high temperatures (above 400 °C) the proportion of gaseous hydrocarbons, especially methane, increases. The geochemical structure of the Bazhenov formation can be used to select intervals of hydrothermal impact for development a new technology of the synthetic oil production.

Keywords: oil source rocks, Bazhenov formation, kerogen, shale oil, oil extraction, hydrothermal conditions

Породы БС характеризуются высоким содержанием углеводородов в пустотном пространстве. Выполняется детальная характеристика петрофизических свойств пород баженовской свиты с проведением сравнительного анализа полученных результатов при различном насыщении пустотного пространства горных пород. Для изучения разрезов баженовской свиты используются методы:

1. большой объем данных, полученных на предыдущих этапах исследователями и разработчиками;
2. практически 100% вынесенный керн;
3. новейшие методики исследования керна;
4. современные приборы для каротажа скважин.

Механизмы, благодаря которым возможна добыча нефти из баженовской свиты:

1. Добыча нефти из емкостного пространства естественных трещин и матрицы
2. Добыча при генерации жидких УВ из органического вещества пластов-аналогов Бажена под влиянием теплового воздействия.
3. Создание вторичной проницаемости пласта за счет массового гидроразрыва (масштабно применяется в США при разработке сланцевых запасов нефти и газа).

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; карбонатные; пачки чередования керогено-глинисто-кремнистых, кремнистых, глинисто-кремнистых и карбонатно-кремнистых пород; кремнисто-радиоляритовые; керогено-глинисто-кремнистые породы (Балушкина, 2009; Балушкина и др., 2013). В геохимическом строении пород баженовской свиты выделяют основные породообразующих компоненты. Это Минералы группы кремнезема (в среднем 65%), которые присутствуют в породах преимущественно в виде агрегатов кварца-халцедона и представляют

собой в различной степени перекристаллизованные остатки скелетов радиолярий. Глинистые минералы (5-15%), в которых преобладают гидрослюда и смешанно-слоиные образования с неупорядоченным чередованием пакетов гидрослюда и монтмориллонита. Органическое вещество, имеющее морское происхождение и относится ко II типу. Сульфидные минералы пирит и марказит. Карбонатные минералы кальцит, сидерит, доломит.

Изучение минерального состава пород баженовской свиты имеет свои особенности. В качестве базовых аналитических методов, необходимых для решения поставленной задачи, предлагается использовать совместно рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализы, в качестве вспомогательных – пиролиз по методу Rock-Eval. Рентгенофазовый анализ дает информацию о соотношении основных минеральных фазах. Для такого сопоставления к минеральной модели по результатам рентгенофазового анализа необходимо прибавить содержание керогена, поскольку оно имеет аморфную структуру и при рентгенофазовом анализе не определяется. $S_{орг}$ пород по данным пиролиза пересчитывается в содержание керогена с учетом степени катагенеза для пересчета $S_{орг}$ в содержание ОВ мы использовали зависимости вклада $S_{орг}$ в ОВ от стадии катагенеза, определяемой по коэффициенту отражения витринита (Баженова О.К. и др., 2000 г.).

В лаборатории комплексных методов разработки сложнопостроенных залежей (ВНИИ) проведены целенаправленные лабораторные эксперименты по разнообразным видам воздействия на керн баженовской свиты: горячей водой, водяным паром, щелочными растворами, углекислотой, серной кислотой, щелочью и нафтеновыми кислотами, электрическим полем в присутствии щелочи и нафтеновых кислот, внутрипластовым горением, углеводородным газом практически не дали никаких результатов.

В современной литературе существует много работ, посвященных обзору методов извлечения физически связанной нефти из разных пород и преобразованию керогена при воздействии различных физико-химических факторов для получения «синтетической нефти». В основном изучалось преобразование органического вещества пород при пиролизе и воздействие различных химических веществ.

Установлено, что при нагреве образца до 250–300 °С из керогена начинают выделяться жидкие и газообразные углеводороды. При этом при низких значениях температуры увеличивается количество жидких фракций, а при высоких (свыше 400°С) – возрастает доля легкокипящих углеводородов, особенно метана. Показано, что при высоком давлении водорода уменьшается доля получаемых ароматических соединений, что увеличивает выход жидких продуктов. Также установлено, что образование углеводородов зависит от степени преобразования исходного органического вещества и максимально для керогена I типа.

В экспериментальных исследованиях на образцах доманиковой свиты было показано количество извлекаемых углеводородов в первую очередь зависит от минерального состава исходной породы (Стенников и др., 2017). Существует зависимость между долей выделяемых углеводородов от общего содержания органического углерода и минеральным составом пород. При гидротермальном воздействии глинистые минералы и кремнезем увеличивают выход синтетической нефти, карбонаты снижают скорость химических реакций и уменьшают долю выхода углеводородов.

Дополнительным ресурсом при разработке сланцевой нефти является получение синтетической нефти при термальном воздействии. В ходе проведения эксперимента был показан способ получения синтетической нефти из пород баженовской свиты (БС) при гидротермальных условиях. При этом важной характеристикой количественно выделившейся нефти является состав минеральной матрицы породы и степень преобразованности керогена. Были проведены эксперименты для определения влияния температуры на протекание процесса при температуре 250, 300 и 350 °С и давлении насыщенного пара воды, а также при температуре 470 °С и давлении 100 МПа. Продолжительность экспериментов составила 7 сут для всех значений температур. Наибольший выход углеводородов был при 300 °С и составил от 1,3 до 24,4 мг/л (Бычков и др., 2015 г).

Были проведены детальные исследования по одной из скважин рис. 1, которые позволяют нам выявить перспективные горизонты, учитывая геохимическую структуру баженовской свиты, под технологии гидротермального синтеза нефти для получения синтетической свиты из пород богатых органическим веществом. Элементный анализ пород проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Бычкова и др., 2016). Показанные элементы характеризуют основные компоненты, содержащиеся в минеральной матрице породы. Бор

показывает распределение глинистых минералов по разрезу. Молибден характеризует карбонатные минералы и показывает процессы бактериальной сульфат редукции, так как имеет высокую корреляцию с пиритом. Оценка содержания органического вещества может быть сделана по содержанию общего органического углерода (ТОС). Концентрации урана в породах Баженовской свиты в целом возрастают при увеличении содержания органического веществ. Редкоземельные элементы имеют корреляцию с глинистыми минералами только для цериевой группы, представленной лантаном, и не имеют четких корреляций с основными компонентами баженовской свиты, являясь отдельной группой. Содержание редкоземельных элементов в породах рис. 2 нормированной на NASC и представляет типичный разрез баженовской свиты в центральной части Нижневартовского свода (Бычков и др., 2016 г).

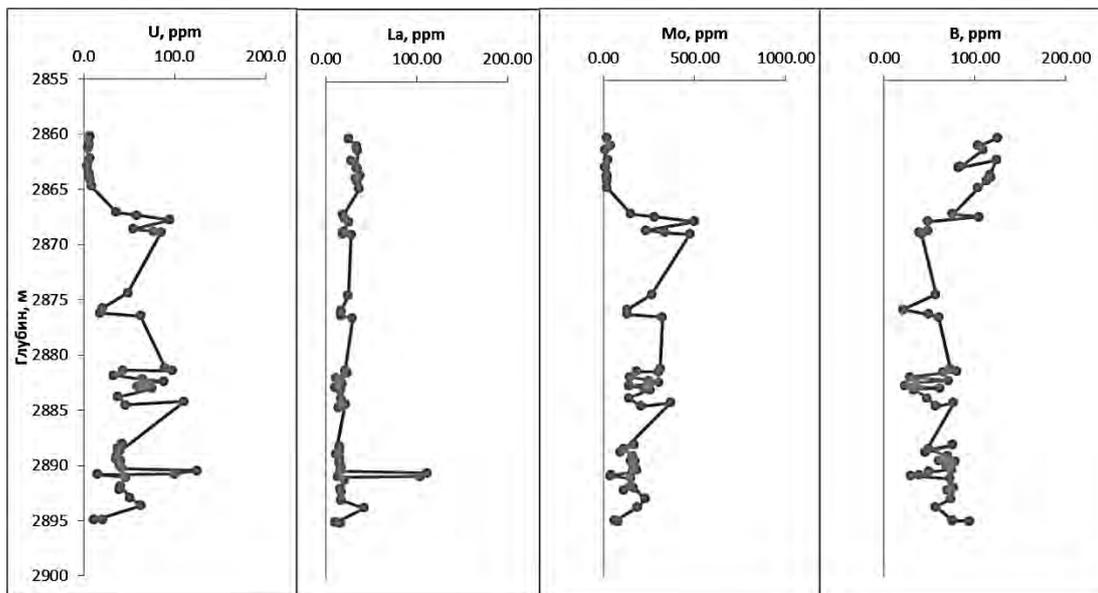


Рис. 1. Изменение содержания концентрации элементов в породах по разрезу скважины в центральной части Нижневартовского свода.

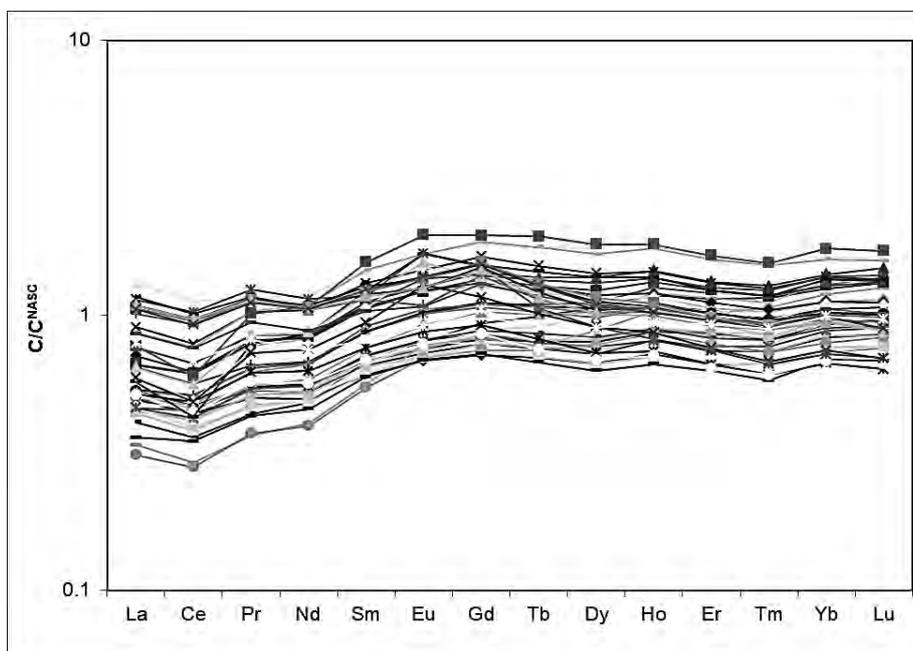


Рис. 2. Нормализованные на состав сланца (NASC) составы РЗЭ в породах Баженовской свиты.

Используя современные способы изучения керна, зная минеральный состав и степень преобразованности керогена и опираясь на экспериментальные данные по извлечению синтетической нефти при гидротермальном воздействии можно получить прогнозные ресурсы на исследуемой площади при разработке месторождения.

Благодарность: работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-05-00818.

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.
- Бычков А.Ю., Калмыков Г.А., Бугаев И.А., Калмыков А.Г., Козлова Е.В. Экспериментальные исследования получения углеводородных флюидов из пород баженовской свиты при гидротермальном воздействии. // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология № 4 – 2015 - с. 34-39.
- 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.
- Бычков А.Ю., Калмыков Г.А., Бугаев И.А., Балушкина Н.А., Калмыков А.Г. Геохимические особенности пород Баженовской и Абалакской свит (Западная Сибирь). // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология № 6 - 2016, с. 86-93.
- Стенников А.В., Бугаев И.А., Калмыков А.Г., Бычков А.Ю., Козлова Е.В., Калмыков Г.А. Экспериментальное исследование гидротермального получения нефти из пород доманиковой свиты. // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология № 6 - 2017, с. 64-69.
- Бычкова Я.В., Сеницын М.Ю., Петренко Д.Б., Николаева И.Ю., Бугаев И.А., Бычков А.Ю. Методические особенности многоэлементного анализа горных пород методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология № 6 - 2016, с. 56-63.

УДК 550.4.02

ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ БИОМАССЫ CHLORELLA SP. И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ ВОДНЫМ РАСТВОРОМ И УГЛЕВОДОРОДНОЙ ФАЗОЙ**Ермина О.С.¹, Стенников А.В.¹, Бычков А.Ю.^{1,2}**¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (oermina6@yandex.ru)**HYDROTHERMAL TRANSFORMATION OF CHLORELLA SP. BIOMASS AND THE DISTRIBUTION OF THE ELEMENTS BETWEEN THE AQUEOUS SOLUTION AND THE HYDROCARBON PHASE****Ermina O.S.¹, Stennikov A.V.¹, Bychkov A.Yu.^{1,2}**¹Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (oermina6@yandex.ru)

Abstract. In recent years a lot of studies in regards to transformation of different types of algae into crude oil have been carried out. In our research experiments with biomass samples of *Chlorella* Sp. were conducted in titanium crucibles at 300°C and the pressure of saturated water vapor. Duration of experiments varied from 1 to 28 days. According to results, time of exposure affects the composition of obtained hydrocarbons: malten part increases while asphalten part decreases. A series of experiments with multi-elemental solution was carried out to study distribution of elements between aqueous and hydrocarbon phases. Elemental analysis of products showed that Zn, Ni, Fe, Ca, K, S and Cu are distributed in oil. Biomass of algae *Chlorella* Sp. contains Zn, Fe, Ca, K and S. Thus Ni and Cu concentrate in oils from solution. Also, a series of experiments using acidulous solution of NiCl₂ was conducted. Elemental analysis of output oil showed that concentration of Ni rises along with increment of added Ni in solution.

Keywords: Bio-oil, Algae, *Chlorella* Sp., Elements, XRF, Ni

В последние годы активно развивается разработка нетрадиционных источников углеводородного сырья. Было проведено множество работ по преобразованию водорослей различных типов в нефть. Изучались оптимальная температура гидротермального преобразования водорослей во (Chen et al., 2014; Shakya et al., 2015; Chiodo et al., 2016; Biswas et al., 2017), влияние катализаторов (Anastakis, Ross, 2011; Shakya et al., 2015), увеличение выхода нефти за счет увеличения скорости нагрева (Bach et al., 2014), а также сравнивались выходы нефти из разных видов водорослей (Chiodo et al., 2016; Reddy et al., 2016). В этих работах была показана возможность получения из биомассы водорослей смеси углеводородов, близкой по составу к природной тяжелой нефти или битуму. В данной работе состав органики получаемых продуктов детально не изучался. Для смеси углеводородов, получаемых путем гидротермального воздействия на биомассу водорослей используется термин «нефть». В качестве исходной биомассы в работе были использованы водоросли *Chlorella sp.* Данный тип органического вещества был выбран, так как водоросли в природе являются одним из основных типов органического вещества для нефтеобразования. *Chlorella sp.* является легкодоступным материалом, поскольку легко культивируется. Цель работы — выявление закономерностей образования нефти из биомассы водорослей *Chlorella sp.* при гидротермальном преобразовании, а также изучение распределения элементов в системе вода-биомасса-нефть. Были проведены эксперименты по гидротермальному преобразованию водорослей *Chlorella sp.* Определялось влияние продолжительности экспериментов и растворов на выход и состав нефти, а также изучался элементный состав нефти и водорослей *Chlorella sp.* Всего было проведено 12 экспериментов, нефть восьми из них анализировалась рентгенофлуоресцентным методом на приборе Niton FXL-950. Все эксперименты проводились в Лаборатории экспериментальной геохимии геологического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова. Опыты проводились при температуре 300°C и давлении насыщенного пара воды. Эти параметры были выбраны, исходя из предшествующей работы (Бычков и др., 2015), в которой изучались параметры максимального выхода углеводородов при гидротермальном воздействии на породу.

Все эксперименты проводились в титановых автоклавах объемом 20 мл. Водный раствор и водоросли в виде таблеток помещались в автоклавы. Затем автоклавы закрывались и ставились в печь, нагретую до 300°C на определенное время (1, 3, 7 и 28 суток), после чего вынимались, охлаждались и вскрывались. Для экстракции нефти в автоклавы заливало 5 мл гексана, затем их содержимое вымывалось дистиллированной водой. В делительной воронке органический слой с гексаном отделялся от водного раствора и высыхал при комнатной температуре под тягой. После испарения гексана определялась масса нефти. После этого в стаканы с нефтью сначала заливало сорокократный объем гексана, затем, через сутки, все профильтровывалось через бумажный фильтр в бюксы, а остаток заливало хлороформом и также профильтровывалось в другие бюксы. Далее экстракты упаривались при комнатной температуре под тягой и определялись количества мальтенов и асфальтенов. Всего было проведено 3 серии экспериментов (по 4 эксперимента в каждой) по гидротермальному преобразованию водорослей *Chlorella Sp.* Первая серия (С-1) была кинетической, вторая (С-5) — с многоэлементным стандартным раствором для ICP: ICP-MS-68A-A, Solution A, и третья (С-6) — с подкисленным раствором NiCl₂. Содержание элементов определялось на приборе Niton FXL-950.

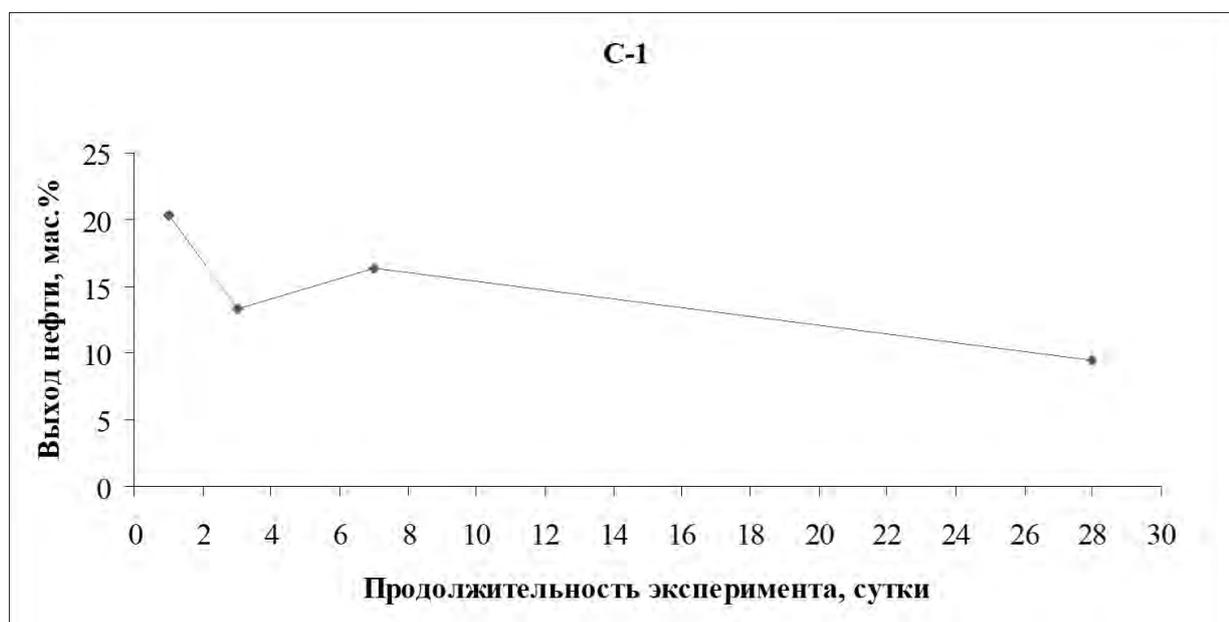


Рис.1. Диаграмма выхода нефти в зависимости от продолжительности эксперимента в серии экспериментов С-1.

По результатам экспериментов серии С-1 была построена диаграмма зависимости выхода нефти от продолжительности эксперимента (рис. 1) и гистограмма соотношения мальтенов и асфальтенов в зависимости от продолжительности эксперимента (рис. 2). Диаграмма (рис. 1) наглядно показывает, что максимум выхода жидких углеводородов в виде нефти (20,3 мас.%) наблюдается в эксперименте, продолжительностью в 1 сутки, а минимум (9,5 мас.%) — в эксперименте, продолжительностью в 28 суток. Из гистограммы (рис. 2) видно, что с увеличением продолжительности экспериментов, увеличивается количество мальтенов и уменьшается количество асфальтенов. Получается, что при увеличении времени эксперимента выход нефти уменьшается, но качество нефти улучшается, так как растет доля мальтенов. Предположительно, в промежутке от начала эксперимента до одних суток имеет место максимум выхода нефти, саму нефть в этом максимуме можно назвать битумом (преобладающая часть в ней — асфальтены). Затем увеличение времени гидротермального воздействия способствует «очищению» нефти за счет разложения тяжелых углеводородов на более легкие, в результате чего растет количество мальтенов и убывает количество асфальтенов. Результаты серии С-5 показали, что чем дольше происходит остывание автоклава, тем меньше становится концентрация элементов в нефти. Анализ содержания элементов в продуктах эксперимента показал, что в биомассе *Chlorella Sp.* содержатся Zn, Fe, Ca, K и S в концентрациях выше предела обнаружения. В нефти были зафиксированы Zn, Fe, Ca, K и S, а также Ni и Cu, которых нет в *Chlorella Sp.* Это значит, что Ni и Cu могли перейти в нефть только из раствора, то есть они не являются унаследованными от биомассы водорослей. Все элементы, которые определились прибором в нефти и в водорослях

являются биофильными. По результатам экспериментов серии С-6 был построен график зависимости концентрации Ni в растворе после эксперимента от концентрации Ni в нефти (рис. 3). Он позволяет сказать, что в среднем, Ni между раствором и нефтью распределяется сопоставимо, то есть примерно половина количества Ni, которая была добавлена в раствор, распределяется в нефть. Этот эксперимент объясняет накопление никеля в природных нефтях.

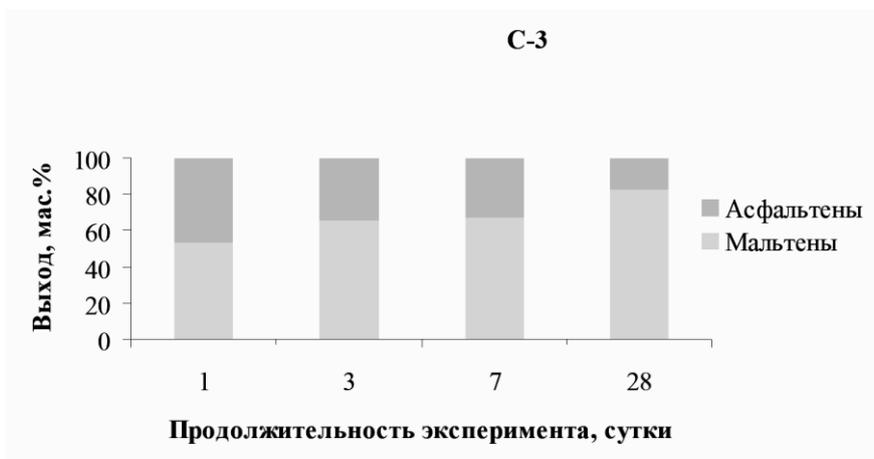


Рис. 2. Гистограмма соотношения мальтенов и асфальтенов в зависимости от продолжительности эксперимента в серии экспериментов С-1.

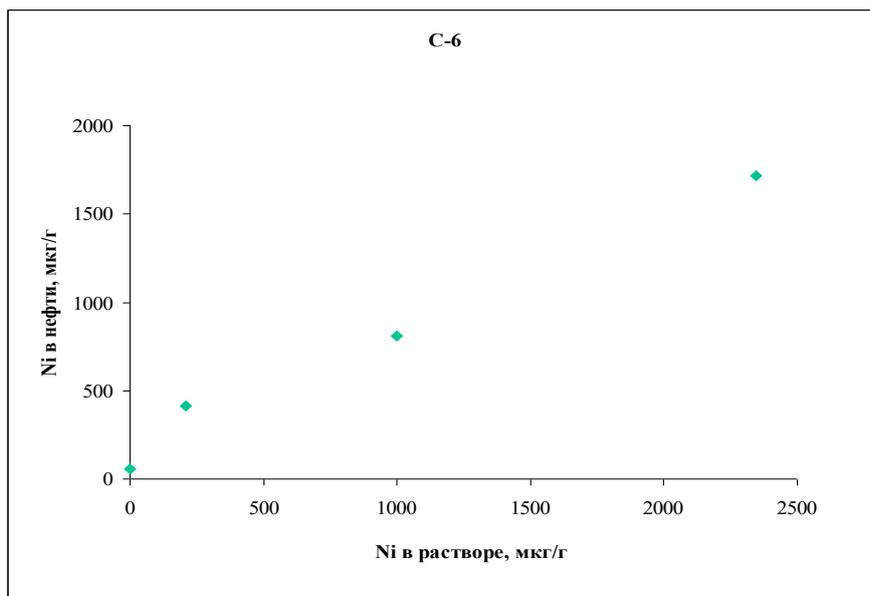


Рис. 3. Зависимость концентрации Ni в нефти после эксперимента от концентрации в водном растворе.

Были выявлены следующие закономерности образования нефти из водорослей. При увеличении продолжительности эксперимента уменьшается выход нефти, но улучшается ее качество (количество мальтенов возрастает). Элементный анализ нефтей показал, что Zn, Ni, Fe, Ca, K, S и иногда Cu распределяются в нефть. В таблетках водорослей *Chlorella Sp.* содержатся Zn, Fe, Ca, K и S. Следовательно Ni и Cu концентрируются в нефтях из раствора. Количество Ni в нефтях возрастает по мере увеличения добавляемого количества Ni в растворе.

Благодарности: работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-05-00818.

Литература

- Бычков А.Ю., Калмыков Г.А., Бугаев И.А., Козлова Е.В. Экспериментальные исследования получения углеводородных флюидов из пород баженовской свиты при гидротермальном воздействии // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология, 2015, № 4, с. 34-39.
- Anastasakis K., Ross A.B. Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga *Laminaria Saccharina*: Effect of reaction conditions on product distribution and composition // *Bioresource Technology* 102, 2011, pp. 4876–4883.
- Bach Q.-V., Sillero M.V., Tran K.-Q., Skjermo J. Fast hydrothermal liquefaction of a Norwegian macro-alga: Screening tests // *Algal Research* 6, 2014, pp. 271–276.
- Biswas B., Kumar A.A., Bisht Y., Singh R., Kumar J., Bhaskar T. Effects of temperature and solvent on hydrothermal liquefaction of *Sargassum tenerrimum* algae // *Bioresource Technology* 242, 2017, pp. 344-350.
- Chen W.-T., Zhang Y., Zhang J., Yu G., Schideman L.C., Zhang P., Minarick M. Hydrothermal liquefaction of mixed-culture algal biomass from wastewater treatment system into bio-crude oil // *Bioresource Technology* 152, 2014, pp. 130–139.
- Chiodo V., Zafarana G., Maisano S., Freni S., Urbani F. Pyrolysis of different biomass: Direct comparison among *Posidonia Oceanica*, *Lacustrine Alga* and *White-Pine* // *Fuel* 164, 2016, pp. 220–227.
- Shakya R., Whelen J., Adhikari S., Mahadevan R., Neupane S. Effect of temperature and Na_2CO_3 catalyst on hydrothermal liquefaction of algae // *Algal Research* 12, 2015, pp. 80–90.
- Shakya R., Whelen J., Adhikari S., Mahadevan R., Neupane S. Effect of temperature and Na_2CO_3 catalyst on hydrothermal liquefaction of algae // *Algal Research* 12, 2015, pp. 80–90.
- Reddy H.K., Muppaneni T., Ponnusamy S., Sudasinghe N., Pegallapati A., Selvaratnam T., Seger M., Dungan B., Nirmalakhandan N., Schaub T., Holguin F.O., Lammers P., Voorhies W., Deng S. Temperature effect on hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis gaditana* and *Chlorella* sp. // *Applied Energy* 165, 2016, pp. 943–951.

УДК 552.11; 552.3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСТМАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ТИКШЕОЗЕРСКОГО МАССИВА

Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Шаповалов Ю.Б., Калинин Г.М., Котельников А.Р.

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка (tatiana76@iem.ac.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF POSTMAGMATIC PROCESSES IN TIKSHEOZERSKIY MASSIF

Kovalskaya T.N., Varlamov D.A., Shapovalov Yu.B., Kalinin G.M., Kotelnikov A.R.

D.S.Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka (tatiana76@iem.ac.ru)

Abstract. The Tiksheozero massif belongs to the formation of ultrabasic alkaline massifs with carbonatites, but it is located to the south of the main cluster of carbonatite massifs of the Karelian-Kola province, in the circumpolar part of North Karelia, to the south of the city of Kandalaksha. The literature data indicate estimates of the age of the massif in the interval 1.8-1.9 billion years, which sharply differs from the other alkaline-carbonatite complexes of the Karelian-Kola province, whose age is estimated as the Middle Paleozoic. A detailed study of the rocks of the massif showed that most rocks are subject to postmagmatic changes with increasing potassium content in the rock - potassium minerals - richterite, feldspar, etc. appear. Previous experimental studies have shown that the Tiksheozero massif underwent significant postmagmatic changes. In order to simulate the conditions of postmagmatic changes, experiments were conducted on the interaction of the rock (ground gabbro) with the fluid. As the fluid, 1M KF solution was taken in the ratio by weight to the sample in the ratio 1:10. The synthesis was carried out in two stages: in platinum ampoules heating to 1100 ° C and pressure 3 kbar and holding at these parameters for 5 hours. Then isobaric cooling to 850°C. The duration of the experiment was 10 days. As a result of the experiments, amphiboles were obtained, convergence and composition with amphiboles from the nominal gabbro massif.

Keywords: carbonatite massifs, amphibolization, postmagmatic, fluid, clinopyroxenes, gabbro, experiment

Тикшеозерский массив относят к формации ультраосновных щелочных массивов с карбонатитами, однако он расположен южнее основного скопления карбонатитовых массивов Карело-Кольской провинции, в приполярной части Северной Карелии, к югу от города Кандалакша (Кухаренко и др., 1969). В отличие от широко известных массивов щелочного типа с карбонатитами каледонско-герцинского периода (Ковдорский массив и др.), Тикшеозерский массив относится к наиболее раннему протерозойскому субплатформенному комплексу на территории Фенноскандинавского щита. Литературные данные указывают на оценки возраста массива в интервале 1.8-1.9 млрд. лет, что резко отличается от других щелочно-карбонатитовых комплексов Карело-Кольской провинции, возраст которых оценен как среднепалеозойский (Металлогения..., 2001). Проведенный анализ литературного материала показал, что в петрологическом плане массив изучен слабо; изучение его в основном было связано с поиском месторождений полезных ископаемых и проводилось в 1980-1990 гг. Тикшеозерский массив представляет собой тело округло-эллиптической формы, диаметром порядка 20 км, и сложен оливинитами, габбро, пироксенитами (иногда с нефелином), ийолитами, карбонатитами, амфибол-кальцит-канкринитовыми породами. Карбонатиты массива слагают штокообразные тела размером в десятки метров, эруптивные образования брекчиевидной текстуры, жилы и прожилки. Наиболее крупное тело карбонатитов Тикшеозерского массива прослежено бурением до глубины 450 м. В карбонатитах массива обнаружены апатит-кальцитовые руды комплексного типа (Металлогения..., 2001).

С целью определения особенностей минералогенеза щелочных пород Тикшеозерского массива и отличия их от пород других щелочно-карбонатитовых комплексов Карело-Кольской провинции нами проведено исследование химических составов породообразующих и аксессуарных минералов в образцах пород Тикшеозерского массива и проведен парагенетический анализ. В ходе работы были проанализированы образцы kernового материала, хранящегося в пос. Чупа и в Геологическом институте КарНЦ РАН (г. Петрозаводск), а также образцы пород, отобранные в ходе экспедиционных работ трех полевых сезонов непосредственно на массиве. Проведено

изучение образцов оливинитов, карбонатитов, пироксенитов, габбро, сиенитов (в том числе нефелиновых) и йолиит-уртитов Тикшеозерского массива.

Породы Тикшеозерского массива

Оливиниты в пределах Тикшеозерского массива занимают не более 10% от общего объема пород, однако, именно их принято считать наиболее ранней фазой внедрения при формировании массива (Кухаренко и др. 1969). Тело оливинитов расположено в центральной части массива. Это породы со среднезернистой куммулятивной структурой и массивной текстурой, сложенные оливином, клинопироксеном, амфиболом, серпентином, хлоритом, в качестве аксессуарных минералов присутствуют хромит, титаномагнетит, сульфиды меди, железа, никеля и кобальта. При микроскопическом наблюдении установлено, что зерна оливина имеют субидiomорфную форму, их размер достигает 3 мм; зерна клинопироксена также субидiomорфны, их размер достигает 1.5 мм. В интерстициях между зернами клинопироксена и оливина встречаются зерна сульфидов, титаномагнетита, хромита и амфибола. Большинство из них имеют ксеноморфный облик, размер не превышает 0.3 мм, хотя в некоторых случаях в массе серпентина встречены «вкрапленники» субидiomорфных зерен хромита. В интерстициях встречается также серпентин, в отдельных случаях он замещает до 90% первичного оливина.

Пироксениты представляют собой породы массивной текстуры и мелко- и среднезернистой структуры. Сложены они преимущественно клинопироксенами (диопсид-геденбергитом и эгирин-авгитом), флогопитом, амфиболами, сфеном, карбонатом (кальцитом). В качестве аксессуарных минералов присутствуют апатит, ильменит, в некоторых образцах наблюдается ортит. Клинопироксен наблюдается в виде субидiomорфных таблитчатых зерен, размером до 1–1.5 мм, нередко эти зерна резорбированы или частично замещены агрегатами вторичных минералов. Флогопит в исследованных образцах представлен субидiomорфными зернами; их размер составляет порядка 0.5 мм. Интерстиции между зернами клинопироксена и флогопита заполнены срастаниями ильменита и кальцита. Зерна ильменита ксеноморфные, их размер колеблется в пределах от 0.05 до 0.5 мм. Кальцит в интерстициях представляет собой агрегаты ксеноморфных зерен, размером до нескольких десятых мм. Иногда в промежутках между кальцитом и ильменитом встречаются мелкие (до 0.1 мм) зерна ортита, амфибола, апатита.

Большинство исследованных образцов пироксенитов сильно изменено - в породах в большом количестве присутствуют карбонаты (кальцит с мольной долей стронцианита до 1% и доломита до 1%), а также такие низкотемпературные минералы, как натролит, содалит и канкринит.

Габбро имеют массивную текстуру и мелкозернистую структуру. Структура габбро в целом похожа на структуру клинопироксенитов. Сложены они клинопироксеном (эгирин-авгитом), плагиоклазом (An55), амфиболом, в некоторых образцах присутствует флогопит.

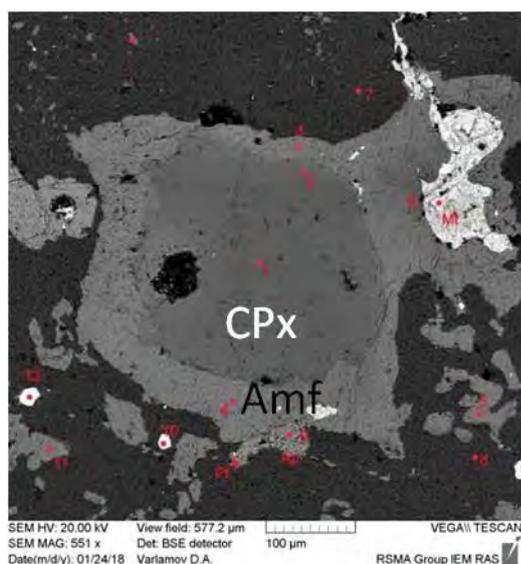


Рис. 1. Клинопироксен с каймой амфибола. Габбро. Тикшеозерский массив.

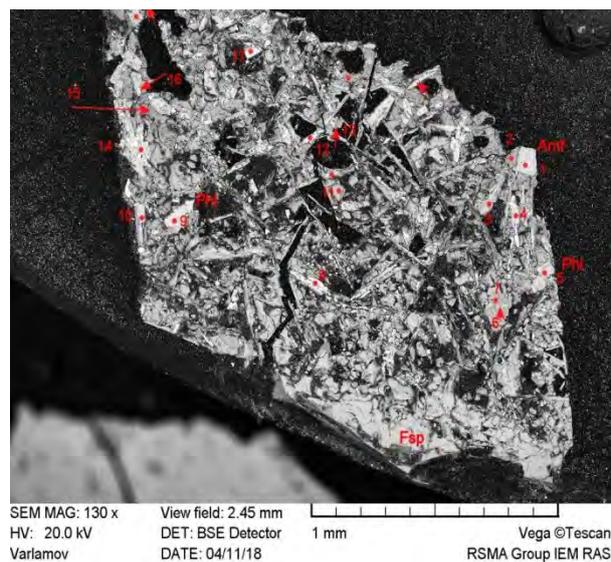


Рис. 2. Продукты опытов по амфиболизации габбро.

В качестве акцессорного минерала присутствует ильменит, апатит. В габбро, также как и в пироксенитах, имеют место сильные вторичные изменения – карбонатизация, появление низкотемпературных минералов – цеолитов. Наиболее активно в габбро развита амфиболизация клинопироксенов – все зерна имеют оторочки щелочного амфибола, по составу отвечающие паргаситу; иногда амфиболы практически полностью замещают зерна клинопироксена (рис. 1). Щелочные породы в Тикшеозерском массиве представлены ийолит-уртитам, сиенитами и нефелиновыми сиенитами. Ийолит-уртиты представляют собой среднезернистые породы, сложенные преимущественно клинопироксеном, флогопитом, нефелином и калиевым полевым шпатом. В некоторых образцах встречен мусковит.

Таблица 1. Состав габбро из массива Луккулайсваара

SiO ₂	49.27
TiO ₂	1.03
Al ₂ O ₃	13.43
Cr ₂ O ₃	0,13
FeO*	14.94
MnO	0.14
MgO	5.21
CaO	6.24
Na ₂ O	4.35
K ₂ O	1.81
Total	99.56

Размер отдельных зерен составляет до 3-5 см. При микроскопическом изучении образцов установлено, что между зернами клинопироксена и флогопита наблюдаются скопления нефелина. В качестве акцессорных минералов в ийолит-уртитам присутствуют апатит, сфен, ильменит. Амфиболы Тикшеозерского массива чрезвычайно разнообразны по своему составу, но все они относятся к щелочным амфиболам. Они наблюдаются и в оливинитах, и в пироксенитах, и в габбро, и в ийолит-уртитам, и в качестве второстепенных минералов в карбонатитах. Составы амфиболов Тикшеозерского массива приведены в таблице 2. Как показано на рисунке 3, в пределах одной породы встречаются амфиболы разного состава, что является следствием смены физико-химических условий формирования породы и потенциала щелочных компонентов. В более ранних парагенезисах встречены более кальциевые амфиболы, а в последующих парагенезисах появляются щелочные амфиболы, по составу отвечающие рихтериту и катафориту (рис. 3), что является следствием накопления щелочей в расплаве и снижения температуры кристаллизации расплава (Середкин и др., 2002). С увеличением эгириновой составляющей в клинопироксенах, уменьшается кальциевость (увеличивается доля натрия) в амфиболах. Это также свидетельствует об увеличении щелочности в ходе общей эволюции при формировании массива (Перчук, Рябчиков, 1976)

Эксперимент по моделированию амфиболитизации габбро. С целью воссоздания условий образования постмагматических изменений в габбро были проведены эксперименты по моделированию амфиболитизации габбро, поскольку в образцах габбро из Тикшеозерского массива обнаружены амфиболовые каймы вокруг клинопироксенов (рис. 1). В качестве исходных компонентов в экспериментах были взяты: перемолотое габбро из массива Луккулайсваара (табл. 1), KF 1M и 2 M растворы в соотношении 1:10 к массе навески. Длительность опытов составляла 10 суток. Сначала реакционная смесь нагревалась до 1100°C и P=3 кбар, выдерживалась при этих параметрах в течение 1 часа, затем происходило изобарическое охлаждение до 850°C, P=3 кбар с последующей выдержкой при этих параметрах выдержка в течение 10 суток. Для эксперимента использовались платиновые ампулы диаметром 5 мм. Опыты проводились на газовой установке высокого давления. Продукты опытов представляли собой мелкокристаллическую массу (рис. 2) зеленовато-серого цвета. Исследование с помощью микроскопа CamScan MV2300 показало, что в ходе опытов из перемолотого габбро массива Луккулайсваара образовались амфиболы, по составу близкие к амфиболам Тикшеозерского массива группы паргасита (рис. 3, табл. 2).

На основании полученных данных можно предположить два варианта сосуществования пироксенов и амфиболов в породах Тикшеозерского массива:

1. Природные амфиболы, встреченные в породах вместе с пироксенами, не являются парагенетическими с ними.
2. Природные амфиболы, встреченные в породах вместе с пироксенами, были изменены (с увеличением содержания Ca) в течение эволюции массива, возможно в ходе карбонатизации и проработки K-содержащим флюидом.

В пользу второго предположения указывает наличие во всех перечисленных породах вместе с пироксеном и амфиболом и существенно кальциевого карбоната, а также наличие калиевых минералов и результаты экспериментальных исследований.

Таблица 2. Средний химический состав амфиболов из пород Тикшеозерского массива.

	T176-140	T7	t158-203	t158-210	t158-213	t158-203	Синтетический амфибол
SiO ₂	44.08	41.33	43.27	49.10	40.21	51.91	43.18
TiO ₂	0.48	0.06	1.41	0.91	1.07	0.94	1.32
Al ₂ O ₃	11.20	17.28	10.91	6.53	14.30	4.06	12.78
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
FeO	16.43	20.44	18.57	13.23	19.38	13.75	12.94
MnO	0.00	0.13	0.05	0.00	0.19	0.09	0.25
MgO	11.81	6.36	10.81	15.60	9.06	14.70	12.32
CaO	13.47	11.96	9.00	8.68	10.93	7.30	12.14
Na ₂ O	1.29	1.85	5.16	5.43	3.57	6.66	2.24
K ₂ O	1.24	0.58	0.81	0.52	1.30	0.59	1.83
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Коэффициенты кристаллохимической формулы (на 22 атома O)

Si	6.44	6.08	6.33	6.96	5.96	7.43	6,29
Ti	0.05	0.01	0.16	0.10	0.12	0.10	0,15
Al	1.93	2.99	1.88	1.09	2.50	0.68	2,19
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0,00
Fe ^{III}	0.26	0.43	0.71	0.58	0.60	0.07	
Fe ^{II}	1.74	2.08	1.56	0.98	1.80	1.57	1,6*
Mn	0.00	0.02	0.01	0.00	0.02	0.01	0.03
Mg	2.57	1.39	2.36	3.29	2.00	3.13	2,86
Ca	2.11	1.88	1.41	1.32	1.74	1.12	1,88
Na	0.37	0.53	1.46	1.49	1.03	1.84	0.63
K	0.23	0.11	0.15	0.09	0.25	0.11	0,34

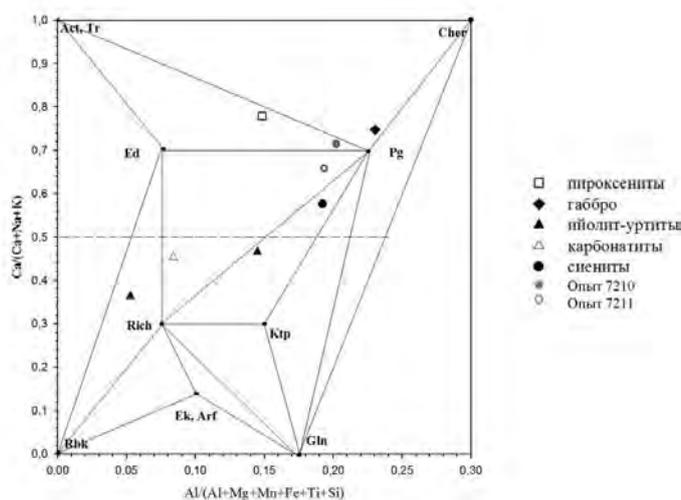


Рис. 3. Амфиболы Тикшеозерского массива.

Литература

Кухаренко А.А., Орлова М.П., Багдасаров Э.А. Щелочные габброиды Карелии. Л.: ЛГУ, 1969, 184 с.

Металлогения магматических комплексов внутриплитовых геодинамических обстановок. М.: ГЕОС, 2001, 640 с.

Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Недра, 1976, 287с.

Середкин М.В., Зотов И.А., Карчевский П.И. Минералогические типы кальцитовых карбонатитов Ковдорского массива на Кольском полуострове и их генетическая интерпретация // Докл. РАН. 2002. Т. 383. № 4. С.532-536.

УДК: 550.8.014

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФЛЮИДА (HF+HCl) НА ПОВЕДЕНИЕ Ta, Nb ПРИ РАСТВОРЕНИИ ПИРОХЛОРА И ТАНТАЛИТА ПРИ T = 400, 500 И 550°C, P = 1000 БАР (БУФЕР Co-CoO)**Коржинская В.С.***Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (vkor@iem.ac.ru)***EFFECT OF THE FLUID COMPOSITION (HF + HCl) ON THE BEHAVIOR OF Ta, Nb AT DISSOLUTION OF PYROCHLOR AND TANTALITE AT T =400, 500 and 550°C, P = 1000 BAR (BUFFER Co-CoO)****Korzhinskaya V.S.***Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (vkor@iem.ac.ru)*

Abstract. Experimental investigations of study of natural mineral solubility of pyrochlore $(Ca,Na)_2(Nb,Ta)_2O_6(O,OH)$ and tantalite $(Mn,Fe)_2(Nb,Ta)_2O_6$ in mixed fluids (HF+HCl) have been done. They allowed us to estimate equilibrium contents of metals of Ta and Nb in the solutions at T=400-550°C, P=1000 bar in the presence of oxygen buffer (Co-CoO). The runs have been done at a hydrothermal high pressure vessel in welded platinum tubes using capsule technique. Quenching solution has been analyzed by ICP/MS and ICP/AES (mass-spectral and atomic-emission) methods, but a solid charge has been analyzed by the x-ray-phase and microprobe analysis methods. The initial concentration HF varied from 0.01 m to 2 m, but concentration HCl remained constant and was 0.5 m. A conclusion has been made that in (HF+HCL) solutions tantalite dissolves incongruently with a predominant transition into the solution Mn and Fe as compared with Ta and Nb. A comparison of Ta and Nb contents for pyrochlore and tantalite in equilibrium solutions has been made. The influence of concentration and temperature on solubility of these minerals has been determined.

Keywords: experiment, pyrochlore, tantalite, solubility, mixed fluoride-chloride solutions, tantal, niobium

Продолжены исследования по растворимости природных минералов танталита-колумбита $(Mn, Fe)_2(Ta, Nb)_2O_6$ и пироклора $(Ca, Na)_2(Nb, Ta)_2O_6(O, OH, F)$ в смешанных флюидах (HF+HCl) при T = 400°, 500° и 550°C и P = 1000 бар в присутствии кислородного буфера Co-CoO. Ранее нами исследована концентрационная зависимость растворимости этих природных минералов при T = 550°C и P = 1000 бар (Коржинская, 2017; Коржинская, Котова, 2017). В данной работе изучена температурная зависимость поведения ниобия и тантала при растворении природных минералов пироклора и танталита для температур 400°, 500° и 550°C и давлении 1000 бар. Для экспериментов отобраны монокристаллы танталита из кварц-амазонит-слюдистых пегматитов Этыкинского танталового месторождения, имеющие состав по данным микрозонда CamScan: Ta₂O₅- 17,70%; Nb₂O₅- 58,99%; MnO-13,51%; FeO- 4,42%; TiO₂-2,59%; SnO₂ -1,54%; WO₃ - 1,24% мас.% и монокристаллы пироклора $(Ca, Na)_2(Nb, Ta)_2O_6(O, OH, F)$ из кор выветривания карбонатитового месторождения Татарка следующего состава: Na₂O-7,61%; CaO-14,28%; Nb₂O₅-71,61%; F-5,18%; TiO₂-0,83%; Ta₂O₅≤1% мас.%. Исходная концентрация HF изменялась от 0.01m 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 атомно-эмиссионный) Температурная зависимость равновесного содержания тантала и ниобия при растворении *танталита* в (HF + 0.5m HCl) растворах представлена на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1, при 400°C в области низких концентраций (0.01-0.1m HF + 0.5m HCl) равновесное содержание Ta на 2,5-2 порядка ниже, чем при 550°C и составляет всего n*10⁻⁸ моль/кг H₂O. Аналогичная картина наблюдается и для Nb в области низких концентраций HF. С ростом концентрации HF содержание ниобия и тантала резко возрастает на 3,5-4 порядка в области высоких концентраций HF (1m HF + 0.5m HCl) и (2m HF + 0.5m HCl) и достигает значений n*10^{-3.5} моль/кг H₂O.

Содержания Mn и Fe в смешанных (HF + 0.5m HCl) растворах для танталита значительно выше, чем для ниобия и тантала (Коржинская, 2017). Так, в (0.01 m HF + 0.5 m HCl) равновесное содержание Mn составляет 3.93*10⁻³, а Fe -7.70*10⁻⁴ моль/кг H₂O при 550°C и P = 1000 бар.

В области высоких концентраций HF содержание марганца для $T = 400^\circ\text{C}$ и 550°C сопоставимы и составляют $n \cdot 10^{-2}$ моль/кг H_2O . Содержание Fe для 400°C остается практически неизменным.

Установлено, что для $T = 400^\circ\text{C}$ концентрационная зависимость как для Ta, так и для Nb имеет более выраженную линейную зависимость, чем для 550°C . Аналогичная картина наблюдалась и в хлоридных растворах, где содержание Mn и Fe для всех хлоридных растворов заметно выше, нежели тантала и ниобия (Коржинская, 2014). Таким образом, как для чистых хлоридных растворов, так и для смешанных (HF + HCl) природный танталит растворяется резко инконгруэнтно с преимущественным переходом в раствор Mn и Fe по сравнению с Ta и Nb.

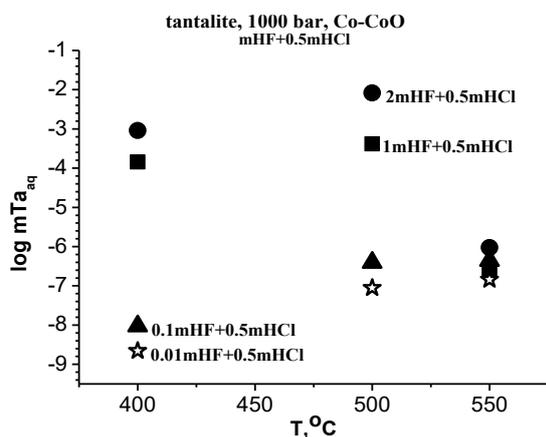


Рис. 1. Температурная зависимость равновесного содержания тантала в (HF+HCl) флюидах при растворении природного танталита при $T = 400, 500$ и 550°C , $P = 1000$ бар (буфер Co-CoO).

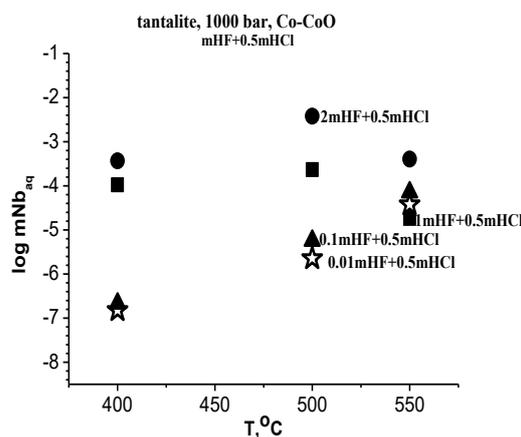


Рис. 2. Температурная зависимость равновесного содержания ниобия в (HF+HCl) флюидах при растворении природного танталита при $T = 400, 500$ и 550°C , $P = 1000$ бар (буфер Co-CoO).

На рис. 3 представлена температурная зависимость равновесного содержания ниобия при растворении *пирохлора*. В области низких концентраций (0.01m HF+0.5m HCl) и (0.1m HF+0.5m HCl) температурная зависимость имеет практически линейный характер: с ростом температуры возрастает содержание ниобия в растворе. Содержание Nb в растворе резко возрастает с ростом концентрации HF: так для 400°C в (0.1m HF+0.5m HCl) содержание ниобия составляет $2.26 \cdot 10^{-5}$ моль/кг H_2O , а для (2m HF+0.5m HCl) – $2.52 \cdot 10^{-2}$ моль/кг H_2O . Для 500°C такая зависимость составляет 1-1.5 порядка: для разбавленных растворов содержание ниобия в растворе составляет $1.83 \cdot 10^{-4}$, а в концентрированных растворах – $n \cdot 10^{-2}$ моль/кг H_2O . Для более концентрированных растворов HF температурная зависимость имеет обратный характер: с ростом температуры незначительно (всего на 0, 5 порядка) содержание ниобия в равновесном растворе уменьшается. На рис. 4 представлены для сравнения концентрационные зависимости содержания ниобия при растворении пирохлора и танталита для двух температур: 400 и 500°C и $P = 1000$ бар.

Видно, что для обеих температур содержание ниобия при растворении пирохлора для всех концентраций HF выше, чем при растворении танталита более, чем на 2 порядка в области низких концентраций. Для концентрированных растворов (1-2m HF + 0.5m HCl) эта разница составляет всего 1-1.5 порядка. Но отмечено, что растворимость пирохлора значительно выше в (HF + HCl) растворах, чем растворимость танталита, где Mn и Fe предпочтительнее переходят в раствор, нежели Ta и Nb.

Данными экспериментами было подтверждено, что при таких низких содержаниях тантала, близких к пределу обнаружения, трудно делать выводы о влиянии Cl-иона на растворимость танталита и, следовательно, о сколько-нибудь заметной роли комплексообразования тантала с хлором в природных условиях.

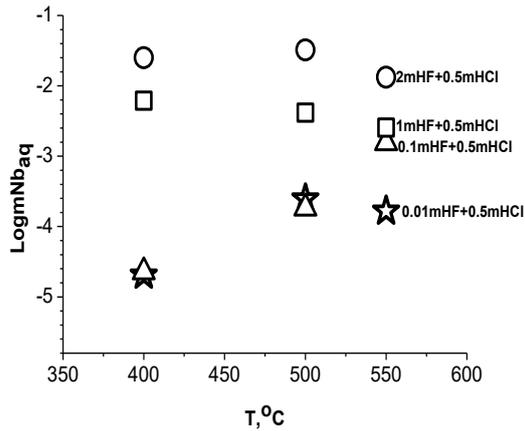


Рис. 3. Температурная зависимость равновесного содержания ниобия в растворах (HF+HCl) при растворении пирохлора (T=400, 500 и 550°C, P = 1000 бар).

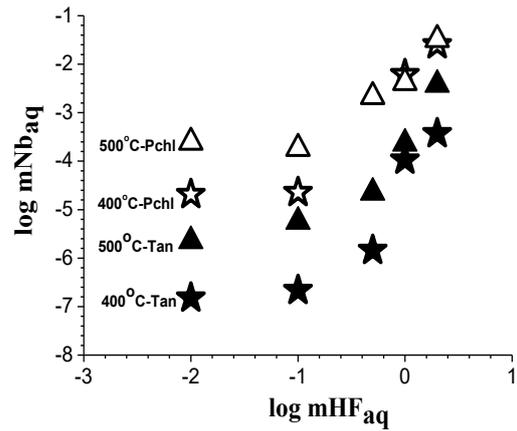


Рис.4. Концентрационная зависимость равновесного содержания ниобия в растворах (HF+HCl) при растворении пирохлора и танталита (T=400, 500°C, P=1000 бар) (не закрашенные фигуры – пирохлор; закрашенные – танталит).

Полученные нами экспериментальные данные дают основание утверждать, что принципиально важным для понимания генезиса месторождений тантала и ниобия является экспериментально установленный факт, состоящий в том, что гидротермальный транспорт металлов Ta и Nb в количествах, необходимых для образования их промышленных концентраций, возможен только фтор содержащими растворами.

Работа выполнена при поддержке программы ОНЗ РАН и гранта РФФИ 15-05-03393-а.

Литература

- Коржинская В.С. Влияние состава флюида (HF+HCl) на поведение металлов (Ta, Nb, Mn, Fe) при растворении танталита при T = 550°C, P = 1000 БАР (буфер Co-CoO). // В сб.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2017), Москва, 18–19 апреля 2017 г. С.С. 120-121.
- Коржинская В.С., Котова Н.П. Поведение оксидов ниобия и тантала, пирохлора и танталита в смешанных водных растворах (HF+HCl) при T = 550°C И P = 1000 бар. // В сб.: Труды всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2017) Москва, 18–19 апреля 2017 г. С.С. 122-123.
- Коржинская В.С. Влияние состава флюида на поведение Mn и Fe при растворимости колумбита-танталита // Экспериментальная геохимия. 2014. Т. 2. № 3. С. 309-313.

УДК 549.057, 548.736.6

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА И ХЛОРА МЕЖДУ СОДАЛИТОМ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ ФЛЮИДОМ

Котельников А.Р.¹, Сук Н.И.¹, Ахмеджанова Г.М.¹, Котельникова З.А.², Граменицкий Е.Н.³, Щекина Т.И.³, Польской П.Ф.¹

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва,

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва

(kotelnik@iem.ac.ru, sukni@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ru)

FLUORINE AND CHLORINE DISTRIBUTION BETWEEN SODALITE AND HYDROTHERMAL FLUID

Kotelnikov A.R.¹, Suk N.I.¹, Akhmedzhanova G.M.¹, Kotelnikova Z.A.², Gramenitskiy E.N.³, Schekina T.I.³, Polskoy P.F.¹

¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district, ²Institute of Geology of Ore

Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry RAS, Moscow, ³Lomonosov Moscow State

University, geology department, Moscow (kotelnik@iem.ac.ru, sukni@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ru)

Abstract. Fluorine and chlorine distribution between sodalite and hydrothermal fluid has been experimentally investigated at 650°C and 2 kbar used autoclave equipment, hydrothermal vessel and high gas pressure vessel. It has been shown that solid solutions of F, Cl-bearing sodalites are characterized by wide immiscible field. Based on these data the values of excess mixing functions of the solid solution (F, Cl) -sodalites were calculated. The distribution of fluorine and chlorine in the sodalite-fluid system is not ideal, alternating. At $X_F^fl \leq 0.75$, fluorine enriches the fluid with respect to the sodalite, and at $X_F^fl > 0.8$ fluorine begins to enrich the sodalite ($T = 650^\circ\text{C}$, $P = 2\text{ kbar}$).

Keywords: experiment, sodalite, hydrothermal fluid, fluorine, chlorine, solid solution

Содалит достаточно широко распространенный минерал щелочных комплексов. Общая формула содалитов (минералов группы каркасных алюмосиликатов) - $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{X})$, где X – такие анионы, как Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} ; CO_3^{2-} ; OH^- и др. Как правило, содалиты кристаллизуются в кубической сингонии, пространственная группа $P43m$. Помимо анионного изоморфизма, для них характерны замещения в позиции щелочного катиона: натрий может в незначительных количествах замещаться калием и кальцием. Содалиты распространены в щелочных магматических породах, иногда встречаются в пегматитах.

Ранее при 650°C, 2 кбар нами был синтезирован чистый фтор-содалит (рис. 1). Кристаллическая структура F-содалита была определена О.В.Якубович и др. (2011) (дифрактометр: Xcalibur-S-CCD; $2\theta_{\max} = 64.99^\circ$; $R = 0.037$ для 440 рефлексов). Разупорядоченный каркас Al,Si тетраэдров топологически идентичен каркасу природных содалитов. Na^+ - катионы, $[\text{AlF}_6]^{3-}$ - анионы и молекулы воды расположены в полостях структуры содалита (рис. 2). По данным структурного изучения и микронзондового анализа предложена следующая формула F-содержащего содалита (Якубович и др., 2011): $\text{Na}_{7.38}(\text{AlF}_6)_{0.70}(\text{H}_2\text{O})_{4.88}[(\text{Si}_{6.74}\text{Al}_{5.26})\text{O}_{24}]$. Параметр ячейки $a = 9.0461(1)\text{ \AA}$; простр.гр. $P4(-)3m$; $Z=1$; $\rho(\text{расч.}) = 2.370\text{ g/cm}^3$.

Встал вопрос: встречается ли F-содержащий содалит в природных парагенезисах? И.В. Пеков любезно предоставил нам для изучения образец содалитовой породы с вкраплениями виллиомита, в которой был обнаружен фтор-содержащий содалит в виде твердого раствора (F,S,Cl)-содалита. Средний состав (F,S,Cl)-содалита (мас.%): $\text{SiO}_2 - 33.65(45)$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 29.10(42)$; $\text{Na}_2\text{O} - 23.96(59)$; $\text{F} - 0.92(12)$; $\text{SO}_3 - 4.48(13)$; $\text{Cl} - 4.91(27)$.

В связи с этим была поставлена задача синтезировать твердый раствор (F, Cl)-содалита и изучить распределение фтора и хлора между содалитом и флюидом.

Методика экспериментов. Эксперименты проводили с использованием автоклавов, гидротермальных установок с внешним нагревом и холодным затвором, газовых установок высокого давления с внутренним нагревом при 650°C и давлении 2 кбар по ампульной методике в платиновых и золотых ампулах. Длительность опытов составляла от 15 до 25 суток. В качестве исходных материалов использовали гели состава NaAlSiO_4 , дистиллированную воду и соли NaF и NaCl . В навеску добавляли 1 мас% «затравочного» природного хлор-содалита. Исходные составы опытов представлены в таблице 1. Твердые продукты опытов исследовали методами

микронзондового и рентгеновского анализа, состав флюидов после опытов изучали методами атомно-абсорбционного анализа и ионо-селективной потенциометрии.

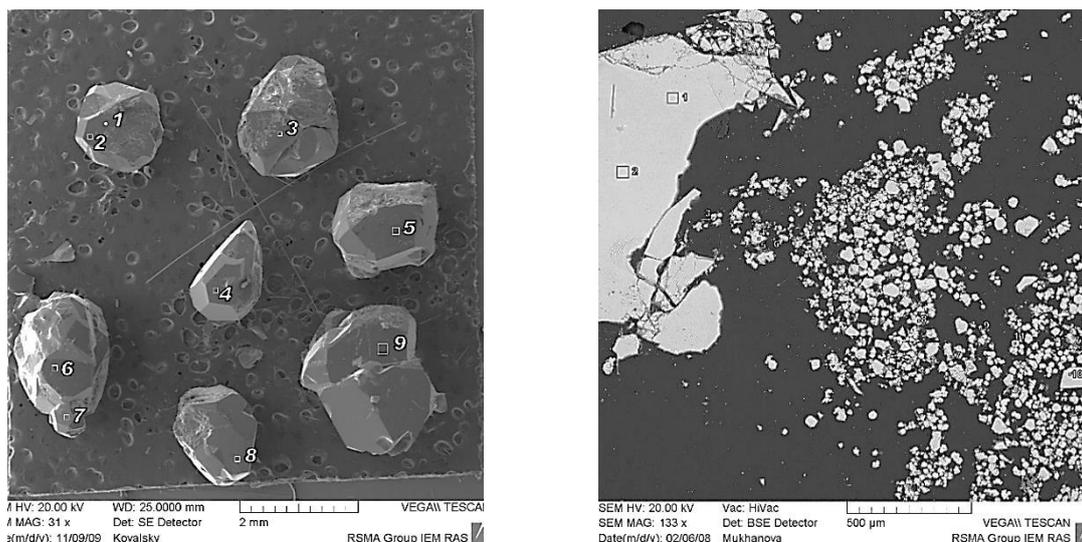


Рис. 1. Чистый фтор-содалит, синтезированный при 650°C, 2 кбар.

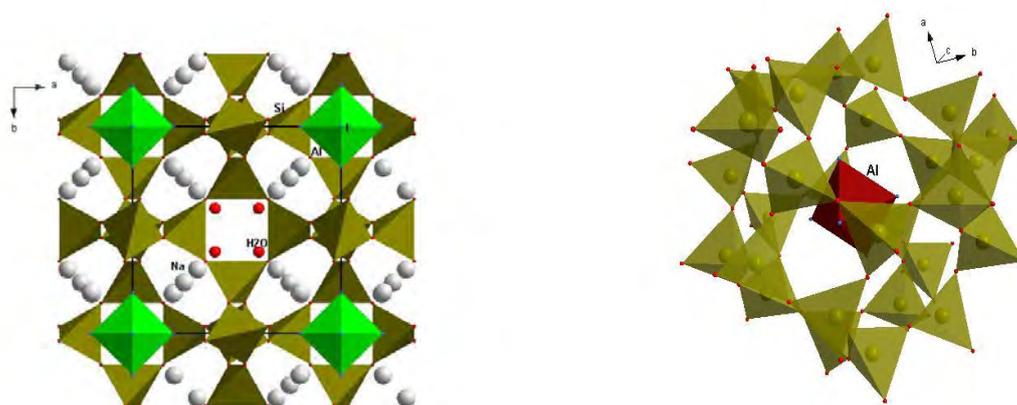


Рис. 2. Кристаллическая структура F-содалита (Якубович и др., 2011).

Таблица 1. Исходные материалы и результаты опытов по изучению изоморфных замещений (F↔Cl) в содалитах при T=650°C и P=2кбар.

До опыта				После опыта	
NaF, мГ	NaCl, мГ	H ₂ O, мГ	X _F ^{fl}	Продукты опытов	X _F ^{Sod}
15.2	84.7	100	0.20	Cl-Sod + Can + L	0.05
41	58	100	0.50	Cl-Sod+Cry+L	0.055
70	33.5	104	0.74	Cl-Sod+F-Sod+ Cry+L	0.045÷0.92
37.5	2.5	60	0.95	Cl-Sod+F-Sod+ Cry+L	0.13÷0.97
35.5	1.5	60	0.97	F-Sod+Can	0.98
75	0	75	1	F-Sod + Ab	1
19	56	75	0.32	Cl-Sod + Ab	0.05
38	38	75	0.58	Cl-Sod+F-Sod +L	0.06 ÷ 0.94
56	19	75	0.80	Cl-Sod+F-Sod	0.05 ÷ 0.89
67	8	75	0.92	F-Sod	0.94
8	67	75	0.14	Cl-Sod	0.03

Примечание. Cl-Sod – хлор-содалит, F-Sod – фтор-содалит, Cry – криолит, L – расплав, Can – канкринит, Ab – альбит.

Экспериментальные результаты. Результаты экспериментов представлены в таблице 1. Результаты опытов показали, что твердые растворы (F,Cl)-содалитов характеризуются обширной областью несмесимости. Распределение фтора и хлора в системе содалит – флюид неидеальное, знакопеременное (рис. 3). При $X_{F^{fl}} \leq 0.75$ фтор обогащает флюид относительно содалита, а при $X_{F^{fl}} > 0.8$ фтор начинает обогащать содалит ($T=650^\circ\text{C}$, $P=2$ кбар). Для образования фтор-содалита нужны высокие значения мольной доли фтора во флюиде.

На основании данных о границах области несмесимости рассчитаны значения избыточных функций смешения твердого раствора (F,Cl)-содалитов (рис. 4).

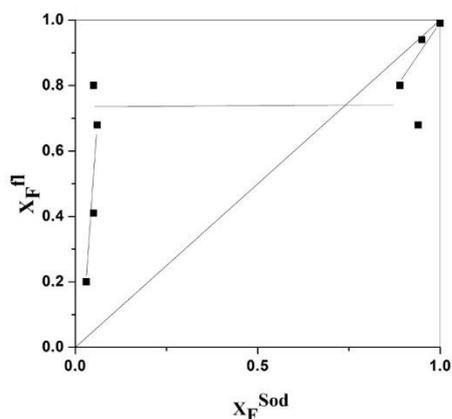


Рис. 3. Распределение фтора и хлора между содалитом и флюидом при 650°C и 2 кбар.

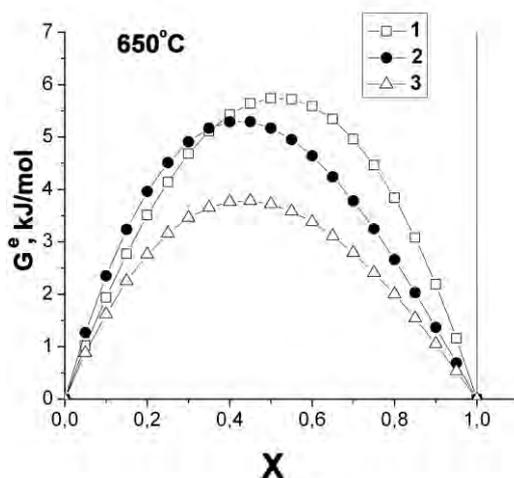


Рис. 4. Избыточные энергии смешения для (F,Cl) -; (Cl,SO₄) – содалитов и (Na,K) – полевых шпатов, рассчитанные на основании составов сосуществующих фаз. 1 – (F,Cl)-Sod; 2 – (Cl,SO₄)- Sod; 3 – (Na,K)-Fsp .

Выводы

1. Синтезированы твердые растворы (F,Cl)- содалитов в гидротермальных условиях ($T=650^\circ\text{C}$; $P=2$ кбар). Показаны границы поля несмесимости твердого раствора $X_{F^{Sod}}=0.07\div 0.93$.
2. Изучено распределение фтора и хлора между твердым раствором (F,Cl)-содалитов и равновесным гидротермальным флюидом.
3. Рассчитаны избыточные энергии смешения твердых растворов (F,Cl)-содалитов.

Литература

Якубович О.В., Котельников А.Р., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Зубков Е.С. Новый представитель в структурном типе содалита с внекаркасными анионами $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 217–224.

УДК 548.58+549.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ФЛЮИДА (HF+HCl) НА РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА ТАНТАЛА ПРИ T = 400 - 500°C, P = 100 МПа**Котова Н.П.***Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (kotova@iem.ac.ru)***EXPERIMENTAL STUDY OF EFFECT OF FLUID (HF + HCl) COMPOSITION ON THE SOLUBILITY OF TANTAL OXIDE AT T =400 - 500°C, P = 100 MPa****Kotova N.P.***Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (kotova@iem.ac.ru)*

Abstract. New data on the solubility of tantalum oxide in mixed (HF + HCl) fluids at T = 400 -500°C and P = 100 MPa in the presence of the oxygen buffer Co-CoO are obtained. The initial HF concentration varied from 0.01m to 2m, and HCl concentration remained constant and was 0.5 m. The limiting contents of tantalum in hydrothermal fluids of different composition are determined and the comparative characteristics of Ta's behavior depending on the concentration and composition of the solution are obtained. It is found that the dependence of the solubility of tantalum oxide on temperature in mixed fluoride-chloride solutions is practically absent. In the region of low initial concentrations of solutions (0.01 m HF + 0.5 m HCl) the equilibrium concentration of Ta is only 10^{-7} mol / kg H₂O, and in the region of high fluid concentrations (2 m HF + 0.5 m HCl) it increases to 10^{-2} mol / kg H₂O.

Keywords: experiment, oxide tantalum, hydrothermal solubility, fluoride-chloride solutions

Проведены экспериментальные исследования поведения Ta при растворении оксида тантала в растворах смешанного состава (HF+HCl) при T = 400-500°C, P = 100МПа (буфер Co-CoO). Исходная концентрация HF изменялась от 0.01m 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 атомно-эмиссионный) методами, а твердую навеску - рентгенофазовым и микронзондовым методами.

Определены предельные содержания (растворимости) тантала в гидротермальных флюидах различного состава и получены сравнительные характеристики поведения тантала в зависимости от концентрации и состава раствора при T = 400, 500 и 550°C, 100 МПа (рис.1, 2, 3 и 4).

Результаты экспериментов, представленные на рис.1 показали, что тренды зависимости растворимости Ta₂O₅ от температуры в сложных флюидах смешанного состава (HF+HCl) различной концентрации при T = 400, 500 и 550°C, P = 100 МПа (буфер Co-CoO) практически идентичны. Установлено, что в области низких исходных концентраций F - иона (0.01mHF+0.5mHCl) равновесная концентрация Ta при T = 400 и 500°C составляет лишь 10^{-7} моль/кг H₂O, а при T = 550°C - 10^{-6} моль/кг H₂O. В области высоких концентраций F - иона (2 m HF+0.5 m HCl) F - иона равновесная концентрация Ta возрастает до 10^{-2} моль/кг H₂O, что позволяет утверждать, что при изученных температурах и P = 100МПа зависимость растворимости тантала от концентрации F - иона в смешанных флюидах имеет четко выраженный положительный характер.

На рис. 2, 3 и 4 для сравнения приведены тренды растворимости оксида тантала в зависимости от температуры в смешанных фторидно-хлоридных и в чистых фторидных растворах (Котова, 2017; Коржинская и Котова, 2017). Анализ результатов экспериментов по растворимости оксида тантала во фторидных и смешанных фторидно-хлоридных растворах в исследуемом интервале температур 400-550°C и P = 100 МПа показал, что добавка Cl- иона в виде 0.5 m HCl к фторидным растворам низкой концентрации (0.1 m HF) снижает растворимость оксида тантала примерно на 1.5 порядка, а при высоких содержаниях F-иона (1-2 m HF) растворимость тантала уменьшается примерно на 1 порядок. Температурная зависимость растворимости оксида тантала в смешанных фторидно-хлоридных растворах практически отсутствует.

Экспериментальные исследования по изучению растворимости Ta₂O₅ в смешанных флюидах (0.01-2m HF + 0.5m HCl) при T =400-550°C и P =100 МПа (буфер Co-CoO) показали, что только концентрированные фторидные и фторсодержащие растворы могут растворять соединения Ta и Nb и транспортировать эти элементы в высокотемпературных гидротермальных условиях.

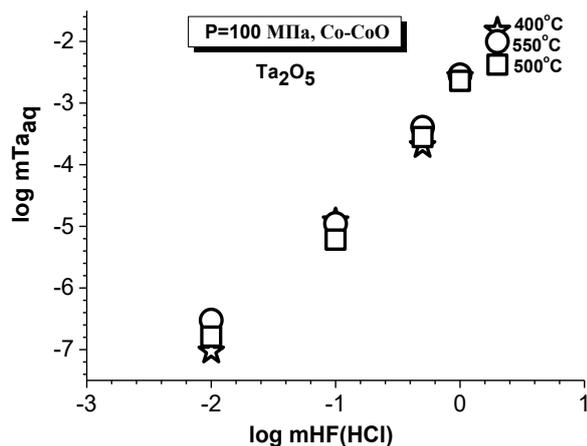


Рис. 1. Концентрационная зависимость содержания тантала в смешанных (HF+HCl) флюидах при растворении оксида тантала при $T = 400, 500$ и 550°C , $P = 100 \text{ MPa}$ (буфер Co-CoO).

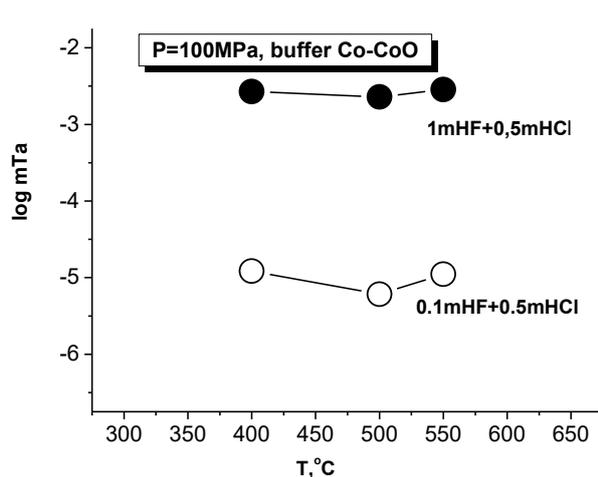


Рис. 2. Температурная зависимость растворимости Ta_2O_5 в растворах (0.1 m HF + 0.5 m HCl) и (1 m HF + 0.5 m HCl) при $P = 100 \text{ MPa}$ (буфер Co-CoO).

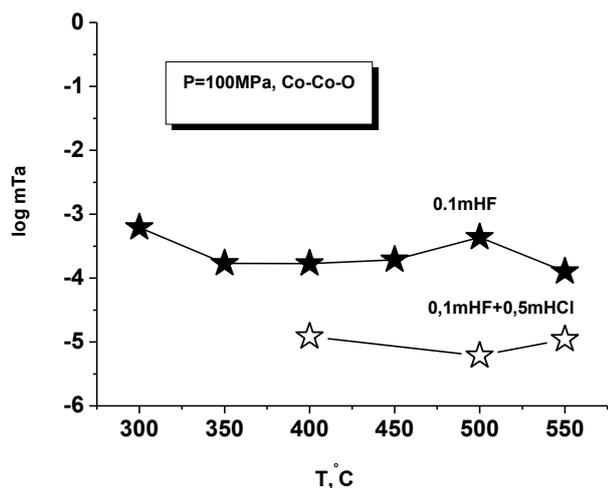


Рис. 3. Температурная зависимость растворимости Ta_2O_5 в растворах 0.1 m HF и (0.1 m HF + 0.5 m HCl) при $P = 100 \text{ MPa}$ (буфер Co-CoO).

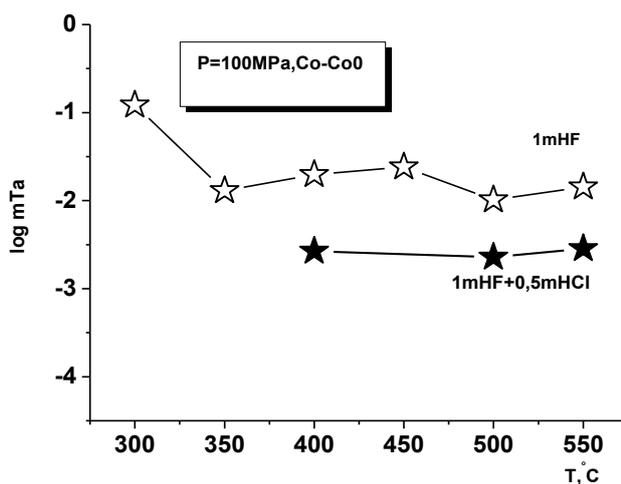


Рис. 4. Температурная зависимость растворимости Ta_2O_5 в растворах 1 m HF и (1 m HF + 0.5 m HCl) при $P = 100 \text{ MPa}$ (буфер Co-CoO).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ N 18-05-01001-а.

Литература

- Котова Н.П. Экспериментальное изучение влияния состава флюида (HF+HCl) на растворимость оксида тантала при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 100 \text{ MPa}$ // В сб.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2017). Отв. ред. О.А. Луканин. Москва, 18–19 апреля 2017 г. Москва. ГЕОХИ РАН. 2017. с. 132-133. ISBN 978-5-905049-16-3.
- Коржинская В.С., Котова Н.П. Поведение оксидов ниобия и тантала, пирохлора и танталита в смешанных водных растворах (HF+HCl) при $T = 550^\circ\text{C}$ и $P = 1000 \text{ бар}$ // В сб.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2017). Отв. ред. О.А. Луканин. Москва, 18–19 апреля 2017 г. Москва. ГЕОХИ РАН. 2017. с. 122-123. ISBN 978-5-905049-16-3.

УДК 548.58+549.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ
НА РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА НИОБИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ HCl И KCl**

Котова Н.П.

*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область
(kotova@iem.ac.ru)*

**EXPERIMENTAL STUDY OF TEMPERATURE INFLUENCE ON NIOBIUM OXIDE
SOLUBILITY IN CHLORIDE HCl AND KCl SOLUTIONS**

Kotova N.P.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district (kotova@iem.ac.ru)

Abstract. The dependence of Nb₂O₅ solubility as a function of temperature was investigated in HCl and KCl solutions with concentrations 0.01 and 1 m at 300 and 500 °C and 100 MPa under Co-CoO oxidizing conditions. It was found that in chloride solutions of different cationic composition (HCl and KCl), the temperature dependence of the solubility of Nb₂O₅ in the temperature range 300-550 °C, P = 100 MPa, (Co-CoO buffer) is weakly expressed. The solubility of niobium is low and ranges from 10⁻⁵ to 10⁻⁴ m.

Key words: experiment, oxide niobium, hydrothermal solubility, temperature, chloride solutions

Для моделирования условий образования танталовых месторождений, кроме магматического фактора, необходимо учитывать еще и роль гидротермально-метасоматических процессов. Поэтому нами проводятся экспериментальные исследования поведения редких металлов в водных флюидах при температурах и давлениях, соответствующих физико-химическим параметрам постмагматических процессов, направленные на получение количественных оценок физико-химических условий образования грейзеновых и альбититовых месторождений W, Mo, Sn, Ta, Nb и Li, связанных со стандартными известково-щелочными, в том числе и литий-фтористыми гранитами.

Получены новые экспериментальные данные по растворимости оксида ниобия (Nb₂O₅) — аналога природного минерала ниобоксида при T = 300 и 500°C, P = 100 МПа в хлоридных растворах HCl и KCl с концентрацией 0,1 и 1,0 м в присутствии кислородного буфера Co-CoO. Продолжительность опытов при T = 300°C составляла 30 суток, при T = 500°C - 21 сутки. Опыты проводились на гидротермальных установках высокого давления в заваренных платиновых ампулах с последующей закалкой по методике, используемой ранее при изучении растворимости оксидов ниобия и тантала во фторидных растворах.

Анализ закалочных растворов на определение концентрации Ta, Nb и элементов примесей проводился наиболее прецизионными и современными методами индукционно связанной плазмы ICP/MS и ICP/AES.

Для контроля конгруэнтного или инконгруэнтного растворения и для определения химического состава новообразованных фаз (в случае их появления) твердые продукты опытов изучались с помощью рентгенофазового и микронзондового методов анализа (Cam Scan MV2300(VE GA TS5130MM).

Экспериментальные данные по растворимости Nb₂O₅ при T = 300 и 500°C, P = 100 МПа, а также ранее полученные данные по растворимости Nb₂O₅ при T = 400 и 550°C, P = 100 МПа представлены на рис. 1 (Котова, 2015). Исследования показали, что при T = 300°C равновесные содержания ниобия в растворах 0, 1 м и 1м HCl практически имеют одно и то же значение (10^{-5.7} моль/кг H₂O). При повышении температуры от 300°C до 550°C содержание ниобия в растворе 0,1 м HCl незначительно увеличивается с 10^{-5.7} моль/кг H₂O до 10^{-5.3} моль/кг H₂O, оставаясь на том же низком уровне. В растворах 1 м HCl с ростом температуры от 300 до 550°C равновесное содержание ниобия увеличивается примерно на 1.5 порядка - с 10^{-5.7} моль/кг H₂O до 10^{-3.9} моль/кг H₂O.

На рис. 2 показаны тренды температурной зависимости растворимости оксида ниобия в растворах 0, 1 и 1м KCl при T = 300 и 550°C и P = 100МПа (Котова и Коржинская, 2015). Анализ результатов экспериментов по растворимости оксида ниобия в растворах 0,1 и 1 м KCl показал, что тренды зависимости растворимости оксида ниобия от температуры идентичны. С ростом

температуры от 300 до 550°C равновесное содержание ниобия в растворах 0,1 и 1 м KCl практически не изменяется, оставаясь на уровне 10^{-5} моль/кг H₂O.

Данные рентгенофазового метода анализа твердых продуктов опытов однозначно доказывают, что во всем изученном диапазоне концентраций хлоридных растворов HCl и KCl во всем изученном диапазоне температур при P = 100 МПа оксид ниобия растворяется конгруэнтно, то есть без изменения состава.

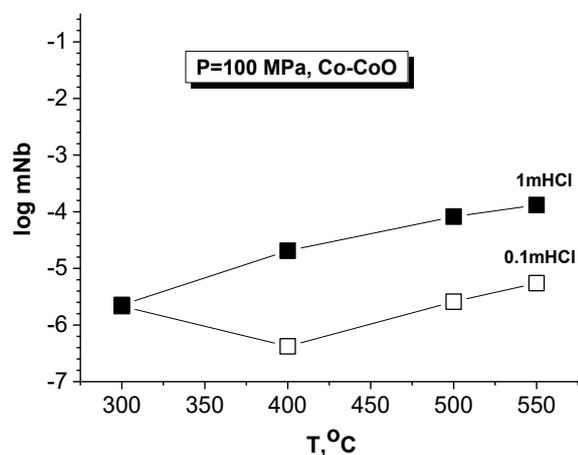


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости Nb₂O₅ в растворах HCl при P = 100 МПа (буфер Co-CoO).

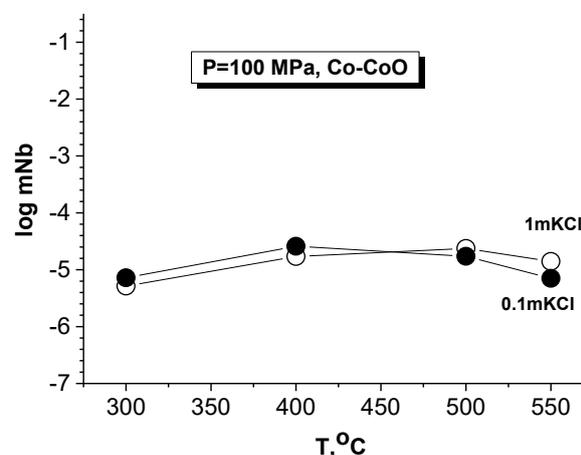


Рис. 2. Температурная зависимость растворимости Nb₂O₅ в растворах KCl при P = 100 МПа (буфер Co-CoO).

Экспериментально установлено, что в растворах HCl и KCl температурная зависимость растворимости Nb₂O₅ в интервале изученных температур 300-550°C, P=100 МПа, буфер Co-CoO слабо выражена. Растворимость ниобия низкая и находится в пределах 10^{-5} - 10^{-4} м. При таких низких концентрациях трудно судить о реальном массопереносе ниобия гидротермальными хлоридными растворами и возможности его концентрирования при образовании промышленных месторождений.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ N 18-05-01001-а.

Литература

- Котова Н.П. (2015) Экспериментальное исследование растворимости Nb₂O₅ в хлоридных растворах при T=300 и 550°C и P=100 МПа. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 21–22 апреля 2015 года в 2-х томах. Отв. редактор А.А.Кадик, - М: ГЕОХИ РАН, с.147
- Котова Н.П., Коржинская В.С. (2015) Экспериментальное изучение поведения оксида ниобия и природного пирохлора во фторидных и хлоридных растворах // В сб.: XVII Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии. Секция III- Фазовые равновесия в силикатных и рудных системах. Новосибирск, 2015, с.92.

УДК 550.42

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСА GEOCHEQ_ISOTOPE ДЛЯ СОВМЕСТНОГО РАСЧЕТА ХИМИЧЕСКИХ И ИЗОТОПНЫХ РАВНОВЕСИЙ НА ПРИМЕРЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА**Мироненко М.В.¹, Поляков В.Б.², Аленина М.В.¹**¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²Институт экспериментальной минералогии им Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка (mironenko@geokhi.ru, polyakov@iem.ac.ru)**SIMULTANEOUS CALCULATION OF CHEMICAL AND ISOTOPIC EQUILIBRIA WITH THE COMPLEX GEOCHEQ_ISOTOPE. CARBON ISOTOPES****Mironenko M.V.¹, Polyakov V.B.², Alenina M.V.**¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (), ²D.S.Korzinskii Institute of Experimental Mineralogy, Chernogolovka (mironenko@geokhi.ru, polyakov@iem.ac.ru)

Abstract. A computer program has been developed to calculate simultaneously both chemical and isotopic equilibria, and consecutive thermodynamic data on carbon isotopic factors were added into the data base *GEOCHEQ* (Mironenko et al., 2000) for such calculations. Rare isotopes of a number of chemical elements were entered into the data base as new independent components. Accordingly rare isotopologies of substances were added to the list of substances. Assumption on ideality of isotopic mixtures was used. Gibbs free energies $G^*(T, P)$ of rare isotopologies for specified T and P ranges are calculated on the basis of formalism of β -factor: $G^*(T, P) = G(T, P) - RT[\ln \beta + 1.5 \ln \beta(m^*/m)]$, where $G(T, P)$ is Gibbs free energy of the main isotopolog, β is a β -factor, m^* and m are masses of isotopes. Both experimental and theoretical available data on equilibrium carbon isotopic factors were critically evaluated and agreed. Temperature dependencies of β -factors were approximated by a polynomial, and its coefficients were entered into the data base. As example, we calculated chemical and carbon isotopic equilibria in heterogeneous hydrothermal systems “CaO-¹²CO₂-¹³CO₂-H₂O” and “CaO-FeO-¹²CO₂-¹³CO₂-H₂O” depending on pH (pH=4÷11) at T=200°C and P=100 bar. It is shown the possibility to simulate mineral formation in hydrothermal systems, accompanied by carbon isotope fractionation among phases and species, using the complex *GEOCHEQ_ISOTOPE*.

Keywords: chemical and isotopic equilibria calculation, Gibbs energy minimization, β -factor, thermodynamic data base

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные исследования изотопного состава минералов и флюидных включений в минералах гидротермальных месторождений свидетельствуют о том, что процессы химической дифференциации вещества, приводящие к формированию рудной минерализации, сопровождаются значимым фракционированием изотопов между фазами. Имеются два метода моделирования геохимических процессов с учётом изотопных эффектов: метод Омото (Омото Рай, 1982) и метод изотопно-химической системы (Гричук, 2000). В методе Омото расчёт изотопных составов в закрытой химически реагирующей системе производится в два этапа. На первом этапе определяют равновесный химический состав системы, а затем рассчитывают равновесное распределение изотопов между веществами, участвующими в изотопном обмене. В методе изотопно-химической системы, идея которого предложена Рьженко (Гричук, 2000), расчёт химического и изотопного состава системы проводится совместно методом минимизации свободной энергии, причём в качестве новых независимых компонентов к химическим элементам добавляются их изотопы. Этот метод является более строгим, чем метод Омото, однако его применение ограничено относительно простыми молекулярными системами с однократным изотопным замещением. Это обусловлено тем, что до сих пор не создано банков данных и компьютерных комплексов, позволяющих применять этот метод к широкому кругу геохимических систем и процессов. В данной работе сделана такая попытка на примере изотопов углерода.

ПОДХОДЫ И МЕТОДЫ. УГЛЕРОДНЫЕ РАВНОВЕСНЫЕ ИЗОТОПНЫЕ ФАКТОРЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Целью данной работы является создание компьютерной программы для совместного расчёта химических и изотопных равновесий и расширение базы термодинамических данных за счёт

добавления согласованной термодинамической информации по углеродным изотопным факторам для проведения таких расчётов. Это сделано на основе разработанного М.В. Мироненко, Н.Н. Акинфиевым, Т.Ю. Мелиховой комплекса *GEOCHEQ* (Мироненко и др., 2000), предназначенного для расчета химических превращений в гидротермальных и гидрогеохимических процессах. Основу термодинамической базы данных комплекса составляет хорошо известная база SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) с дополнениями и исправлениями. Химические равновесия рассчитываются методом минимизации свободной энергии Гиббса по алгоритму выпуклого симплекса. *GEOCHEQ* содержит утилиты для расчета свободных энергий минералов и компонентов твёрдых, водных и газовых растворов по параметрам их уравнений состояния в широком интервале Т и Р и утилиты формирования входных данных для программы расчета равновесий в системах заданного химического состава при заданных Т и Р. Модификация комплекса для расчёта изотопных равновесий реализована за счет добавления редких изотопов ряда элементов в базу данных в качестве новых независимых компонентов. Соответственно, в список веществ базы данных добавлены редкие изотопологи этих веществ.

Подход использует приближение идеальности смеси изотопов, которое обычно полагают выполненным в геохимических изотопных исследованиях. В этом приближении изотопные замещения ядер данного элемента в разных позициях не влияют друг на друга, а наблюдаемое фракционирование изотопов не зависит от кратности изотопного замещения. Для молекул это приближение обычно формулируют в виде правила геометрического среднего (Галимов, 1974). Взаимовлияние изотопных замещений разных элементов (перекрёстные, «clumped» изотопные эффекты) предполагается незначительным вследствие малости изотопных эффектов и не учитывается.

Необходимые для расчёта равновесий энергии Гиббса редких изотопологов в исследуемом интервале Т и Р рассчитывали на основе формализма β -фактора. В рамках этого формализма коэффициент равновесного фракционирования изотопов между веществами А и В выражается через их β -факторы:

$$\Delta_{A/B} \approx \ln(\alpha_{A/B}) = \ln \beta_A - \ln \beta_B, \quad (1)$$

где α - коэффициент изотопного фракционирования, β - β -фактор, Δ – изотопный сдвиг. β -фактор определяется через разность энергий Гиббса изотопологов, в расчёте на изотопное замещение одного атома данного элемента:

$$\ln \beta = \frac{G(P, T) - G^*(P, T)}{zRT}, \quad (2)$$

где m^* и m – массы изотопов, G^* и G – энергии Гиббса соответствующих изотопологов, z – кратность изотопного замещения.

В определении (2) предполагается, что изотопному замещению подвергаются атомы элемента в эквивалентных позициях. В этом случае β -фактор не зависит от степени изотопного замещения в приближении идеальности изотопной смеси и может рассматриваться как β -фактор химического соединения в целом. Если не интересоваться внутримолекулярными изотопными эффектами, то можно распространить определение (2) на β -фактор химического соединения, в котором атомы данного элемента присутствуют в неэквивалентных позициях в молекуле или кристаллической ячейке (Галимов, 1974; 2006; Поляков, 1987). В этом случае, $\ln \beta$ соединения в целом можно рассчитывать по уравнению (2) для изотопного замещения максимальной кратности. Такое определение β -фактора сохраняет уравнение (1) для расчётов коэффициентов фракционирования.

В рамках описанного формализма β -фактора нет необходимости рассматривать все редкие изотопологи данного химического соединения в качестве зависимых компонентов, но достаточно рассмотреть только его однозамещённый изотополог с β -фактором, который рассчитывается по уравнению (2) для изотопного замещения максимальной кратности. Энергия Гиббса этого редкого изотополога рассчитывается в соответствии с уравнением (2):

$$G^*(T, P) = G(T, P) - RT[\ln \beta + 1.5 \ln \beta(m^* / m)]. \quad (3)$$

Таким образом, для расчёта равновесных изотопных эффектов в базу данных по веществам комплекса *GEOCHEQ* необходимо дополнительно ввести значения β -факторов, по которым рассчитываются энергии Гиббса редких изотопологов. Поскольку, β -факторы слабо изменяются с давлением (Polyakov, Kharlashina, 1994), достаточно учесть только зависимость от температуры.

Мы провели критический анализ имеющихся данных по равновесным изотопным углеродным факторам, полученным как экспериментальными, так и расчетными методами, согласовали их, унифицировали их температурные зависимости в виде полинома по обратным степеням абсолютной температуры:

$$10^3 \ln \beta = A_0 + A_{0.5}x^{0.5} + A_1x^1 + A_2x^2 + A_3x^3 + A_4x^4 + A_5x^5 + A_6x^6, \quad (4)$$

где $x = 10^6/T^2$, а A_i – коэффициенты полинома. Таким образом, для каждого вещества необходимо хранение значений восьми коэффициентов полинома (4). Мы организовали хранение этой информации по изотопологам в базе данных. Значения коэффициентов температурной зависимости (4) углеродных β -факторов соединений, внесенных нами в базу данных *GEOSHEQ_Isotope*, приведены в Табл. 1.

ПРИМЕР РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И УГЛЕРОДНЫХ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ В УГЛЕКИСЛОЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ

В качестве примера расчета изменения равновесного химического состава и изотопного состава углерода минералов и флюидных фаз в зависимости от кислотности водного раствора приведены расчеты химических и углеродных изотопных равновесий в системах «1 моль CaO+1 кг H₂O+(3.956 молей ¹²CO₂+0.044 моля ¹³CO₂)» (рис. 1) и «1 моль CaO+1 моль FeO+1 моль H₂O+ (3.956 молей ¹²CO₂+0.044 моля ¹³CO₂)» (рис. 2) при температуре 200° С и давлении 100 бар в диапазоне pH от 4 до 11. Общий изотопный состав систем $\delta^{13}C$ был принят равным нулю.

При расчете первой системы рассматривались следующие минералы и частицы водного и газового растворов: кальцит(Ca(¹²C,¹³C)O₃), H₂Oaq, ¹²CO₂aq, ¹³CO₂aq, H¹²CO₃⁻, H¹³CO₃⁻, ¹²CO₃²⁻, ¹³CO₃²⁻, OH⁻, O₂aq, H₂aq, H⁺, CaOH⁺, Ca²⁺, ¹³CO₂g, ¹²CO₂g, H₂g, O₂g. При расчете Fe-содержащей системы к этому списку были добавлены гематит(Fe₂O₃), магнетит(Fe₃O₄), сидерит(Fe(¹²C,¹³C)O₃), FeO₂⁻, FeO⁺, FeOaq, Fe³⁺, Fe²⁺, HFeO₂⁻, FeOH⁺, HFeO₂aq, FeOH²⁺, ¹³CH₄g, ¹²CH₄g.

Таблица 1. Коэффициенты полинома (4) для расчёта температурной зависимости углеродных β -факторов

Соединение	Коэффициенты полинома							
	A ₀	A _{0.5}	A ₁	A ₂	A ₂ ×10 ²	A ₄ ×10 ³	A ₅ ×10 ⁴	A ₆ ×10 ⁵
Calcite	-	-	24.69170	-1.22146	5.80232	-1.27549		
Aragonite	-	-	25.57153	-1.32055	6.48119	-1.45849		
Vaterite	-	-	24.62878	-1.36059	6.61550	-1.50240		
Magnesite	-	-	25.72020	-1.30419	6.33267	-1.41708		
Dolomite	-	-	25.02855	-1.24386	5.93745	-1.31065		
Cerussite	-	-	23.80316	-1.15936	5.42861	-1.17710		
Otavite	-	-	24.09639	-1.16669	5.45482	-1.18405		
Rhodochrochite	-	-	24.43816	-1.20111	5.69815	-1.25333		
Siderite	-	-	24.91820	-1.25280	6.04819	-1.34843		
Smithonite	-	-	24.41223	-1.19143	5.60703	-1.22363		
Strontianite	-	-	25.07279	-1.27367	6.17258	-1.37614		
Witherite	-	-	24.57473	-1.22627	5.85542	-1.29090		
Li ₂ CO ₃	-	-	24.41182	-1.19370	5.63244	-1.23103		
Na ₂ CO ₃	-	-	24.39487	-1.19289	5.60456	-1.22203		
CH ₄	-	-	19.49097	-1.85392	13.9148	-5.24472	0.750342	
C ₂ H ₆	-	-	19.84650	-1.63138	11.5636	-4.25168	0.600520	
Graphite	-	-	21.46900	-1.24880	87.5020	-4.00540	0.835960	
CO ₂ (gas)	-0.095	-	30.57400	-4.01460	5.93650	-57.1640	29.9360	-6.4077
CO ₂ aq	-0.095	-	30.27005	-3.98476	59.2563	-57.1640	29.9360	-6.4077
CO ₃ ²⁻	-0.095	-	24.78281	-2.71748	49.9633	-54.6798	29.9360	-6.4077
HCO ₃ ⁻	-0.095	32.68883	50.43451	-5.29808	63.3267	-57.1640	29.9360	-6.4077

На рис. 1А видно, что во всем диапазоне рН устойчив кальцит. При рН = 4 – 7 существует газовая фаза, состоящая преимущественно из углекислоты. С повышением щелочности раствор интенсивно поглощает CO_2 , которая гидролизуется сначала в ион HCO_3^- , затем в CO_3^{2-} . На рис. 1Б видно, что газовая фаза заметно обогащена тяжелым изотопом углерода относительно кальцита (от 0.73 до 0.88‰) и водного раствора (от 0.86 до 1.51‰). В диапазоне кислых значений рН водный раствор слегка обогащен легким углеродом относительно кальцита, при рН = 4 $\Delta^{13}\text{C}_{\text{водн.р-р-кальцит}} = -1.34\text{‰}$. Этот эффект заметно усиливается с ростом щелочности и доминированием в растворе вначале иона HCO_3^- , а затем иона CO_3^{2-} . При рН = 11 $\Delta^{13}\text{C}_{\text{водн.р-р-кальцит}} = -5.63\text{‰}$.

На рис. 2А видно, что в диапазоне рН = 4 – 11 также устойчив кальцит. Что касается железосодержащих минералов, вначале устойчива ассоциация сидерит-гематит, причем последний присутствует в очень малых количествах ($3.6 \cdot 10^{-6}$ – $1.45 \cdot 10^{-6}$ моль). До близонейтральных величин рН присутствует газовая, существенно углекислая с крайне низким содержанием метана фаза. В близонейтральной области ассоциация сидерит-гематит сменяется магнетитом, газовая фаза исчезает и затем вновь появляется при росте рН уже как существенно метановая. Образование метана приводит к резкому обогащению газовой фазы легким углеродом (рис. 2Б) относительно водного раствора и тем более кальцита. Таким образом, окисление железа сидерита до магнетита за счет восстановления карбонатного углерода до метана привело к резкому обогащению кальцита относительно газовой фазы тяжелым изотопом углерода, вплоть до $\Delta^{13}\text{C}_{\text{газ-кальцит}} = -29.72\text{‰}$.

Приведенные примеры, несмотря на их определённую схематичность, показывают, что с помощью комплекса *GEOSCHEQ Isotope* можно моделировать минералообразование, сопровождаемое фракционированием изотопов углерода, в конкретных гидротермальных системах, для которых имеется информация о температуре и давлении, о составе гидротермальных растворов и направлении их движения, о режиме поведения углекислоты, об источнике флюидов. Это создаёт предпосылки для моделирования условий и процессов, приводящих к формированию наблюдаемых фазового, минерального и изотопного состава гидротермальных новообразований и флюидных включений.

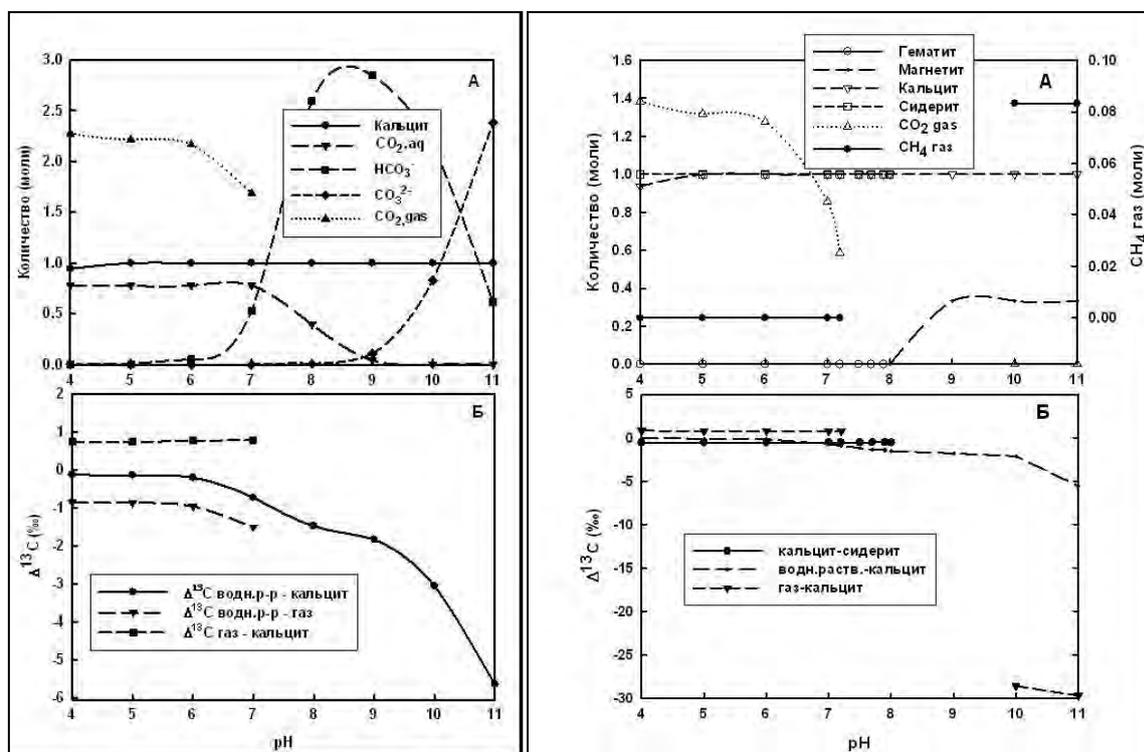


Рис.1. Равновесный химический состав (А) и фракционирование изотопа углерода (Б) в системе «1 моль CaO + 1 кг воды + (3.956 молей $^{12}\text{CO}_2$ + 0.044 моля $^{13}\text{CO}_2$)» при температуре 200°C и давлении 100 бар в зависимости от рН.

Рис. 2. Равновесный химический состав (А) и фракционирование изотопа углерода (Б) в системе «1 моль CaO + 1 моль FeO + 1 кг воды + (3.956 молей $^{12}\text{CO}_2$ + 0.044 моля $^{13}\text{CO}_2$)» при температуре 200°C и давлении 100 бар в зависимости от рН.

Авторы выражают благодарность проф. Д.В. Гричку за плодотворную дискуссию и ценные замечания.

Литература

- Галимов Э.М. (1974) Приближенный способ нахождения термодинамических изотопных факторов соединений углерода. *Журн. физ. химии*. **48**, 290–296.
- Галимов Э.М. (2006) Органическая геохимия изотопов. *Вестник РАН* **76**, 978–988.
- Гричук Д.В. (2000) Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Научный мир. 304 с.
- Мироненко М.В., Акинфиев Н.Н., Мелихова Т.Ю. (2000) GEOCHEQ – комплекс для термодинамического моделирования геохимических процессов. *Вестник ОГГГГН РАН*. 5(15). (URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/5_000/term10).
- Поляков В.Б. (1987) Изотопный фактор соединений, содержащих несколько атомов одного элемента. *Геохимия* (7), 1040–1044.
- 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 bars and 0° to 1000°C. *Comp. Geosci.* **18**, 899–947.
- Омото Х., Рай Р. (1982) Изотопы серы и углерода. *Геохимия гидротермальных рудных месторождений*. (под ред. Барнса Х.Л.). М.: Мир, 405–450.
- Polyakov V.B., Kharlashina (1995) The use of heat capacity data to calculate carbon isotope fractionation between graphite, diamond, and carbon dioxide: A new approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2561–2572.

УДК 548.4:553.21

ОСОБЕННОСТИ УСЛОВИЙ РУДООБРАЗОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДОБРОЕ (ЕНИСЕЙСКИЙ КРЯЖ) ПО ДАННЫМ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ

Некрасова Н.А., Сильянов С.А., Бурнакова Ю.В.

Сибирский федеральный университет, Красноярск (natalja_nekrasova@mail.ru)

ORE FORMATION FEATURES AT THE DOBROYE DEPOSIT (YENISEI RIDGE) AS PER THERMOBARIC GEOCHEMISTRY DATA

Nekrasova N.A., Silyanov S.A., Burnakova Yu.V.

Siberian Federal University, Krasnoyarsk (natalja_nekrasova@mail.ru)

Abstract. Fluid inclusions in the vein quartz of the Dobroye deposit in the Sovetskoye ore cluster in the Yenisei Ridge have been studied and typified. Quartz-vein formations of the Dobroye deposit were formed of the heterogenous solution at the minimum temperatures of 180 to 362 °C with the participation of high-salinity fluids mainly containing Mg and Na chlorides in variable density and pressure conditions. The gaseous phase of the mineral-forming fluid is characterized by the carbon dioxide-nitrogen-methane and nitrogen-carbon dioxide-methane composition. The parameters of the hydrothermal fluid have been compared with the Sovetskoye gold-ore deposit located within the cognominal ore cluster.

Keywords: Yenisei Ridge, gold ore genesis, thermobaric geochemistry, ore forming fluid, gold

Месторождение Доброе расположено в Заангарской части Енисейского кряжа на территории Северо-Енисейского района Красноярского края (рис. 1). Его запасы насчитывают: по категории C_1 858 кг металла при среднем содержании золота 1,4 г/т; по категории C_2 в контуре проектного карьера в количестве 6761 кг металла при среднем содержании золота 2,0 г/т. золота. Отоработка ведется открытым способом. Месторождение относится к золото-кварцевой малосульфидной формации.

Рудные тела в виде сульфидизированных метасоматитов и жилами кварца залегают субсогласно сланцеватости метапелитов горбилкокской свиты (рис. 2).

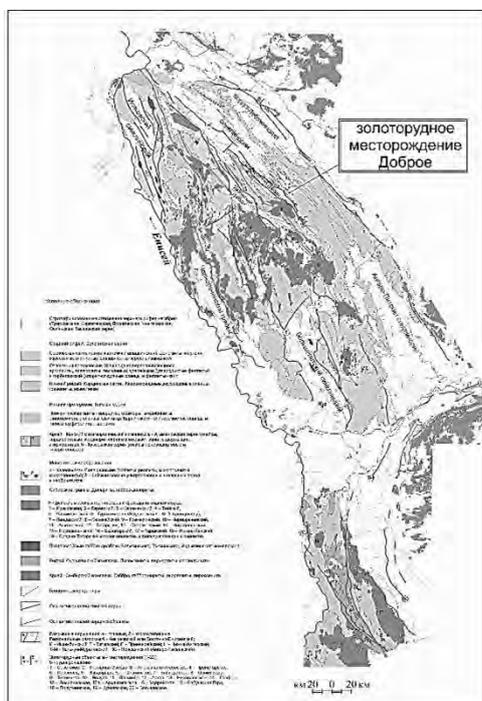


Рис. 1. Схема геологического строения Енисейского кряжа (по В.В. Жабину, О.Г. Черкасовой, 1968 г., с упрощениями А.М. Сазонова).

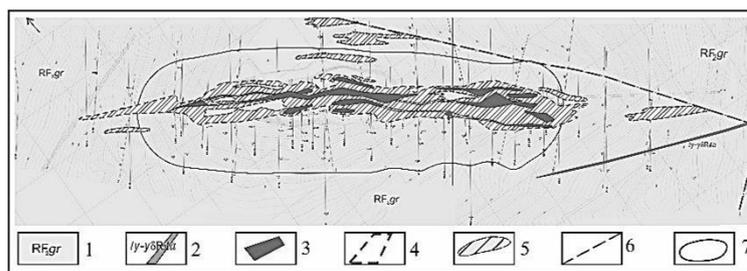


Рис. 2. Фрагмент геологического плана месторождения Доброе (по материалам ООО «Соврудник»). 1 – горбилкокская свита. Сланцы кварц-хлорит-серицитового и кварц-серицит-хлоритового состава; 2 – дайко- и жилаобразные тела гранодиорит-порфиров, плагиопорфиров; 3 – рудные тела; 4 – контур рудных тел, не выходящих на поверхность; 5 – минерализованные зоны; 6 – разрывные нарушения; 7 – контур карьера по поверхности.

В жильном кварце месторождения Доброе выделены первичные, вторичные и первично-вторичные генерации включений. По фазовому составу отмечены однофазные ($\Gamma_{CO_2 \pm CH_4 \pm N_2}$) и ($Ж_{CO_2 \pm CH_4 \pm N_2}$), двухфазные ($Ж_{H_2O} + \Gamma$) и ($Ж_{H_2O} + Ж_{CO_2 \pm CH_4 \pm N_2}$), трехфазные ($Ж_{H_2O} + Ж_{CO_2} + \Gamma_{CO_2 \pm CH_4 \pm N_2}$) типы включений. Включения встречаются группами до нескольких десятков представителей, их размеры не превышают 20 мкм. В пределах одной группы соотношение жидкой и газовой фазы во

включениях может меняться от 10:90 до 80:20. Формы вакуолей чаще округлые изометричные, вытянутые или неправильные (рис. 3).

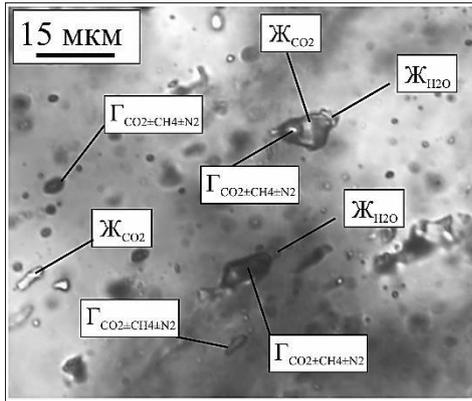


Рис. 3. Микрофотография индивидуальных флюидных включений в жильном кварце месторождения Добросе.

Температура общей гомогенизации индивидуальных флюидных включений в жильном кварце месторождения, которая соответствует минимальной температуре минералообразования, варьирует от 180 до 320С°(n=27). Гомогенизация происходила в жидкую и газовую фазы, для некоторых включений наблюдались критические явления (границы фаз исчезали). Температурный интервал разгерметизации (декрипитации) вакуолей составил 214-362С°. Температура эвтектики, которая характеризует состав раствора, определена в интервале -22...-39С°; интервал температур плавления льда, характеризующий концентрацию солей в растворе, составил -2...-17С°, что соответствует солености от 4,5 до 20 мас.%, NaCl-экв. Температуры частичной гомогенизации и плавления газгидрата в газонасыщенных растворах составили -127...-13 и -57...-79 С°, соответственно, с гомогенизацией в жидкую и газовую фазы, а также с критическими явлениями.

Спектроскопией комбинационного рассеяния изучены первичные и первично-вторичные флюидные включения в жильном кварце (n=66). Математическим анализом КР-спектров определены концентрации CO₂, CH₄, N₂, SO₂. Для каждого включения рассчитан коэффициент CH₄/CO₂, характеризующий окислительно-восстановительные параметры минералообразующего флюида.

Во всех образцах кварца в составе газовой фазы включений выявлено присутствие четырех компонентов: CO₂, CH₄, N₂, SO₂, концентрации которых, позволяют выделить по составу следующие группы (мол.%): 1 – существенно азот-содержащие (N₂-56-100); 2 – существенно метан-содержащие (CH₄-51,3-97); 3 – существенно углекислотные (CO₂-53-98). Отношение CH₄/CO₂ изменяется от 0,005 до 97. Монокомпонентных включений, отмеченных в кварце некоторых золоторудных месторождений Енисейского края Н.А. Гибшер с соавторами (Гибшер и др., 2017), нами не наблюдалось.

Кварц вмещающей зоны характеризуется наличием всех трех типов включений. При этом из 14 исследованных представителей – существенно метановых всего 2. Существенно углекислотных и существенно азотсодержащего состава включений равное количество – по 5 (рис. 4). Отношение метана и углекислоты варьирует в интервале от 0,09 до 97.

В кварце околорудных зон из 12-ти представителей существенно метан-содержащих включений определено три; существенно углекислотных – 7; существенно азотсодержащих – 2 (рис.4). Отношение метана и углекислоты варьирует от 0,08 до 75,9.

В кварце рудных зон исследовано 26 включений, 6 из которых имеют существенно углекислотный состав; 1 представитель существенно метан-содержащий; 15 включений преимущественно азотистого состава (рис. 4?). В четырех включениях определена двуокись серы. Отношение метана и углекислоты варьирует от 0,01 до 51,3.

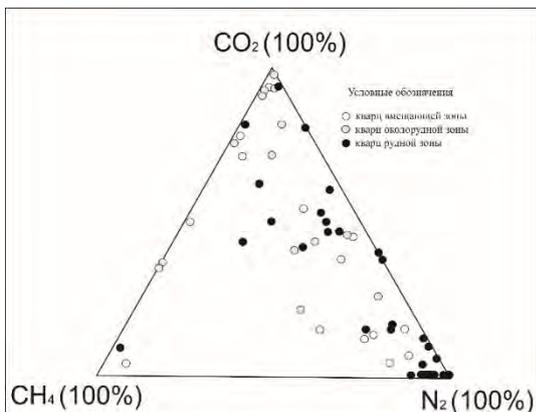


Рис. 4. Тройная диаграмма состава газовой фазы флюидных включений в жильном кварце месторождения Добросе (по данным КР-спектроскопии).

Полученные нами результаты, сопоставимы с аналогичными исследованиями для золоторудного месторождения Советское, которое вместе с месторождением Доброе находится в одном рудном узле. На месторождении Советском также отмечаются включения с различными фазовыми соотношениями в пределах одной группы. Температуры общей гомогенизации флюидных включений в жильном кварце по разным данным составляют интервал от 50 до 630С° с гомогенизацией в жидкую и газовую фазы, а также с критическими явлениями. Рудные зоны месторождения Советского сформированы флюидами с концентрацией солей до 25 мас.% NaCl-экв. с преобладанием хлоридов Mg и Na. Газовая фаза также характеризуется поликомпонентным составом. По данным Томиленко А.А. с соавторами газовая фаза флюидных включений месторождения Советское имеет следующий состав (мол.%): рудная зона (n=36) CO₂-0-98,2, CH₄-0-88,7, N₂-3,3-100, H₂S-0-0,7; безрудная зона (n=14) CO₂-70-98,1, CH₄-0,3-19,9, N₂-0,6-19,9, H₂S-0-0,1. Отмечена корреляция содержаний углекислоты и азота с золотоносностью (Долгов и др., 1990; Томиленко и др., 2001).

На основании исследования первичных и первично-вторичных индивидуальных флюидных включений в жильном кварце можно сделать следующие выводы. Месторождение Доброе сформировано гетерогенным раствором при минимальных температурах образования кварца от 180 до 362С°, в изменчивых условиях плотности и давления (возможно в условиях кипения). Водная фаза флюида характеризуется присутствием хлоридов Mg и Na и соленостью до 20 мас.% NaCl-экв. Газовая фаза имеет азот-углекислотно-метановый и углекислотно-азот-метановый состав, отмечено присутствие SO₂. Кварц рудных зон месторождения Доброе образован в более окислительных условиях, чем кварц вмещающих и околорудных зон. Смещение рамановских спектров газовой фазы включений в область низких частот может говорить об их высокой плотности. Окончательный облик жильного кварца месторождения Доброе сформирован в результате сложного полистадийного процесса в изменчивых окислительно-восстановительных условиях. Термобарогеохимические условия образования кварцевых жил месторождений Доброе и Советское сопоставимы преимущественно по химическим параметрам (состав раствора и газовой фазы) с корреляцией высоких содержаний углекислоты и азота в рудообразующем флюиде.

Работа подготовлена в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 5.2352.2017/ПЧ), а также при поддержке Фонда М. Прохорова (договор № АМ-143/17).

Литература

- Гибшер Н.А., Рябуха М.А., Томиленко А.А., Сазонов А.М., Хоменко М.О., Бульбак Т.А., Некрасова Н.А. Характеристика металлоносных флюидов и возраст формирования золоторудного месторождения Панимба (Енисейский край, Россия) // Геология и геофизика, 2017, т. 58, №11, с. 1721-1741.
- Гибшер Н.А., Томиленко А.А., Рябуха М.А., Тимкина А.Л. Золоторудное месторождение Герфед: характеристика флюидов и РТ-условия формирования кварцевых жил (Енисейский край, Россия) // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 11. С. 1851 – 1867.
- Долгов Ю.А., Томиленко А.А., Гибшер Н.А. Флюидный режим формирования и термобарогеохимические критерии золотоносности кварцевых жил в метаморфических породах / термобарогеохимия минералообразующих процессов. Вып. 1. Общие вопросы: Сб. научн. Тр. // АН СССР, Сиб. отделение, Ин-т геологии и геофизики, Новосибирск, 1990, с. 7-19.
- Томиленко А.А., Гибшер Н.А. Особенности состава флюида в рудных и безрудных зонах Советского кварц-золоторудного месторождения, Енисейский край (по данным изучения флюидных включений) // Геохимия, 2001, №2, с. 167-177.

УДК 548.58+549.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПИРОХЛОРА В РАСТВОРАХ NaF ПРИ 800°C, 170 – 230 МПа**Редькин А.Ф., Котова Н.С.***Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (redkin@iem.ac.ru, kotova@iem.ac.ru)***EXPERIMENTAL STUDY OF PYROCHLORE SOLUBILITY IN NaF SOLUTIONS AT 800°C, 170 – 230 MPa****Redkin A.F., Kotova N.P.***Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district (redkin@iem.ac.ru, kotova@iem.ac.ru)*

Abstract. Preliminary data on pyrochlore solubility in NaF solutions at 800°C, 170-230 MPa are obtained. It is shown that pyrochlore solubility in NaF solutions is 10-30 times higher than that of microlite. It is found that at the immiscibility boundary ($HS-I \rightarrow L_1+L_2$), an abrupt increase in the solubility of pyrochlore is observed.

Keywords: experiment, pyrochlore, solubility, fluoride solutions

Пирохлор, является главным ниобий содержащим рудным минералом, поэтому исследование его поведения в гидротермальных и магматических системах представляет интерес для генезиса соответствующих редкометалльных месторождений. Ниобий и тантал содержащие рудные минералы обладают низкой растворимостью в гидротермальных растворах, поэтому считается, что их образование связано с эволюцией фторсодержащих магматических расплавов. Вместе с тем в ряде работ (Zaraisky et al., 2010; Коржинская, Котова, 2012; Редькин, Котова, 2016) было показано, что фторидные растворы способны накапливать значительные концентрации ниобия и участвовать в перекристаллизации редкометалльных руд. Преимущественной формой переноса ниобия являются фторидные комплексы. Особый интерес представляют растворы фторида натрия, поскольку натрий является доминирующим катионом большинства гидротермальных растворов магматогенного генезиса.

Исследование растворимости пирохлора ($Pcl - (NaCa)Nb_2O_6F$) проведено в растворах, содержащих 0.1 – 16 *m*NaF, охватывающих как гомогенную область растворов (HS-I и HS-II), так и область флюидной несмесимости (L_1+L_2) в системе NaF-H₂O (Рис. 1). В системе NaF-H₂O при 800°C существует ограниченная область несмесимости растворов (Редькин и др., 2016), в которой проявляется особенность гидролиза NaF, влияющая на растворимость рудного минерала. Область несмесимости (L_1+L_2) оконтурена по результатам исследования растворимости микролита, $(NaCa)Ta_2O_6F$, в растворах NaF. При 800°C и 170, 200 и 230 МПа содержания NaF в L_1 и L_2 флюидных фазах соответственно равны 1 и 11 мас. %, 5 и 26 %, 12 и 25 %, соответственно. Т.к. пирохлор, как это будет показано ниже, имеет низкую растворимость, границы флюидной несмесимости не могут заметно измениться и все несоответствия могут быть связаны с методикой эксперимента, прежде всего точностью задания температуры и давления в реакционной зоне.

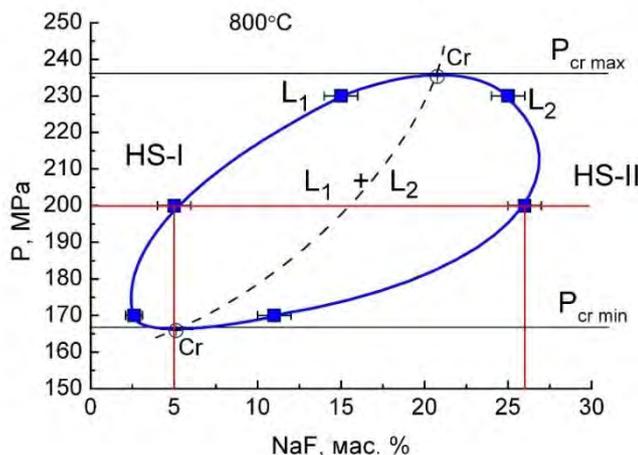


Рис. 1. Область флюидной несмесимости (L_1+L_2) в системе NaF-H₂O при 800°C.

Опыты проводили на газовом сосуде при одновременной загрузке в контейнер 4-5 ампул, а также на гидротермальной установке УВД в реакторах диаметром 6-8 мм. Растворы после опытов анализировали методами ICP-AES и ICP-MS. Твердые фазы исследовали на цифровом электронном сканирующем микроскопе CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM) TPPT и рентгенофазовым методом анализа на цифровом дифрактометре ДРОН-7. В твердых продуктах опытов присутствовали пирохлор (Pcl) и флюорит (Flu).

Результаты анализа растворов на содержание ниобия представлены на рис. 2.

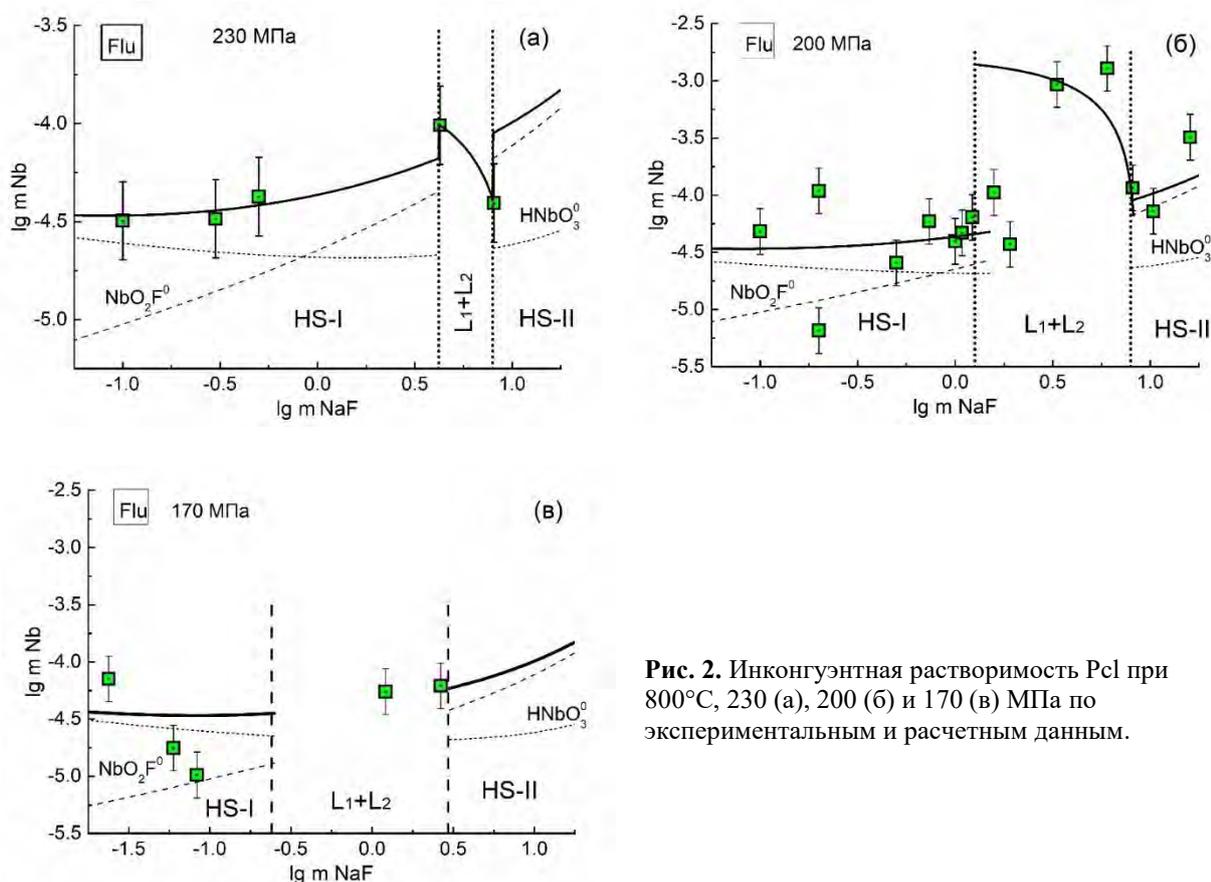
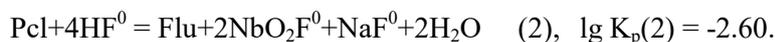
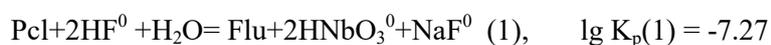


Рис. 2. Инконгуэнтная растворимость Pcl при 800°C, 230 (а), 200 (б) и 170 (в) МПа по экспериментальным и расчетным данным.

Полученные экспериментальные данные использованы для определения основных форм переноса Nb^{5+} во фторидных растворах. Расчеты выполнены по программе OptimA (Shvarov, 2015). Установлено, что основными формами ниобия в изученных фторидных растворах могли быть частицы HNbO_3^0 , NbO_2F^0 . Другие частицы, NbOOHF_2^0 , $\text{Na}_6\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^0$, NaNbO_3^0 , подобные тем, которые установлены для тантала, если и присутствуют, то в незначительных количествах. В результате проведенных термодинамических расчетов определены константы реакций:



На рис. 2 концентрации частиц HNbO_3^0 , NbO_2F^0 показаны прерывистыми линиями, а суммарная концентрация ниобия в гомогенных растворах показана сплошной линией. Экспериментальные данные указывают на особенность изменения растворимости в области флюидной несмесимости – кажущаяся растворимость пирохлора падает с ростом суммарной концентрации NaF. Согласно проведенным исследованиям установлено, что в гомогенной области растворов NaF концентрация ниобия, равновесная с Pcl+Flu, находится в пределах от $3 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ моль/кг H_2O , что в 10-30 раз выше, чем концентрация тантала в равновесии с микролитом и флюоритом (Редькин и др., 2016).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ N 18-05-01001-а.

Литература

- Zaraisky, G. P., Korzhinskaya, V., and Kotova, N. 2010. Experimental studies of Ta₂O₅ and columbite–tantalite solubility in fluoride solutions from 300 to 550°C and 50 to 100 MPa. *Miner. Petrol.* 99: 287–300. DOI 10.1007/s00710-010-0112-z.
- Коржинская В.С., Котова Н.П. 2012. Экспериментальное моделирование возможности гидротермального транспорта ниобия фторидными растворами. ВЕСТНИК ОНЗ РАН, ТОМ 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG, 2012.
- Редькин А.Ф., Котова Н.П. Влияние концентрации NaF на растворимость пирохлора при 800°C, 200 МПа. Материалы XVII международной конф.: Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле. Москва-Борок, 26-30 сент. 2016. Москва, с. 290-292.
- Редькин А.Ф., Котова Н.П., Шаповалов Ю.Б. (2016). Жидкостная несмесимость в системе NaF-H₂O и растворимость микролита при 800°C. Доклады Академии наук, том 469, № 2, с. 210–214. Redkin, A.F., Kotova, N.P., and Shapovalov, Yu.B. 2016. Liquid immiscibility in the system NaF–H₂O and microlite solubility at 800 °C. *Doklady Earth Sciences* 469(1): 722-727. DOI: 10.1134/S1028334X16070151.
- Shvarov, Yuri. (2015). A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements. *Applied Geochemistry*, 55, 17-27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.11.021>.

УДК 553.41

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОБСТАНОВКИ РУДООБРАЗОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
ЗОЛОТА ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА**

Сильянов С.А., Некрасова Н.А.

Институт горного дела, геологии и геотехнологий СФУ, Красноярск (Silyanov-s@mail.ru)

**THERMODYNAMIC CONDITIONS OF ORE FORMATION AT GOLD DEPOSITS OF THE
YENISEI RIDGE**

Silyanov S.A., Nekrasova N.A.

Institute of Mining, Geology and Geotechnology SFU, Krasnoyarsk (Silyanov-s@mail.ru)

Abstract. The gold-ore deposits of the Yenisei Ridge were formed during the period of Baikal folding at the anticlinorium limbs. The deposits form a single broadly NS gold ore belt about 300 km long. The ore shoot hosting commercial projects occupies the lower three kilometers of the stratified stratum with the total thickness of about 17 km. The thermodynamic conditions in the ore formation zone (T 450–510°C, P 3.6–4.4 kbar) testify to the epidote-amphibolite metamorphism facies. The ore generating hydrothermal solutions arrive from the granite formation zone to the deep fault zone with elevated permeability. The quartz-vein mineralization was formed at the temperatures of 100–400°C and pressures of 0.5–2.5 kbar, salinity of solutions of 0.8–49.0 wt. % NaCl eq., with constant content of CO₂ and variable CH₄ and N₂ content in the gas phase. Early sulfides—pyrrhotite and arsenopyrite—deposited at the temperatures of 207–610 and 300–550°C, and sulfur fugacity of -2.0...15.5 and -14.6...5.7, respectively. The formation of antimony parageneses occurred with a significant (about 150 Ma) gap at lower temperatures of 120-170°C. The final carbonate associations were formed at the temperatures of approximately 100-150°C. The distribution of rare and dispersed elements in ore minerals indicates the hybrid source of substance (a mixture of metamorphogenous crust and deep fluid).

Keywords: Yenisei Ridge, gold ore deposits, pressure, temperature and chemistry parameters of ore formation, sources of ore substance

Введение

На территории Красноярского края заключено более 12% российских запасов золота. Основная часть которых сосредоточена в Енисейском кряже, в метаморфических толщах которого известно около 20 месторождений и порядка 100 рудопроявлений коренного золота. Золоторудные месторождения относятся к различным формационным типам: золото-кварцевый малосульфидный, золото-сульфидно-кварцевый, золото-сульфидный, золото-сурьмяный и характеризуются полистадийным отложением золотоносных ассоциаций, формирование которых происходило на протяжении ~250 млн лет. Месторождениям золота Енисейского кряжа посвящено большое количество работ, осящающих разные вопросы золоторудогенеза. Металлогения кряжа и геолого-структурные позиции месторождений рассмотрены в работе А.М. Сазонова (Сазонов и др., 2010 и ссылки в ней). Возраст оруденения и источники вещества прослежены в (Савичев и др., 2006 и ссылки в ней). В последнее время множество публикаций посвящено изучению флюидного режима рудообразования (Томиленко, Гибшер, 2001; Гибшер и др., 2011 и ссылки в них). Минералогия руд описана в работах (Сазонов и др., 2016; Генкин и др., 2002 и ссылки в них).

Нами рассмотрены термодинамические условия рудообразования 13 крупных месторождений (Олимпиада, Советское, Эльдорадо, Ольгинское, Благодатное, Герфед, Архангельское, Николаевское, Ведуга, Полярная Звезда, Удерей, Васильевское, Панимба), проведенных с 2012 года. Исследования включали в себя анализ геологического положения рудных объектов в структурах региона, изучение химического состава сульфидов (арсенопирит, пирит, пирротин, антимонит) и золота, определение температур образования жильных минералов методами термобарогеохимии и сульфидных минералов с привлечением геотермометров, анализ распределения редких и рассеянных элементов в рудных минералах, с привлечением сведений из научной литературы по проблеме условий рудообразования в регионе.

Геология и металлогения Енисейского кряжа в достаточном объеме рассмотрена в работе А.М. Сазонова с соавторами (Сазонов и др., 2010), поэтому здесь приводятся только необходимые для иллюстрации поставленной проблемы данные.

Положение месторождений в стратифицированном разрезе

В стратиграфическом разрезе месторождения тяготеют к низам сухопитской серии рифея (кординская, горбилковская и удерейская свиты), образуя рудную колонну, занимающую последние три километра серии. Общая мощность покрывки на момент завершения рудного процесса (~600 млн лет) составляла 17 км.

По расположению в рудной колонне выделяются объекты нижней ее части (Герфед, Николаевское), средней (Панимба, Олимпиада, Благодатное, Архангельское, Эльдорадо, Ольгинское, Васильевское) и верхней (Удерейское, Ведуга, Полярная Звезда, Советское). Относительно вертикального положения в рудной колонне, прослеживается изменение формы рудных тел месторождений. Так для месторождений нижней части колонны Герфед и Николаевское характерны мощные плито- и линзообразные золотоносные метасоматические кварцевые тела. Выше по разрезу представлены сульфидизированные метасоматиты (Олимпиада, Благодатное), которые сменяются кварцевыми жилами выполнения и замещения трещин (Советское, Полярная Звезда) и штокверковыми зонами прожилков (Бабушкина гора).

Положение месторождений в структурах региона

Складчатое сооружение Енисейского кряжа байкальского возраста состоит из сжатых антиклинориев и более широких синклинориев. Центральная часть складчатой области осложнена куполовидным поднятием, где обнажаются древнейшие для территории нижнепротерозойские толщи тейской серии. Метаморфизованное основание кряжа разбито зонами глубинных разломов, главными из которых являются субмеридиональные Татарский и Ишимбинский, пересекающие складчатое сооружение с севера на юг. Золоторудные объекты размещены в восточной части Енисейского кряжа в виде протяженной (~300 км) полосы, названной Восточным золотоносным поясом.

Месторождения золота локализованы на крыльях антиклиналей (в ядрах отложения кординской свиты нижнего рифея), осложняющих крылья антиклинория (в ядре отложения тейской серии нижнего протерозоя). Расстояние месторождений от оси антиклинория варьирует от 1,5 (Благодатное) до 25 (Советское) км. Крылья (в приосевой области) антиклинория осложнены интрузиями гранитоидов. Устанавливается дискретность в отношении удаленности рудных объектов от массивов гранитов, при общем размахе удаленности от 1,5-2 (Панимба, Олимпиада) до 17 (Удерейское), наблюдается два пика размещения объектов – ~5 и 10-15 км. Позицию оруденения контролируют долгоживущие глубинные разломы – Татарский (Олимпиада, Благодатное, Панимба, Ведуга) и Ишимбинский (Удерейское, Советское, Полярная Звезда, Эльдорадо, Ольгинское, Васильевское, Герфед, Архангельское, Николаевское), трассирующие крылья антиклинориев.

Возраст оруденения

Первично-осадочные породы Енисейского кряжа сформированы в диапазоне 1900-600 млн лет и в дальнейшем подвергались региональному метаморфизму в гренвильское и байкальское время (Сазонов и др., 2010). Гранитоидный магматизм, с которым обычно связывают золотое оруденение, непрерывно проявлялся в интервале 1000-625 млн лет. Датировки первой продуктивной арсенопиритовой минерализации лежат в диапазоне 847-682 млн лет. Образование полиметаллической ассоциации происходило несколько позднее 780-685 млн лет, а заключительная сурьмяная ассоциация сформировалась 677-605 млн лет назад (Сазонов и др., 2010). Возраст никель-кобальтовой минерализации точно не определен, в связи со спорадическим ее распространением, но геологические особенности проявления указывают на ее отложение между полиметаллической и сурьмяной ассоциацией, возможно, с незначительным сдвигом к последней.

Стадийность минералообразования

Минералогия руд месторождений в общем виде достаточно однообразна. Главными минералами являются кварц, арсенопирит, пирит, пирротин и сульфиды полиметаллов. Для длительно формировавшихся объектов устанавливается присутствие ульманит-герсдорфитовой ассоциации и самой поздней – антимонит-бертьеритовой. В общем виде можно выделить пять стадий минералообразования. Первая – кварцево-жильная – соответствует формированию безрудных кварцевых жил. Следующая, продуктивная стадия характеризуется парагенезисом арсенопирита, пирротина и пирита, при доминировании первых и подчиненном значении последнего. Стадия сульфидов полиметаллов характеризуется отложением халькопирита,

галенита, сфалерита, блеклых руд и других сульфидов. Первые три стадии проявлены на всех месторождениях. При этом устанавливается образование рудных столбов в участках наложения полиметаллической ассоциации на арсенопиритовую. Руды таких месторождений относятся к золото-кварцево-жильному с сульфидами и золото-сульфидно-вкрапленному типам, а сами месторождения приурочены к крыльям антиклиналей.

Завершающие гидротермальный рудный процесс, ульманит-герсдорфитовая и антимонит-бертьеритовая стадии проявлены на месторождениях Олимпиада, Удерей и Ведуга. Ульманит-герсдорфитовая стадия характеризуется парагенезисом Ni-Co минералов и теллуридов. Наиболее отчетливо эта стадия проявилась на месторождении Олимпиада. Однако, эта минерализация в малых количествах диагностируется и на других месторождениях. Наложение этой стадии на предшествующие ведет к перекристаллизации ранних сульфидов, и сопровождается ремобилизацией золота. Заключительная стадия минералообразования соответствует сурьмяным парагенезисам (антимонит-бертьеритовая ассоциация) и диагностируется только для некоторых объектов. В промышленных масштабах она распространена на месторождениях Олимпиада, Удерейское, Ведуга. Нами предполагается, что ее проявлению способствовали геологические условия формирования месторождений в слабопроницаемых рудовмещающих структурах (брахиформных и компенсационных синклиналиях).

Золото как правило проявлено с арсенопиритовой и полисульфидной стадией. Характер его выделений разнообразен, оно присутствует в виде нарастаний частиц на гранях кристаллов рудных минералов, трещинных и межзерновых выделений, точечных обособлений, не связанных с трещинами и «невидимой» формы, которая диагностируется в основном для арсенопирита. Проба золота варьирует от 752 до 988‰, и в среднем остается высокой. Из примесей обычны серебро, медь и ртуть.

Источники рудного вещества

Основные сульфиды и золото месторождений кряжа характеризуются преобладанием легких РЗЭ, что указывает на участие хлоридных растворов при их образовании. Аномалии европия и церия проявляют знакопеременный характер, что свидетельствует об изменении окислительно-восстановительных условий и кислотности-щелочности среды. Смена окислительно-восстановительных условий подтверждается и сильной изменчивостью торий-уранового отношения. Широкие вариации Co-Ni отношения (~0,02-62) указывают на формирование минерализации низко-высокотемпературными метаморфическими и магматическими флюидами (Kun et al., 2014). На присутствие магматогенного флюида указывает и обратная корреляция суммы РЗЭ и величины европиевой аномалии. Однако, форма спектров с преобладанием легких лантанидов и Eu- и Се-аномалиями, отмеченная для большинства образцов, характерна для метаморфогенных флюидов. Отношения Y/No рудных минералов и золота находятся в диапазоне 13-38 и включают точки составов, характерных для хондрита (28) и верхней мантии (25). Редко устанавливается наличие тетрадного эффекта в третьей и четвертой группе лантанидов, что также может указывать на их магматическую или высокотемпературную дифференциацию (Monecke et al., 2002). П.А. Неволько сделано предположение о преобладании глубинного вещества при формировании сурьмяных парагенезисов, связанного с базитовыми и щелочно-базитовыми дайковыми комплексами (Неволько, 2009). В то же время существует мнение о первично-осадочной природе золота. Тонкое кластогенное и хемогенное золото в осадочно-метаморфических породах региона было охарактеризовано В.Г. Петровым (Петров, 1976).

Параметры рудообразования

Исходя из геотермического градиента и мощности вышележащих пород температуры и давления вмещающей среды рудообразования составляли 452-561°C и 3,6-4,4 кбар, соответственно, что отвечает эпидот-амфиболитовой фации метаморфизма. Очевидно, что для месторождений верхней части рудной колонны температуры и давления вмещающих пород будут ниже, чем для нижней – 452-512°C, 3,6-4,0 кбар и 545-561°C и 4,3-4,4 кбар, соответственно. Эта тенденция прослеживается и термобарогеохимическими исследованиями кварца.

Параметры гидротермального процесса кварцево-жильного минералообразования оценены по исследованию температур гомогенизации и состава включений в кварце методами термобарогеохимии. Полученные данные позволяют говорить, о том, что отложение кварца происходило в широком интервале температур от 100-400°C. Преимущественно водно-углекислыми растворами, где в водной фазе преобладал хлорид натрия. Газовая составляющая флюида сильно изменчива, при постоянном содержании CO₂, устанавливается присутствие в

переменных количествах метана и азота. Возможное давление флюида изменяется в пределах 0,5-4,3 кбар. Некоторые особенности включений указывают на вскипание флюида и его гетерогенизацию в процессе отложения кварца.

РТХ-параметры образования арсенопирита оценены по геотермометру У. Кретчмара и С. Скотта. Данные показывают, что арсенопирит формировался в неоднородном температурном поле при переменном парциальном давлении серы во флюиде ($<300-550^{\circ}\text{C}$, $\log \alpha_{\text{S}_2} = -5,7 \dots -14,6$) на всей глубине рудной колонны. Температуры образования пирротина определены по уравнениям Дж. Ламберта, П. Тулмина и П. Бартона и составляют $207-610^{\circ}\text{C}$. Парциальное давление серы при этом изменялось от -2,0 до 15,5. Сурьмяная минерализация часто оторвана во времени от ранних (арсенопиритовая, полиметаллическая) минеральных ассоциаций. Ее проявлению предшествует сильная тектоническая переработка ранее образованных руд, вплоть до образования рудных брекчий, где в качестве цемента выступает кварц-карбонат-антимонит-бертьеритовый агрегат. По данным П.А. Неволько, антимонит-бертьеритовая ассоциация формировалась при более низких температурах $\sim 120-170^{\circ}\text{C}$, растворами с незначительно повышенной, относительно ранних стадий, концентрацией солей (Неволько, 2009).

Таким образом, месторождения золота Енисейского кряжа являются полистадийными и полихронными образованиями, формирование которых происходило на протяжении порядка 250 млн лет. Рудные комплексы отлагались в условиях изменяющихся РТХ-условий. Рудоносный флюид мог быть комплексным, состоящим из метаморфогенной и глубинной составляющих. Проникновение такого раствора из областей гранитообразования в зоны глубинных разломов с повышенной проницаемостью приводило к последовательному формированию минеральных комплексов месторождений. Периодическое подновление рудоподводящих каналов и локальные тектонические подвижки вели к телескопированию минеральных ассоциаций руд и образованию рудных столбов.

Литература

- Генкин А.Д., Вагнер Ф.Е., Крылова Т.Л., Цепин А.И. Золотоносный арсенопирит и условия его образования на золоторудных месторождениях Олимпиада и Ведуга (Енисейский кряж, Сибирь) // Геология рудных месторождений. Т. 44. № 1, 2002, С. 59-77.
- Гибшер Н.А., Томиленко А.А., Сазонов А.М., Рябуха М.А., Тимкина А.Л. Золоторудное месторождение Герфед: характеристика флюидов и РТ-условия образования кварцевых жил (Енисейский кряж, Россия) // Геология и геофизика, 2011, т. 52, № 11, с. 1851—1867.
- Неволько П.А. Геологические и физико-химические условия формирования сурьмяной минерализации на золоторудных месторождениях Енисейского кряжа // Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук, Новосибирск, 2009, 186 с.
- Петров В.Г. Золото в опорных разрезах верхнего докембрия западной окраины Сибирской платформы // НАУКА, Новосибирск, 1976 г., 213 с.
- Савичев А.А., Шевченко С.С., Розинов М.И., Лохов К.И., Прасолов Э.М., Прилепский Э.Б., Капитонов И.Н., Матуков Д.И., Бережная Н.Г., Сергеев С.А. Изотопно-геохимическая характеристика золото-сульфидного месторождения Олимпиада и его сателлитов (Енисейский кряж) // региональная геология и металлогения, № 28, 2006, с. 122-143.
- Сазонов А.М., Ананьев А.А., Полева Т.В., Хохлов А.Н., Власов В.С., Звягина Е.А., Федорова А.В., Тишин П.А., Леонтьев С.И. Золоторудная металлогения Енисейского кряжа: геолого-структурная позиция, структурные типы рудных полей // Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия Техника и Технологии, 4 (2010 3) 371-395.
- Сазонов А.М., Кирик С.Д., Сильянов С.А., Баюков О.А., Тишин П.А. Типоморфизм арсенопирита золоторудных месторождений Благодатное и Олимпиада (Енисейский кряж) // Минералогия № 3, 2016, С. 53-70.
- Томиленко А.А., Гибшер Н.А. Особенности состава флюидов в рудных и безрудных зонах Советского кварц-золоторудного месторождения (по данным изучения флюидных включений) // Геохимия, 2001, № 2, с. 167—177.
- Kun L., Ruidong Y., Wenyong C., Rui L., Ping T. Trace element and REE geochemistry of the Zhewang gold deposit, southeastern Guizhou Province, China // Chin.J.Geochem.(2014)33:109–118.
- Monecke T., Kempe U., Monecke J., Sala M., Wolf D. Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: A method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, Vol. 66, No. 7, pp. 1185–1196.

УДК 550.4.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Тарнопольская М.Е.¹, Бычков А.Ю.^{1,2}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (mashatarnopolskaya@yandex.ru)

EXPERIMENTAL STUDY OF FLUORIDE COMPLEXES OF ZIRCONIUM IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS

Tarnopolskaia M.E.¹, Bychkov A.Yu.^{1,2}

¹Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (mashatarnopolskaya@yandex.ru)

Abstract. The solubility of fluorite was studied in acidic solutions with variable concentrations of $ZrOCl_2$ at 90-250°C and pressure of saturated vapor. Solubility was determined by weight loss of fluorite before and after experiment. According to experimental results was determined the dissociation constant of the complex ZrF_6^{2-} at 90, 155, 210, 255°C and pressure of saturated vapor, which are, respectively, $\lg\beta = 30.7, 33.9, 37.8, 40.9$.

Keywords: zirconium, hydrothermal solutions, transport species, fluoride complexes

Циркон является важным минералом для геохронологических исследований, он устойчив в широком диапазоне природных условий. Под воздействием флюидов может происходить переотложение циркона и меняться изотопные соотношения. Поэтому важно предсказание форм переноса циркония в гидротермальных растворах.

При повышенных температурах исследована растворимость бадделеита в растворах HF и определены константы устойчивости комплексов $Zr(OH)_3F$ и $Zr(OH)_2F_2$ в работах Рыженко с соавторами (Рыженко и др, 2008), и (Migdisov et al., 2011). В работах (Hevesy et. al, 1925; Буслаев, 1962) имеются данные по устойчивости комплексов вида ZrF_n^{4-n} , где $n=1-6$ при 25°C. Целью нашей работы было экспериментальное определение констант устойчивости фторидных комплексов циркония при 90-255°C (давление насыщенного пара воды). Экспериментальное исследование форм переноса циркония изучалось в системе $ZrOCl_2$ -HCl-HF-CaF₂ при 90, 155, 210 и 255°C (давление насыщенного пара воды). Изучение проводилось на основе измерения растворимости флюорита в кислых растворах с добавлением различного количества $ZrOCl_2$. Эксперименты проводились в стальных обоймах с фторопластовыми вкладышами. Определение растворимости проводилось методом потери массы кристалла флюорита.

Результаты экспериментального исследования растворимости флюорита в системе $ZrOCl_2$ - HCl-HF-CaF₂ 90, 155, 210 и 255°C и давлении насыщенного пара воды представлены на рис. 1 Растворимость флюорита увеличивается с ростом концентрации $ZrOCl_2$. С ростом температуры растворимость флюорита также увеличивается (в среднем на 0.4 логарифмические единицы с увеличением температуры на 60 °C).

Обработка результатов проводилась при помощи программы OptimA. По результатам было определено, что при температуре до 100°C растворимость флюорита описывается образованием комплексов $Zr(OH)_3F$ и $Zr(OH)_2F_2$ (Migdisov et al., 2011). Но при более высоких температурах, в условиях наших экспериментов преобладает комплекс ZrF_6^{2-} (рис. 2).

Определена константа устойчивости этого комплекса с использованием свободных энергий ионов фторида и циркония из базы данных SUPCTR92 (Johnson, et al., 1992):



При 90, 155, 210, 255°C и давлении насыщенного пара воды, константа этой реакции составила $\lg\beta = 30.7, 33.9, 37.8, 40.9$ соответственно.

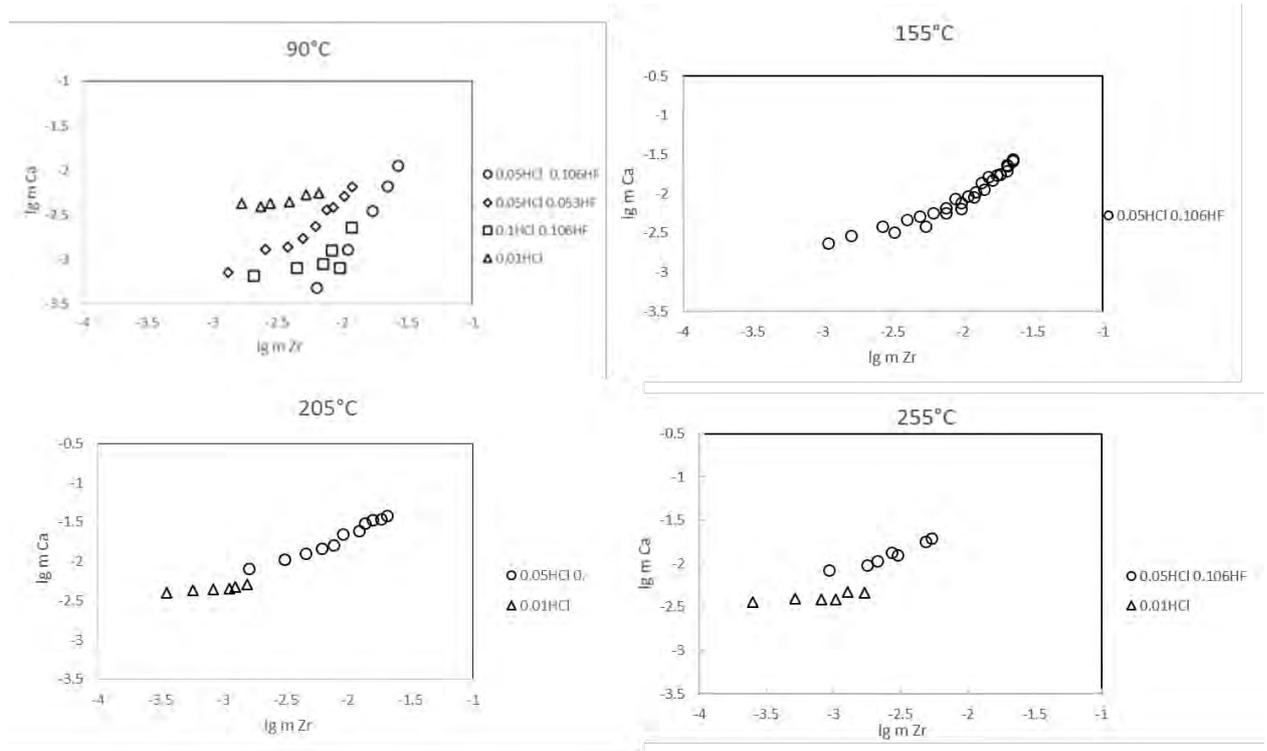


Рис. 1. Растворимость флюорита в зависимости от концентрации циркония.

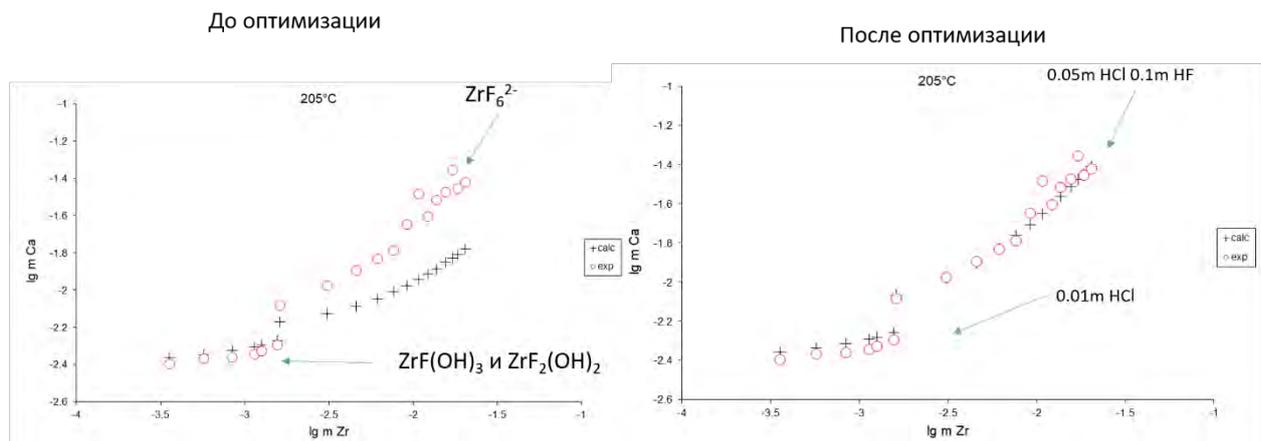


Рис. 2. Оптимизация результатов при помощи программы OptimA с учетом комплекса ZrF_6^{2-}

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ №18-35-00075.

Литература

- Буслаев Ю.А. Константы нестойкости комплексных фторидов циркония// Журн. неорг. химии. 1962. №5. С.1204-1206.
- Рыженко Б.Н., Коваленко Н.И., Присягина Н.И., Старшинова Н.П., Крупская В.В. Экспериментальное определение форм существования циркония в гидротермальных растворах // Геохимия. 2008. № 4. С. 364-375.
- Hevesy G., Christiansen J. A., Berglund V. Die Loslichkeit der Doppelfluoride des Zirkons und Hafniums//Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie.1925. №144, p. 69-74.
- Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000°C// Comput Geosci.1962. 18(7), p.899-947.
- Migdisov Art. A., Williams-Jones A.E., van Hinsberg V., Salvi S. An experimental study of the solubility of baddeleyite (ZrO_2) in fluoride-bearing solutions at elevated temperature// Geochimica et Cosmochimica Acta. 2011.№75, p. 7426–7434.

УДК 550.42+553.21/24

КОЭФФИЦИЕНТЫ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ Fe И Al В МАГНЕТИТЕ И ГЕМАТИТЕ И ВЛИЯНИЕ НА НИХ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ
Таусон В.Л.¹, Смагунов Н.В.¹, Липко С.В.¹, Логинов Б.А.², Попович А.А.², Баранов Г.В.², Князев М.И.²

¹Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, Иркутск ²Национальный исследовательский университет “Московский институт электронной техники”, Зеленоград (vltauson@igc.irk.ru)

COCRYSTALLIZATION COEFFICIENTS OF ELEMENTS OF Fe GROUP AND Al IN MAGNETITE AND HEMATITE AND THE EFFECT OF SUPERFICIAL SEGREGATION

Tauson V.L.¹, Smagunov N.V.¹, Lipko S.V.¹, Loginov B.A.², Popovich A.A.², Baranov G.V.², Knyazev M.I.²

¹Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, Irkutsk, ²National Research University “Moscow Institute of Electron Technology”, Zelenograd (vltauson@igc.irk.ru)

Abstract. The experiments were carried out by a growth scheme using the internal sampling of fluid at 450°C and 100 MPa. The crystal phases obtained were studied by the methods of electron probe microanalysis (EPMA), mass spectrometry with inductively coupled plasma and laser ablation (LA-ISP-MS), atomic absorption spectrometry (AAS), scanning probe microscopy (SPM in AFM and STM modes), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The solutions from samplers were analyzed by AAS. The highest cocrystallization coefficients $D_{Me/Fe}$ in magnetite characterize Ni, V, Al and Cr (order of units), lower value was observed for Co (0.2), and still lower for Ti, Zn and Mn ($n \cdot 10^{-2}-10^{-3}$). In hematite, $D_{Me/Fe}$ values are maximal for Al, V and Ti. Copper is proved to be a most incompatible in both minerals ($2-3 \cdot 10^{-5}$). Nevertheless, Cu reveals high content belonging to the crystal surface. The superficial segregation provides a significant contribution to the average trace element concentration even at low thickness of superficial phase enriched in the element. The results of the present study show that the data on trace element partitioning obtained with bulk analytical methods should be carefully revisited especially when small crystals with uncontrolled sizes were used in experiments.

Keywords: Fe group elements, Al, distribution, hydrothermal solution, magnetite, hematite, crystal surface, trace element segregation

Введение. Коэффициенты сокристаллизации элементов А и В ($D_{A/B}$) являются важнейшими характеристиками, управляющими разделением и распределением элементов в геохимических процессах. В отсутствие информации об их численных значениях, трудно рассчитывать на выявление фундаментальных причин дифференциации химически близких элементов и общих геохимических путей «непохожих» элементов. Их знание позволяет установить на количественном уровне, какие минералы способствуют разделению тех или иных элементов в различных процессах. Соотношение элементов в рудообразующем флюиде объективно зафиксировано в составе закристаллизовавшегося из него минерального твердого раствора, поэтому, зная величины $D_{A/B}$, можно получить оценки соотношений концентраций элементов в минералообразующих средах. Магнетит (Fe_3O_4) как “сквозной” минерал переменного состава, способный изоморфно включать в свой состав многие элементы, является перспективным объектом подобных исследований. Магнетит встречается в разнообразных геологических объектах, от ультрамафитов до гранитных пород и метаморфических пород различных фаций и составов (Ilton, Eugster, 1990). Изучение и использование типохимизма магнетита и других шпинелидов на уровне количественных моделей едва ли возможно без знания констант распределения элементов между их кристаллами и растворами. Это важно не только в теоретическом, но и в практическом аспекте, поскольку минералы данной группы, благодаря особенностям их состава, являются геохимическими поисковыми индикаторами определенных типов руд, примером чего может служить ганит $(Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+})[Al^{3+}, Fe^{3+}]O_4$ (O’Brien et al., 2015). Гематит ($\alpha-Fe_2O_3$) является характерным компонентом вторичных геохимических сред, он часто сопровождает магнетит и участвует в перераспределении элементов при его окислении.

Методы эксперимента и анализа. Применяли методику гидротермального термоградиентного синтеза кристаллов в пассивированных титановых вкладышах при 450°C и давлении 100 МПа (1 кбар) с 15-градусным перепадом температуры по внешней стенке автоклава,

в растворах на основе хлорида аммония (Гаусон и др., 2017а,б). Использовали внутренний пробоотбор флюида в перфорированные титановые ловушки. В опытах варьировали соотношение форм Fe (II, III и 0) и содержание примесных компонентов в шихте, а также концентрацию раствора-минерализатора. Это делалось с целью выявления наиболее устойчивых элементов-индикаторов, для которых $D_{Me/Fe}$ в меньшей степени зависит от сложности системы, fO_2 и других параметров. Продолжительность экспериментов составляла 4 сут в изотермическом режиме и 20 сут в градиентном. Полученные кристаллические фазы (магнетит, Ni-шпинель, гематит) анализировали различными методами. Рентгеноспектральный микроанализ (PCMA) выполнен на приборе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония) в ИГХ СО РАН. Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) реализован на приборах Agilent 7500ce (ЛИН СО РАН) и Perkin Elmer NexION 300D (ИГХ СО РАН) с платформой лазерной абляции NWR-213 (США). Анализ методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) выполнен на приборах фирмы Perkin-Elmer M403 и M503 (США), рентгенодифракционный анализ (РДА) – на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы BRUKER (Германия) в ИГХ СО РАН. Исследования поверхности кристаллов методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ в атомно-силовой (АСМ) и туннельной (СТМ) модах) выполнены на сканирующих мультимикроскопах отечественного производства СММ-2000 различных модификаций в ИГХ СО РАН и НИУ МИЭТ, а также методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) – на спектрометре SPECS с энергоанализатором PNOIBOS 150 MCD 9 (Германия) в Красноярском региональном ЦКП СО РАН.

Результаты. В опытах были получены довольно крупные (до 3 мм) кристаллы магнетита (Mt) и меньшие по размеру (до 1 мм) кристаллы никелевой шпинели (Sp) и гематита (Hm). В ряде опытов Mt и Hm получены совместно, в различных пропорциях. Ni-Sp отличается от магнетита более высоким содержанием Ni и пониженным параметром элементарной ячейки ($a_0 = 0.835-0.836$ нм) по сравнению с магнетитом, содержащим те же основные примеси (Ni и Co), но в меньших концентрациях ($a_0 = 0.838-0.840$ нм). При PCMA исследовании был установлен образец с весьма однородным распределением Ni и Co, который использовали как внешний стандарт при анализе методом ЛА-ИСП-МС. Эти же элементы, определенные методом PCMA в каждом из проанализированных зерен каждой пробы, использовались как внутренние стандарты при анализе в тех же зернах других элементов, присутствующих в концентрациях ниже

минимального предела обнаружения PCMA (MDL ~ 0.1 мас. %), но доступных для определения методом ЛА-ИСП-МС (MDL ~ 1 ppm для большинства элементов-примесей). На рис.1 представлены средние значения коэффициентов сокристаллизации изученных элементов в Mt, Sp и Hm, указаны их вариации при доверительной вероятности 90%.

Основной массив данных получен для магнетита, данные для Ni-шпинели и гематита фрагментарны и носят предварительный характер. Как видно из рисунка, Co, Ni и Mn характеризуются меньшими дисперсиями $D_{Me/Fe}$ и поэтому могут считаться наиболее устойчивыми к изменению параметров среды и состава системы, что позволяет рекомендовать эти элементы в качестве индикаторов состава минералообразующих флюидов.

В магнетите высоко когерентными элементами являются Ni, Al, V, Cr и Co. Титан обнаруживает неустойчивое поведение и наряду с цинком и марганцем относится к разряду слабо некогерентных элементов в магнетите. В гематите высоко когерентными элементами являются Al, V и Ti, в меньшей степени Cr и Ni, слабо несовместимым Co, наиболее

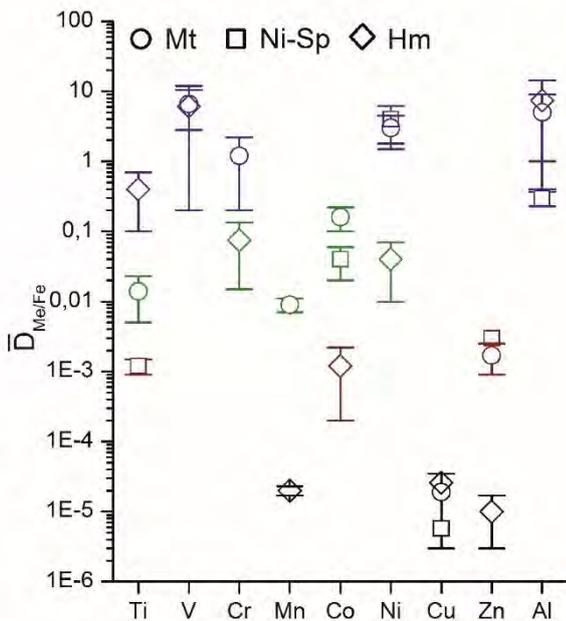


Рис.1. Коэффициенты сокристаллизации элементов группы железа и алюминия в магнетите, Ni-шпинели и гематите. Одинаковым цветом показаны точки для элементов и минералов с близкими D .

некогерентные элементы в гематите Zn, Mn и Cu.

В процессе исследований было обращено внимание на то обстоятельство, что некоторые элементы обнаруживают несоответствие данных ААС и локальных методов. Это драматическим образом проявляется в случае меди: по результатам ААС ее содержания в кристаллах составляют от 30 до 3500 ppm, по данным РСМА они много ниже MDL, а ЛА-ИСП-МС обнаруживает во всех трех минералах только от 2.7 до 17 ppm Cu. Причина этого оказалось той же, с которой мы неоднократно встречались при изучении распределения благородных металлов – Au, Pt, Pd (Таусон и др., 2017а), а именно, поглощение микроэлемента поверхностной неавтономной фазой (ПНФ). На рис. 2 показаны результаты послойного ЛА-ИСП-МС анализа при 6 проходах лазера. Как видим, первые 2-3 прохода показывают заметно более высокие содержания, чем в объеме (пунктир). Это мало касается макрокомпонентов (Ni, Co), но четко фиксируется для микроэлементов ($\sim 0.1\%$).

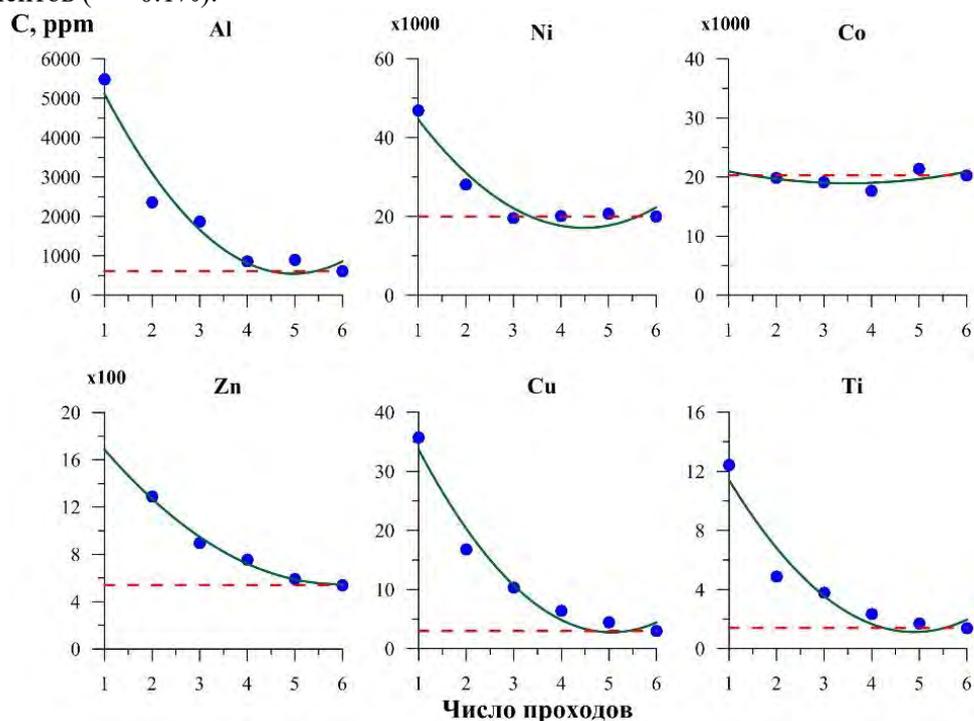


Рис. 2. Содержания элементов при послойном ЛА-ИСП-МС анализе поверхности кристалла магнетита. Первые 2-3 прохода лазера обнаруживают более высокие содержания элементов относительно объема (пунктир).

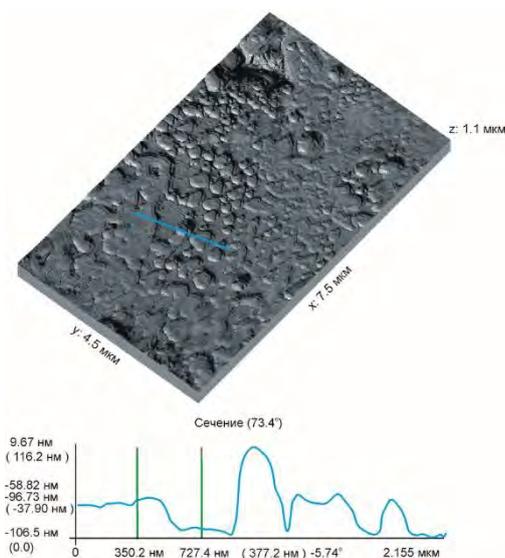


Рис. 3. Атомно-силовое изображение поверхности кристалла магнетита с профилем сечения участка поверхности.

Глубину прохода откалибровать не удалось по причине высокой шероховатости поверхности в следе лазера. По предварительным оценкам, толщина ПНФ не превышает 300 нм. На рис. 3 приведено АСМ изображение одного из участков поверхности кристалла магнетита, показывающее присутствие на поверхности объектов высотой до ~ 100 нм. Этому не противоречат данные РФЭС с ионным травлением поверхности Ar^+ , согласно которым ПНФ имеет оксигидроксидный состав и в ней, по-видимому, реализуется способность гетитоподобных фаз к структурному вхождению элементов группы железа и алюминия (Wells et al., 2006). Спектры РФЭС Fe 2p и O 1s показывают, что составы ПНФ на поверхности Mt и Nm принципиально не отличаются друг от друга; оба минерала содержат OH^- -группу и Fe в состоянии 3+ и 2+ в отношении $\sim 1:1$. Эти данные получены на основе мультиплетного разложения спектров, учитывающего не только зарядовое, но и спиновое

состояние Fe.

Съемки в режиме СТМ показывают, что имеются особенности рельефа и на более низком размерном уровне (рис. 4), что говорит о фрактальном характере поверхности. Это важно для поглощения микроэлементов ПНФ, поскольку означает увеличение реальной поверхности по сравнению с топологической.

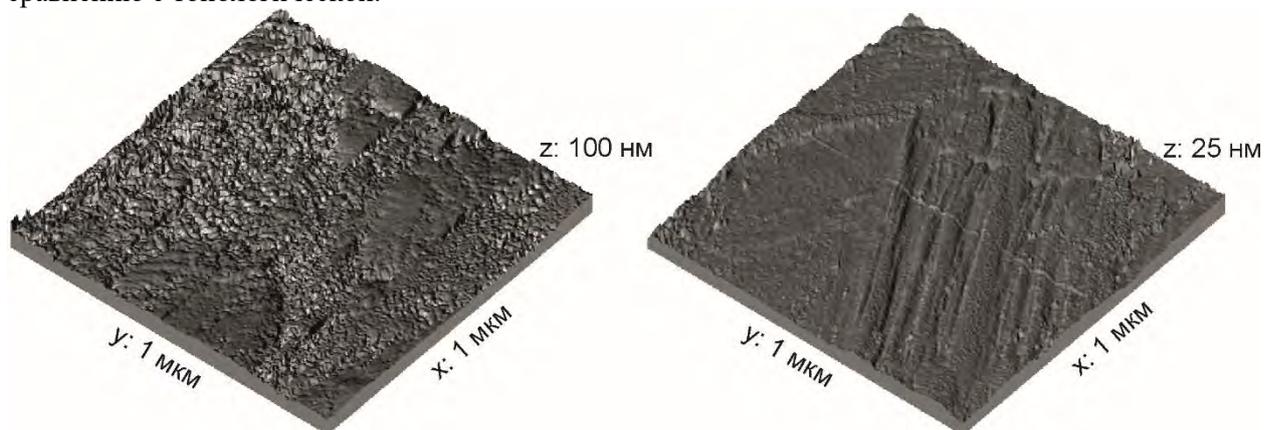


Рис. 4. Изображения высокого разрешения поверхности кристаллов магнетита в сканирующем туннельном микроскопе.

Обсуждение результатов. Как видно из рис. 1, Co, Ni и Mn характеризуются меньшими дисперсиями D по сравнению с другими элементами и могут быть рекомендованы в качестве индикаторов состава минералообразующих флюидов. В пользу устойчивости поведения Co и Ni говорит и факт непротиворечивости данных по этим элементам для магнетита и никелевой шпинели, сильно отличающихся по составу в количественном отношении. Другие элементы более восприимчивы к условиям среды и составу системы. Из этих данных можно также заключить, что окисление Mt и его переход в Hm в гидротермальной среде вызовет высвобождение Co, Ni, Zn, Mn и Cr, практически не повлияет на поведение Cu, Al и V, и будет способствовать поглощению твердой фазой Ti. В настоящее время накоплено уже достаточно много данных по составам магнетита и гематита различного генезиса, однако, эти сведения мало востребованы по причине отсутствия путей перехода от них к составу рудообразующего флюида. Используя полученные данные по $D_{Me/Fe}$, мы вычислили соотношения элементов во флюиде, формировавшем состав магнетита на железорудном с сульфидами (главным образом, пиритом и пирротинном) месторождении Сіhai (Тянь-Шань, Северо-Запад Китая) (Huang et al., 2013). Результаты по 6 пробам приведены в таблице. При ее рассмотрении можно сделать вывод, что Mn и Zn в растворах присутствуют в сопоставимых концентрациях ($Zn/Mn \sim 1.3$), и являются основными компонентами флюида, составляя примерно 1/3 содержания Fe. К макрокомпонентам флюида, возможно, относится и Cu, которая определена лишь в одной пробе. Второстепенные элементы флюида – Ti и Al – составляют сотые и тысячные доли содержания Fe. Микроэлементы флюида можно разделить на две группы: Co и Ni составляют десяти- и стотысячные доли содержания Fe, V и Cr – миллионные доли.

Таблица 1. Атомные отношения $(Me/Fe)^{aq}$, рассчитанные по полученным $D_{Me/Fe}$ и данным ЛА-ИСП-МС магнетитов магматогенно-гидротермального месторождения Сіhai (Тянь-Шань, СЗ Китая) (Huang et al., 2013)

Главные компоненты (содержания сопоставимы по порядку величины с Fe)			
Zn	Mn	(Cu?)*	
0.41 ± 0.06	0.32 ± 0.06	0.13	
Второстепенные			
Ti		Al	
$(5.2 \pm 2) \cdot 10^{-2}$		$(5.2 \pm 1.2) \cdot 10^{-3}$	
Микрокомпоненты флюида			
Co	Ni	V	Cr
$(5.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$	$(2.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$(8.5 \pm 3) \cdot 10^{-6}$	$(6.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$

*Обнаружена в единственной пробе.

Заключение. Эксперименты выполнены по ростовой схеме с использованием внутреннего пробоотбора при 450°C и 100 МПа. Наиболее высокие коэффициенты сокристаллизации $D_{Me/Fe}$ в магнетите установлены для Ni, V, Al и Cr (первые целые), заметно ниже для Co (0.2), еще ниже для Ti, Zn и Mn ($n \cdot 10^{-2} - 10^{-3}$). В гематите эти величины наиболее высоки для Al, V и Ti (7, 6 и 0.4 соответственно), они значительно ниже для Ni и Co ($n \cdot 10^{-2} - 10^{-3}$), по сравнению с магнетитом. Медь оказалась наиболее несовместимым элементом в обоих минералах ($2-3 \cdot 10^{-5}$). Вместе с тем, она обнаруживает высокие концентрации на поверхности кристаллов. Поверхностная сегрегация дает существенный вклад в среднее значение концентрации микроэлемента даже при небольшой толщине обогащенной им поверхностной фазы. Полученные данные показывают, что необходимо осторожно относиться к результатам, при получении которых использовались валовые методы анализа, а размер кристаллов был достаточно мал и не контролировался. Установлено, что Co, Ni и Mn характеризуются меньшими дисперсиями D по сравнению с другими элементами и могут быть рекомендованы в качестве индикаторов состава минералообразующих флюидов. Реставрация состава флюида по составу магнетита одного из железорудных месторождений магматогенно-гидротермального генезиса показала, что его основными компонентами могли быть Zn, Mn и, возможно, Cu, второстепенными – Ti и Al, микрокомпонентами – Co, Ni, V и Cr.

Исследование выполнено в рамках государственного задания по Проекту IX.125.3 № 0350-2016-0025 и поддерживалось РФФИ по грантам 18-05-00077, 16-05-00104.

Авторы глубоко признательны Д.Н. Бабкину и Т.М. Пастушковой за участие в постановке экспериментов и анализе материала. В работе использовалось оборудование ЦКП изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН и ЦКП «Ультрамикроанализ» ЛИИ СО РАН.

Литература

- Таусон В.Л., Липко С.В., Арсентьев К.Ю., Михлин Ю.Л., Бабкин Д.Н., Смагунов Н.В., Пастушкова Т.М., Воронова И.Ю., Белозерова О.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал-гидротермальный раствор». IV. Платина и серебро в пирите // Геохимия. 2017а. № 9. С. 759-781.
- Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Липко С.В. Коэффициенты сокристаллизации Cr, V и Fe в рудных гидротермальных системах по экспериментальным данным // Геология и геофизика. 2017б. Т. 58. № 8. С. 1191-1199.
- Ilton E.S., Eugster H.P. Partitioning of base metals between silicates, oxides, and a chloride-rich hydrothermal fluid. Part 1. Evaluation of data derived from experimental and natural assemblages // In: Fluid-Mineral Interactions: A Tribute to H.P.Eugster. Eds. R.J.Spencer and I-Ming Chou. Geochem. Soc. Spec. Pub. 1990. № 2. P. 157-169.
- Huang X.-W., Zhou M.-F., Liang Q., Gao J.-F., Wang Y.-W. Re-Os isotopic ages of pyrite and chemical composition of magnetite from the Cinai magmatic-hydrothermal Fe deposit, NW China // Miner. Deposita. 2013. V. 48. P. 925-946.
- O'Brien J.J., Spry P.G., Teale G.S., Jackson S.E., Koenig A.E. Gahnite composition as a means to fingerprint metamorphosed massive sulfide and non-sulfide zinc deposits // J. Geochem. Explor. 2015. V. 159. P. 48-61.
- Wells M.A., Fitzpatrick R.W., Gilkes R.J. Thermal and mineral properties of Al-, Cr-, Mn-, Ni-, and Ti-substituted goethite // Clays Clay Miner. 2006. V. 54. № 2. P. 176-194.

УДК 553.876+661.693.2

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ВЫСОКОГЕРМАНИЕВОГО КВАРЦА (ВГК), ВЫРАЩЕННЫХ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 240–720°C И ДАВЛЕНИЯХ 5–150 МПа.

Балицкий В.С.¹, Сеткова Т.В.¹, Балицкая Л.В.¹, Некрасов А.Н.¹, Бубликова Т.М.¹.

¹*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (balvlad@iem.ac.ru)*

GERMANIUM DISTRIBUTION IN HIGH-GERMANIUM QUARTZ CRYSTALS (HGQ), GROWN IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS AT TEMPERATURES OF 240–720 °C AND PRESSURES OF 5–150 MPa

Balitsky V.S.¹, Setkova T.V.¹, Balitskaya L.V.¹, Nekrasov A.N.¹, Bublikova T.M.¹.

¹*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (balvlad@iem.ac.ru)*

Abstract. The article presents new experimental data of influence of various growth and physico-chemical factors (growth direction, size and shape of seeds, growth rate, temperature, composition of solutions, etc.) on the capture and zonal-sectorial distribution of germanium impurities in crystals of high germanium quartz.

Keywords: quartz, germanium, hydrothermal solution

Кристаллы высокогерманиевого кварца (ВГК) являются перспективным пьезоэлектрическим материалом, поскольку обладают более высокими, чем у обычного кварца, пьезоэлектрическими характеристиками. В статье представлены новые экспериментальные данные, определяющие влияние различных ростовых и физико-химических факторов на захват и распределение примеси германия в выращенных кристаллах. Рост кристаллов ВГК осуществляли в гидротермальных растворах, согласно разработанной нами ранее методике (Балицкий и др., 2004; Balitsky et al. 2005; Балицкий и др., 2017). Содержание и распределение кремния и германия в кристаллах устанавливали путем локального рентгеноспектрального микроанализатора на цифровом электронном сканирующем микроскопе CamScan MV2300. В результате были установлены следующие зависимости.

Влияние состава растворов. Традиционные сильнощелочные растворы гидроксида и карбоната натрия, нашедшие широкое применение при промышленном выращивании пьезоэлектрического и оптического кварца, не могут быть использованы для выращивания кристаллов ВГК. Это связано, прежде всего, с образованием в таких системах устойчивых трудно растворимых германатов натрия, понижающих активность германия в растворе. В результате этого содержание его в кристаллах, выращенных в щелочных растворах, даже при температурах 540–650°C и давлениях 120–150 МПа составляет не более 4–5 мас. %, а при температурах 350–380°C и давлениях 70–100 МПа достигают всего лишь 1,2–2,5 мас. % (рис. 1). Помимо этого, германаты натрия осаждаются на обломках кварцевой шихты и поверхности затравочных пластин (рис. 2а). Это приводит к блокированию растворения шихтового кварца и дефектному росту кристаллов на затравках.

Иная картина наблюдается при использовании в качестве исходного водного раствора фторида аммония. Кварц в этих растворах имеет высокую растворимость, сопоставимую с растворимостью его в эквимольных растворах карбоната натрия. Температурный коэффициент (ТКР) растворимости кварца в растворах NH_4F характеризуется положительными значениями и возрастает с увеличением температуры и концентрации растворов. В результате в нижней более горячей зоне автоклава происходит интенсивное растворение шихтового кварца с образованием хорошо растворимых пента- и гексакремнефторидных комплексов SiF_5^- и SiF_6^{2-} . Наличие в автоклаве прямого температурного перепада приводит к переносу кремнезема и росту кристаллов кварца на затравках в менее горячей верхней зоне автоклава. Вероятно, аналогичным химизмом растворения и переноса в растворах NH_4F характеризуется добавляемый в шихту кварцеподобный оксид германия. Однако концентрация германия в растворе до температур 340–370°C в десятки

раз ниже, чем концентрация кремния. Это объясняется тем, что загружаемый в автоклав хорошо растворимый метастабильный кварцеподобный оксид германия уже при температуре 180°C претерпевает переход в стабильную рутилоподобную модификацию, имеющую весьма низкую растворимость. И только при температурах 540–650°C и давлениях 120–150 МПа растворимость рутилоподобного оксида германия достигает в растворах фторида аммония величин, достаточных для захвата его кварцем с содержанием 10–15 мас. %. (рис. 2б)

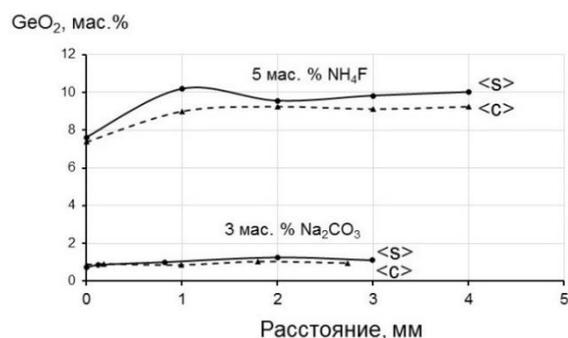
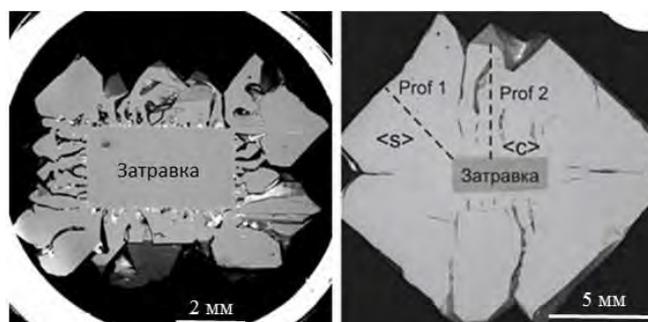


Рис. 1. Распределение германия в секторах <s> и <c> кристаллов ВГК, выращенных на XY-затравке в растворах 3 мас. % Na₂CO₃ и 5 мас. % NH₄F.



а

б

Рис. 2. РЭМ – изображения срезов кристаллов ВГК, выращенных на XY-затравке в растворах (а) 3 мас. % Na₂CO₃ и (б) 5 мас. % NH₄F.

Не привели к положительным результатам попытки выращивания кристаллов ВГК в растворах фторидов щелочных металлов (NaF, KF и LiF) и их смесях. Оказалось, что скорости роста кварца в этих растворах существенно уступают скоростям его роста в растворах NH₄F. При этом, выросший слой подвержен многочисленным макро- и микродефектам, а содержания оксида германия не превышают 5 мас. % даже при температуре 540°C.

Все это позволяет считать, что среди всех опробованных растворов наиболее приемлемыми для выращивания однородных кристаллов твердых растворов кварца и диоксида германия являются растворы фторида аммония концентрацией от 5 до 10 мас. %.

Влияние температуры. Наиболее важным среди ростовых факторов, определяющих содержание оксида германия в кристаллах ВГК, является температура. На это указывает четкая линейная зависимость содержания GeO₂ в кварце от температуры для растворов одинаковой концентрации (рис. 3).

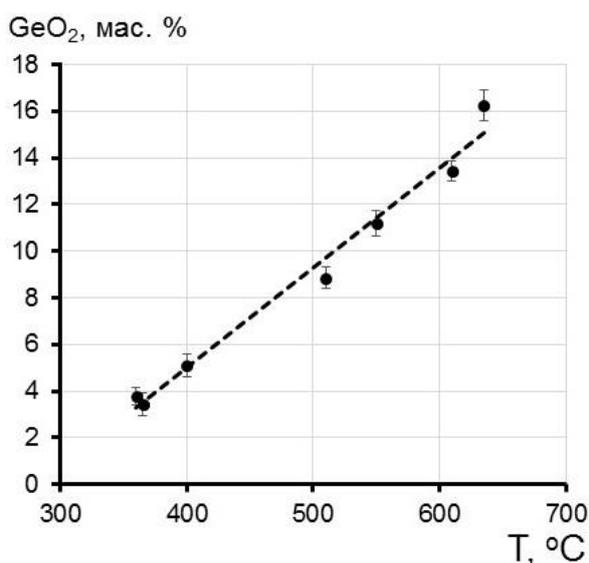


Рис. 3. Влияние температуры на содержание в кристаллах ВГК диоксида германия. Раствор 5 мас. % NH₄F, давление 100–160 МПа.

Влияние состава шихты. Важное значение для выращивания кристаллов ВГК имеет выбор шихтового материала. Несмотря на относительно небольшое разнообразие опробованных шихт, ряд полученных результатов могут иметь в будущем принципиальное значение для их выбора.

В большинстве проведенных опытов была использована смесь подробленного синтетического кварца и кристаллического порошка кварцеподобного оксида германия в количественном соотношении SiO₂:GeO₂ от 20:1 до 1:1. В некоторых опытах вместо тонкокристаллического кварцеподобного оксида германия использовали относительно крупные обломки (поперечный размер до 10–15 мм) монокристаллического оксида германия той же модификации, выращенного по специальной методике (Балицкий и др.,

2000). Реже шихту готовили из обломков, ранее выращенных и подверженных интенсивной трещиноватости кристаллов ВГК с высоким (9–16 мас. %) содержанием оксида германия. В нескольких опытах в кварцевую шихту добавляли крупнокристаллический элементарный германий. В результате было установлено, что при превышении в шихте кварца над порошковидным GeO_2 гекс в 10 раз содержание его в выращенных кристаллах при прочих равных условиях практически оставалось неизменным.

В кристаллах, выращенных при 540–570°C с шихтой из обломков кристаллов ВГК, содержащих не менее 9–15 мас.% оксида германия, отмечается устойчивая тенденция к повышению содержания германия в наросшем слое по мере увеличения продолжительности опытов. В опытах с подобной шихтой при температурах 355 и 334°C и давлениях 70–80 МПа в кристаллах было зафиксировано повышение содержания оксида германия до 5 мас.%, тогда как в кристаллах, выращенных с обычной шихтой, оно не превышало 1,2 мас.%. Замена в шихте кварцеподобного оксида германия элементарным крупнокристаллическим германием не привела к успеху. Германий быстро окислялся до оксидной формы рутилоподобной модификации. Содержание его в выращенных кристаллах даже при температуре, близкой к 600°C, не превышает 4,5 мас.%.

Влияние кристаллографической ориентировки затравок. Особое внимание при нахождении оптимальных условий выращивания кристаллов ВГК было уделено кристаллографической ориентировке затравок, их размерам и формам, которые, как известно, во многом определяют габитус и внутреннее строение кристаллов, захват ими различных примесей, а также формирование других макро- и микродефектов. Различные сектора роста гладких граней положительного $r\{10\bar{1}1\}$ и отрицательного $z\{0\bar{1}11\}$ ромбоэдров, и далее – шероховатых граней призмы – $x\{11\bar{2}0\}$, дипирамиды $s\{11\bar{2}1\}$ и базисного пинакоида $c\{0001\}$ захватывают германий по разному. Отличие в содержаниях GeO_2 в различных секторах роста одного и того же кристалла варьирует от 5 до 10 %. (рис. 4,5). Одной из проблем затравок, изготовленных из обычного кварца, оказалось их подверженность т.н. «сотовой» трещиноватости. Подобные трещины появляются в затравках при содержании в наросшем слое оксида германия более 5 мас. %. Некоторые из них проникают в наросший слой на десятки мкм. Возникновение подобной трещиноватости может быть связано либо с различием размеров элементарных ячеек (э. я.) затравки и наросшего Ge-содержащего слоя (т.е. с явлением гетерометрии), либо с альфа-бета трансформацией затравочного кварца, рост которого осуществляли при температурах, близких или превышающих температуру его альфа–бета инверсии (т. е. 573°C).

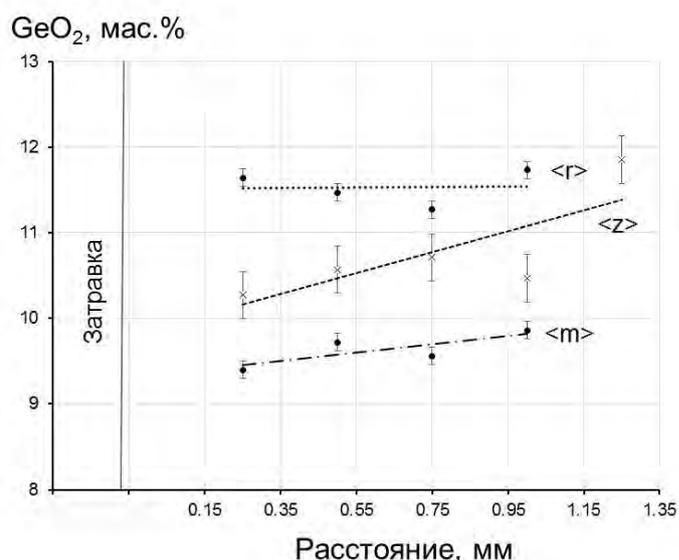


Рис. 4. Содержание оксида германия в различных секторах роста кристаллов ВГК, выращенных в высоко-температурных фторидных растворах.

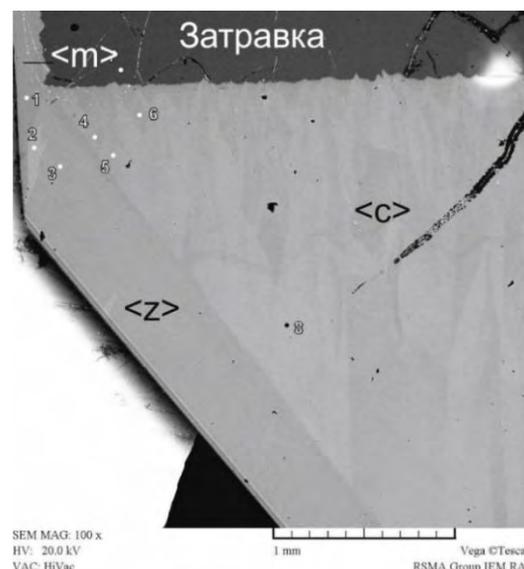


Рис. 5. РЭМ – изображение внутреннего строения монокристалла ВГК, выращенного в высокотемпературных фторидных растворах, и распределение оксида германия в различных секторах роста.

В результате установлены оптимальные условия устойчивого роста совершенных монокристаллов ВГК с содержанием оксида германия 10–15 мас.%. Выращивание таких кристаллов проводят при температурах 540–650°C и давлениях 120–150 МПа соответственно в сверхкритических растворах фторида аммония (NH₄F) концентрацией 5–8 мас.%. В качестве затравок используют срезы, параллельные тригональной призме $x\{11\bar{2}0\}$ и тригональной пирамиде $s\{11\bar{2}1\}$, а также узкие, шириной не более 3–4 мм ZY срезы, известные под названием Y-стержней. Вес кристаллов ВГК, выращенных в автоклавах объемом 280 мл диаметром 30 мм, достигает 80 г при толщине нарощеного слоя 7–8 мм на одну сторону от затравки. Вместе с тем, следует отметить особо, что весьма высокие термобарические условия роста таких кристаллов не позволяют в настоящее время перейти к их промышленному выращиванию из-за слишком высоких термобарических параметров процесса.

Работа поддержана РФФИ (Грант № 17-05-00976).

Литература

- Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Некрасов А.Н., Балицкая Л.В., Бондаренко Г.В., Самохвалова О.Л. Выращивание, структурно-морфологические особенности и некоторые свойства монокристаллов твердых растворов кварца и оксида германия со структурой кварца. 2004. ДАН, том 396, № 1. С. 89-92.
- Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Пушаровский Д.Ю., Сеткова Т.В., Балицкая Л.В., Некрасов А.Н. Рост и морфология монокристаллов высокогерманиевого кварца // ДАН. 2017. Т. 477. № 5. С. 578-581.
- Балицкий Д.В., Балицкий В.С., Писаревский Ю.В., Сильвестрова О.Ю., Филиппо Э. Выращивание и пьезоэлектрические свойства монокристаллов диоксида германия со структурой кварца. Кристаллография. 2000. Т.45. № 1. С.151-153.
- Balitsky V.S., Balitsky D.V., Nekrasov A.N., Balitskaya L.V. Growth and characterization of SixGe1-xO2 solid solution single crystals with quartz structure. Journal of Crystal Growth. 2005. Т. 275. P. 807-811.

УДК 548.736.6

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ФОСФАТОВ МЕДИ**Волков А.С.¹, Димитрова О.В.¹, Ямнова Н.А.¹, Гурбанова О.А.¹, Аксенов С.М.²**¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва (dimitrova@list.ru)**HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF A NEW COPPER PHOSPHATES****Volkov A.S.¹, Dimitrova O.V.¹, Yamnova N.A.¹, Gurbanova O.A.¹, Aksenov S.M.²**¹Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²Shubnikov Institute of Crystallography of FSRC «Crystallography and Photonics» RAS, Moscow (dimitrova@list.ru)

The main variety of natural phosphates is formed in pegmatites, therefore the hydrothermal method is optimal for studying crystallization of natural phosphates. The production of metal-phosphate framework materials is of interest because of their potential application properties, Compounds containing magnetic ions in the high-spin state (Cu^{2+} or Ni^{2+}) can be potential magnetic materials. The conduct of the process of synthesis of special purpose copper compounds will give the opportunity to reveal the interconnections between the conditions of formations, crystal structures and properties. The aim of the work is the hydrothermal synthesis of phosphate calcium-copper compounds, as well as the identification of the role of mineralizers in their crystallization. Synthesis of crystals was carried out at a temperature of 690-700 K and a pressure of 480-500 atm. New phases were obtained: $\text{BaCaCu}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Rb}_2\text{Ca}\{\text{Cu}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_4\}$ - an analog of shchurovskyite.

Keywords: oxocentered units; hydrothermal synthesis; single crystal X-ray diffraction; magnetic properties, analogue of shchurovskyite

Генезис фосфатов разнообразен. Самый распространенный минерал среди фосфатов – апатит, постоянный акцессорный минерал магматических и метаморфизированных пород. В условиях магматических и постмагматических процессов происходит выпадение фосфорнокислого кальция в самых разных формах при различных температурах от 100°C до



Фото 1. $\text{Rb}_2\text{CaCu}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_4$

1500°C. Следует отметить, что фосфор концентрируется в летучих компонентах магмы гранитного состава. В основе его миграции в земной коре лежат комплексы, дающие конечным продуктом апатит, который и определяет, в основном, главные черты геохимии фосфора. В нефелиновом сиените он образует гигантские скопления, т.е. в магматических процессах происходит формирование месторождений фосфора, которые, как правило, связаны со щелочными интрузиями (Хибины) (Годовиков, 1983). Катионы Mn^{+2} , Fe^{+2} и Cu^{2+} являются важнейшими хромофорами в минералах апатитах. Являясь амфотерными элементами, в фосфатах, наряду с катионной функцией они могут исполнять роль анионообразователя. Кислые условия среды сопровождаются образованием катионных построек амфотерных полиэдров в соединениях. В более щелочных - структурные фрагменты из полиэдров имеют анионные функции. Анализ связи между особенностями состава и структуры, с одной стороны, и условиями кристаллизации с другой, является критерием выявления особенностей кристаллогенезиса минералов фосфатов. Кроме того, получение металлофосфатных каркасных материалов представляет интерес из-за их потенциальных прикладных свойств, так медьсодержащие соединения, часто демонстрируют необычные магнитные свойства, так же могут быть использованы в окислительно-восстановительном катализе (Cheetham, 1999).

Проведение экспериментов по синтезу фосфатов, связанное с моделированием образования природных фосфатов в гидротермальных условиях включает изучение особенностей кристаллизации кальций - медных соединений. Так как минералы класса фосфатов приурочены к постмагматическим формациям, сложившимся в присутствии H_2O и большого разнообразия катионов, особенности их кристаллизации рассмотрены в системе $CuCl_2-CaCO_3-Rb_3PO_4-B_2O_3-H_2O$.

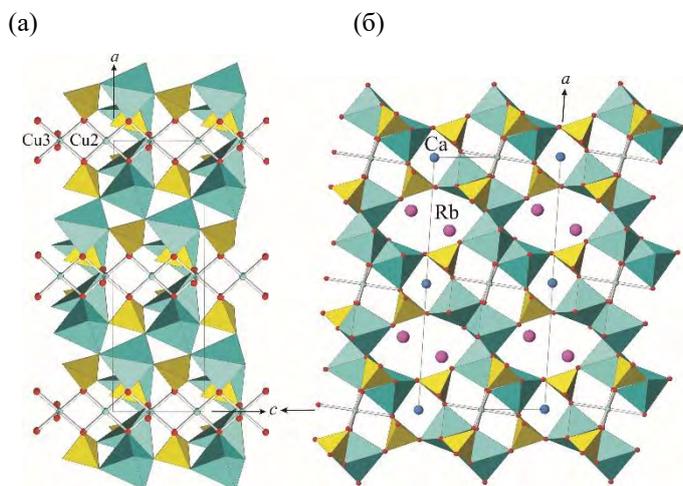


Рис. 1. Гетерополиэдрический каркас из Cu-полиэдров и P-тетраэдров (желтый цвет) в структуре $Rb_2Cu_6Ca(PO_4)_4O_2$ в проекциях xz (а) и xy (б).

Ленты из Cu1-, Cu4-пятивершинников показаны голубым цветом, цепочки из Cu2-квадратов и Cu3-октаэдров – в виде связей Cu – O. Атомы Rb в каналах – фиолетовые кружки, Ca – синие кружки, O – малые красные кружки.

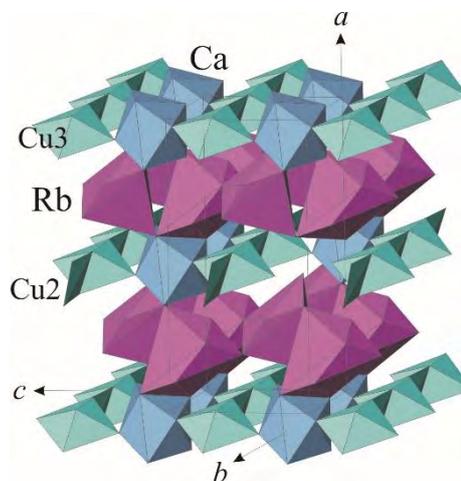


Рис. 2. Аксонометрическая проекция структуры $Rb_2Cu_6Ca(PO_4)_4O_2$.

Показано чередование объединенных с изолированными Ca-томсоновскими кубами (синий цвет) цепочек из Cu2-квадратов (темно-бирюзовый цвет) и Cu3-октаэдров (светло-бирюзовый цвет) и слоев из Rb-восьмигранников (фиолетовый цвет).

Эксперименты проводились при температурах $450-480^\circ C$ и давлениях $480-500$ атм с использованием минерализаторов (до 20 мас.%), приближенных по составу к природным минералообразующим растворам (Rb^+ , CO_3^{2-} , B_2O_3), от которых зависели значения pH среды, при равном весовом соотношении компонентов. Высокая растворимость борной кислоты, способствующая ее активной миграции, предполагает ее присутствие в естественных фосфатных системах. Имея собственное pH, равное 6, она поддерживает близкие к нейтральным значения pH раствора (Горбов, 1976). Подобные условия помогут понять поведение амфотерного элемента в нейтральных средах. Кроме того B_2O_3 играя роль буфера, может замедлять подвод кристаллизующихся веществ и таким образом способствует одновременному синтезу сложных по катионному составу соединений.

Эксперименты проводились в стандартных автоклавах объемом 16 мл, в качестве защитного покрытия использовали медь. Продолжительность опыта (20 суток) отвечала полному завершению реакции, коэффициент заполнения автоклава выбирался таким образом, чтобы давление оставалось постоянным.

В результате в опыте было диагностировано три фазы, $Cu(B_2O_4)$ – аналог минерала сантарозита (Schlüter, 2008), $CaCu(PO_4)(OH)$ – аналог минерала херманнросеита (Schlüter, 2011) (фосфатный аналог арсенатного минерала конихальцит) и новая фаза $Rb_2CaCu_6O_2(PO_4)_4$ (фото 1.).

В кристаллической структуре нового ортофосфата рубидия, меди и кальция $Rb_2Cu_6Ca(PO_4)_4O_2$ атомы Cu1 и Cu4 расположены в центрах пятивершинников с расстояниями $Cu1 - O = 1.90 - 2.41 \text{ \AA}$ и $Cu4 - O = 1.90 - 2.25 \text{ \AA}$. Атомы Cu2 и Cu3 занимают частные позиции (2b) в центрах квадратов с расстояниями $Cu2 - O = 1.91 - 1.92 \text{ \AA}$ и $Cu3 - O = 1.93 - 1.99 \text{ \AA}$. Вторую координационную сферу вокруг Cu2 образуют связанные поворотной осью второго порядка два атома O6, удаленные от центрального атома на 2.97 \AA . Аналогичная пара атомов O5, расположенных от центрального атома Cu3 на расстоянии 2.47 \AA , достраивает Cu3-квадраты связанные попарно по общему ребру Cu1- и Cu4-пятивершинники, объединяясь через O8-вершину

с соседними по оси a парами, образуют зигзагообразные ленты, вытянутые вдоль кратчайшей оси b элементарной ячейки (рис. 1а). В этом же направлении расположены цепочки из чередующихся $\text{Cu}2$ -квадратов и $\text{Cu}3$ -октаэдров, квадратные основания которых параллельны (001). Cu -полиэдры и связанные с ними по общим O -вершинам изолированные PO_4 -тетраэдры формируют гетерополиэдрический каркас со сквозными вдоль оси b каналами двух типов (рис. 1б). Каналы меньшего размера заполнены изолированными друг от друга Ca -восьмигранниками – томсоновскими кубами. В более объемных каналах расположены вытянутые вдоль $[010]$ цепочки из Rb -восьмигранников, связанные вдоль оси c в параллельные (100) слои. Вдоль длинной оси a данные слои чередуются с цепочками из $\text{Cu}2$ -, $\text{Cu}3$ -полиэдров, которые, в свою очередь, объединены по общим вершинам с Ca -томсоновскими кубами (рис. 2). Полярный характер ацентричной структуры исследованного соединения выражен не только в наличии прочной «цепочечной» связи атомов вдоль кратчайшего периода повторяемости ($b=5.64 \text{ \AA}$), но и совпадающей с этим направлением одинаковой ориентации PO_4 -тетраэдров (рис. 3). Данные особенности строения нового Rb,Cu,Ca -оксофосфата указывают на его потенциальные физические, в частности нелинейно-оптические свойства.

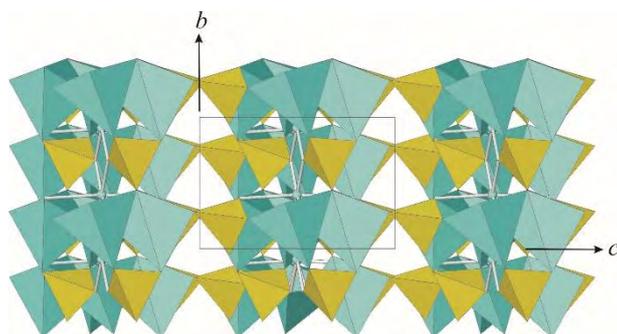


Рис. 3. Гетерополиэдрический каркас из Cu -полиэдров и P -тетраэдров в структуре $\text{Rb}_2\text{Cu}_6\text{Ca}(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$ в проекции yz . Апикальные вершины P -тетраэдров ориентированы вдоль $[0 \bar{1} 0]$.

центрального $\text{O}4$ -атома до $\text{Cu}1$ -, $\text{Cu}2$ -, $\text{Cu}3$ -, $\text{Cu}4$ -вершин равны соответственно 1.903, 1.913, 1.926 и 1.906 \AA . Соединенные по общему, совпадающему с поворотной осью второго порядка $\text{Cu}2$ - $\text{Cu}3$ -ребру тетраэдры образуют изолированные пары-кластеры, которые вдоль оси c элементарной ячейки чередуются с Ca -томсоновскими кубами, а вдоль оси a – со слоями из Rb -восьмигранников. Присутствие данных кластеров придает дополнительную жесткость гетерополиэдрическому каркасу.

Цеолитоподобный характер структуры нового Rb,Cu,Ca -ортофосфата $\text{Rb}_2\text{Cu}_6\text{Ca}(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$ определил его место в группе сходных по строению и составу соединений. В структурах флюорофосфатов с общей формулой $M\text{Cu}_3(\text{PO}_2\text{F}_2)(\text{PO}_3\text{F})_2\text{F}_2$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$) (Armstrong, 2011) тройки связанных по общим ребрам CuO_4F_2 -октаэдров, объединяясь через общие F -вершины между собой и с изолированными $[\text{PO}_2\text{F}_2]$ -тетраэдрами, образуют параллельные (100) гетерополиэдрические слои. Соседние вдоль оси a слои через $[\text{PO}_3\text{F}]$ -тетраэдры объединяются в каркас со сквозными вдоль оси c каналами, заполненными крупными M -катионами в окружении десяти лигандов. Аналогичный каркас из Cu - и P -тетраэдров со сквозными вдоль двух ($[001]$ и $[010]$) направлений каналами, заполненными крупными Rb -катионами в центрах девятигранников, присутствует в структуре $\text{RbCu}(\text{PO}_4)$ (Henry, 2000).

Гетерополиэдрические каркасы, в образовании которых совместно с Cu и P участвуют переходные металлы, характерны для структур соединений с многокомпонентным катионным составом, например $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{ZnF}(\text{PO}_4)_3$ (Massa, 1998) В отличие от исследованной в настоящей работе структуры Rb,Cu,Ca -ортофосфата $\text{Rb}_2\text{Cu}_6\text{Ca}(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$, в которой катионы

В структуре нового Rb,Cu,Ca -ортофосфата $\text{Rb}_2\text{Cu}_6\text{Ca}(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$ в качестве дополнительного независимого фрагмента можно выделить анион-центрированные тетраэдры $[\text{OCu}_4]^{6+}$, в вершинах которых расположены четыре независимых атома Cu , а в центрах – атом $\text{O}4$, не участвующий в координационном окружении катионов P , Ca и Rb (рис. 4).

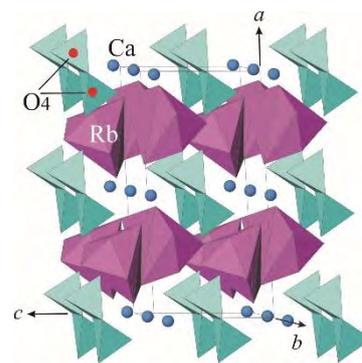


Рис. 4. Чередование анион-центрированных комплексов из $[\text{OCu}_4]$ -тетраэдров и слоев из Rb -восьмигранников в структуре $\text{Rb}_2\text{Cu}_6\text{Ca}(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$. Синие шары – атомы Ca .

кальция, также как и рубидия, заполняют пустоты каркаса, в структуре $K_2Cu_3ZnF(PO_4)_3$ переходные металлы цинка участвуют совместно с медью и фосфором в образовании гетерополиэдрического каркаса. В структуре $K_2Cu_3ZnF(PO_4)_3$ изолированные Zn-тетраэдры через общие O-вершины связывают в каркас слои, образованные из изолированных P-тетраэдров и связанных в цепочки Cu1-пятивершинников и Cu2-квадратов. В пустотах каркаса расположены одиннадцативершинники из атомов O вокруг K.

Вывод

В результате опытов по гидротермальному синтезу в смешанных кальций-медных фосфатных системах были получены фазы: $Cu(B_2O_4)$ – аналог минерала сантарозаита, $CaCu(PO_4)(OH)$ – аналог минерала херманнросеита (фосфатный аналог арсенатного минерала конихальцита) и новая фаза $Rb_2CaCu_6O_2(PO_4)_4$. В структуре новой фазы $Rb_2CaCu_6O_2(PO_4)_4$ медные слои состоят из CuO_n-полиэдров трех типов: квадратами (n = 4), тетрагональными пирамидами (n = 5) и октаэдрами (n = 6). Саму же структуру нового Rb,Cu,Ca-ортофосфата можно охарактеризовать как цеолитоподобную. Таким образом, присутствие B_2O_3 в фосфатных системах позволяет не только корректировать значения pH раствора, но и, вероятно, играя роль буфера, замедлять подвод кристаллизующихся веществ и таким образом способствовать образованию соединений с цеолитоподобной структурой $Rb_2CaCu_6O_2(PO_4)_4$ с медными полиэдрами различных типов.

Литература

- Годовиков А.А. Минералогия, М.: “Недра”, 1983.
- Горбов А.Ф. Геохимия бора. Л.: Недра, 1976. 207 с.
- Armstrong, J.A. Williams, E.R. Weller, M.T. Fluoride-Rich, Hydrofluorothermal Routes to Functional Transition Metal (Mn, Fe, Co, Cu) Fluorophosphates, *Journal of the American Chemical Society* 2011 133 8252 - 8263
- Cheetham A.K., Ferey G., Loiseau T. Open framework inorganic materials // *Angew. Chem.* 1999. V. 38(22). P. 3268-3292.
- Henry, P.F. Hughes, R.W. Ward, S.C. Weller, $RbCuPO_4$ - a maximum copper tetrahedral framework adopting the zeotype ABW structure, *Chem. Commun.*, 2000, 1959–1960
- Massa, W. Yakubovich, O.V.' Karimova, O.V. Dem'yanets, The crystal structure of $K_2(Cu_3 Zn F (P O_4)_3)$, a new mixed zinc copper phosphate, *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry* 1998 35 133 - 141
- Schlüter, J., Pohl, D., Golla-Schindler, U. (2008) Santarosaite, CuB_2O_4 , a new mineral with disordered structure from the Santa Rosa mine, Atacama desert, Chile. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*: 185: 27-32.
- Schlüter, J., Pohl, D., Gebhard, G. (2011) The new mineral hermannroseite, $CaCu(PO_4,AsO_4)(OH)$, the phosphate analogue of conichalcite, from Tsumeb, Namibia. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*: 188: 135-140.

УДК 548.58

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ВА-СОДЕРЖАЩИХ РОМЕИТОВ

Редькин А.Ф., Некрасов А.Н.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область
(redkin@iem.ac.ru, alex@iem.ac.ru)

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF Ba-BEARING ROMEITES

Redkin A.F., Nekrasov A.N.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district (redkin@iem.ac.ru, alex@iem.ac.ru)

Abstract. Using dependence of parameter of an elementary cell (a_0) of pyrochlore on the chemical composition, structures of "stable" romeite of $A_2Sb_2O_7$ containing in position $^{[8]}A$ bivalent cations of Ba^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} are calculated and synthesis of them in water at 800 °C and 200 MPa is carried out. It is established that the Ba-bearing romeite aren't synthesized at the specified parameters, and the compound $BaSb_2O_6$ of a hexagonal structure steadily is formed of all considered mixes. The $BaSb_2O_6$ is also formed on the mixture consisting NaF, BaO, Sb_2O_5 , and NaF completely passes into solution.

Keywords: experiment, pyrochlore, romeite, hydrothermal synthesis

Параметр элементарной ячейки (ПЭЯ $\equiv a_0$) пироклоров – главный кристаллохимический параметр, который определяет не только позиции катионов в структуре, но и придает этому классу соединений особые свойства. Пироклоры-оксидные соединения вида $A_2B_2O_6Y$ (где Y - O, OH, F), имеющие структуру $Fd\bar{3}m$, находят широкое применение в качестве катализаторов в органическом синтезе, электрические и оптические свойства пироклоров востребованы в электронной промышленности. Изоморфное замещение катионов может также служить индикатором условий образования пироклоров в природных условиях. Поэтому любые попытки прогнозирования ПЭЯ по химическому составу являются актуальными для синтеза пироклоров с уникальными свойствами.

Для синтетических оксидных соединений со структурой пироклора предложено не менее 6 аналитических уравнений (табл. 1), полученных на основе экспериментальных данных от 100 до 440 соединений различного химического состава. В уравнениях (1) - (6) для оценки ПЭЯ пироклоров сложного состава использовались усредненные величины ионных радиусов катионов и кислорода (R_A , R_B , R_O) или кристаллических ионных радиусов (r_A , r_B) по Шенану [Shannon, 1976], а также усредненные значения электроотрицательностей по Полингу (CRC, 2005). Усредненные величины радиусов рассчитывались как сумма произведений радиуса на мольную долю этого катиона в соответствующей позиции $^{[8]}A$ или $^{[6]}B$. Аналогично рассчитывались усредненные значения электроотрицательностей.

Таблица 1. Влияние радиусов катионов $^{[8]}A$ и $^{[6]}B$ на размер ПЭЯ пироклоров.

	Аналитическое выражение	Автор
1	$a_0 (\text{Å}) = 1.914R_A + 2.910R_B + 6.422$	Chakoumakos, 1984
2	$a_0 (\text{Å}) = \frac{1}{2}(4.6188r_{YA} + 5.3333r_{BO})$	Сідей, Штейфан, 2011
3	$a_0 (\text{Å}) = 1.99818(R_A + R_O) + 2.64756(R_B + R_O) - 0.02238(\chi_A - \chi_O) - 0.06215(\chi_B - \chi_O) - 0.07432$	Brik & Srivastava, 2012
4	$a_0 (\text{Å}) = 4.6188 \cdot (R_A + R_O) \cdot t; t = 1.43373 - 0.42931 \cdot \left(\frac{R_A + R_O}{R_B + R_O} \right)$	Mouta et al., 2013
5	$a_0 (\text{Å}) = 6.035263 + 2.298669R_A + 2.872774R_B$	Nickolsky, 2015
6	$a_0 (\text{Å}) = 7.24534 + 0.4953 \times r_A + 0.547587 \times r_B + 2.173033 \times r_A \times r_B$	Редькин и др., 2015

Статистический анализ, выполненный нами (Редькин, 2015) для выборки из более чем 800 данных, показал, что двухпараметрическое нелинейное уравнение (6) дает лучшее соответствие экспериментальным значениям ПЭЯ. Поэтому, для оценки ПЭЯ от состава было использовано

уравнение (6). Для пироксенов характерна ограниченная область синтеза. Существует, так называемый *tolerance factor* (t - допустимый показатель), ограничивающий отношения расстояний катионов А и В с анионом (кислородом). Согласно статистическому расчету (Mouta et al., 2013), пироксеновая структура устойчива с вероятностью 95 %, если $t = 0.91 \pm 0.03$. На рис. 1 в координатах параметры элементарной ячейки – усредненные кристаллические ионные радиусы катиона ^{8}A представлены соединения, имеющие пироксеновую структуру. Для большинства соединений радиус катиона в восьмерной позиции находится в пределах от 1.1 до 1.3 ± 0.03 Å.

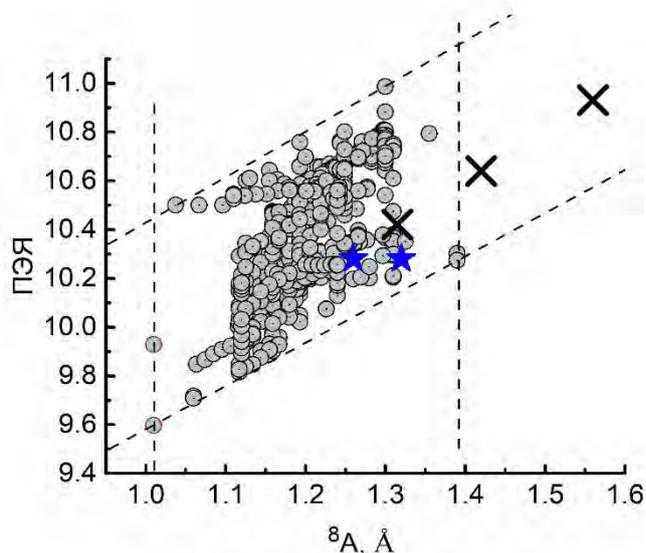
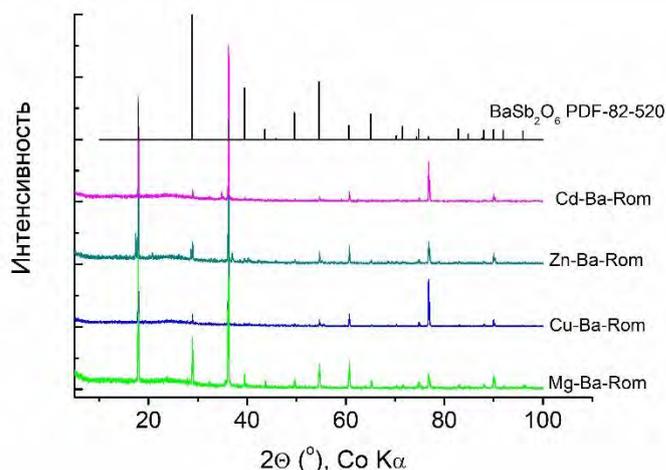


Рис. 1. Зависимость ПЭЯ и области устойчивости пироксеновой структуры от кристаллических ионных радиусов катиона ^{8}A . Условные обозначения: ○-оксидные пироксены (869 обр.); ☆-ромеиты ($(NaCa)Sb_2O_6F$ и $Ca_2Sb_2O_7$); ×- Ba-содержащие смеси, использованные в экспериментах.

В настоящей работе мы попытались синтезировать Ba-содержащий ромеит или соединение типа $Ba_{2-x}A_xSb_2O_7$, где А – катионы Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , ($r=1.03$ Å), Cd^{2+} (1.24 Å) заместители Ba^{2+} ($r_{Ba^{2+}}=1.56$ Å) в позиции ^{8}A . Реакционные смеси готовились из BaO_2 , MgO , ZnO , CuO , CdO и Sb_2O_5 . Средний ионный радиус катионов в позиции А и ожидаемые (рассчитанные по уравнению 6) значения ПЭЯ показаны на рис. 1. Синтез проводился в Pt ампулах на гидротермальном УВД при $T=800$ °С, $P = 200$ МПа. Длительность опытов составляла 24-48 час, так что Sb^{5+} не успевал восстановиться до Sb^{3+} .

Продукты опытов тщательно отмывали от водорастворимых соединений и исследовали методами рентгеновской дифракции и на электронном микроскопе. Рентгеновский анализ (XRD) порошков продуктов опытов проводился на аппаратах Дрон-7 при комнатной T в интервале (2θ) 8 – 100° с шагом 0.02° с Ni-фильтром, Co K α излучением. Состав отдельных, мелких кристаллов определялся на электронных микроскопах CamScan MV2300 (Tescan VEGA 5130MM), Tescan VegaHXMU (SEM).

Из всех смесей ($2BaO_2+Sb_2O_5$; $1.47BaO_2+0.53MgO+Sb_2O_5$; $1.47BaO_2+0.53CuO+Sb_2O_5$; $1.47BaO_2+0.53ZnO+Sb_2O_5$; $1.13BaO_2+0.87CdO+Sb_2O_5$; $1.058BaO_2+0.942ZnO+Sb_2O_5$; $0.47BaO_2+1.53CdO+Sb_2O_5$, $BaO_2+NaF+Sb_2O_5$) в ходе опыта образовалось соединение $BaSb_2O_6$ гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=5.3036$, $c=5.7602$ Å, аналог PDF82-0520 или 46-1494.



Продукты синтеза представлены гексагональными кристаллическими образованиями (рис. 3). В зависимости от исходного состава смеси отмечена различная степень эрозии вершин граней гексагональных пластинок. Ни в одном из опытов не обнаруживались октаэдры, типичные пироксенов.

Рис. 2. Рентгенограммы продуктов опытов по синтезу из смесей, содержащих BaO_2 , MgO , ZnO , CuO , CdO и Sb_2O_5 при $T=800$ °С, $P = 200$ МПа.

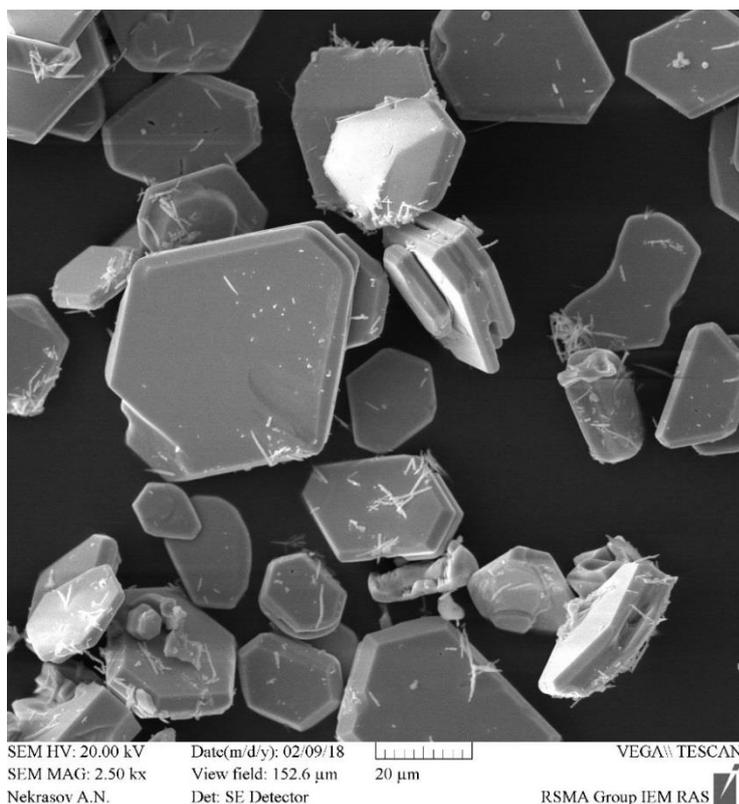
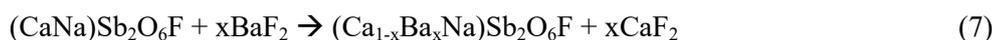


Рис. 3. Изображение продуктов опытов из смеси $1.47\text{BaO}_2 + 0.53\text{MgO} + \text{Sb}_2\text{O}_5$ в электронном микроскопе.

Интерес представляют опыты по изоморфному замещению катионов А в структуре пирохлора. Известно, что такое замещение ограничено, как зарядами катионов (сохранение электронейтральности), так и их ионными радиусами (правило Гримма–Гольдшмидта). Для замещения Ca^{2+} или Na^+ в ромеите на Ba^{2+} использованы синтетический ромеит и смесь оксидов. Изучаемыми реакциями были:



В продуктах опытов, согласно XRD и SEM анализам, отмечены ромеит и BaF_2 . Параметры элементарной ячейки ромеита, как исходного, так и после опытов, не изменился и составлял $a_0 = 10.283 \pm 0.003$ Å. Вхождение заметных количеств Ba^{2+} в ромеитовую структуру не наблюдалось.

Таким образом, ромеиты, содержащие значимые количества Ba^{2+} не устойчивы. Стабильной фазой при 800 °С, 200 МПа является соединение BaSb_2O_6 . Проведенные исследования указывают на то, что для ионного радиуса катионов в позиции ^8A пирохлоров существуют ограничения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ N 18-05-01001-а.

Литература

- Brik M.G. and Srivastava A.M. (2012). Pyrochlore structural chemistry: predicting the lattice constant by the ionic radii and electronegativities of the constituting ions. // *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 95 (4), p. 1454–1460. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05115.x
- Chakoumakos B.C. (1984). Systematics of the pyrochlore structure type, ideal $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$. // *J Sol State Chem* 53: 120–129. DOI: 10.1016/0022-4596(84)90234-2
- Mouta R., Silva R.X., Paschoal C.W.A. (2013). Tolerance factor for pyrochlores and related structures. // *Acta Cryst B*69: 439-445. DOI:10.1107/S2052519213020514
- Nickolsky M.S. (2015). Predicting the lattice constants of the ternary pyrochlores $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6'$. *Acta Cryst.* B71, 235–240. <http://dx.doi.org/10.1107/S2052520615001973>
- Shannon R.D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, A32, p. 751-767.
- Редькин А.Ф., Ионов А.М., Некрасов А.Н., Можиль Р.Н. (2015). Влияние химического состава на параметр элементарной ячейки пирохлоров. // Тезисы XVII Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии. Секция II. Рост и свойства кристаллов. Новосибирск, 2015, с. 73.
- Сідей В.І., Штейфан А.Я. (2011) Прогнозування пирохлорних структур $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$: Модель зв'язкової валентності // *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*, No 1(25). С. 17-21.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics (2005). (Lide D.R., ed.) 86th Edition–CRC Press. P. 1299.

УДК 549.211:549.07

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ РОСТА НА ОБРАЗОВАНИЕ ПРОТЯЖЁННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА

Хохряков А.Ф., Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М.

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

INFLUENCE OF THE GROWTH RATE ON THE FORMATION OF THE DETECTED DEFECTS IN DIAMOND CRYSTALS

Khokhryakov A.F., Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M.

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

Abstract. Diamond crystals were grown at growth rates from 0.8 to 8.5 mg/hr and their real structure was studied. Experiments on the synthesis of single diamond crystals were carried out at $P = 5.7$ GPa and $T = 1450^\circ\text{C}$ by the temperature gradient method using the $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ as the metal catalyst. Types and density of dislocations and planar defects (stacking faults and microtwins) in the diamond crystals obtained were investigated using the method of selective etching. It is established that the dislocation density increases by 4 orders of magnitude from $0.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ to $5.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ with increase the growth rate. With an increase in the growth rate, the number of planar defects also increases, the nucleation centers of which are, apparently, dislocations and microinclusions. Taking into account the obtained results, optimal growth conditions were determined for obtaining diamond crystals satisfying the requirements for elements of X-ray optics and matrices for the creation of carbon heterostructures.

Keywords: diamond, single crystal growth, high pressure and high temperature, etching, dislocation

В последние два десятилетия достигнут значительный прогресс в выращивании крупных монокристаллов алмаза, что позволяет рассматривать их как перспективный материал для высокотехнологических применений и в первую очередь в качестве элементов рентгеновской оптики. Одним из сдерживающих факторов в широком использовании монокристаллов синтетического алмаза в качестве рентгеновских элементов является их низкое структурное совершенство, связанное с наличием примесного азота и протяжённых дефектов таких как дислокации и планарные дефекты. Проблема наличия примесного азота в кристаллах алмаза успешно решается посредством добавления в ростовую систему геттеров азота (Burns et al., 2009; Sumiya, Tamazaki, 2012). Сложнее обстоит дело с получением крупных малодислокационных кристаллов алмаза. В связи с высокой плотностью протяжённых дефектов в секторах роста граней $\{111\}$, в большинстве случаев для изготовления элементов для рентгеновской оптики используют пластины, вырезанные из сектора роста граней $\{100\}$ на значительном удалении от затравочного кристалла. Таким образом, исследования по условиям образования протяжённых дефектов в кристаллах алмаза представляются весьма актуальными. Как известно из практики выращивания кристаллов различных материалов, одним из главных ростовых параметров, определяющих качество получаемых кристаллов, является скорость роста. Для определения влияния этого параметра на образование протяжённых дефектов нами была проведена серия экспериментов по выращиванию монокристаллов алмаза в широком интервале скоростей роста.

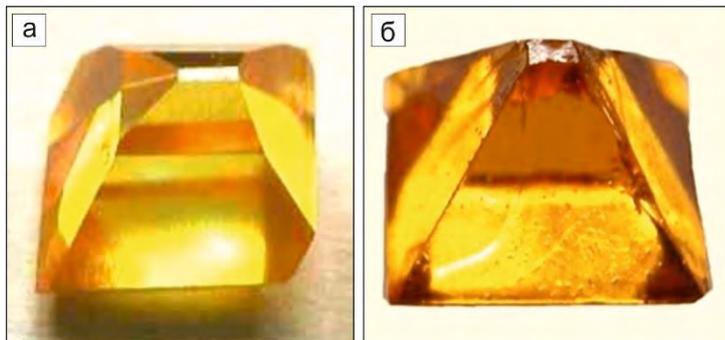


Рис. 1. Кристаллы алмаза, выращенные при различных скоростях роста (V_m): (а) масса 0,8 карат, $V_m=1,2$ мг/час; (б) масса 3,0 карат, $V_m=7,5$ мг/час.

Синтетические кристаллы алмаза выращивали на аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС) по методу температурного градиента. Ячейка для выращивания кристаллов алмаза, методика проведения экспериментов, а также калибровка температуры и давления были более подробно описаны ранее в наших специальных работах (Пальянов и др. 1997; Palyanov et al., 2010). Кристаллы были выращены при давлении 5,7 ГПа и температуре 1450°C с

использованием сплава $\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}$ в качестве катализатора растворителя и ориентацией затравочного кристалла по плоскости (100). В качестве затравочных кристаллов использовали кубооктаэдры синтетического алмаза размером 0,4-0,5 мм. Точность измерений давления и температуры составляла $\pm 0,1$ ГПа и $\pm 20^\circ\text{C}$. Длительность экспериментов составляла от 4 до 8 суток (96-190 часов). Скорость роста задавалась изменением температурного градиента в реакционном объёме ячейки высокого давления посредством изменения толщины подложки с затравочным кристаллом алмаза. Реальная структура выращенных кристаллов синтетического алмаза была изучена с использованием метода селективного травления. Травление проводили в расплаве нитрата калия при 750°C по методике, описанной ранее в работах (Khokhryakov, Palyanov 2006; 2007). Измерения ямок травления проводили с использованием двухлучевого интерференционного микроскопа. Ямки травления были охарактеризованы по углам наклона $\alpha_{(111)}$ их стенок к грани $\{111\}$, на которой они расположены. Погрешность определения углов наклона сторон ямок травления составляла $\pm 15'$. Спектры поглощения алмаза в диапазоне $7500\text{-}600\text{ см}^{-1}$ измеряли при комнатной температуре с использованием спектрометра Bruker Vertex 70 FTIR с микроскопом Nuregon 2000. Концентрации азотных центров А и С определяли путем разложения спектров в однофотонной области ($1400\text{-}800\text{ см}^{-1}$) на соответствующие компоненты.

В результате проведённых экспериментов получена серия кристаллов алмаза жёлтого цвета массой от 0,8 до 3,5 карат. Массовая скорость роста кристаллов алмаза составила от 0,8 до 8,5 мг/час. Кристаллы синтетического алмаза характеризуются отсутствием в центральной и периферийных частях кристаллов макровключений металла-катализатора и низкой анизотропией в поляризованном свете. Небольшие включения металла присутствуют в небольшом количестве только в основании кристаллов и над затравочным кристаллом. С понижением скорости роста форма кристаллов изменяется от октаэдра к полиэдру с второстепенными гранями $\{311\}$, $\{110\}$ и $\{100\}$ (Рис. 1). ИК-спектроскопия показала, что в однофотонной области спектра алмаза все кристаллы имеют полосы поглощения, вызванные примесями азота в виде одиночных атомов замещения (С-центры) и пары атомов в соседнем замещении (А-центры). Таким образом, эти кристаллы относятся к типам Ib+IaA и IaA+Ib в соответствии с физической классификацией алмаза. Суммарная интегральная концентрация примесей азота в кристаллах колеблется от 100 до 200 ppm.

Методом селективного травления изучены типы и плотность распределения основных типов протяжённых дефектов: дислокаций и планарных дефектов (дефектов упаковки и микродвойников). На

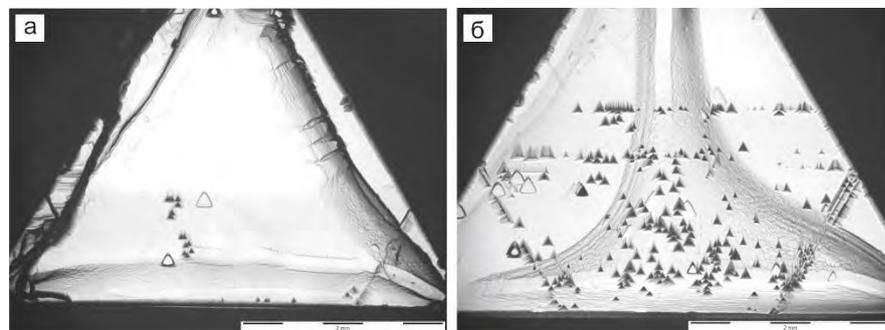


Рис. 2. Грани $\{111\}$ кристаллов синтетического алмаза после травления в расплаве нитрата калия при 750°C в течение 20 мин: (а) скорость роста 0,8 мг/час, (б) скорость роста 6,5 мг/час.

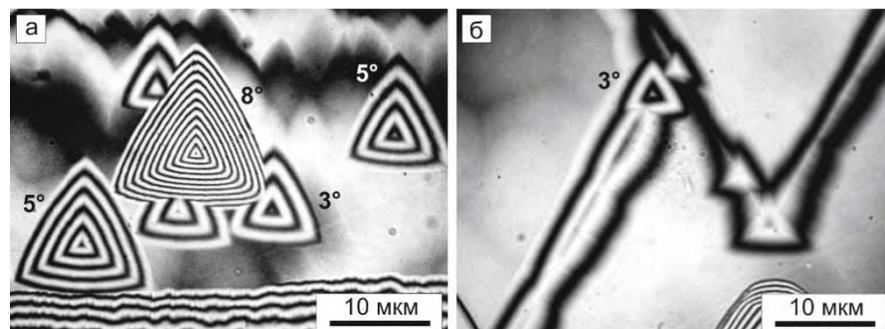


Рис. 3. Микрофотография треугольных ямок (а) и линейных фигур (б) травления. Двухлучевая интерферометрия. Цифры – углы наклона стенок ямок травления ($\alpha_{(111)}$).

гранях $\{111\}$ кристаллов после травления образовались треугольные ямки и линейные фигуры травления. Как наглядно показано было ранее, остроугольные ямки травления образуются по выходам на поверхность

граней дислокаций, а линейные фигуры травления – дефектам упаковки и микродвойниковым ламелям (Khokhryakov, Palyanov 2006; 2007; Khokhryakov et al., 2011). Распределение ямок травления на гранях неравномерное.

Большинство из них сгруппированы в нижних областях граней. Установлено, что с возрастанием скорости роста от 0,8 мг/час до

8,5 мг/час интегральная плотность ямок травления и, соответственно, плотность дислокаций возрастает на 4 порядка от $0,5 \cdot 10 \text{ см}^{-2}$ до $5,0 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ (рис. 2). Используя полученные нами ранее закономерности зависимости наклона ямок травления от типа дислокаций установлена концентрация различных типов дислокаций в изученном интервале скоростей роста. Всего установлено шесть типов ямок травления, которые соответствуют выходам на поверхность граней шести типам дислокаций (рис. 3). Основным типом дислокаций для всех изученных кристаллов алмаза являются частичные дислокации. На выходах этих дислокаций образуются ямки травления имеющие минимальные значения $\alpha_{(111)}$ равные 2° - 3° . В процентном отношении их количество составляет от 70% до 90% от общего количества выходов дислокаций. Из полных дислокаций преобладающими являются при минимальных скоростях роста – винтовые дислокации (ямки травления с $\alpha_{(111)}=4^\circ$), а при максимальных скоростях – смешанные дислокации (ямки травления с $\alpha_{(111)}=5^\circ$ и $6,5^\circ$). Для кристаллов, выращенных с максимальной скоростью роста, установлено также наличие единичных краевых дислокаций, на выходах которых при травлении образуются наиболее крутостенные ямки травления с $\alpha_{(111)}=8^\circ$. Как показано было ранее (Khokhryakov et al., 2011), основным источником дислокаций является область затравочного кристалла. С изменением скорости роста существенно изменяется также плотность и протяженность планарных дефектов. Кристаллы алмаза, выращенные при минимальных скоростях роста, содержат только крупные единичные микродвойниковые ламели и дефекты упаковки, которые зарождаются от затравочного кристалла и пересекают несколько пирамид роста граней кристалла. С увеличением скорости роста наряду с крупными планарными дефектами увеличивается количество небольших планарных дефектов, центрами зарождения которых являются, по-видимому, дислокации и микровключения.

Таким образом, проведенные исследования показали определяющее влияние скорости роста на плотность дислокаций и планарных дефектов в кристаллах алмаза, выращиваемых при высоких давлениях и температурах по методу температурного градиента. Полученные кристаллы алмаза с низкой плотностью дислокаций являются перспективным материалом в качестве матриц для создания на их основе углеродных гетероструктур и подложек для гомоэпитаксиального роста малодислокационных кристаллов алмаза. Кроме этого следует отметить, что в соответствии с классификацией пригодности кристаллов алмаза в качестве рентгеновских оптических элементов, предложенной в работе (Burns et al., 2009), полученные нами при низких скоростях роста монокристаллы алмаза с плотностью дислокаций от $0,5 \cdot 10 \text{ см}^{-2}$ до $5,0 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ относятся к 1 и 2 классам качества и, соответственно, могут быть применены в качестве фазовых пластин, вакуумных окон и монохроматоров.

Работа выполнена в рамках государственного задания, проект № 0330-2016-0007.

Литература

- Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Борздов Ю.М. и др. (1997) Условия роста и реальная структура кристаллов синтетического алмаза. Геология и Геофизика т.38 №5: 882-906.
- Burns R.C., Chumakov A.I., Connell S.H. et al. (2009) HPHT growth and x-ray characterization of high-quality type IIa diamond. J Phys: Condens Matter 21: 364224.
- Khokhryakov A.F., Palyanov Yu.N. (2006) Revealing of dislocations in diamond crystals by the selective etching method. J Crystal Growth 293: 469-474.
- Khokhryakov A.F., Palyanov Yu.N. (2007) Revealing of planar defects and partial dislocations in large synthetic diamond crystals by the selective etching. J Cryst Growth 306: 458-464.
- Khokhryakov A.F., Palyanov Yu.N., Kupriyanova I.N. et al. (2011) Crystal growth and perfection of large octahedral synthetic diamonds. J Crystal Growth 317: 32–38.
- Palyanov Yu.N., Borzдов Yu.M., Khokhryakov A.F. et al. (2010) Effect of nitrogen impurity on diamond crystal growth processes. Crystal Growth and Design 10: 3169-3175.
- Sumiya H., Tamasaku K. (2012) Large defect-free synthetic type IIa diamond crystals synthesized via high pressure and high temperature. Jap J Applied Physics 51: 090102.

УДК 550.426: 550.4.2: 550.41

РЕАЛЬНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ Hg₂O в Hg(ж) И ГАЗОГИДРАТА РТУТИ ПО ДАННЫМ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ СКРЕЙНЕМАКЕРС**Алехин Ю.В., Фяйзуллина Р.В., Бычков Д.А.***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва (alekhin@geol.msu.ru)***REALITY OF FORMATION OF Hg₂O SOLUTION IN LIQUID MERCURY AND MERCURY GASHYDRATE ACCORDING TO TOPOLOGICAL ANALYSIS DATA BY THE SKRAINEMAKERS METHOD****Alekhin Yu.V., Fiaizullina R.V., Bychkov D.A.***Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (alekhin@geol.msu.ru)*

Abstract. Using the results of numerous experiments on the «solubility of liquid mercury» in water, F.A. Skreinemakers's topological analysis of the composition of the aqueous phase with respect to valence forms of mercury showed that liquid mercury in the Hg-H₂O system is a solution of Hg₂O in Hg(liq.). This is determined by the dominance of the Hg₂(OH)₂⁰ complex in the composition of the equilibrium aqueous phase. Calculations using the Gibbs-Duhem equation show that the fraction of the Hg₂O mineral in the liquid mercury solution is large, with the minimum of HgO mineral content. A more detailed analysis of the system for the solubility of valence forms of mercury showed that at low temperatures and the standard volatility of oxygen in aqueous solutions, the Hg(OH)₂⁰ form is dominant in equilibrium with Hg(liq.), and the mercury (I) complex is dominated by Hg₂(OH)₂⁰, and in the liquid aqueous phase the concentration of mercury is ensured by its solubility. This explains why the saturation concentration in the Hg(liq.) phase is two orders of magnitude lower than the solubility of montrodite (HgO).

Keywords: mercury, mercury gashydrate, Skreinemakers's topological analysis, solubility of liquid mercury, mercury valence forms

Общеизвестны валентные состояния ртути: Hg(0), Hg(I) и Hg(II), доминирование которых в природных обстановках определяется именно окислительно-восстановительными условиями. Поэтому выбор летучести кислорода как определяющего интенсивного параметра, наряду с температурой, при анализе фазовых соотношений был неизбежным. В рассмотрение включены 6 фаз: L₁ – жидкая ртутная фаза, L₂ – жидкая водная фаза, G – газ, I – лед воды, S₀ – твердая элементарная ртуть и S₁ – оксид Hg(II), монтроидит, фаза стехиометрического состава HgO, устойчивая при нереально высоких *f* O₂. Рассмотрен гемеиоксид ртути Hg(I) состава Hg₂O (S₂), природа её неавтономности, природа термодинамической неустойчивости твердой фазы Hg(OH)₂. Необходимости при анализе устойчивости прибегать к методам полного топологического анализа, не было – достаточно использовать дополненную базу термохимических величин (таблица) и известные константы равновесий форм ртути. Поэтому анализ мультисистемы из 6 фаз был аналогичен детальному исследованию системы H₂O – CO₂ (Алехин, Закиров, 1971; Алехин и др., 1973), но с одним радикальным отличием: в системе H₂O – CO₂ фазовые равновесия анализировались в *P-T*-координатах, не было поводов изучать формы компонентов при *f* O₂ в других валентных состояниях, включая, элементарный углерод, CO, CH₄, углеводороды. Решалась конкретная задача устойчивости клатрата CO₂·5¾ H₂O, т.е. газогидрата углекислоты, что впервые в мировой практике позволило показать неизбежность образования и устойчивость этой ледяной фазы на полярных шапках Марса. Возврат к этому подходу вызван громкими публикациями (Schuster et al., 2018) о содержаниях ртути в вечной мерзлоте, в ледяных покровах Земли, при отсутствии хороших версий о природе этих поступлений, фазовых формах связывания (иммобилизации) и реальности вторичной эмиссии.

Новой задачей является подход к проблеме неустойчивости газового гидрата Hg·6H₂O, то есть клатратного соединения ртути. На предварительном этапе затруднителен выбор между этим газгидратом и клатратом Hg₂O·6H₂O при близких величинах энтальпий образования по правилам супрамолекулярной химии (Лен, 1998) и небольших значениях энтальпий распада клатратов.

Для мультисистемы Hg – H₂O ключевой задачей стал анализ составов фаз, а также доминирующих растворенных комплексов при моновариантном равновесии L₁L₂G (рис. 1), где обе

жидкие фазы меняют состав при изменении fO_2 и температуры. В воде главными являются формы $Hg(p-p)$ нейтральные гидроксокомплексы $Hg_2(OH)_2^0$ и $Hg(OH)_2^0$ при доминировании первого комплекса - $Hg(I)$. Наличие в водной фазе всех трех валентных состояний при атмосферном $fO_2 = 0,208$ и хорошо изученная склонность ртутных минеральных фаз образовывать структуры с ковалентной парой $-Hg-Hg-$, а мишалов HgO и Hg_2O – иметь высокое сродство к $Hg(ж)$, заставляет рассматривать L_1 как разбавленный раствор в $Hg(0)$ этих мишалов. Такую версию мы развиваем впервые, но отсутствие каких-либо экспериментальных и структурных данных по составу фазы L_1 заставляет прибегнуть как к топологическому анализу, так и решению уравнения Гиббса-Дюгема для сосуществующих жидких фаз L_1L_2 при переменной летучести кислорода. Равновесие заканчивается в неинвариантной точке с параметрами весьма близкими к тройной точке воды ($T = -0,01^\circ C$ и $lg P = -2,236$) для IL_1L_2G , и устойчивость трех водных фаз с жидкой ртутью не вызывает сомнений (рис. 1). Вторая такая же неинвариантная точка: S_0IL_1G , – аналог тройной точки для ртути с прекрасно известными табулированными $P-T$ -параметрами ($T = -38,8344^\circ C$, $lg P_{атм} = -9,25664$) плюс лед воды. Эти две неинвариантные точки соединены между собой вполне стабильным моновариантным равновесием, где происходит одновременная сублимация двух твердых фаз: $I + S_0 \rightarrow G$ вплоть до самых низких температур и летучестей кислорода при быстро уменьшающихся давлениях паров над этими твердыми фазами.

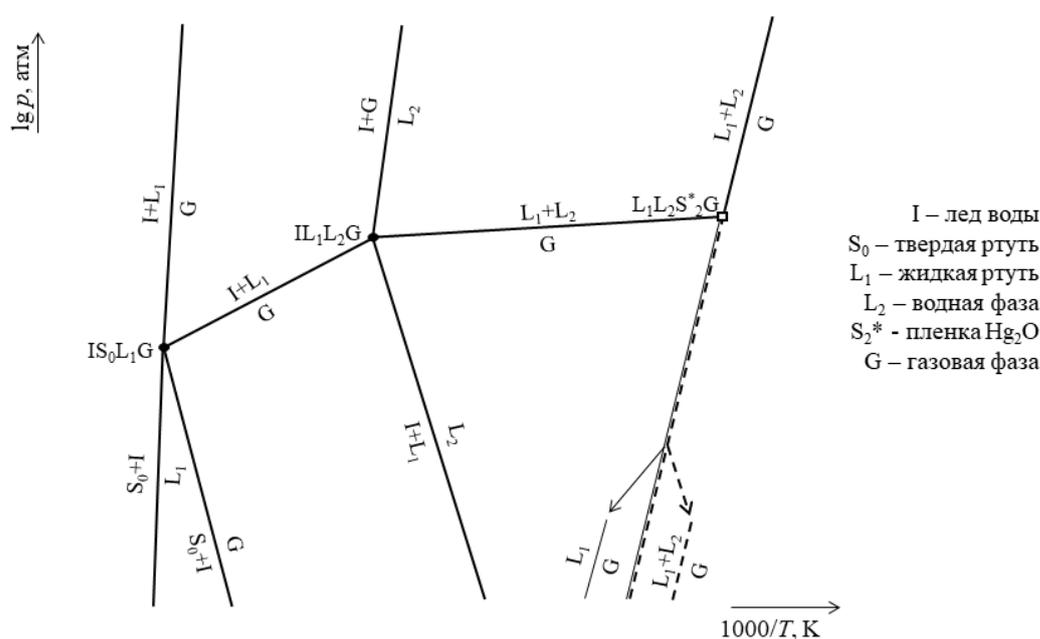
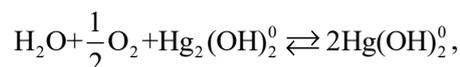


Рис. 1. Топологическая схема для системы $Hg - H_2O$.

С использованием данных стандартных энергий образования рассчитано соотношение моляльностей трех доминирующих валентных форм: $Hg^0(p-p)$, $Hg_2(OH)_2^0$ и $Hg(OH)_2^0$ при хорошо известном, многократно изученном значении валовой растворимости ($lg m^\Sigma$). Этот расчет через стандартные значения свободной энергии образования должен быть проведен по реакции:



но с учетом летучести O_2 ($0,5 \lg f O_2 = -0,341$). В таком случае молярные количества форм равны $lg m(Hg^0(p-p)) = -8,01$ (Алехин и др., 2011); $lg m(Hg(OH)_2^0) = -8,351$ и $lg 2m(Hg_2(OH)_2^0) = -6,518$.

Все результаты топологического анализа (Скрейнемакерс, 1948) основаны на термодимических данных частиц и фаз в согласованной системе величин (таблица) для состояния как идеального бесконечно разбавленного раствора (\ominus), так и при стандартизации от чистой краевой фазы (\ominus), что позволяет легко вычислять константы Генри и стандартные энергии перехода, что важно при наличии неавтономных фаз (Пригожин, Дефэй, 1966).

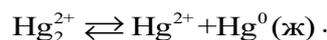
Все валентные формы, распространенные в природных водах, контрастно различаются своей растворимостью и миграционной подвижностью. Элементарная ртуть из-за низкой растворимости

(Алехин и др., 2011) (растворимость элементарной ртути в форме $\text{Hg}^0(\text{p-p})$ при 25°C составляет $0,977 \cdot 10^{-8}$ моль/л или 1,96 мкг/л, но при суммарной (валовой) растворимости суммы трех валентных форм над жидкой ртутью 61,14 мкг/л), то есть в водной фазе доминирует ртуть в виде нейтрального гидроксокомплекса $\text{Hg}(\text{I})$ состава $\text{Hg}_2(\text{OH})_2^0$, и в подчиненном количестве присутствуют $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ и $\text{Hg}^0(\text{p-p})$. Полагают, что в атмосфере в газообразном состоянии, первая доминирует в виде паров Hg^0 , являясь главным исходным источником, транзитной формой появления других подвижных и депонированных форм, что, строго говоря, не доказано.

Таблица 1. Величины свободных энергий образования.

Фаза	$\Delta G_{298,15}^\circ$, ккал/моль	Источник
$\text{Hg}^0(\text{ж})$	0	
$\text{HgO}(\text{крист.})$ гекс.	-13,95	ТКВ
$\text{HgO}(\text{крист.})$ крас.	-14,015	по растворимости фаз (>6 мкм)
$\text{HgO}(\text{крист.})$ желт.	-13,986	по растворимости фаз (<4 мкм)
Hg_2O^0	-21,5	Карапетьянц, 1955
$\text{Hg}_2\text{O}^\ominus$	-13,002	Хим. энциклопедия. Под ред. Н.С. Зефирова. Т.4. 1995
$\text{Hg}^\ominus(\text{p-p})$	10,9256	Алехин и др., 2011
$\text{Hg}_2(\text{OH})_2^\ominus$	-38,488	согласовано по (Наумов и др., 1971)
$\text{Hg}(\text{OH})_2^\ominus$	-65,71	согласовано по (Наумов и др., 1971)
$\text{Hg}_2(\text{OH})_2(\text{тв.})$	-70,6774	согласовано по (Наумов и др., 1971)
$\text{Hg}_2^{2+ \ominus}$	36,70	согласовано по (Наумов и др., 1971)
$\text{Hg}^{2+ \ominus}$	39,30	согласовано по (Наумов и др., 1971)
$\text{HgOH}^+ \ominus$	-12,50	согласовано по (Наумов и др., 1971)

Считается, что в природных водах преобладающей валентной формой является ион двухвалентной ртути, однако это далеко не очевидно, в особенности для ситуации существования источника эмиссии нуль-валентной формы, что следует из анализа электрохимической реакции редокс-диспропорционирования:



Положительное (но малое) значение стандартной ЭДС (0,043В) этой реакции указывает на то, что ионы Hg^{2+} в присутствии элементарной формы (например, жидкой ртути) способны легко переходить в ионные димеры: Hg_2^{2+} . А небольшое значение E^0 для жидкой ртути в уравнении Нернста:

$$E = E^0 + RT \ln \left(\frac{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{Hg}^0(\text{ж})]}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \right)$$

и именно при наличии жидкой ртути, когда $a(\text{Hg}^0) = 1$, однозначно указывает на реальную возможность преобладания в водах любой из двух других валентных форм: Hg_2^{2+} и Hg^{2+} . Сдвиг равновесия при наличии нуль-валентной формы легко осуществляется как в природной обстановке, так и при техногенном воздействии. Этот эффект неизбежен и при начальном отсутствии нуль-валентной формы в виде $\text{Hg}^0(\text{p-p})$. Любой сдвиг равновесия в сторону образования $\text{Hg}(\text{II})$ в присутствии $\text{Hg}(\text{I})$ приводит к генерации $\text{Hg}(0)$, которая либо накапливается в капельной жидкой фазе, либо в виде газопаровой фазы поступает в атмосферу. Также при связывании $\text{Hg}(\text{II})$ в хорошо известные хлоридные комплексы, при наличии жидкой ртути требует соответствующего уменьшения концентрации иона Hg_2^{2+} при сдвиге равновесия диспропорционирования вправо с образованием жидкой ртути и иона Hg^{2+} . С учетом вышесказанного, при оценке геохимической ситуации важно определение не столько валового состава, сколько соотношений между различными валентными формами ртути, контролирующими тонкие механизмы геохимической миграции. Поэтому в практике

аналитических работ необходимо иметь методы, позволяющие рассчитывать доли валентных форм, либо их определять. Неразрешимой является задача аналитического, (то есть препаративного) отделения окисленных форм ртути от элементарной формы в силу полной термодинамической лабильности всех окислительно-восстановительных и гидратационных равновесий. Отдельной проблемой экспериментальной геохимии при изучении цикла ртути является вопрос о том, насколько пары элементарной ртути в растворе и в газовой фазе могут быть гидратированы. По нашим данным, элементарная ртуть в форме $\text{Hg}^0(\text{p-p})$ практически нерастворима в воде. Есть основания считать, что значение в 2 мг/л несколько завышена, но в нормальных условиях окислительной обстановки при летучести кислорода 0,208 атм насыщение воды при контакте с жидкой ртутью обеспечивается именно гидрокомплексами $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$, и главное, $\text{Hg}_2(\text{OH})_2^0$ (до 60 мг/л). Во-первых, элементарная ртуть сама по себе, по своим собственным химическим свойствам должна бы быть близка к благородным металлам, у которых растворимость на 1,5-2 порядка ниже, но её близость к водороду в ряду напряжений демонстрирует двойственность поведения и обуславливает сравнительно высокую способность окисляться. Во-вторых, именно в области высоких температур, когда $\text{Hg}(0)$ начинает абсолютно преобладать над окисленными формами вследствие их полной термодиссоциации, зависимость $\lg m - 1/T$ становится предельно простой линейной функцией. А растворимость ртути вблизи комнатной температуры не дает этой зависимости проявить себя в том же виде, то есть концентрации завышены по сравнению с линейным законом, что связано с появлением уже аналитически значимых количеств окисленных форм ртути по сравнению с $\text{Hg}(0)$. В-третьих, используя наши данные о растворимости Hg^0 в восстановительной обстановке и табулированные данные по давлению пара над жидкой ртутью, легко рассчитать константу Генри. Согласно формуле $m = V \cdot p$, имеем $\lg V = 0,7$, т. е. величину близкую к константам для таких газов как углекислота и сероводород, в то время как она должна бы быть близка к константам инертных газов. Приводимые в литературе завышенные значения константы Генри, близкие к константам сильно гидратируемых сероводорода и углекислого газа, связаны именно с завышением моляльной концентрацией ртути в растворе из-за присутствия в, казалось бы, простом равновесии вода – жидкая ртуть именно доминирующих и лучше растворимых форм ртути других валентных состояний. Анализ равновесий валентных форм показал, что для состава флюидных фаз ключевым является неавтономность оксидной пленки как фазы на поверхности жидкой ртути (Пригожин, Дефэй, 1966). Их одновременное участие в геохимических процессах и цикле ртути демонстрирует особенности миграции и распределения валентных форм ртути в атмосфере, гидросфере и литосфере.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №17-05-01055а.

Литература

- Алехин Ю.В., Закиров И.В. Газгидрат CO_2 $5\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ как наиболее вероятная твердая фаза полярных шапок Марса // Тезисы докладов на Съезде ВМО. – Ленинград, 1971. – С. 21.
- Алехин Ю.В., Жариков В.А., Закиров И.В. Система $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ и атмосферы планет // Итоги науки и техники. Геохимия. Минералогия. Петрография. – Т. 7. – М.: ВИНТИ, 1973. – С. 5-78.
- Алехин Ю.В., Загртденов Н.Р., Мухамадиярова Р.В. Равновесие $\text{Hg}^0(\text{ж}) - \text{Hg}^0(\text{p-p})$ и растворимость элементарной ртути в воде // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2011. № 6. С. 61–63.
- Карапетьянц М.Х. Приближенный метод расчета изобарных потенциалов и теплот образования различных веществ // Труды Московского химико-технологического института имени Д.И. Менделеева, 1955. Вып. 20. С. 10-38.
- Лен Ж.М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. – 334с.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат. – 240 с.
- Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1966. – 512 с.
- Скрейнемакерс Ф.А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. М.: ИЛ, 1948. – 215 с.
- Schuster P.F., Schaefer K.M. et al. Permafrost Stores a Globally Significant Amount of Mercury // Geophysical Research Letter, 2018. – Vol. 45. – P. 1-9.

УДК 544.332

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЧЕРНИИТА (Cu₂CdSnS₄)**Баранов А.В.^{1,2}, Столярова Т.А.², Осадчий Е.Г.², Бричкина Е.А.²**¹Геологический ф-т, МГУ, Москва, ²ИЭМ РАН, Черноголовка (stolyar@iem.ac.ru, baranov.alex911@mail.ru, euo@iem.ac.ru)**CALORIMETRIC DETERMINATION OF THE STANDARD ENTHALPY OF FORMATION OF ČHERNYITE (Cu₂CdSnS₄)****Baranov A.V.^{1,2}, Stolyarova T.A.², Osadchii E.G.², Brichkina E.A.²**¹Department of Geology of MSU, Moscow, ²IEM RAS Chernogolovka (stolyar@iem.ac.ru, baranov.alex911@mail.ru, euo@iem.ac.ru)

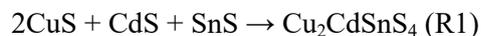
Abstract. Standard enthalpy of chernyite (Cu₂CdSnS₄) formation have been from calorimetric measurements of reaction 2CuS + CdS + SnS → Cu₂CdSnS₄ enthalpy (reaction of chernyite formation from synthetic sulfides). The measurements were carried on with vacuum-blocked calorimeter. As a result, using literature data for the binary sulfides the standard enthalpy of chernyite formation from the elements were obtained $\Delta_f H_{298.15}^0(\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4) = -(432.7 \pm 4.56) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Keywords: standard enthalpy, chernyite, Cu₂CdSnS₄, calorimetric method

Черниит (Cu₂CdSnS₄) – сложный сульфид из группы станнина. Встречается крайне редко. Назван в честь канадского минералога доктора Черны. Кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Пространственная группа I-42m. Образует мелкие зёрна размеров до 200 мкм. Первоначально был найден в пегматитовом руднике Танко (Канада). Встречается в редкометалльных гранитных пегматитах. Образует ассоциации с кестеритом и станнином (Осадчий Е.Г., Сорокин В.И., 1989).

В литературе нет термодинамической информации по данному минералу, что делает невозможными исследования равновесий с его участием. Станнины являются полупроводниками с дырочной проводимостью, в связи с чем в последние годы изучаются в качестве поглощающего материала для элементов солнечных батарей. Технологии получения и условия применимости связаны с физическими свойствами кристаллов, поэтому отсутствие физико-химических данных на сегодняшний день является одним из основных факторов, сдерживающих прикладные разработки на основе этих материалов (Jackson A.J. and Walsh A., 2014; Hall S.R., 1978).

В настоящей работе стандартная энтальпия образования черниита была определена экспериментально калориметрическим методом с помощью вакуумно-блочного калориметра (Васильев Я.В., Соболева М.С., 1962), разработанного в ИЭМ РАН и предназначенного для прямого определения теплоты реакции, проходящей в калориметрическом сосуде. Следующая реакция была проведена в ходе эксперимента:



Пробные измерения по синтезу показали, что черниит образуется при быстром (примерно 250 К·мин⁻¹) нагреве до температуры 1033 К.

Исходные сульфиды были взяты в таком количестве, чтобы получилось 1.2 - 1.3 грамма черниита.

Ошибка взвешивания составила не более 0,0001 грамма. Параметры опытов и полученные результаты энтальпий реакций (R1) приведены в таблице 1. Средняя погрешность рассчитывалась для уровня значимости 95% (Налимов В.В., 1960).

В результате для реакции (R1) получено:

$$\Delta(\text{R1})H_{298.15} = -(60.10 \pm 1.3) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Стандартная энтальпии образования черниита из элементов согласно реакции (R1) определены следующим образом:

$$\Delta_f H_{298.15}^0(\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4) = \sum \Delta_f H_{298.15}^0(\text{сульфидов}) + \Delta(\text{R1})H_{298.15}^0$$

Подставив в формулу значения стандартных энтальпий исходных сульфидов из литературы (Медведев В.А. и др.), получим:

$$\Delta_f H_{298.15}^0(\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4) = -(432.7 \pm 4.56) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Таблица 1. Энтальпия образования черниита из сульфидов, реакция (R1)

Номер опыта	Навеска, г	$\Delta R + \delta$, Ом	Количество тепла, выделившееся в опыте			$\Delta(R1)H_{298.15}^0$, кДж \times моль $^{-1}$
			общее	на нагревателе	в реакции	
1	1.2000	11.6616	62353.4	62207.6	145.8	59.11
2	1.4000	13.3519	77640.9	77462.5	178.1	61.89
3	1.5000	13.3486	77620.8	77440.5	180.3	58.47
4	1.6000	13.3109	77401.5	77201.1	200.4	60.93
среднее						60.10 \pm 1.3

Примечание (*) $\Delta R + \sigma$ - изменение показаний термометра сопротивления с поправкой на теплообмен. В опыте 1 – тепловое значение калориметра $W = (5346.9 \pm 2.0) \text{ Дж Ом}^{-1}$, 2–4 $W = (5814.9 \pm 2.0) \text{ Дж Ом}^{-1}$

Авторы признательны инженерам М.В. Фокееву и Н.Н. Жданову за проведение калориметрических опытов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 16-05-00700.

Литература

- Васильев Я.В., Соболева М.С. Калориметр для определения теплот высокотемпературных процессов // Журн. фнз. хим. – 1962. – Т. 36. – С. 907-909.
- Медведев В.А. и др. Термические константы веществ // Спр./Под ред. Глушко ВП, Медведева В.А., Бергмана Г.А. и др. – 1966. – №. 7.
- Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: «НАУКА», 1960, 354 с.
- Осадчий Е.Г., Сорокин В.И. Станнинсодержащие сульфидные системы. – М.: Наука, 1989. – 136 с.
- Флейшер Л.Л., Столярова Т.А. Автоматизация процесса измерения электрической энергии высокотемпературной калориметрической установки // Измерительная техника. – 1978. – №. 2. – 60 с.
- Jackson A. J., Walsh A. Ab initio thermodynamic model of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – Т. 2. – №. 21. – С. 7829-7836.
- Hall S.R., Szymanski J. T., Stewart J. M. Kesterite, $\text{Cu}_{2}(\text{Zn, Fe})\text{SnS}_{4}$, and stannite, $\text{Cu}_{2}(\text{Fe, Zn})\text{SnS}_{4}$, structurally similar but distinct minerals // The Canadian Mineralogist. – 1978. – Т. 16. – №. 2. – С. 131-137.

УДК 544.313

СИСТЕМА ИНКРЕМЕНТОВ ДЛЯ РАСЧЁТА СТАНДАРТНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ГИББСА МИНЕРАЛОВ КЛАССА УРАНОВАНАДАТОВ**Еремин О.В., Эпова Е.С.***Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита (yeroleg@yandex.ru)***THE SYSTEM OF INCREMENTS FOR CALCULATION OF STANDARD GIBBS POTENTIALS OF URANOVANADATES MINERALS****Eremin O.V., Epova E.S.***Institute of natural resources, ecology and cryology SB RAS, Chita (yeroleg@yandex.ru)*

Abstract. On the basis of experimentally determined values of the standard Gibbs energies of formation from elements for uranovanadates of different metals were calculated the oxide increments by using the methods of linear programming. The obtained system of increments was used for estimation the unknown Gibbs energies of uranovanadates minerals.

Keywords: uranovanadates, Gibbs energy, linear programming, oxides increments

Уранованадаты представляют один из распространённых химических классов минералов урана. Зарегистрированные к настоящему времени минералы этого класса приведены в (табл. 1).

Таблица 1. Минералы класса уранованадатов, по данным (Spano et al., 2017; IMA, 2017)

Минерал (формула)	Минерал (формула)
Карнотит $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$	Матесиузит $K_5(UO_2)_4(SO_4)_4(VO_5) \cdot 4H_2O$
Кричтонит $Sr(Mn, Y, U)Fe_2(Ti, Fe, Cr, V)_{18}(O, OH)_{38}$	Метатиямунит $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$
Куриенит $Pb(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$	Метавануралит $Al(UO_2)_2(VO_4)_2(OH) \cdot 8H_2O$
Давидит-(Ce) $Ce(Y, U)Fe_2(Ti, Fe, Cr, V)_{18}(O, OH, F)_{38}$	Раувит $Ca(UO_2)_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$
Давидит-(La) $La(Y, U)Fe_2(Ti, Fe, Cr, V)_{18}(O, OH, F)_{38}$	Сенгьерит $Cu_2(UO_2)_2(VO_4)_2(OH)_2 \cdot 6H_2O$
Дессауит-(Y) $Sr(Y, U, Mn)Fe_2(Ti, Fe, Cr, V)_{18}(O, OH)_{38}$	Стрелкинит $Na_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 6H_2O$
Финчит $Sr(UO_2)_2(V_2O_8) \cdot 5H_2O$	Метастрелкинит $Na_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 2H_2O$
Францевиллит $Ba(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$	Тиямунит $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5 \cdot 8H_2O$
Фритцшеит $Mn(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Уванит $(UO_2)_2V_6O_{17} \cdot 15H_2O$
Маргаритазит $Cs_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot H_2O$	Вануралит $Al(UO_2)_2(VO_4)_2(OH) \cdot 11H_2O$

Получен ряд синтетических уранованадатов различных металлов (Chernorukov et al., 2002; Karyakin et al., 2001; 2003; Suleimanov et al., 2004), для которых определены стандартные энергии Гиббса образования из элементов. На основе этих данных в настоящей работе представлена система инкрементов для оценки термодинамических потенциалов уранованадатов.

Для соединений с известными значениями стандартных энергий Гиббса, которые назовём калибровочными, запишем реакции их образования из составляющих оксидов:

$$\sum O_x = M, \quad (1)$$

где O_x – составные оксиды минерала (соединения) M .

Для реакций (1) сформулируем задачи линейного программирования вида:

$$\min Gx, Ax=b, x \geq 0, \quad (2)$$

где G – стандартные энергии Гиббса образования из элементов компонентов реакций (1), x – их мольные количества, A – стехиометрические матрицы; $Ax=b, x \geq 0$ – условия баланса масс в закрытой системе. Решения y^* задач, двойственных к (2):

$$y^* = \max by, A'y \leq G, \quad (3)$$

где $'$ – индекс транспонирования, можно представить в виде линейных разложений свободных энергий продуктов реакций (1) по стехиометрическим вкладам составных оксидов (Еремин и др., 2016):

$$G(M) = \sum k(i)y^*(i), \quad (4)$$

где $k(i)$ - стехиометрические коэффициенты соответствующих $y^*(i)$ - потенциалов оксидных инкрементов i .

Например, для множества U-V-O-H и реакции (1):

$3\text{UO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, получено разложение (4) в виде

$$G((\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = -5899.000(\text{кДж/моль}) \text{ (Нипрук и др., 2013)} = -1158.329k(\text{UO}_3) - 1467.976k(\text{V}_2\text{O}_5) - 239.009k(\text{H}_2\text{O}) \quad (5)$$

Исходные термодинамические данные, использованные в расчётах, приведены в (табл. 2.).

Таблица 2. Значения стандартных энергий Гиббса образования из элементов $-G$ (кДж/моль) соединений, использованные в расчётах по уравнениям (1-4).

Оксид	$-G$, кДж/моль	Источник	Соединение	$-G$, кДж/моль	Источник
Na_2O	375.480	(Yokokawa, 1988)	$\text{NaVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2758.000	(Karyakin et al., 2001)
K_2O	320.700	« »	KVUO_6	2289.000	« »
Cs_2O	308.160	« »	CsVUO_6	2317.000	« »
CaO	604.048	« »	$\text{Ca}(\text{VUO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5735.000	(Karyakin et al., 2003)
SrO	561.899	« »	$\text{Sr}(\text{VUO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5789.000	« »
BaO	525.100	« »	$\text{Ba}(\text{VUO}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5570.000	« »
MnO	362.920	« »	$\text{Mn}(\text{VUO}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5182.000	(Chernorukov et al., 2002)
CuO	129.500	« »	$\text{Cu}(\text{VUO}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4798.000	« »
PbO	188.950	« »	$\text{Pb}(\text{VUO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5226.000	(Suleimanov et al., 2004)
Al_2O_3	1582.280	« »	$\text{Al}(\text{PUO}_6)_2(\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	7515.000	(Chernorukov et al., 2002)
UO_3	1142.270	« »	$(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5899.000	(Нипрук и др., 2013)
V_2O_5	1419.602	« »			
H_2O	231.181	« »			

Для систем Me-U-V-O-H получены линейные разложения (4), приведённые в (табл. 3).

Таблица 3. Значения оксидных инкрементов $-y^*$ (кДж/моль) для систем Me-U-V-O-H.

	$y^*(\text{MeOx})$	$y^*(\text{V}_2\text{O}_5)$	$y^*(\text{H}_2\text{O})$	$y^*(\text{UO}_3)$	Калибровочное соединение
Na_2O	460.257	1555.760	270.723	1208.545	$\text{NaVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
K_2O	459.117	1583.053	-	1267.915	KVUO_6
Cs_2O	464.365	1599.293	-	1285.170	CsVUO_6
CaO	661.179	1498.260	239.652	1188.649	$\text{Ca}(\text{VUO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
SrO	645.406	1534.709	239.641	1205.339	$\text{Sr}(\text{VUO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
BaO	615.639	1550.348	243.160	1215.685	$\text{Ba}(\text{VUO}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
MnO	407.269	1477.702	238.691	1171.132	$\text{Mn}(\text{VUO}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
CuO	136.955	1423.361	238.268	1142.305	$\text{Cu}(\text{VUO}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
PbO	226.676	1464.395	239.243	1169.357	$\text{Pb}(\text{VUO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Al_2O_3	1701.112	-	261.952	1142.644	$\text{Al}(\text{PUO}_6)_2(\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Используя значения инкрементов (табл. 3) и разложения (5), были рассчитаны величины стандартных энергий Гиббса минералов класса уранованадатов (табл. 4).

Минералы (табл. 4), величины энергий Гиббса которых представлены с точностью до .000 (кДж/моль) соответствуют стехиометрическим формулам синтетических соединений, выбранных в качестве калибровочных веществ, для которых значения потенциалов равны суммам составляющих оксидных инкрементов, согласно уравнению (4).

Для минералов карнотита и маргаритазита оценки энергий Гиббса проведены по следующему алгоритму. Из разности потенциалов $G(\text{NaVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - G(\text{NaVUO}_6) = -2758.000 - 2269.000 = -489.000$ (кДж/моль) можно определить энергию кристаллизационной воды $G(\text{H}_2\text{Oкр.}) = -489.000/2 = -244.500$ (кДж/моль). Это значение использовалось в аддитивной оценке по формулам:

$$G(\text{карнотит}) = G(\text{KVUO}_6) + 3G(\text{H}_2\text{Oкр.}) = -2289.000 + 3 \cdot (-244.500) = -3022.500 \text{ (кДж/моль);}$$

$$G(\text{маргаритазит}) = G(\text{CsVUO}_6) + G(\text{H}_2\text{Oкр.}) = -2317.000 - 244.500 = -2561.500 \text{ (кДж/моль).}$$

Для минералов вануралита и метавануралита использованы инкременты уравнения (5) плюс $y^*(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1701.112$ (кДж/моль), полученное по разложению (4) для уранофосфата алюминия (табл. 3).

Полученные значения стандартных потенциалов Гиббса внесены в базу данных ПК «Селектор» с целью использования в геохимических расчётах.

Таблица 4. Энергии Гиббса $-G$ (кДж/моль), рассчитанные на основе значений оксидных инкрементов (таб. 3) и разложения (5).

Минерал (формула)	$-G$, кДж/моль	Калибровочное соединение
Куриенит $\text{Pb}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5226.000	$\text{Pb}(\text{VUO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Финчит $\text{Sr}(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5789.000	$\text{Sr}(\text{VUO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Францевиллит $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5813.160	$\text{Ba}(\text{VUO}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Фритцшеит $\text{Mn}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5182.000	$\text{Mn}(\text{VUO}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Метатиямунит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5255.695	$\text{Ca}(\text{VUO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Раувит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	14364.217	« »
Сенгьерит $\text{Cu}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5649.759	$\text{Cu}(\text{VUO}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Стрелкинит $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6057.446	$\text{NaVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Метастрелкинит $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4974.554	« »
Тиямунит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5735.000	$\text{Ca}(\text{VUO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Тиямунит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6453.957	« »
Уванит $(\text{UO}_2)_2\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	10305.719	$(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Карнотит $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3022.500	$\text{KVUO}_6 + G(\text{H}_2\text{Oкр.})$
Маргаритазит $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2561.500	$\text{CsVUO}_6 + G(\text{H}_2\text{Oкр.})$
Вануралит $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	7383.792	$(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + y^*(\text{Al}_2\text{O}_3)$
Метавануралит $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6666.766	$(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + y^*(\text{Al}_2\text{O}_3)$

Литература

- Chernorukov N.G., Karyakin N.V., Suleimanov E.V., Barch S.V., Alimzhanov M. I. (2002) Thermodynamics of aluminum uranophosphate and aluminum uranoarsenate. Radiochemistry. 44, 216-218.
- Chernorukov N.G., Karyakin N.V., Suleimanov E.V., Knyazev A.V., and Feoktistova O.V. (2002) Thermochemistry of $\text{AlI}(\text{VUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Compounds ($\text{AlI} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$). Russian Journal of General Chemistry, Vol. 72, No. 2, pp. 178-182.
- IMA, 2017. The new IMA list of minerals – a work in progress. Updated: November 2017. <http://nrmima.nrm.se>
- Karyakin N.V., Chernorukov N.G., Suleimanov E.V., Alimzhanov M.I. (2003) Chemical Thermodynamics of Alkaline-Earth Metal Uranovanadates. Radiochemistry, Vol. 45, No. 5, 2003, pp. 457-468.

- Karyakin N.V., Chernorukov N.G., Suleimanov E.V., Alimzhanov M.I. (2001) Thermodynamics of Alkali Metal Uranovanadates. Russian Journal of General Chemistry, Vol. 71, No. 9, pp. 1333-1341.
- Spano T.L., Dzik E.A., Sharifironizi M., Dustin M.K., Turner M., Burns P.S. (2017) Thermodynamic investigation of uranyl vanadate minerals: Implications for structural stability. American Mineralogist, Vol. 102, pp. 1149–1153.
- Suleimanov E.V., Chernorukov N.G., Golubev A.V. (2004) Synthesis, Structure, and Physicochemical Properties of Compounds $Pb(B^V UO_6)_2 \cdot nH_2O$ ($B^V = P, As, V$). Radiochemistry, Vol. 46, No. 5, pp. 446-451.
- Yokokawa H. (1988) Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds. Journal of the national chemical laboratory for industry. Tsukuba Ibaraki 305, Japan. 83, 27-118.
- Еремин О.В., Эпова Е.С., Русаль О.С., Филенко Р.А., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Фомичев С.В., Кренев В.А. (2016) Унифицированный способ расчета термодинамических свойств природных цеолитов по кристаллохимической формуле. Журнал неорганической химии. 61, 1053-1062.
- Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Волочай А.А., Арова М. И. (2013) Исследование состояния ортованадата уранила $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$ в водных растворах. Журнал общей химии. Т. 83. Вып. 4, с. 546-552.

УДК 551.14

ПРОНИЦАЕМОСТЬ КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ КОРЫ: СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ, ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И СЕЙСМОЛОГИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Жариков А.В.¹, Витовтова В.М.², Лебедев Е.Б.³, Родкин М.В.⁴¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,²Институт экспериментальной минералогии РАН, ³Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ⁴Международный институт теории прогноза землетрясений и математической геофизики РАН (vil@igem.ru)

PERMEABILITY OF CONTINENTAL CRUST: A COMPARISON OF EXPERIMENTAL, GEOLOGICAL AND SEISMOLOGICAL DATA

Zharikov A.V.¹, Vitovtova V.M.², Lebedev E.B.³, Rodkin M.V.⁴¹Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy ofSciences, Moscow, Russia, ²Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences,Chernogolovka, Russia, ³Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RussianAcademy of Sciences, Moscow, Russia, ⁴Institute of Earthquake Prediction Theory and Mathematical Geophysics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia (vil@igem.ru)

Abstract. A correlation between the results of the experimental study of permeability of tight rocks carried out under *PT*-parameters corresponding to the deep horizons of the Earth's crust, geological and seismic data is presented.

Keywords: permeability, experiment, high temperature and pressure, continental crust, seismicity

Транспортные свойства горных пород, в первую очередь проницаемость определяет флюидный режим, тепло и массоперенос в земной коре. В настоящее время нет дистанционных методов для ее прямого определения в глубинных зонах земной коры. Однако данные о проницаемости при высоких *PT*-параметрах, моделирующих условия больших глубин *in situ*, могут быть получены в лаборатории на образцах (Шмонов и др., 2002).

В настоящей работе сопоставляются независимые оценки проницаемости глубинных зон континентальной коры, полученные с использованием результатов экспериментальных петрофизических, геологических и сейсмических исследований.

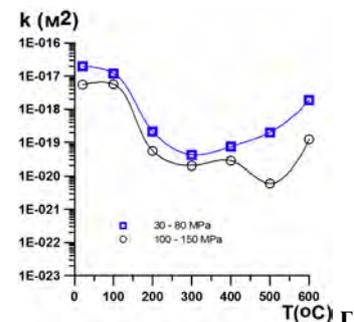
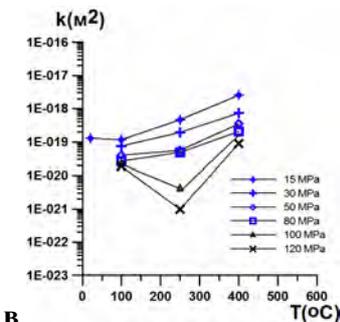
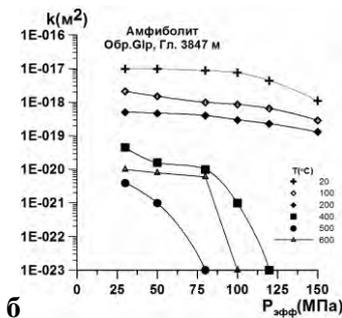
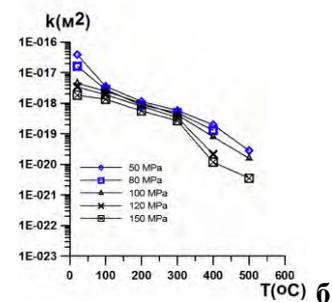
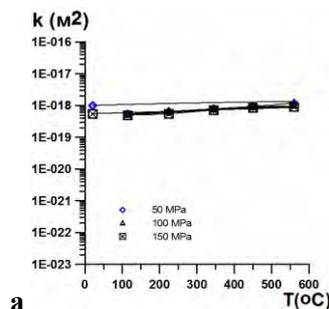
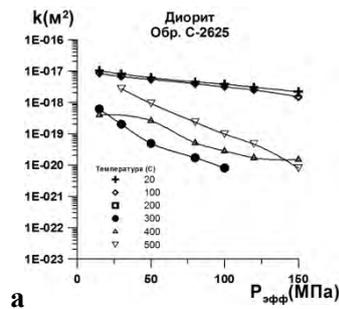


Рис. 1. Зависимости проницаемости от давления. $T = \text{const}$.

Рис. 2. Зависимости проницаемости от температуры. $P_{эфф} = \text{const}$. а – мрамор, обр. 1, б – гранодиорит, обр. 82066, в – гранит, обр. 2., г- амфиболит, обр. 43639.

Экспериментальные данные

Проницаемость является наиболее вариативным из петрофизических параметров. Ее изменения даже в породах одного литологического типа могут достигать многих десятичных порядков (Grase, 1980). Проницаемость сильно и сложно зависит от температуры и давления. При увеличении давления (при $T=\text{const}$) проницаемость всех исследованных образцов уменьшается (рис. 1). Увеличение температуры при постоянном давлении приводит либо к монотонному увеличению или уменьшению проницаемости во всем диапазоне температур, либо к появлению инверсий на температурных трендах: проницаемость сначала уменьшается, достигает минимума, затем увеличивается (рис. 2). Показательно, что во всех случаях диапазон изменения параметра составляет десятичные порядки. Это объясняется тем, что в отличие от других физических свойств, проницаемость не зависит непосредственно от свойств минеральной матрицы породы, а определяется структурой порового пространства: связанными между собой порами и трещинами. Микроструктура пород может существенно трансформироваться под действием температуры и давления. Например, при нагревании длинные микротрещины, секущие многие минеральные зерна, закрываются, а в тоже время более короткие, локализованные на границах минеральных зерен, напротив, открываются (Zharikov et al., 2003). Как следствие, на трендах проницаемости могут появляться инверсии. Так как основным фактором, определяющим проницаемость плотных, малопористых пород, является степень связанности флюидопроводящих кластеров микротрещин, даже небольшие изменения их плотности, длины или апертуры, под действием высоких PT -параметров могут привести к очень существенным изменениям проницаемости. Поэтому для трендов проницаемости характерны резкие, пороговые переходы (рис. 1б, 2в).

На рис. 3. представлены тренды проницаемости образцов пород, типичных для континентальной коры, полученные при одновременном увеличении температуры и давления, моделирующим увеличение глубины *in situ*. Влияние давления преобладает и, как следствие, проницаемость уменьшается с глубиной. Тренд описывается соотношением: $\lg k = -12.6 - 3.23H^{0.223}$, где k – проницаемость (м^2), H – глубина (км).

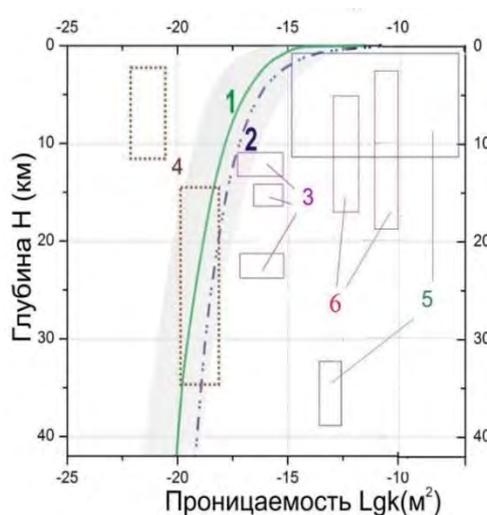


Рис. 3. Проницаемость континентальной коры – сопоставление независимых оценок.

- 1 - экспериментальные данные (Шмонов и др., 2002),
- 2 - оценки на основе анализа геотермических данных и потоков флюидов при прогрессивном метаморфизме (Ingebritsen & Manning 1999),
- 3 – скорректированные на основе концепции о кратких эпизодах активизации метаморфических процессов (Ingebritsen & Manning 2010),
- 4 - оценки на основе геофизических данных (Ваньян и др., 2001),
- 5, 6 - на основе сейсмологических данных (Ingebritsen & Manning 2010, Mandal &, Rodkin 2011).

Сопоставление с геологическими и геофизическими данными

Как известно, определения проницаемости *in situ* при помощи опытно-фильтрационных работ, как правило, выполняются до глубин не более 3 - 5 км; единичные измерения сделаны в сверхглубоких скважинах СГ-3 (Россия) и КТБ (Германия) до глубин около 10 км (Huenges et al., 1997; Кольская..., 1984); ниже – данных нет. Поэтому сопоставим наши оценки проницаемости фундамента континентальной коры с полученными на основе геологических и геофизических данных. На рис. 2 линией 1 показан тренд, построенный на основе наших экспериментальных данных (Шмонов и др., 2002). Заливкой обозначен 90 % доверительный интервал для зависимости. Проницаемость, рассчитанная по геотермальным данным и скоростям флюидных потоков в метаморфических системах (Ingebritsen & Manning 1999), также уменьшается с глубиной по степенному закону (кривая 2). Эти расчеты производились для условий активных метаморфических и тектонических преобразований континентальной коры. Как следствие, значения «геотермальной» проницаемости во всем интервале глубин на десятичный порядок выше

«экспериментальной», отвечающей условиям стабильных кратонов (Ingebritsen & Manning, 2010). Таким образом, как отмечается в (Ingebritsen & Manning, 2010), эти оценки проницаемости были вполне согласованы. Однако авторы этой работы пересмотрели и существенно сократили промежутки времени в течение, которых могли происходить процессы метаморфизма, вследствие чего величины проницаемости по их оценке значительно возросли (рис. 3, 3).

Значения проницаемости, рассчитанные по данным магнитотеллурического зондирования, представлены в (Ваньян и др., 2001). Для интервала глубин 15 – 35 км получены значения, близкие к экспериментальным, а для верхней коры - значительно меньшие (рис. 3, 4).

Сопоставление с сейсмологическими данными

В сейсмическом режиме континентальной коры выявляются периоды повышенной активизации, очевидно связанные с глубинным флюидным режимом. В качестве примера рассмотрим афтершоковую последовательность сильного внутриплитового землетрясения на северо-западе Индии (Бхудж, Mw7.7, 2001), для которой характерно постепенное, почти линейное со временем уменьшение средней глубины гипоцентров (рис. 4). На общем фоне медленного и нерегулярного спада сейсмической активности выделяется несколько локализованных во времени и пространстве всплесков числа землетрясений. Медленный тренд уменьшения глубины землетрясений был интерпретирован как отражение распространения фронта флюидного давления. Отсюда, в соответствии с (Miller et al., 2004) эффективная величина проницаемости была оценена $k \approx 10^{-13} \text{ м}^2$, что значительно больше, чем любые приведенные выше оценки проницаемости, аналогичные данные, приведенные на рис. 3 5, 6 также демонстрируют очень высокие значения.

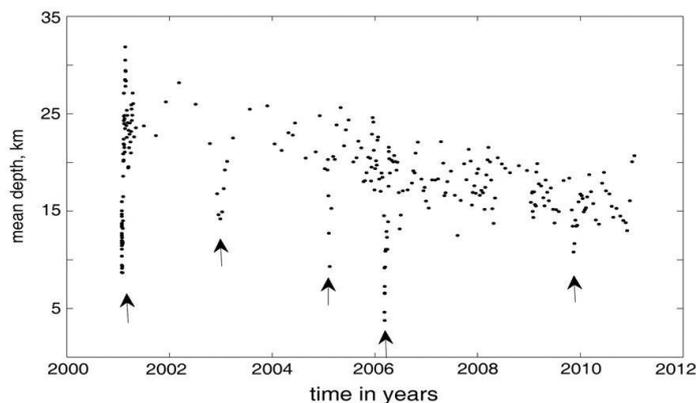


Рис. 4. Зависимость средних глубин для групп афтершоков землетрясения Бхудж 2001 г. от времени (Mandal & Rodkin, 2011).

Заключение

Механизмы увеличения проницаемости в средней коре до сих пор не ясны. Как показали данные экспериментальных исследований, при *PT*-параметрах прогрессивного метаморфизма проницаемость увеличивается (Шмонов и др., 2002, Zharikov et al., 2003), (рис. 2). Следует напомнить, что эти результаты получены при нагревании в «сухих» условиях. Между тем присутствие поперечно-активной фазы – водного флюида может значительно интенсифицировать процесс терморазуплотнения. Мы предполагаем, что резкое увеличение проницаемости может быть вызвано возникновением положительной обратной связи между образованием микротрещин в процессе метаморфических преобразований пород, что приводит к росту проницаемости и активизируют движение флюидов, и в свою очередь ускоряет течение процессов метаморфизма. Мы полагаем также, что экспериментальные данные, которые приведены ниже (Zharikov et al., 1993, 2000) подтверждают это предположение. На рис. 5 показаны зависимости пористости и проницаемости образцов амфиболита, которые нагревали в сухих условиях (в атмосфере азота) или при насыщении дистиллированной водой. В ходе исследований установлено, что пористость и проницаемость возрастают с увеличением температуры в обоих случаях. Однако величины пористости и проницаемости образцов, которые нагревались в присутствии воды, выше, чем у сухих при тех же температурах. Причем и пористость, и проницаемость образцов, которые дольше выдерживались под давлением воды (24 ч.), выше, чем 3-часовых при тех же температурах. Увеличение пористости и проницаемости при нагревании происходит за счет увеличения плотности и раскрытия дилатансионных микротрещин, локализованных, как правило, на границах минеральных зерен.

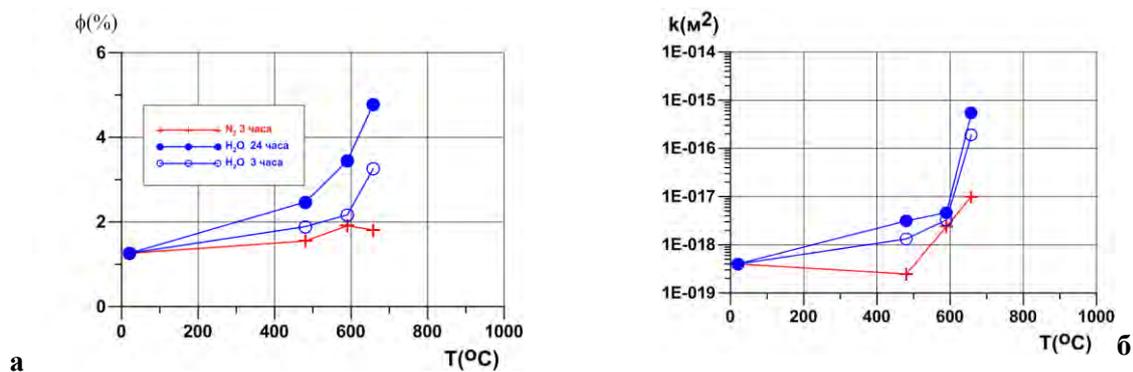


Рис. 5. Пористость (а) и проницаемость (б) закалочных образцов амфиболита.

Выводы

Экспериментальные результаты показывают, что под действием высоких температур и давлений проницаемость горных пород может изменяться на многие десятичные порядки. При PT -параметрах континентальной коры генеральной тенденцией является снижение проницаемости с глубиной (Шмонов и др., 2002). При PT -параметрах прогрессивного метаморфизма значения проницаемости, напротив, увеличиваются.

Концепция наличия зон высокой проницаемости в континентальной коре поддерживается сейсмическими данными. Выявлено систематическое смещение гипоцентров землетрясений к поверхности Земли, которое рассматривается как результат распространения фронта волны высокого флюидного давления. Оценка проницаемости по скорости смещения гипоцентров оказывается очень высокой ($\approx 10^{-13} \text{ м}^2$).

Однако механизмы увеличения проницаемости в средней коре до сих пор не ясны. Мы предполагаем, что некоторые эпизоды резкого увеличения проницаемости могут быть вызваны наличием положительной обратной связи между образованием микротрещин в процессе метаморфических преобразований пород, что приводит к росту проницаемости, активизирует движение глубинных флюидов и, в свою очередь, вновь ускоряет течение процессов метаморфизма. Экспериментальные данные авторов подтверждают это предположение.

Литература

- Ваньян Л.Л., Кузнецов В.А., Пальшин Н.А. и др. Земная кора Восточного Тянь-Шаня по электромагнитным данным. Анализ ТМ – моды. *Физика Земли*. 2001. № 3. С.47-57.
- Кольская сверхглубокая. Под ред. Козловского Е.А. М.: Недра. 1984. 494 с.
- Шмонов В.М., Витовтова В.М., Жариков А.В. *Флюидная проницаемость пород земной коры*. М.: Научный Мир. 2002. 216 с.
- Brace W.F. Permeability of crystalline and argillaceous rocks. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*. 1980. V.17. № 5. P. 241-251.
- Huenges E., Erzinger J., Kuck J., et al. The permeable crust: Geohydraulic properties down to 9101 m depth *Journal of Geophysical Research*. 1997. V. 102. P. 18255-18265.
- Ingebritsen S.E., Manning C.E. Geological implications of permeability-depth curve for the continental crust. *Geology*. 1999. V. 27. № 12. P. 1107-1110.
- Ingebritsen S. E., Manning C.E. Permeability of the continental crust: dynamic variations inferred from seismicity and metamorphism. *Geofluids*. 2010. V. 10. P. 193–205.
- Miller S.A., Collettini C., Chiaraluce L. et al. Aftershocks driven by a high pressure CO_2 source at depth. *Nature*. 2004. V. 427. P. 724-727.
- Mandal P., Rodkin M. V. Seismic imaging of the 2001 Bhuj Mw7.7 earthquake source zone: b-value, fractal dimension and seismic velocity tomography studies. *Tectonophysics*. 2011. V. 512. P. 1-11.
- Zharikov, A.V., Lebedev, E.B., Dorfman, A.M., Vitovtova, V.M. Effect of saturating fluid composition on the rock microstructure, porosity, permeability and V_p under high pressure and temperature. *Physics and Chemistry of the Earth*. 2000. V.25. No.2. P. 215-218.
- Zharikov A.V., Pek A.A., Lebedev E.B., Dorfman A.V., Zebrin S.R. The effect of water fluid at temperature up to 850 $^{\circ}\text{C}$ 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.
- Zharikov A. V., Vitovtova V. M., Shmonov V. M., Grafchikov A.A. Permeability of the rocks from the Kola superdeep borehole at high temperature and pressure: implication to fluid dynamics in the continental crust. *Tectonophysics*. 2003. V. 370. № 1-4. P. 177-191.

УДК 550.4.02

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СПЛАВА Ag_xAu_{1-x} В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ 323 – 673 К И АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ МЕТОДОМ ЭДС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ $Ag-\beta$ ALUMINA В КАЧЕСТВЕ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**Корепанов Я.И., Осадчий Е.Г.***Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН), Черногловка (yakoff@iem.ac.ru)***DETERMINATION OF THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF ALLOY Ag_xAu_{1-x} IN TEMPERATURE RANGE OF 323 – 673 K AND ATMOSPHERIC PRESSURE BY EMF METHOD USING $Ag-\beta$ Alumina AS A SOLID STATE ELECTROLITE****Korepanov Ya.I., Osadchii E.G.***D.S.Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka (yakoff@iem.ac.ru)*

Abstract. В ходе исследований была определена температурная зависимость активности серебра в сплаве (Ag_xAu_{1-x}) для 6 составов методом ЭДС в диапазоне 323 - 623 К и атмосферном давлении аргона с высокой воспроизводимостью результатов (3% от абсолютного значения). В качестве твердого электролита использовалась Ag^+ проводящая керамика ($Ag-\beta'$ alumina, Ionotec LTD Англия). Экспериментально показана высокая стабильность и повторяемость данных в электрохимических ячейках с применением серебропроводящей керамики.

Для описания полученного массива данных использовано уравнение вида:

$$\ln(a_x) = -n \cdot F \cdot (A \cdot X^2 + B \cdot X + C(T))(1 - X)^2 / (R \cdot T) \quad (1)$$

Аппроксимация данных уравнением (1) с высокой точностью описывает экспериментальные данные и позволяет напрямую вычислить с помощью уравнения Гиббса-Дюгема активность второго компонента (Au).

Keywords: *Ag-Au, alloy, thermodynamics, metals and alloys, solid solution, EMF, gold, silver, thermodynamics, activity*

Введение

На данный момент существует внушительное количество работ, связанных с изучением свойств сплава $AgAu$ (Okamoto, Massalski 1983; WW Barker et. al., 1983; Fischbach 1980; Osadchii E.G. et. al., 2016; White et. al., 1957; Stanley, Huggins 1971) с цитируемой литературой. Одним из наиболее важных аспектов изучения – является определение термодинамических параметров сплава. В основном это прямое определение активности серебра методом ЭДС с дальнейшим описанием и расчётом термодинамических параметров (Okamoto, Massalski 1983; WW Barker et. al., 1983; Fischbach 1980; Osadchii E.G. et. al., 2016). Наиболее современные работы в данной тематике были произведены в начале 1980-ых годов с использованием в качестве электролита серебропроводящей керамики (Barker et. al., 1983; Fischbach 1980), но приводимые в них данные представлены таким образом, что дальнейшее использование в детальных расчётах не рационально. Наиболее интересной и надёжной работой по термодинамике золото – серебряного сплава, как с точки зрения представленных данных, так и с точки зрения обобщения и описания, имеющихся на тот момент в литературе, является статья White J L с соавторами, опубликованная в 1957 году.

На данный момент выбор тех или иных опубликованных в литературе данных по термодинамике сплава приводят к существенным различиям при моделировании тройных фазовых диаграмм, таких как халькогениды серебра и золота. Исходя из этого возникла необходимость получения собственных экспериментальных данных получаемых с высокой воспроизводимостью.

Одним из камней преткновения современной экспериментальной электрохимии является выбор электролита с высокой проводимостью ионов, участвующих в реакции, и минимальной электронной проводимостью. Для выбора и обоснования применимости используемых твёрдых электролитов были произведены ряд экспериментов и анализ литературы, которые показали, что йод содержащие электролиты (AgI , $RbAg_4I_5$), используемым для ЭДС измерений, реагируют со сплавом, что приводит к невозможности интерпретации получаемых результатов. Таким образом для исследования свойств сплава оказываются применимы только $AgCl$ и $Ag-\beta'$ alumina. Детальное

сравнение характеристик серебропроводящих твёрдых электролитов и доказательство применимости, а также описание преимуществ Ag- β' alumina приведено в статье (Stanley, Huggins 1971).

Эксперимент и Результаты

Образцы

Для изготовления образцов использовалась золотая и серебряная фольга (99.95%). Изготовление образцов происходило в две стадии: сначала изготавливался и гомогенизировался сплав заданного веса и состава в вакуированной ампуле в пламени газовой горелки, затем в пресс-форме придавалась необходимая форма с последующим отжигом таблеток в вакуированной ампуле при температуре 873 К в течении 10 суток с последующим плавным управляемым охлаждением в течении 10 дней.

Керамике Ag- β' alumina предоставленной «Ionotec LTD Англия» в форме диска 45 мм диаметром и толщиной 1.5 мм придавалась форма цилиндра диаметром 6 мм при помощи инертных абразивных инструментов.

Твердотельная гальваническая ячейка для ЭДС измерений

Электрохимическая ячейка для определения представляет из себя столбик, состоящий из электрода сравнения (Ag), исследуемого сплава (AgAu) и электролита между ними, с токоотводами и соответствующим задаче корпусом. Конструкция установки и методика проведения эксперимента подробно описаны в статье (Osadchii, Rappo 2004).

Элементы ячейки (рис. 1.) помещаются в виде столбика держатель ячейки (6.5 мм внутренний диаметр) и поджимаются пружиной для надежности электрических контактов. Держатель ячейки помещается в контейнер из кварцевого стекла с патрубками для ввода и вывода газа. Измерения производятся в токе сухого аргона (скорость потока 0.5–1 см³/мин).

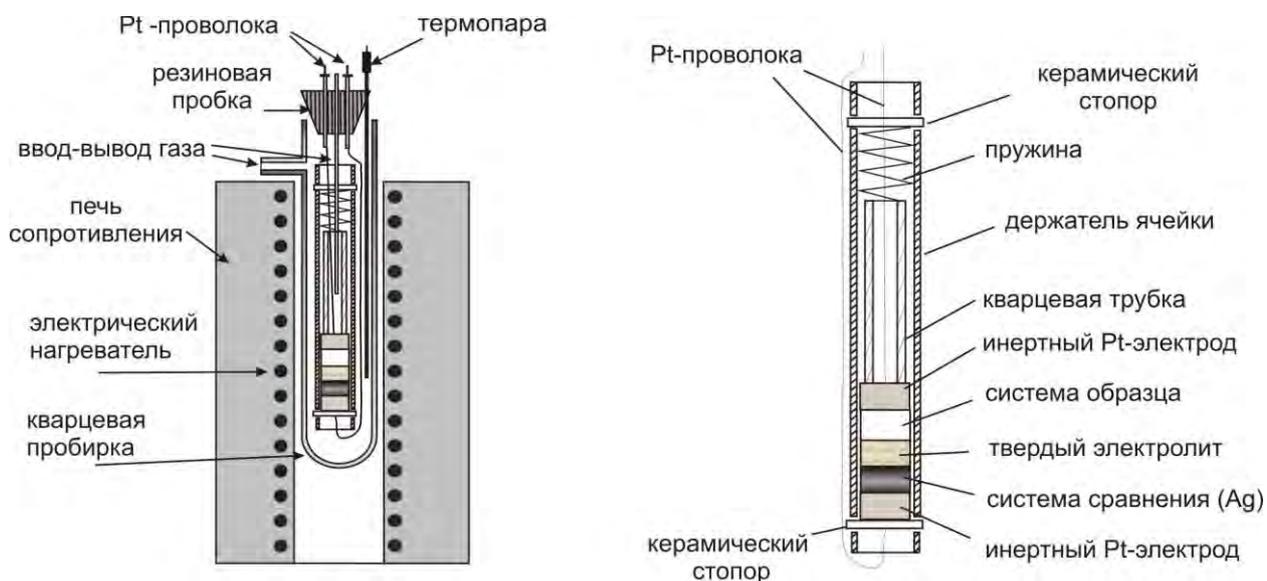
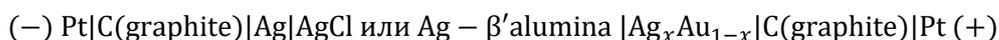


Рис.1. Схема электрохимической ячейки.

Достижение равновесного значения ЭДС занимало от 1 часа до 10 суток для различных температур и составов. Равновесие считалось достигнутым, когда значения ЭДС оставались неизменными в пределах ± 2.5 % от абсолютного значения величины ЭДС в течение суток. Температурные зависимости ЭДС определены в обратимой гальванической цепи



с Ag- β' alumina или AgCl в качестве твердого электролита.

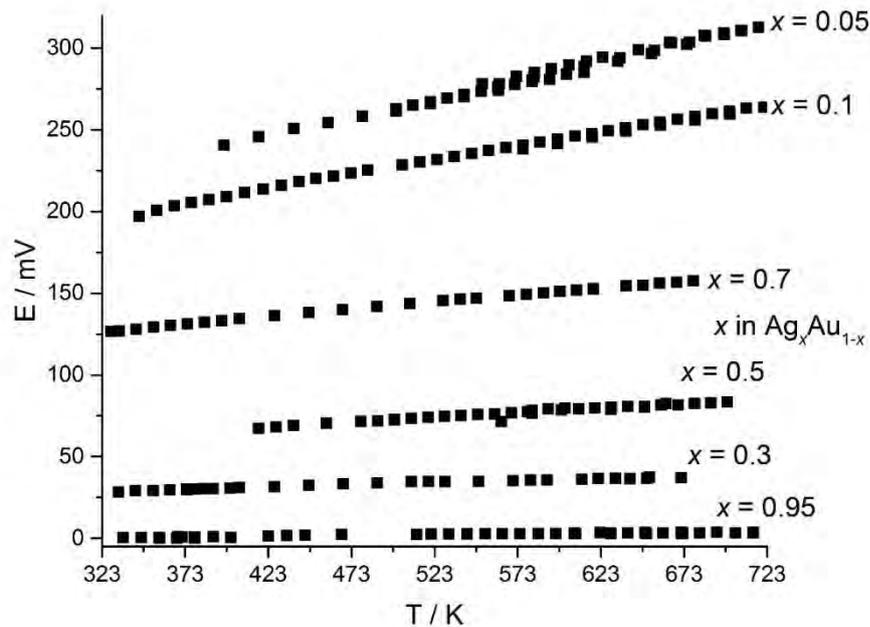


Рис.2. ЭДС зависимость для исследуемых составов в зависимости от температуры.

Литература

- Barker W.W., Browner R., 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., 1983
- Fischbach H., "EMF-Measurements on Ag-Au-Alloys Employing Ag- β -Alumina", Z. Metallkd., 71(7), 448-450 (1980) in German. (Thermo; Experimental)
- Okamoto H. and Massalski T.B., The Ag-Au (Silver-Gold) System, Bull. Alloy Phase Diagrams, 1983, 4, 30-38.
- Osadchii E.G., Korepanov Y.I., Zhdanov N.N., A multichannel electrochemical cell with glycerin-based liquid electrolyte, Instruments and Experimental Techniques. 2016. Т. 59. № 2. С. 302-304
- Osadchii E.G., Rappo O.A. (2004) Determination of standard thermodynamic properties of sulfides in the Ag-Au-S system by means of a solid-state galvanic cell. Am Miner 89:1405-1410. doi:10.2138/am-2004-1007
- White J. L., Orr R. L., Hultgren R (1957) The thermodynamic properties of silver-gold alloys, Acta Mater 5: 747-760.
- Whittingham M. S., Robert A. Huggins., Transport Properties of Silver Beta Alumina, J. Electrochem. Soc.: ELECTROCHEMICAL SCIENCE January 1971. doi:10.1149/1.2407944

УДК 550.4.02

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СЕРЕБРО – ЗОЛОТО – СЕРА ПРИ ДАВЛЕНИИ 10^5 Па**Корепанов Я.И., Осадчий Е.Г.***Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН), Черноголовка (yakoff@iem.ac.ru)***THERMODYNAMICAL MODEL OF PHASE DIAGRAM Ag-Au-S IN ATMOSPHERIC PRESSURE****Korepanov Ya.I., Osadchii E.G.***D.S.Korzinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka (yakoff@iem.ac.ru)*

Abstract. На основе литературных термодинамических данных для бинарных и тройных фаз и собственных данных для твердого раствора Ag_xAu_{1-x} построены изотермические сечения фазовой диаграммы Ag-Au-S. Моделирование осуществлялось с использованием программы TERNAPI (лаборатория химической термодинамики химического факультета МГУ им. Ломоносова). Для двух тройных ассоциаций (парагенезисов) $Ag_2S-Ag_3AuS_2-AgAu$ и $Ag_3AuS_2-AgAuS-AgAu$ приведены составы равновесных сплавов при температурах 298 К и 423 К. Температурная зависимость состава сплава в обеих ассоциациях практически одинакова и составляет примерно 2 ат % Ag на 100 градусов.

Keywords: system Ag-Au-S, solid solution, alloy, thermodynamics

Введение

Сульфиды золота и серебра присутствуют во многих золоторудных месторождениях, и исследование их термодинамических свойств является важной задачей для понимания геохимии, процессов переноса и формирования золоторудных месторождений.

Используя имеющимися в литературе данными (Osadchii, Rappo 2004, Robie, Hemingway 1995, Корепанов и др. 2013) по тройной системе Ag-Au-S была получена возможность термодинамического расчета фазовой диаграммы с помощью программы TERNAPI.

Для расчета фазовой диаграммы были использованы температурные зависимости энергии Гиббса (табл. 1) для всех известных фаз (минералов) в системе Ag-Au-S.

Таблица 1. Температурные (298.15К-450К) зависимости энергии Гиббса фаз системы Ag-Au-S.

Исходные данные для моделирования.			
Составы	Минерал	уравнение	ссылка
AgAuS	Петровскаит	$-24819 - 9.3975 \cdot T$ (J/mol)	(Osadchii, Rappo 2004)
Ag ₃ AuS ₂	ютебогаардтит	$-57287 - 40.89 \cdot T$ (J/mol)	
Au ₂ S	Метастабильная фаза	$1369 - 0.98 \cdot T$ (J/mol)	
Ag ₂ S	Акантит	$-32000 - 25.85 \cdot T$ (J/mol)	(Robie, Hemingway 1995)
Ag _x Au _{1-x}	Самородное золото	$-10^{-3} \cdot 96484.56 \cdot (590 \cdot x^2/3 + 350 \cdot x + 200 + 0.1806 \cdot T) \cdot x(1-x)$ (J/mol)	(Корепанов и др. 2013]

Состав сплава в тройных фазовых ассоциациях $Ag_2S-Ag_3AuS_2-Ag,Au$ (Рис. 2.) и $Ag_3AuS_2-AgAuS-Ag,Au$ зависит от температуры. Этот факт может быть использован для определения термодинамического равновесия соответствующих парагенезисов и в качестве геотермометра при условии точного определения состава золота на контакте с двойными и/или тройными сульфидами.

Таблица.2. Исследуемые парагенезисы

Температура	Тройные фазовые ассоциации	
	$\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_3\text{AuS}_2-\text{Ag,Au}$	$\text{Ag}_3\text{AuS}_2-\text{AgAuS}-\text{Ag,Au}$
	Состав сплава	
298.15 К	$\text{Ag}_{0.25}\text{Au}_{0.75}$	$\text{Ag}_{0.15}\text{Au}_{0.85}$
423.15 К	$\text{Ag}_{0.23}\text{Au}_{0.77}$	$\text{Ag}_{0.13}\text{Au}_{0.87}$

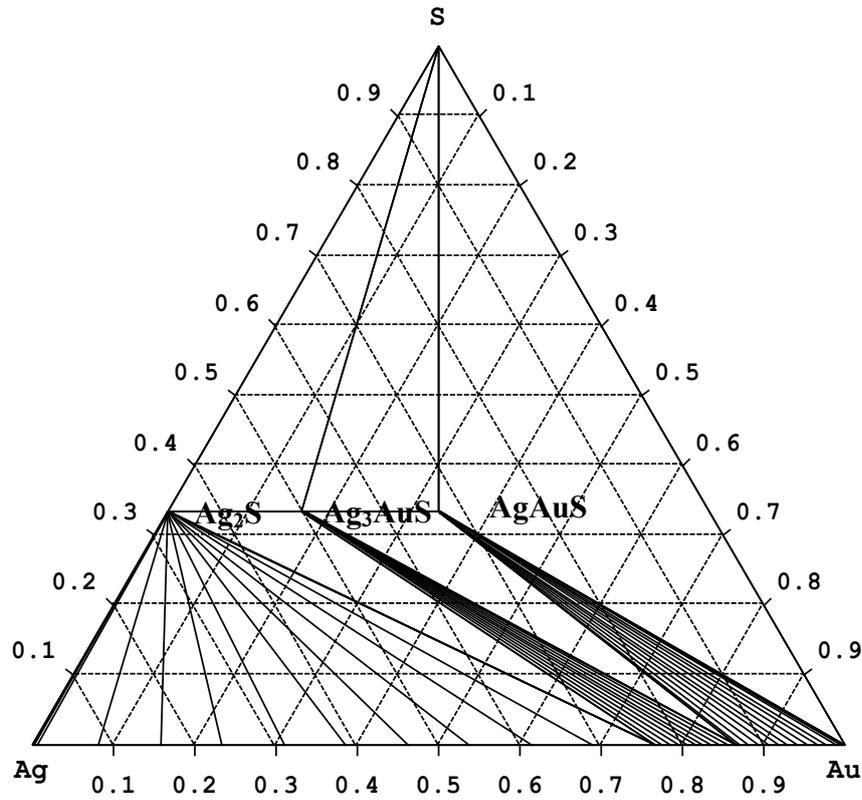


Рис.1. Фазовая диаграмма Ag-Au-S, при температуре 423 К.

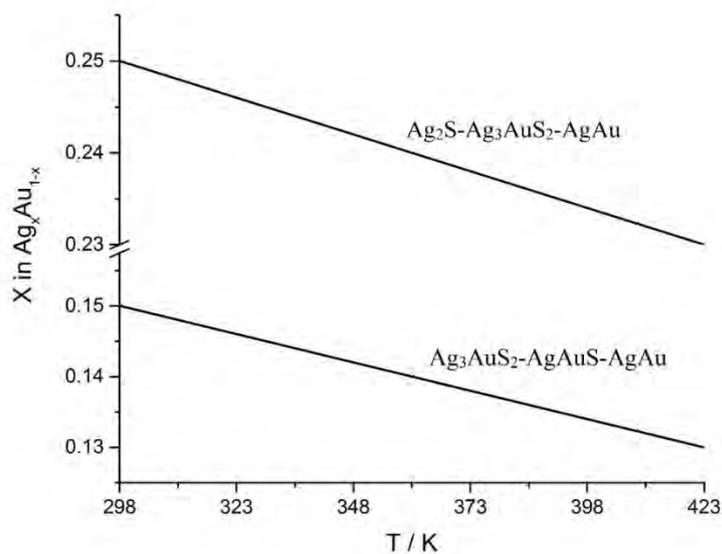


Рис.2. Зависимости состава сплава от температуры в равновесиях $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_3\text{AuS}_2-\text{Ag,Au}$ и $\text{Ag}_3\text{AuS}_2-\text{AgAuS}-\text{Ag,Au}$.

Работа выполнена при поддержке Программы ОНЗ РАН № 11 «Экспериментальное изучение минеральных равновесий и изотопных соотношений».

Литература

Osadchii E.G., Rappo O.A. (2004) Determination of standard thermodynamic properties of sulfides in the Ag–Au–S system by means of a solid-state galvanic cell. *Am Miner* 89:1405–1410.
doi:10.2138/am-2004-1007

Robie, R.A. and Hemingway, B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) pressure and at high temperatures. U.S. Geological Survey Bulletin 2131.

Корепанов Я.И., Осадчий В.О., Осадчий Е.Г. Новые данные о термодинамике твердого раствора агхау1-х в температурном диапазоне 323–673К // *Экспериментальная геохимия*. — 2013. — Т. 1, № 5. — С. 1–4.

Программа TernAPI предназначена для расчёта фазовых диаграмм тройных систем методом выпуклых оболочек. <http://td.chem.msu.ru/develop/ternapi/>

УДК 536.71

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ НИЗКОБАРНЫХ ФАЗ $MgSiO_3$ **Соколова Т.С., Дорогокупец П.И.***Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск (sokolovats@crust.irk.ru)***EQUATIONS OF STATE OF LOW-PRESSURE PHASES OF $MgSiO_3$** **Sokolova T.S., Dorogokupets P.I.***Institute of the Earth's Crust SB RAS, Irkutsk (sokolovats@crust.irk.ru)*

Abstract. The equations of state of low-pressure phases of $MgSiO_3$ (low- and high-pressure clinoenstatite and orthoenstatite) are constructed according modified formalism based on the Helmholtz free energy. The proposed thermodynamic model is allowed to calculate the full set of thermodynamic properties of studied minerals in a wide range of temperatures and pressures. The fixed and calculated parameters of equations of state of low-pressure $MgSiO_3$ phases are presented. The obtained parameters can be used for calculation of phase equilibriums of silicates in the $MgSiO_3$ system in the upper mantle conditions.

Keywords: Equation of state, the Helmholtz free energy, $MgSiO_3$, clinoenstatite, orthoenstatite, mantle

В рамках изучения системы $MgSiO_3$ - MgO в работе (Дорогокупец и др., 2015) ранее были построены уравнения состояния высокобарных модификаций $MgSiO_3$ (акимотоит, бриджманит и постперовскит). Целью настоящих исследований является термодинамическое описание низкобарных фаз $MgSiO_3$, что позволит завершить обсуждение фазовых равновесий Mg-силикатов в условиях мантии Земли вплоть до границы мантия–ядро (переход бриджманит–постперовскит на глубине ~2700 км). Устойчивой модификацией $MgSiO_3$ при стандартных условиях является фаза клиноэнстатита низкого давления (LP-CEn), которая при давлении 4–5 ГПа переходит в фазу клиноэнстатита высокого давления (HP-CEn), а при температуре ~900 К трансформируется в фазу ортоэнстатита (OREn). В температурном интервале 1250–1800 К и стандартном давлении выделяют также метастабильную фазу протоэнстатита (обзор в работах Shinmei et al., 1999, Kung et al., 2004). Термодинамические свойства Mg-пироксенов и фазовые равновесия в системе $MgSiO_3$ широко обсуждаются в многочисленных экспериментальных и теоретических работах. Тройная точка равновесия фаз LP-CEn = HP-CEn = OREn установлена при $T = 1120$ К и $P = 7.5$ ГПа (обзор в работе Ulmer, Stalder, 2001). Современные измерения P - V - T свойств низкобарных фаз $MgSiO_3$ являются основой для построения новых уравнений состояния и расчета их термодинамики в широком интервале температур и давлений. Для этого мы используем апробированный ранее подход, в основе которого лежит модифицированный формализм из свободной энергии Гельмгольца, позволяющий рассчитать полный набор термодинамических функций как в зависимости от температуры и объема, так и от температуры и давления (Дорогокупец и др., 2015; Sokolova et al., 2018). Общая схема построения уравнений состояния выглядит следующим образом. Согласно (Жарков, Калинин, 1986) свободную энергию Гельмгольца можно представить, как сумму потенциальной и тепловой части и дополнительного вклада, связанного с влиянием внутренней ангармоничности:

$$F(V, T) = U_0 + F_{298}(V) + F_{th}(V, T) + F_{anh}(V, T), \quad (1)$$

где U_0 – отсчетная энергия, $F_{298}(V)$ – потенциальная часть свободной энергии на отсчетной изотерме $T_0 = 298.15$ К, которая зависит только от объема, $F_{th}(V, T)$ – тепловая часть свободной энергии Гельмгольца, которая зависит от объема и температуры, $F_{anh}(V, T)$ – вклад внутренней ангармоничности в свободную энергию, который также зависит от объема и температуры.

Потенциальная часть свободной энергии Гельмгольца в уравнении (1) определяется путем интегрирования давления на отсчетной изотерме по объему. Давление на отсчетной изотерме определяем из уравнения Кунца (Kunc et al., 2003), которое является достаточно гибким в расчетах, поскольку содержит параметр k :

$$P_{298}(V) = 3K_0 X^{-k} (1 - X) \exp[\eta(1 - X)], \quad (2)$$

где $X = (V/V_0)^{1/3}$, $\eta = 1.5K' - k + 0.5$, k – дополнительный параметр, который в настоящих расчетах принимает значение $k = 5$.

Дифференцируя уравнение (2) по объему, получаем изотермический модуль сжатия на отсчетной изотерме, из которого определяем параметр K' . Таким образом, из уравнения (2) могут быть найдены все потенциальные (не зависящие от температуры) части уравнения состояния.

Для расчета тепловой части свободной энергии Гельмгольца при температурах выше комнатной и более точного расчета стандартной энтропии используем модель Эйнштейна с двумя характеристическими температурами Θ_1 и Θ_2 . Вклад внутренней ангармоничности может быть представлен классическим уравнением, согласно (Жарков, Калинин, 1986). Тогда тепловую часть уравнения (1) запишем в виде:

$$F_{th}(V, T) + F_{anh}(V, T) = \sum_{i=1,2} m_i RT \ln \left(1 - \exp \frac{-\Theta_i}{T} \right) + \left(-\frac{3}{2} n R a_0 x^m T^2 \right), \quad (3)$$

где Θ_i – характеристическая температура Эйнштейна, которая зависят только от объема ($i = 1, 2$), $x = V/V_0$, $m_1 + m_2 = 3n$, n – число атомов в химической формуле соединения, a_0 – параметр внутренней ангармоничности, m – ангармонический аналог параметра Грюнайзена, R – газовая постоянная ($R = 8.31451$ Дж моль⁻¹К⁻¹).

Объемная зависимость характеристических температур в уравнении (3) может быть представлена уравнением Альтшулера (Альтшулер и др., 1987):

$$\Theta_i = \Theta_{0i} x^{-\gamma_\infty} \exp \left[\frac{\gamma_0 - \gamma_\infty}{\beta} (1 - x^\beta) \right], \quad (4)$$

где Θ_{0i} – характеристическая температура при стандартных условиях ($i = 1, 2$), γ_0 – параметр Грюнейзена при стандартных условиях, γ_∞ – параметр Грюнейзена при бесконечном сжатии, когда $x \rightarrow 0$, и β – дополнительный параметр.

Параметр Грюнайзена по уравнению Альтшулера определяется как:

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \ln \Theta_i}{\partial \ln V} \right)_T = \gamma_\infty + (\gamma_0 - \gamma_\infty) x^\beta. \quad (5)$$

Поскольку все термодинамические функции зависят от объема и температуры, то для их расчета используем уравнение (3). Путем дифференцирования уравнения (3) по температуре при постоянном объеме и по объему при постоянной температуре, находим энтропию, внутреннюю энергию, изохорную теплоемкость, тепловые части давления и изотермического модуля сжатия, и наклон $(\partial P / \partial T)_V$. Далее из этих функций могут быть рассчитаны коэффициент термического расширения, изобарная теплоемкость, адиабатический модуль сжатия, энтальпия и энергия Гиббса. Полные уравнения термодинамических функций представлены в работах (Дорогокупец и др., 2015; Sokolova et al., 2018). Предлагаемая модель построения уравнений состояния Mg-силикатов содержит небольшую группу подгоночных величин, значения которых определяются методом наименьших квадратов в программе Excel (описание работы программы в Sokolova et al., 2018). Рассчитанные параметры уравнений состояния клиноэнстатита низкого и высокого давления и ортоэнстатита приведены в табл. 1.

Таблица 1. Рассчитанные параметры уравнений состояния низкобарных фаз MgSiO₃

Параметры	Клиноэнстатит низкого давления, LP-CEn	Клиноэнстатит высокого давления, HP-CEn	Ортоэнстатит, OREn
U_0 , кДж/моль	-1565.085	-1559.555	-1564.510
V_0 , см ³ /моль	31.250	30.384	31.220
K_0 , ГПа	117.6	113.7	106.5
K'	4.32	6.52	7.90
Θ_{01} , К	327	327	327
m_1	6.785	6.785	6.785
Θ_{02} , К	973	973	973
m_2	8.215	8.215	8.215
γ_0	0.95	0.95	0.95
β	0.6	0.6	1.0
a_0 (10 ⁻⁶ К ⁻¹)	–	–	13
m	–	–	1

С целью сокращения числа подгоночных величин, принимаем $\gamma_\infty = 0$, что сводит уравнение Альтшулера к классическому уравнению для параметра Грюнайзена. Значение параметра U_0 в Таблице определяет энергию Гиббса минералов при стандартных условиях. Стандартная энергия Гиббса Mg-пироксенов откалибрована согласно значениям энтальпии по данным из работы (Holland, Powell, 2011) и фазовым равновесиям (LP-CEn = HP-CEn и LP-CEn = OREn). Таким образом, аналогично работе (Дорогокупец и др., 2015), используя откалиброванную энергию Гиббса фаз и реперные точки из экспериментальных работ, далее могут быть рассчитаны линии равновесия в системе MgSiO₃. Сравнение рассчитанных давлений по уравнениям состояния низкобарных фаз MgSiO₃ с прямыми измерениями из работ (Angel, Hugh-Jones, 1994; Shinmei et al., 1999; Kung et al., 2004) приведено на рис.1. Видно, что отклонения рассчитанных давлений для всех трех фаз (клиноэнстатита низкого и высокого давления и ортоэнстатита) укладываются в интервал ± 1 ГПа на изотерме 300 К и до давления порядка 12 ГПа.

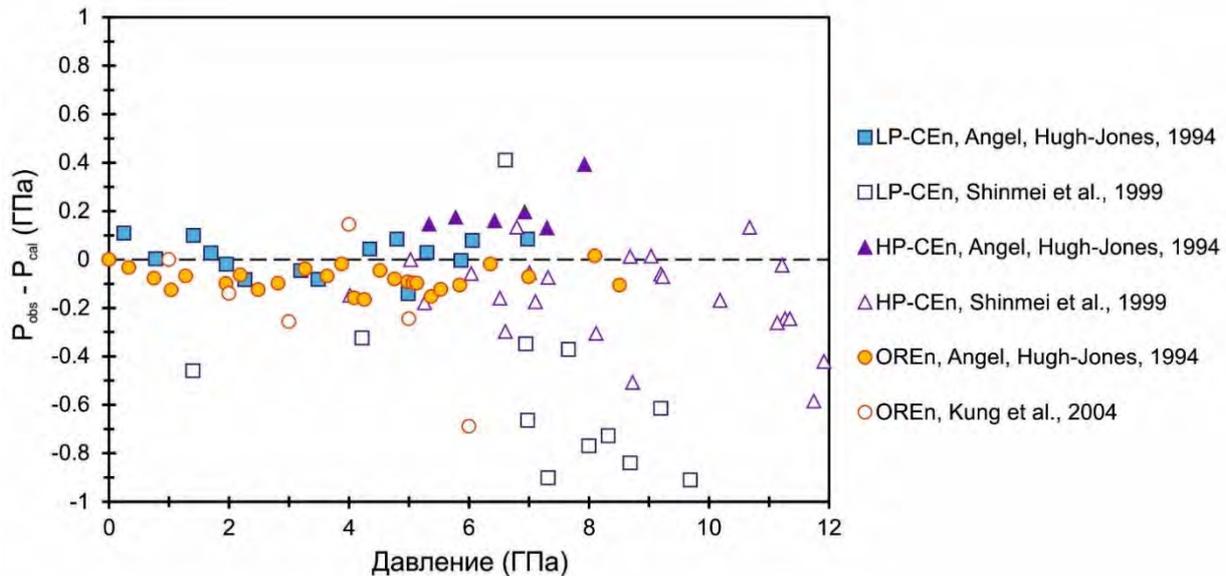


Рис. 1. Разница между измеренным давлением (P_{obs}) и рассчитанным (P_{cal}) по уравнениям состояния клиноэнстатита низкого (LP-CEn) и высокого давления (HP-CEn) и ортоэнстатита (OREn)

Рассчитанные термодинамические функции (теплоемкость, модули сжатия, коэффициент термического расширения) низкобарных фаз MgSiO₃ также хорошо согласуются с известными экспериментальными измерениями для минералов.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № МК-3520.2018.5).

Литература

- Альтшулер Л.В., Брусникин С.Е., Кузьменков Е.А. Изотермы и функции Грюнейзена 25 металлов // Прикладная механика и теоретическая физика. 1987. Т. 161. С. 134–146.
- Дорогокупец П.И., Дымшиц А.М., Соколова Т.С., Данилов Б.С., Литасов К.Д. Уравнения состояния форстерита, вадслеита, рингвудита, акимотоита, MgSiO₃-перовскита и постперовскита и фазовая диаграмма системы Mg₂SiO₄ при давлениях до 130 ГПа // Геология и Геофизика. 2015. Т. 56, № 1–2. С. 224–246.
- Жарков В.Н., Калинин В.А. Уравнения состояния твердых веществ при высоких давлениях и температурах. М., Наука, 1968, 311 с.
- Angel R.J., Hugh-Jones D.A. Equations of state and thermodynamic properties of enstatite pyroxenes // J. Geophysical Research. 1994. V. 99. P. 19777–19783.
- Holland T., Powell R. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids // J. Metamorphic Geology. 2011. V. 29. P. 333–383.

- Kunc K., Loa I., Syassen K. Equation of state and phonon frequency calculations of diamond at high pressures // *Physical Review B*. 2003. DOI:094110.091103/PhysRevB.094168.094107.
- Kung J., Li B., Uchida T., Wang Y., Neuville D., Liebermann R.C. In situ measurements of sound velocities and densities across the orthopyroxene → high-pressure clinopyroxene transition in MgSiO₃ at high pressure // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 2004. V. 147. P. 27–44.
- Shinmei T., Tomioka N., Fujino K., Kuroda K., Irifune T. In situ X-ray diffraction study of enstatite up to 12 GPa and 1473 K and equations of state // *American Mineralogist*. 1999. V. 84. P. 1588–1594.
- Sokolova T.S., Dorogokupets P.I., Litasov K.D., Danilov B.S., Dymshits A.M. Spreadsheets to calculate *P-V-T* relations, thermodynamic and thermoelastic properties of silicates in the MgSiO₃–MgO system // *High Pressure Research*. 2018. DOI:10.1080/08957959.2018.1465056.
- Ulmer P., Stalder R. The Mg(Fe)SiO₃ orthoenstatite–clinoenstatite transitions at high pressures and temperatures determined by Raman-spectroscopy on quenched samples // *American Mineralogist*. 2001. V. 86. P. 1267–1274.

УДК 549.621.14:536.422.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ШПИНЕЛИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ЭФФУЗИОННЫМ МЕТОДОМ КНУДСЕНА

Шорников С.И.

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

INVESTIGATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SPINEL SOLID SOLUTIONS BY KNUDSEN EFFUSION MASS-SPECTROMETRIC METHOD

Shornikov S.I.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (sergey.shornikov@gmail.com)

Abstract. The partial pressure's values of the gas phase components over the spinel solid solutions and its border were determined by the Knudsen effusion mass-spectrometric method in the temperature range 2000–2200 K. The found values of the oxide's activities, the Gibbs energy, enthalpy and entropy of formation of solid solutions indicated the minor negative deviations from ideality. The obtained thermodynamic information associated with available in the literature.

Keywords: spinel solid solutions, evaporation, thermodynamic, Knudsen effusion mass spectrometry

Изучение шпинели и ее твердых растворов, входящими в состав многокомпонентных систем, представляет интерес для петрологии, а также для космохимических исследований, как минерала, обнаруженного в тугоплавких Са–Al-включениях, часто встречающихся в углистых хондритах и являющихся самым ранним объектом Солнечной системы с необычными изотопными характеристиками (Wark & Boynton, 2001). На рис. 1 изображена принятая диаграмма состояния системы MgO–Al₂O₃ согласно данных (Бережной, 1970; Ronchi & Sheindlin, 2001), на которой можно заметить широкую область твердых растворов.

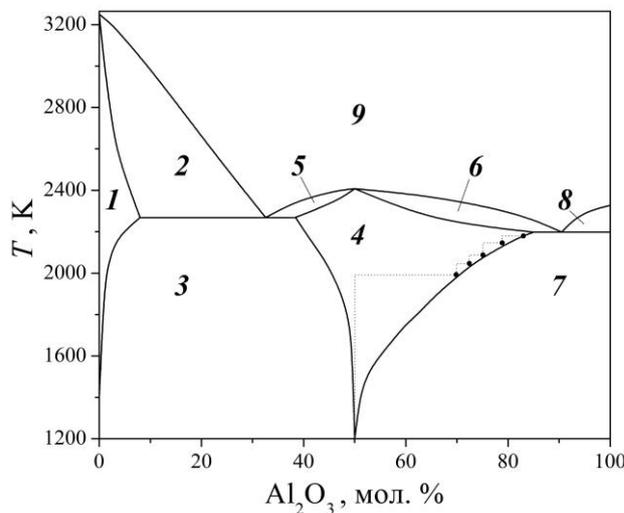


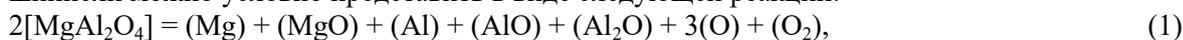
Рис. 1. Диаграмма состояния системы MgO–Al₂O₃. Обозначения: 1 – MgO (твердый раствор); 2 – MgO + жидкость; 3 – MgO (твердый раствор) + MgAl₂O₄; 4 – MgAl₂O₄ (твердый раствор); 5 и 6 – MgAl₂O₄ + жидкость; 7 – MgAl₂O₄ + Al₂O₃; 8 – Al₂O₃ + жидкость; 9 – жидкость. Символами изображены положения точек на границе фаз 4 и 7, определенные в настоящей работе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

Процессы испарения и термодинамические свойства MgO и Al₂O₃ детально изучены (Глушко и др., 1978–1982). Газовая фаза над оксидом магния состоит из молекулярных компонентов – O, O₂, O₃, O₄, Mg, MgO и Mg₂, а над оксидом алюминия – O, O₂, O₃, O₄, Al, AlO, AlO₂, Al₂, Al₂O, Al₂O₂ и Al₂O₃. Ранее масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена изучено испарение шпинели MgAl₂O₄ в области температур 1850–2250 K и помимо перечисленных компонентов газовой фазы обнаружен в незначительном количестве сложный газообразный оксид MgAlO (Shornikov, 2017a). Были определены значения активностей оксидов и энергия Гиббса в стехиометрической шпинели MgAl₂O₄ в области температур 1851–2298 K, а также энтальпии и энтропии образования шпинели (из оксидов), равные -12.02 ± 1.14 кДж/моль и 5.03 ± 0.56 Дж/(моль·K), соответственно, и энтальпия плавления шпинели, равная 55.81 ± 4.62 кДж/моль, что удовлетворительно соответствовало имеющейся в литературе

термодинамической информации (Shornikov, 2017b). Информация, характеризующая твердые растворы шпинели (в отличие от таковых для оксидов и стехиометрической шпинели) довольно скудна и исчерпываются скромными результатами нескольких экспериментальных работ.

В настоящей работе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при стационарном испарении образца стехиометрической шпинели из молибденового контейнера в температурном интервале 2000–2200 К были получены термодинамические данные о свойствах твердых растворов шпинели в области концентраций $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$. Используемый серийный масс-спектрометр МИ-1201 был оснащен модифицированным ионным источником для проведения высокотемпературных исследований (до температуры 3000 К). Конструкция разработанного ионного источника и методические особенности проведения масс-спектрометрического эксперимента детально описаны ранее (Shornikov et al., 2000). Синтез стехиометрической шпинели осуществлялся спеканием активных ультрадисперсных порошков, полученных методом совместной кристаллизации нитратов магния и алюминия и сульфатов магния и алюминия, а также методом твердофазового синтеза. Составы смесей готовились со стехиометрическим соотношением оксидов магния и алюминия с последующим рентгенофазовым и химическим анализами образцов шпинели.

Пренебрегая содержанием MgAlO в газовой фазе, процесс испарения стехиометрической шпинели можно условно представить в виде следующей реакции:



что дает возможность получать составы твердых растворов шпинели непосредственно в эффузионном контейнере при испарении за счет преимущественного испарения Mg. В этом случае изменение состава остаточного расплава шпинели можно рассчитать в рамках метода изотермического испарения (Сидоров и др., 1985) из зависимостей измеряемых интенсивностей ионных токов (I_i), принадлежащих оксидам от времени испарения t , определяя количество испарившегося оксида q_i , содержащегося в твердом растворе шпинели, по соотношению:

$$q_i = q_0 \frac{\int_{t=0}^t I_i dt}{\int_{t=0}^{t=t_0} I_i dt}, \quad (2)$$

где I_i – суммарный ионный ток i -того компонента расплава (MgO или Al_2O_3), t_0 – время полного испарения количества i -того компонента вещества q_0 . Отметим, что изменение состава шпинели при испарении продолжалось вплоть до составов, находящихся на границе области твердых растворов шпинели и области « $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ». При достижении граничного состава твердого

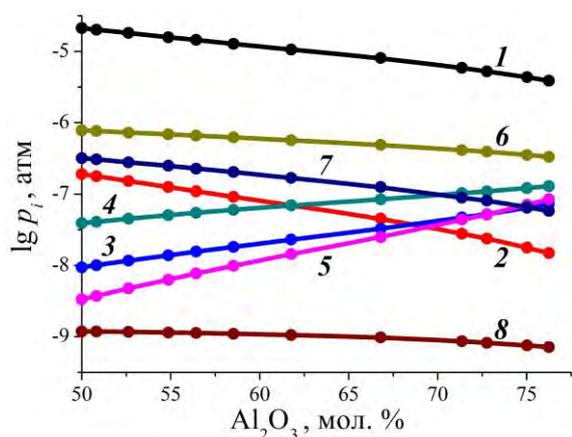


Рис. 2. Парциальные давления компонентов газовой фазы над твердыми растворами шпинели при температуре 2100 К. Обозначения: 1 – Mg; 2 – MgO; 3 – Al; 4 – AlO; 5 – Al₂O; 6 – O; 7 – O₂; 8 – MgAlO.

раствора шпинели (x_i^*) наблюдалось его конгруэнтное испарение, что позволяло определить его положение, выбирая температурный режим проведения экспериментов. В частности, для температуры 2000 К граничный состав составлял 70.40 ± 0.20 мол.% Al_2O_3 , для температуры 2100 К – 76.25 ± 0.20 мол.% Al_2O_3 , а для температуры 2200 К – 84.40 ± 0.20 мол.% Al_2O_3 .

Величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над шпинелью (p_i), приведенные на рис. 2, были определены по уравнению Герца-Кнудсена, записанном в следующем виде:

$$p_i = K_a \frac{q_i}{s_{or} C_{or} t} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M_i}}, \quad (3)$$

где q_i – количество компонента вещества с молекулярным весом M_i , испарившегося из эффузионного контейнера за время t при температуре T через эффузионное отверстие, характеризующееся коэффициентом Клаузинга C_{or} , и площадью отверстия s_{or} (Shornikov, 2002). Значение константы K_a , учитывающей коэффициент испарения компонента вещества α_i , связанного с изменением структуры молекулы при переходе ее в газовую фазу с поверхности с площадью S_v , было рассчитано с помощью уравнения Комлева (Комлев, 1964):

$$K_a = \frac{1}{C_{or}} + s_{or} \frac{1 - C_c \alpha_i}{S_v \alpha_i C_c}, \quad (4)$$

где C_c – коэффициент Клаузинга для эффузионного контейнера. Коэффициент Клаузинга связан с соударением компонентов газовой фазы внутри канала эффузионного отверстия (эффузионного контейнера) и их обратным отражением от стенок канала, его величина не превышает единицы и зависит от соотношения диаметра эффузионного отверстия к его толщине. Учитывая преобладание типичных для MgO и Al₂O₃ компонентов газовой фазы над шпинелью при незначительном количестве MgAlO, значения парциальных коэффициентов испарения были приняты на основании результатов работы (Shornikov, 2015).

Активности оксидов в твердых растворах шпинели (рис. 3) были определены из величин p_i по соотношению Льюиса (Lewis & Randall, 1923) и по уравнению Гиббса-Дюгема (Prigogine & Defay, 1954), а также учитывая пропорциональность значений p_i соответствующим величинам I_i , по методу Белтона-Фруехана (Belton & Fruehan, 1971) по следующим соотношениям:

$$\ln a_{MgO} = \ln a_{MgO}^* - \int_{x_{Al_2O_3}^*}^{x_{Al_2O_3}} \frac{x_{Al_2O_3}}{1 + x_{Al_2O_3}} d \ln \frac{I_{Al} I_{AlO}}{I_{Mg}^2} \quad (5)$$

$$\ln a_{Al_2O_3} = - \int_{x_{MgO}^*}^{x_{MgO}} \frac{x_{MgO}}{1 - x_{MgO}} d \ln \frac{I_{Mg} I_{Al_2O}}{I_{Al}^2}, \quad (6)$$

где a_{MgO}^* – активность оксида магния в стехиометрической шпинели при данной температуре ($x_{Al_2O_3}^* = 0.5$), а x_{MgO}^* – содержание MgO в составе, находящегося на границе области твердых растворов шпинели и области «MgAl₂O₄ (твердый раствор) + Al₂O₃».

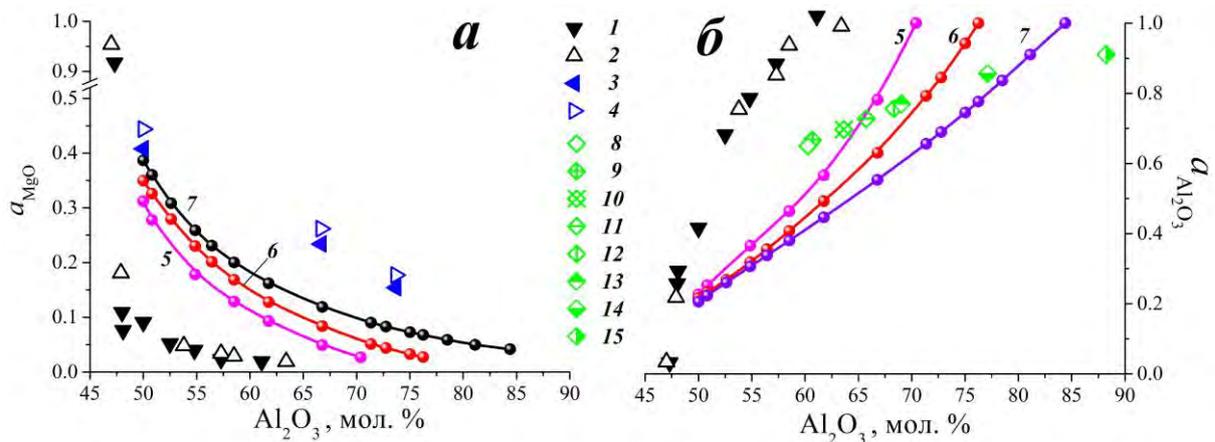


Рис. 3. Активности MgO (а) и Al₂O₃ (б) в твердых растворах шпинели, определенные: 1 и 2 – при изучении гетерогенных равновесий при температурах 1800 К и 1877 К (Fujii et al., 2000); 3–7 – масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при температурах 2073 и 2173 К (Sasamoto et al., 1981), а также 2000, 2100 и 2200 К в настоящей работе, соответственно; 8–15 – рассчитанных в работе (Navrotsky et al., 1986) при температурах 1723, 1750, 1800, 1850, 1900, 1923, 2073 и 2173 К, соответственно.

Найденные в настоящей работе величины активности MgO (рис. 3а) занимают среднее положение между результатами работ (Fujii et al., 2000) и (Sasamoto et al., 1981). Некоторое превышение значений активностей MgO в работах (Sasamoto et al., 1981) обусловлено пренебрежением в расчете различия парциального давления кислорода над MgO и твердым раствором шпинели. Довольно низкие величины активностей MgO (Fujii et al., 2000), по-видимому, обусловлены погрешностями в определении положения граничных составов, значения которых были использованы в расчетах значений активностей оксидов в твердых растворах шпинели. Рассчитанные Навротской и др. (Navrotsky et al., 1986) значения активностей Al₂O₃ в интервале температур 1400–2173 К довольно далеки от результатов (Fujii et al., 2000) и результатов настоящей работы, что, вероятно, связано со значительными погрешностями расчетов.

Сводка рассчитанных в настоящей работе по известным соотношениям (Prigogine & Defay, 1954) парциальных ($\Delta\mu_i$, ΔH_i , ΔS_i) и интегральных термодинамических величин (ΔG_T , ΔH_T , ΔS_T), характеризующих область твердых растворов шпинели для температуры 2100 К, приведена на рис. 4, из которого можно заметить их симбатное поведение в зависимости от содержания оксидов, свидетельствующее о незначительных отрицательных отклонениях от идеальности. Видно, что интегральные термодинамические характеристики практически неизменны в рассматриваемой области твердых растворов шпинели и их экстремальные значения находятся в области стехиометрической шпинели.

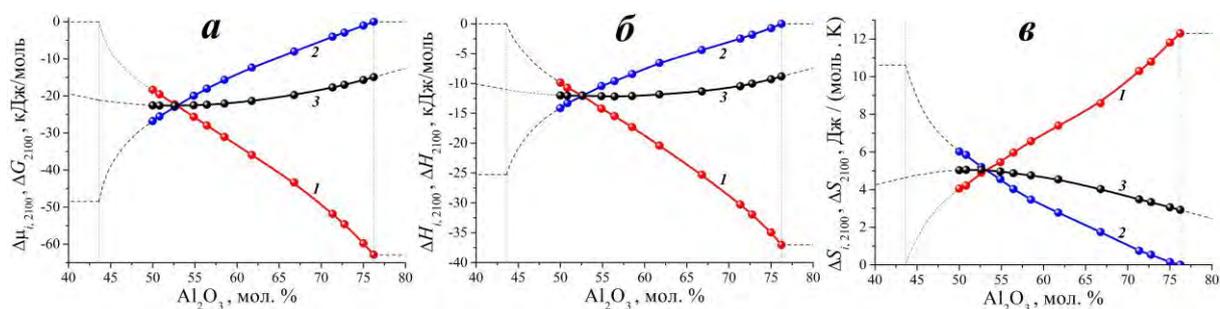


Рис. 4. Химические потенциалы оксидов и энергия Гиббса (а), парциальные энтальпии оксидов и энтальпия образования (б) и парциальные энтропии оксидов и энтропия образования (в) твердых растворов шпинели при температуре 2100 К. Обозначения: 1 – MgO, 2 – Al₂O₃, 3 – интегральная термодинамическая характеристика (энергия Гиббса, энтальпия и энтропия образования твердых растворов шпинели, соответственно). Вертикальными пунктирными линиями обозначены границы области твердых растворов шпинели.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 7 Президиума РАН «Экспериментальные и теоретические исследования объектов Солнечной системы и планетных систем звезд. Переходные процессы в астрофизике».

Литература

- Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов / Киев: Наукова думка, 1970. 544 с.
 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 / М.: Наука, 1978–1982.
 Комлев Г.А. Об определении давления насыщенного пара эффузионным методом // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 11. С. 2747–2748.
 Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования / М.: МГУ, 1985. 208 с.
 Belton G.R., Fruehan R.J. The determination of activities of mass spectrometry: some additional methods // Met. Trans. B. 1971. V. 2. № 1. P. 291–296.
 Fujii K., Nagasaka T., Hino M. Activities of the constituents in spinel solid solution and free energies of formation of MgO, MgO·Al₂O₃ // JISJ Intern. 2000. V. 40. № 11. P. 1059–1066.
 Lewis G.N., Randall M. Thermodynamics and the free energy of chemical substances / N. Y.: McGraw-Hill, 1923. 653 p.

- Navrotsky A., Wechsler B.A., Geisinger K.L., Seifert F. Thermochemistry of MgAl_2O_4 - $\text{Al}_{8/3}\text{O}_4$ defect spinels // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1986. V. 69. № 5. P. 418–422.
- Prigogine I., Defay R. *Chemical thermodynamics* / Longman: London, 1954. 543 p.
- Ronchi C., Sheindlin M. Melting point of MgO // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. № 7. P. 3325–3331.
- Sasamoto T., Hara H., Sata T. Mass spectrometric study of the vaporization of magnesium oxide from magnesium aluminate spinel // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1981. V. 54. № 11. P. 3327–3333.
- Shornikov S.I., Archakov I.Yu., Chemekova T.Yu. A mass spectrometric study of vaporization and phase equilibria in the Al_2O_3 - SiO_2 system // *Russ. J. Phys. Chem.* 2000. V. 74. № 5. P. 677–683.
- Shornikov S.I. Thermodynamic study of the mullite solid solution region in the Al_2O_3 - SiO_2 system by mass spectrometric techniques // *Geochem. Int.* 2002. V. 40. Suppl. 1. P. S46–S60.
- 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 MgAl_2O_4 // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2017a. V. 91. № 1. P. 10–16.
- Shornikov S.I. Thermodynamic properties of spinel MgAl_2O_4 : a mass spectrometric study // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2017b. V. 91. № 2. P. 287–294.
- Wark D., Boynton W.V. The formation of rims on calcium-aluminum-rich inclusions: step I – Flash heating // *Met. Planet. Sci.* 2001. V. 36. № 8. P. 1135–1166.

УДК 550.42

ТРЕКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ОЛИВИНА В ПАЛЛАСИТАХАлексеев В.А.¹, Багуля А.В.², Волков А.Е.², Гончарова Л.А.², Горбунов С.А.², Калинина Г.В.¹, Коновалова Н.С.², Окатьева Н.М.², Павлова Т.А.¹, Полухина Н.Г.², Старков Н.И.², Тан Найнг Со², Чернявский М.М.², Щедрина Т.В.²¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва (AVAL37@mail.ru, poluhina@sci.lebedev.ru)**THE TRACK STUDIES OF OLIVINE CRYSTALS IN THE PALLASITES**Alexeev V.A.¹, Bagulya A.V.², Volkov A.E.², Goncharova L.A.², Gorbunov S.A.², Kalinina G.V.¹, Konovalova N.S.², Okateva N.M.², Pavlova T.A.¹, Polukhina N.G.², Starkov N.I.², Than Naing Soe², Chernyavsky M.M.², Shchedrina T.V.²¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²Lebedev Physical Institute RAS, Moscow (AVAL37@mail.ru, poluhina@sci.lebedev.ru)

Abstract. The depth distributions of the formation rates of tracks of VH-nuclei of cosmic ray in olivine of different pre-atmospheric sizes of pallasites are calculated. The obtained dependences are used to analyze data on the track density in olivine crystals from pallasite Marjalahti. In three crystals, the distribution of tracks with a high density gradient was found, which suggests a complicated radiation history of the meteorite.

Keywords: superheavy nuclei, tracks, galactic cosmic rays, olivine, pallasites

Введение

При исследовании распространенности тяжелых и сверхтяжелых химических элементов (с зарядом ядра $Z > 26$) в составе галактических космических лучей (ГКЛ) наиболее перспективным представляется привлечение природных детекторов - железо-каменных метеоритов класса палласитов (Полухина, Старков, 2013). Одним из неоспоримых преимуществ этих природных детекторов является длительность экспозиции – метеориты находятся в космическом пространстве десятки и сотни миллионов лет. За это время они подвергаются облучению космическими лучами, в том числе тяжелыми и сверхтяжелыми ядрами. Облучение сопровождается образованием в кристаллах оливина треков – радиационно-стимулированных стабильных изменений микроструктуры этих кристаллов, позволяющих идентифицировать заряд ядер, сформировавших эти треки.

Результаты расчетов

При изучении распределений треков в кристаллах оливина палласитов обычно привлекаются расчетные скорости образования 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 (Bhattacharja et al., 1973) с последующей коррекцией на оливин палласитов. Для унификации процедур анализа распределений, на основе результатов (Bhattacharja et al., 1973) были выполнены расчеты глубинного распределения скорости образования треков ядер группы железа – VH-ядер ($24 \leq Z \leq 28$) в оливине палласитов разных доатмосферных размеров. В этих расчетах учитывалось, что скорость образования треков в пироксене выше, чем в оливине. Коэффициент превышения был найден равным 1.8 ± 0.5 ; 2.4 ± 0.5 ; 2.1 ; 2.9 (по данным (Аалоз и др., 1979; Перельгин и др., 1975) и др.). В данной работе для расчетов бралась средняя величина этих значений, составившая 2.3 ± 0.5 . При расчетах учитывалось, что пробег VH-ядер в веществе палласитов в 1.4 раза меньше, чем в веществе хондритов (Аалоз и др., 1979). В соответствии с этими поправками, после оцифровывания кривых глубинного распределения в зависимостях (Bhattacharja et al., 1973) координаты выбранных точек уменьшались: ординаты (значения ρ/t) – в 2.3 раза, а абсциссы (значения d) – в 1.4 раза. Найденные таким образом совокупности значений координат для каждого нового значения радиуса R

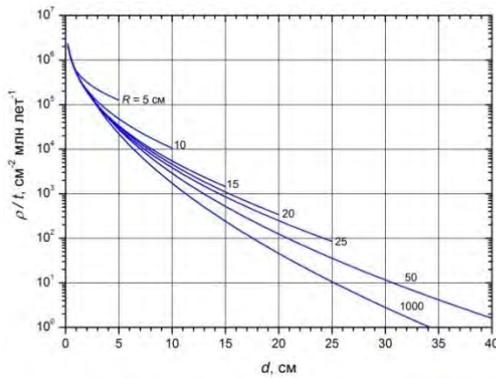


Рис. 1. Зависимость скорости образования треков VН-ядер космических лучей (ρ/t) от глубины (d) в оливине палласитов доатмосферного радиуса R .

скоростей образования треков в палласитах для выбранных значений $R = 5, 10, 15, 20, 25, 50$ и 1000 см. Полученные зависимости приведены на рис. 1 и могут быть использованы для оценки интервала значений d в палласитах разных доатмосферных размеров. Аналогичная процедура пересчета была выполнена для глубинной зависимости ρ/t в интервале значений $d = 0.001-1$ см для $R = 5$ см (рис. 2).

На основе полученных данных была рассчитана глубинная зависимость изменения плотности треков, $\varphi(d)$ для $d = 0.001-1$ см. Результаты расчетов приведены на рис. 3; точки соответствуют различным участкам кривой на рис. 2.

Величина градиента рассчитывалась по формуле, характеризующей относительные изменения плотности треков в интервалах $d_1 \div d_2$, соответствующих значениям плотности треков ρ_1 и ρ_2 :

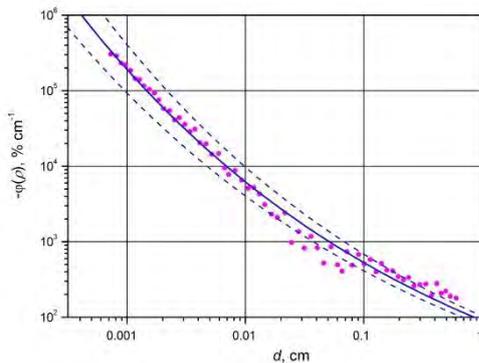


Рис. 3. Градиент скорости образования треков в оливине палласитов в зависимости от глубины d (для $d < 1$ см). Точки соответствуют значениям градиента для отдельных участков кривой на рис. 2. Сплошная кривая – аппроксимация уравнением $\varphi(d) = 10^{1.97 - 0.330 \cdot \lg d}$. Пунктир – $\pm 2\sigma$.

доатмосферного тела палласита аппроксимировались зависимостью вида:

$$\lg(\rho/t) = A + Bd^C \quad (1)$$

Ранее было показано (Алексеев, 2004), что кривые, характеризующие изменение величины $\lg(\rho/t)$ с глубиной в расчетах (Bhattacharya et al., 1973), могут быть с высокой точностью (до нескольких %) описаны уравнением вида (1). Коэффициенты A, B и C были рассчитаны по разработанной для этой цели программе, позволяющей минимизировать сумму квадратов отклонений величин $\lg(\rho/t)$, вычисленных по формуле (1), от соответствующих значений в работе (Bhattacharya et al., 1973). Найденные зависимости параметров A, B и C аппроксимирующих кривых от доатмосферного радиуса палласитов R позволили рассчитать глубинные распределения

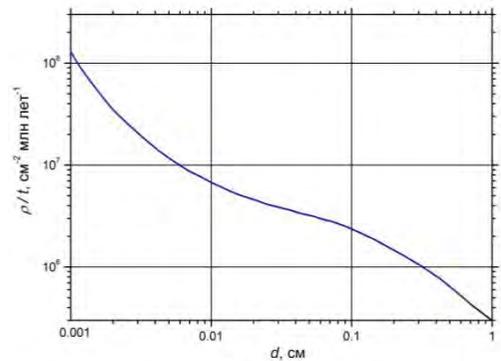


Рис. 2. То же (см. рис. 1) для значений $d < 1$ см.

$$\varphi(d) = \frac{(\rho_2 - \rho_1)}{\frac{(\rho_2 + \rho_1)/2}{d_2 - d_1}} \times 100, \% \text{ см}^{-1} \quad (2)$$

Из представленных оценок видно, что градиент скорости образования треков VН-ядер изменяется от $\sim 100\% \text{ см}^{-1}$ на глубине около 1 см до $\sim 10^5 \% \text{ см}^{-1}$ для $d \sim 0.001$ см. Столь высокий градиент треков для малых значений d может образоваться при облучении поверхности кристалла VН-ядрами космических лучей при солнечных вспышках. Случаи такого облучения наблюдаются, в частности, в кристаллах пироксена каменных метеоритов на ранних этапах формирования родительских тел (Goswami et al., 1984). При этом градиент проявляется только при небольшой толщине экранирующего слоя – менее ~ 500 мкм.

Рассчитанные аналогичным способом градиенты для показанных на рис. 1 глубинных зависимостей скоростей образования треков в палласитах разных размеров составили менее $100\% \text{ см}^{-1}$ для значений $d > 1$ см.

Анализ образцов оливина из палласита Marjalahti

В процессе поиска следов сверхтяжелых ядер нами было изучено в данной работе около 300 кристаллов оливина из палласита Marjalahti. Распределение плотностей треков в этих кристаллах приходится на широкий интервал значений: $\rho = 1.0 \cdot 10^3 \div 6.3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. При этом для большей части кристаллов (около 90 %) плотность треков лежит в меньших пределах: $\rho = 6.3 \cdot 10^5 \div 6.3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ с максимумом в интервале $(2.5 \div 4.0) \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Согласно выполненным ранее исследованиям, доатмосферный размер Marjalahti составляет ~ 20 см (Колесников и др., 1977, Перельгин и др., 1975), а его радиационный возраст t найден равным около 200 млн лет. В последующих расчетах используется значение $t = 185 \pm 17$ млн лет (Herzog et al., 2015). С учетом этих значений, глубина залегания большей части исследованных в данной работе кристаллов оливина, согласно рис. 1, составляет $d = 9 \pm 2$ см. Данная величина близка к значениям d , полученным для этого метеорита другими исследователями (Перельгин и др., 1975).



Рис. 4. Фрагмент микрофотографии поверхности кристалла оливина (палласит Marjalahti) с высоким градиентом плотности треков. Размер изображения 284×226 мкм.

В подавляющем большинстве исследованных кристаллов наблюдается практически равномерное распределение треков, без какого-либо заметного градиента (в пределах $\pm 20\%$ плотности). В этой связи особый интерес представляет образец с очень высоким градиентом плотности треков (кристалл M-L-11-10). Часть поверхности этого кристалла с высокой плотностью треков показана на рис. 4. На поверхности кристалла были выделены две смежные области (1 и 2) размером 200×800 мкм каждая, плотность треков в которых на расстоянии 800 мкм изменяется на два порядка величины – от $3 \cdot 10^6$ до $4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Для каждой области по всей длине были рассчитаны плотности треков с шагом 20 мкм. Результаты показаны на рис. 5. Оба полученных распределения характеризуются наличием линейного участка в интервале значений $l = 0.017 \div 0.051$ см, где l – расстояние от края области с

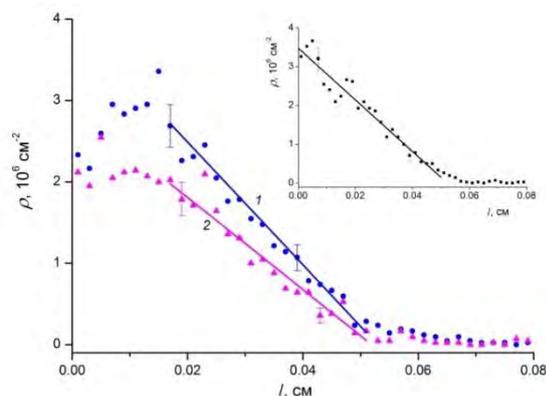


Рис. 5. Плотность треков ρ на поверхности кристалла M-L-11-10 в зависимости от расстояния l от края области с высокой плотностью треков для двух смежных областей 200×800 мкм² (кружки и треугольники). 1 и 2 – линии регрессии для линейных участков. Вставка – та же зависимость после шлифовки поверхностного слоя кристалла с протравленными треками и повторного травления.

высокой плотностью треков. Данные в этом интервале были аппроксимированы линиями регрессии вида $\rho = a + bl$. На основе этой линейной зависимости по формуле (2) были получены значения градиентов для обоих распределений.

Средние значения градиента плотности треков, рассчитанного с привлечением всех данных, аппроксимируемых линейной зависимостью ρ от l , составило для обеих областей $\sim 5 \cdot 10^3 \% \text{ см}^{-1}$.

Для проверки полученных данных, в том же образце M-L-11-10 после шлифования поверхностного слоя кристалла с протравленными треками и последующего травления были повторно измерены плотности треков (см. вставку на рис. 5). Полученная в результате средняя величина градиента плотности треков практически не изменилась и составила $\sim 4 \cdot 10^3 \% \text{ см}^{-1}$. Из полученной зависимости скорости образования треков от глубины залегания кристалла (рис. 3) следует, что этот кристалл облучался не только высокоэнергетичными ГКЛ (от которых вклад в градиент пренебрежимо мал), но и космическими лучами с высокой долей

низкоэнергетичных ядер (солнечными космическими лучами, ядрами солнечных вспышек) при толщине экранирующего слоя не более нескольких сот микрон.

Кроме кристалла M-L-11-10 были найдены еще два кристалла оливина (M-L-20-8 и M-L-21-1) с четко выраженным градиентом плотности треков VН ядер. Средние значения градиента плотности треков для этих двух кристаллов найдены равными $\sim 3 \cdot 10^3$ и $\sim 5 \cdot 10^3 \% \text{ см}^{-1}$

соответственно. Эти значения сопоставимы с таковыми для кристалла M-L-11-10, что свидетельствует об облучении поверхности этих кристаллов также в условиях малой экранировки.

Необходимо отметить, что кристаллы с градиентом плотности треков, которые часто обнаруживаются в каменных метеоритах (ахондритах, углистых метеоритах, обыкновенных хондритах низких петрологических типов), несут в себе следы доаккреционного облучения, сохранившиеся при низких температурах как в процессе формирования родительских тел этих метеоритов, так и в течение последующей космической истории. Для палласитов подобный сценарий неприемлем из-за высоких температур, которым подвергалось вещество метеоритов этого класса в процессе формирования из смеси оливина и жидкого металла в недрах родительских тел.

В случае палласита Marjalahti можно предложить следующий сценарий космической истории. Незадолго до падения на Землю ($\sim 10^5 - 10^6$ лет ?) метеорит в результате столкновения в космосе развалился на несколько фрагментов, в результате чего обнажилась поверхность оливина с кристаллами M-L-11-10, M-L-20-8 и M-L-21-1, подвергшаяся дальнейшему облучению в космическом пространстве до попадания в атмосферу Земли. Стабилизированный пролет через земную атмосферу фрагмента конусообразной формы (Колесников и др., 1977) и/или специфика доатмосферной поверхности метеорита (с кавернами и углублениями) способствовали сохранению облученной обнаженной поверхности оливина, что и позволило обнаружить кристаллы M-L-11-10, M-L-20-8 и M-L-21-1 с высоким градиентом плотности треков.

В пользу предложенной гипотезы говорит следующий факт. Как отмечалось выше, подавляющая часть кристаллов палласита Marjalahti имеет плотность треков, соответствующую глубине залегания $d = 9 \pm 2$ см. Однако, около 10% кристаллов имеют плотность треков, сопоставимую с минимальным значением $\rho \sim 10^4$ см² в кристаллах M-L-11-10, M-L-20-8 и M-L-21-1. Эти кристаллы (с низкими значениями ρ), находившиеся близко к центру доатмосферного тела до его развала на фрагменты, в результате развала могли оказаться вблизи вновь образовавшейся поверхности с толщиной поглощающего слоя менее ~ 500 мкм, вследствие чего в них мог сформироваться высокий градиент плотности треков.

Ценность информации, полученной с помощью кристаллов M-L-11-10, M-L-20-8 и M-L-21-1, помимо прочего, заключается в том, что все обнаруженные в них треки проявлены в одних и тех же условиях, что исключает влияние неопределенностей обработки на полученный результат.

Заключение

Рассчитаны глубинные распределения скоростей образования треков VH-ядер космических лучей в кристаллах оливина палласитов разных доатмосферных размеров. Полученные зависимости привлечены для анализа данных о плотности треков в кристаллах оливина из палласита Marjalahti. В трех кристаллах найдено распределение треков с высоким градиентом плотности, что предполагает сложную радиационную историю метеорита.

Работа частично поддержана Программой № 28 Президиума РАН.

Литература

- Аалое А.О., Коломенский В.Д., Левский Л.К., Лхагвасурэн Д., Пеллас П., Перельгин В.П., Стеценко С.Г. (1979) О доатмосферных размерах палласита Ямышева. *Краткие сообщения ОИЯИ*, P14-12937, Дубна.
- Алексеев В.А. (2004) Абляция метеоритов по данным о плотности треков космических лучей. *Астрономический вестник*, **38** (3), 225-234.
- Колесников Е.М., Отгонсурэн О., Перельгин В.П., Фисенко А.В. (1977) Об определении доатмосферного размера метеорита Марьялахти. *Метеоритика*, **36**, 82-86.
- Перельгин В.П., Виик Ш.Б., Отгонсурэн О. (1975) Об определении доатмосферного размера метеорита Марьялахти. *Краткие сообщения ОИЯИ*, P13-8359, Дубна.
- Полухина Н.Г., Старков Н.И. (2013) Поиск сверхтяжелых элементов в галактических космических лучах. *Письма в ЖЭТФ*, **97** (12), 811-824.
- 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.
- Goswami J.N., Lal D., Willkening L. (1984) Gas-rich meteorites: Probes for particle environment and dynamical processes in the inner solar system. *Space Science Reviews*, **37**, 111-159
- Herzog G.F., Cook D.L., Cosarinsky M., Huber L., Leya I., Park J. (2015) Cosmic-ray exposure ages of pallasites. *Meteoritics Planet. Sci.*, **50** (1), 86-111.

УДК 552.61

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УДАРНОГО МЕТАМОРФИЗМА ЖЕЛЕЗНОГО МЕТЕОРИТА ЧИНГЕ

Бадюков Д.Д.¹, Безаева Н.С.²¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²Физико-технологический институт Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург (badyukov@geokhi.ru)

EXPERIMENTAL SHOCK METAMORPHISM OF THE CHINGA IRON METEORITE

Badyukov D.D.¹, Bezaeva N.S.²¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²Institute of applied physics of Ural Federal University, Ekaterinenburg (badyukov@geokhi.ru)

Abstract. A sphere made from the iron meteorite Chinga was shocked by a shock wave converging to its center. Calculated peak pressures at the edge and at the center of the sphere were 40 and > 200 GPa, respectively. Three zones of progressive shock metamorphism are distinguished that are characterized by the degrees of shock effect development. The main observed shock features are shear bands and associated with them metal shock melt veins. We suggest that the metal veins were formed by melting due to intense plastic deformation.

Keywords: iron meteorites, shock metamorphism, shock experiments, Chinga, melting, shear bands, shock veins

Введение. Ударно-взрывные эксперименты с сохранением вещества, моделирующие ударный метаморфизм различных пород и минералов, широко применялись и применяются для выявления диагностических критериев воздействия ударных волн (УВ), изучения изменения свойств сохраненного вещества (т.н. диаплектовых преобразований), необратимых фазовых переходов в УВ и построения схем степеней УМ и «ударных барометров». Однако практически все работы в этом направлении использовали в качестве мишеней силикаты и, реже, другие соединения, как наиболее часто встречающиеся фазы в земной коре и метеоритах. Fe-Ni металл является одним из распространенных минералов в метеоритах, им же сложены целые астероиды или он является их главным компонентом. Несмотря на то, что изменениям, вызванным УВ в железе и его сплавах, посвящены многие статьи, вызывает недоумение единичность исследований воздействия УВ на метеоритный металл. Авторам известно всего лишь 2 работы, которые в недостаточной мере описывают все многообразие эффектов ударного метаморфизма. Поэтому нами был изучен образец метеорита Чинге, подвергнутый воздействию сферической сходящейся УВ. Выбор этого метеорита был обусловлен его гомогенной структурой, отсутствием включений и большим количеством образцов в коллекции. В исследовании главное внимание уделялось макро- и микроскопическим деформациям, вызванных УВ.

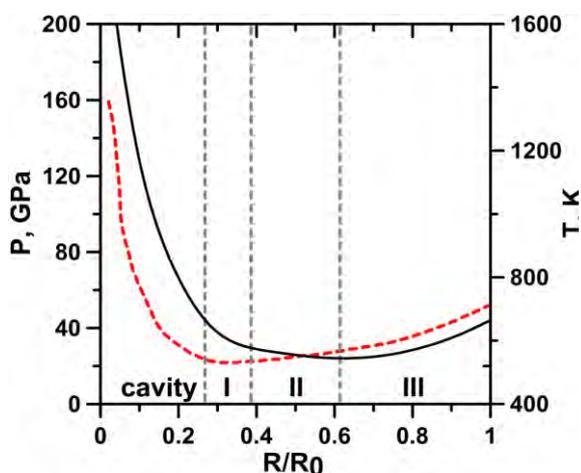


Рис. 1. Профили максимального давления (штриховая линия) и температуры (сплошная линия) в УВ вдоль радиуса образца.

Ударный эксперимент и методы. Нами использовался образец метеорита Чинге (атаксит, группа IVB) № 108-15435 из метеоритной коллекции РАН (ГЕОХИ), являвшийся индивидуальным фрагментом, не испытавший сильного соударения с грунтом. Из образца был выпилен шар диаметром 56 мм с плотностью 7,92 г/см³. Шар был помещен в стальной контейнер, который был окружен оболочкой ВВ. Инициация детонации производилась одновременно по всей поверхности ВВ, в результате чего формировалась сходящаяся к центру сборки УВ. После ее фокусировки в центральной области шара образца наружу распространялась волна сжатия, сопровождаемая течением вещества к периферии образца и увеличивающая давление. Детали картины распространения волн сжатия в

образцах, нагруженных сферической сходящейся УВ, можно найти в работах Kozlov & Zhukov' (1994) и Kozlov & Petrovtsev (2015).

Профиль распределения максимального давления и температуры в УВ в шаре (рис. 1) был получен с использованием расчетов (Kozlov, Zhukov, 1994) для чистого железа, предполагая незначительную разницу между ударной сжимаемостью железа и Fe-Ni металла метеорита Чинге. Профили характеризуются резким подъемом давления и температуры на расстоянии 8 мм от центра шара (рис. 1). В зоне фокусировки размером в первые миллиметры пиковое давление может достигать 200 ГПа или может выше.

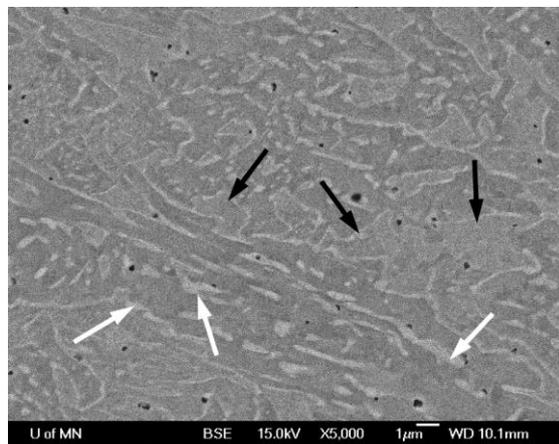


Рис. 2. BSE изображение матричного дуפקсного плессита исходного образца метеорита Чинге. Тэнит отмечен белыми стрелками, области с повышенным содержанием Ni – черными (см. текст).

наблюдаются редкие крупные включения камасита и шрейберзита в плесситовой матрице. Матрица дуפקсного плессита состоит из тонкозернистых сростаний камасита и тэнита. Тэнит образует червеобразные или полосчатые тонкие выделения в камасите (рис. 2), причем выделения тэнита в некоторых участках шлифа имеют преимущественную ориентацию. В матрице также присутствуют области с большим содержанием Ni по сравнению с камаситом, окаймленные выделениями тэнита. Малые размеры выделений камасита и тэнита (< 3 μm) препятствуют надежному определению их состава. Валовое содержание Ni и Co в матрице – 15,7 и 0,9 мас.% соответственно. Редкие веретенообразные включения камасита (6,5 -7,0 мас.% Ni) 40 – 100 μm в длину и 10 – 20 μm в ширину окаймляются тэнитом с 16 – 20 мас.% Ni. Присутствуют также редкие отдельные идиоморфные кристаллы шрейберзита размером 0,5 – 1,5 мм. Кроме этих фаз также были отмечены сростки добреелита и троилита и выделения Cu (Tertichnaya, Semenenko, 1995).

Ударные эффекты. После эксперимента диаметр шара составлял 57 мм. В центре шара располагалась полость примерно сферической формы диаметром примерно 57 мм. Полость имеет грубую поверхность, обусловленную выступами неправильной формы. Каких – либо следов плавления металла на этой поверхности не обнаружено. Можно предположить, что полость образовалась в результате откола металла в сферической волне разгрузки, распространяющейся наружу от области фокусировки и сопровождающей волну сжатия (Kozlov, Petrovtsev, 2015).

Шар образца был извлечен из контейнера и разрезан через его центр. После этого из материала была выпиlena пластина толщиной 4 мм, одна из поверхностей которого проходила по экваториальной плоскости. Сектор этой пластины был отполирован и протравлен в 3-х % нитале (раствор HNO_3 в этаноле) для оптического и электронно-микроскопического (СЭМ) изучения. Использовался петрографический микроскоп фирмы LEICA и сканирующие электронные микроскопы с рентгеновской энерго-дисперсионными приставками, использовавшимися для определения химического состава минералов. Точность измерения содержаний Fe и Ni составляла около 4 отн. %. Валовые содержания элементов получались при сканировании участков площадью 200 – 300 μm^2 .

Исходный материал. Богатый Ni железный метеорит Чинге IVB структурно принадлежит атакситам. В шлифе из исходного материала шара

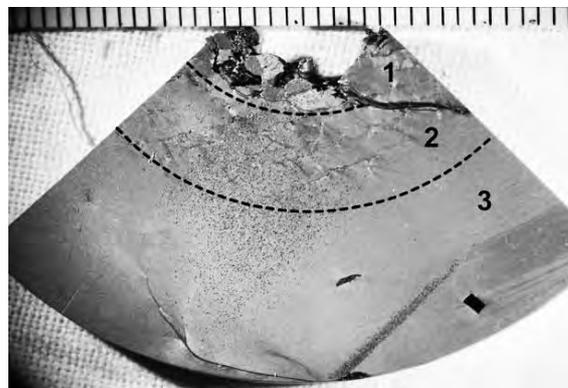


Рис. 3. Макрофотография протравленного шлифа экваториального спила образца метеорита Чинге с маркировкой зон с различной интенсивностью ударного преобразования. Виден тэнитовый прожилок в зоне 3 (изогнутая тонкая линия внизу изображения, начинающаяся от края шлифа). Черный прямоугольник внизу и справа – кристалл шрейберзита. Полосы и точки – дефекты распила и полировки. Цена деления линейки - 1 мм.

В изучавшемся шлифе, приготовленном из сектора экваториальной пластины можно выделить концентрические 3 зоны, положение которых отмечено на рис. 1 и рис. 3. Выделение границ зон достаточно условно и определяется с точностью ± 1 мм. Зона 1 шириной 3 – 4 мм располагается от края центральной полости до примерно 18 мм от края шара. Она характеризуется



Рис. 4. Оптическая микрофотография участка зоны 1, отраженный свет. Тэнитовый прожилок располагается по диагонали изображения, приурочен к полосе сдвига и выклинивается вверх слева. Протравлено в нитале, ширина кадра 0,22 мм.

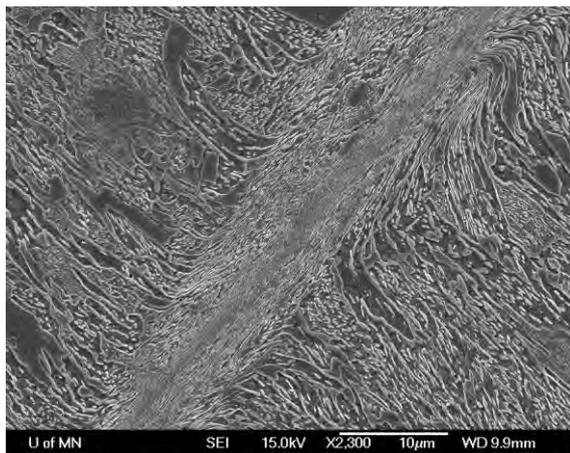


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение во вторичных электронах полосы сдвига в зоне 2. Поверхность шлифа протравлена в нитале.

самом краю шлифа и утончается до выклинивания примерно по направлению к центру образца (рис. 3). Структура основной массы – та же самая, как и в исходном материале.

Обсуждение. Камасит, имеющий объемноцентрированную структуру или α -железа, при давлениях в УВ, больших 13 ГПа, испытывает бездиффузионный фазовый переход в модификацию с гексагональной плотнейшей упаковкой (структура ϵ -железа). Этот переход обратим и волне разгрузки ϵ -модификация переходит обратно в α -модификацию. В результате первоначальная структура металла искажается, что проявляется в перекристаллизации зерен металла или в штриховке больших кристаллов камасита (Buchwald, 1975). Согласно величинам давлений, действовавших на образец (рис. 1), все зерна камасита должны были испытать этот цикл переходов. Однако мы не наблюдаем никаких следов такого α - ϵ - α перехода в камасите при использовании оптической микроскопии и СЭМ. В связи с этим, можно предположить, что отсутствие таких видимых следов связано с малыми размерами кристаллов камасита (< 3 μm).

интенсивными пластическими деформациями, прожилками структурно гомогенного тэнита и открытыми трещинами. Пластические деформации наблюдаются в виде а) узких изогнутых полос сдвига шириной 10 – 100 μm и б) относительно изометричные области нарушения первичной дуплексной плесситовой структуры, некоторые из которых имеют вихревую структуру. Участки между полосами сдвига характеризуются слабо нарушенной или ненарушенной плесситовой структурой. Полосы сдвига вмещают прожилки тэнита, расположенные вдоль их осевой линии. Эти прожилки структурно гомогенны и характеризуются резкими границами с вмещающей камасит-тэнитовой матрицей (рис. 4). Их ширина варьирует, составляя в среднем 100 μm и меньше, до ~ 5 μm . Некоторые прожилки утончаются по простиранию полос сдвига и выклиниваются. Открытые трещины в большинстве случаев развиваются вдоль плоскостей сдвига и ассоциирующихся с ними прожилков бесструктурного металла, которые окаймляют края трещин. По составу металл показывает некоторую гетерогенность с содержанием Ni, варьирующим от 13,2 до 17,5 мас.%, что примерно соответствует его валовому содержанию в матрице.

Зона 2 шириной 6 мм (18 – 11 мм от края шара) характеризуется полосами сдвига (рис. 5), иногда с очень тонкими прожилками бесструктурного металла. Полосы сдвига слегка изогнуты и рассекают массу зоны на регионы размером в первые миллиметры, которые имеют невозмущенную дуплексную плесситовую структуру.

Зона 3 шириной 11 мм содержит очень редко встречающиеся полосы сдвига, малая часть которых содержит прожилки металла шириной менее 3 μm . Самый толстый прожилок имеет максимальную толщину в первые десятки μm на

Резкие границы тэнитовых прожилков с окружающей камасит-тэнитовой матрицей, структурная гомогенность и их состав, близкий к валовому составу металла Чинге являются свидетельствами того, что они были образованы в результате плавления и закалки металла. Отсутствие следов плавления на поверхности внутренней полости указывают на то, что «равновесного» объемного плавления массы образца вследствие высоких постударных температур не происходило. Далее, рассчитанные температуры ударного сжатия, которые всегда выше постударных температур, недостаточны для плавления металла даже при нормальном давлении. Таким образом, эти тэнитовые прожилки не могли быть образованы при внедрении «равновесного» расплава металла в открытые трещины. Принимая во внимание расположение тэнитовых прожилков вдоль центральных осей полос сдвига, мы полагаем, что пластическое течение металла в полосах сдвига с высокими скоростями приводит к возникновению очень высоких локальных температур, приводящих к плавлению и последующей закалке металла в результате теплообмена с относительно холодным металлом-хозяином. Этот механизм ответственен за образование черных прожилков с высокобарными фазами в хондритах и марсианских метеоритах (Sharp, DeCarli, 2006). В нашем случае мы можем оценить начальную температуру металлического расплава в $\sim 2500^{\circ}\text{C}$. Вероятно, что зоны ударного плавления в железном метеорите Эльга (Хисина и др., 2017) также связаны с локальными высокоскоростными пластическими деформациями.

Работа выполнена при частичной поддержке ДДБ проектом Президиума РАН № 28.

Литература

- Хисина Н.Р., Теплякова С.Н., Вирт Р., Сенин В.Г., Аверин А.А., Ширяев А.А. Углеродсодержащие фазы в зонах ударного плавления метеорита Эльга. (2017) *Геохимия* №4, 287-301.
- Buchwald, V.F. Handbook of iron meteorites: Their history, distribution, composition, and structure. V.1. 1975, Arizona: State University, Center for Meteorite Studies, and Berkeley: University of California Press, 243 p.
- Kozlov E.A., and Zhukov A.V. (1994) Phase Transitions in Spherical Stress Waves. Proceedings. High Pressure Science and Technology-1993. The American Institute of Physics Conference Proceedings 309: 977-980, doi:10.1063/1.46497.
- Kozlov E.A. and Petrovtsev A.V. (2015) Cumulation of a spherically converging shock wave in metals and its dependence on elastic-plastic properties, phase transitions, spall and shear fractures. *International Journal of Modeling, Simulation, and Scientific Computing*, Vol. 6, No. 1 (2015), 1550001(13 pages) .
- Sharp T.G., DeCarli P. (2006) Shock effects in meteorites. In: *Meteorites and the Early Solar System II*, Lauretta D.S. and McSween Jr.H.Y. Eds., University of Arizona Press, Tucson, Arizona, P. 653-677.
- Tertichnaya B.V.; Semenenko V.P. (1996) The Mineralogy of the Ancient Ataxite Chinga (IVB-Anom) *Meteoritics & Planetary Science*, vol. 31, page A141.

УДК 550.93, 551.7, 523.525, 524.66

**ДАННЫЕ ГЕОЛОГИИ И МЕТЕОРИТИКИ КАК НЕОБХОДИМЫЙ ИНСТРУМЕНТ
РАЗРАБОТКИ АДЕКВАТНОЙ СПИРАЛЬНОЙ МОДЕЛИ ГАЛАКТИКИ**

Баренбаум А.А.

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва (azary@mail.ru)

**DATA OF GEOLOGY AND METEORITES AS NECESSARY TOOL OF ELABORATION
OF ADEQUATE SPIRAL MODEL OF GALAXY**

Barenbaum A.A.

Oil and Gas Research Institute RAS, Moscow (azary@mail.ru)

Abstract. It is shown that adequate spiral Galaxy model can be constructed only based of astronomical observations in combination with geology and meteoritics data. This model is dynamic ones. According to this model the Galaxy spiral structure are simultaneously formed by two interacting systems of branches – one with a logarithmic one, and the other with an Archimedean type of spirals. At that if four logarithmic arms can be identified based on astronomy data, then two Archimedean jet streams are established exclusively based on geology data. To solve this task, the theoretical model of Sun's motion in Galaxy is used, uniquely linking main events in geological history of Earth and Solar System with Galaxy influence at moments then Sun intersected jet streams and galactic spiral arms. The constructed model of Galaxy proved its adequacy in solving a number of key problems of geology, meteoritics and astronomy.

Keywords: Dynamic model of Galaxy helicity, Geological Time Scale of Phanerozoic and Precambrian

Введение. Изучение строения спиральных галактик представляет собой очень сложную задачу (Воронцов-Вельяминов, 1978). Прежде всего, это вызвано большим разнообразием галактик, недостаточным пониманием их физической природы, а также низкой точностью и разрешающей способностью астрономических методов. Особенно большие трудности возникают при изучении спирального строения нашей Галактики. Из-за нахождения Солнца в галактической плоскости, где сконцентрированы большие количества поглощающей свет пыли, эта задача пока еще далека от решения (Мельник, 2011). Трудности настолько велики, что даже вопрос о том, сколько и какие спиральные ветви имеет Галактика, пока открыт. Долгое время считали, что Галактика имеет два логарифмических рукава (Марочник, Сучков, 1984). Сегодня установлено (Vallee, 2017), что она обладает четырьмя логарифмическими рукавами. Вместе с тем имеются свидетельства наличия у Галактики еще двух рукавов (Ефремов, 2005), не совпадающих с общепризнанными.

Не лучше обстоит дело и с расстоянием Солнца до центра Галактики R_0 . В последние полвека оно многократно пересматривалось, меняясь в пределах $R_0 = 6.5 \div 10.5$ Кпк. В 1985 г. генеральная ассамблея МАС официально рекомендует $R_0 = 8.4$ Кпк. Однако позже его величина вернулась к значению 7.1 Кпк пятидесятилетней давности, а теперь принята 8.5 кпк. Ситуация с удаленностью Солнца от центра Галактики осложнена настолько, что ряд авторов, исследуя разные объекты, параллельно используют две разные шкалы расстояний: «короткую» с величиной $R_0 = 7.5$ кпк и «длинную» с $R_0 = 8.5$ Кпк (Заболотских и др., 2002).

Новый подход к проблеме. Данный подход к решению проблем астрономии и геологии автор развивает последние 25 лет после обнаружения астрофизического явления – струйного истечения газопылевого вещества из центра спиральных галактик (Баренбаум, 2002). В результате открытия этого явления выяснилось, что спиральные галактики наряду с обычными логарифмическими рукавами обладают системой струйных потоков, закрученных в спирали Архимеда. В частности, наша Галактика имеет четыре рукава и два струйных потока. Причем наличие струйных потоков удалось установить благодаря разработке динамической модели спирального строения галактик, вскрывшей тесную связь явлений на Земле и в Солнечной системе с космическими процессами в Галактике. Согласно этой модели при движении Солнце по галактической орбите оно квазипериодически пересекает струйные потоки и спиральные рукава Галактики, и в такие моменты Земля и другие планеты подвергаются мощным космическим воздействиям. Это обстоятельство открыло возможность изучать вопросы строения и физики

Галактики по геологическим данным, как и решать назревшие проблемы геологии, используя результаты астрономических наблюдений (Баренбаум, 2010).

Динамическая модель. На рис. 1 приведены предложенные автором спиральная конструкция Галактики и орбита движения Солнца в Галактике, наилучшим образом удовлетворяющие астрономическим наблюдениям и данным геологии (по состоянию на начало 1990-х годов).

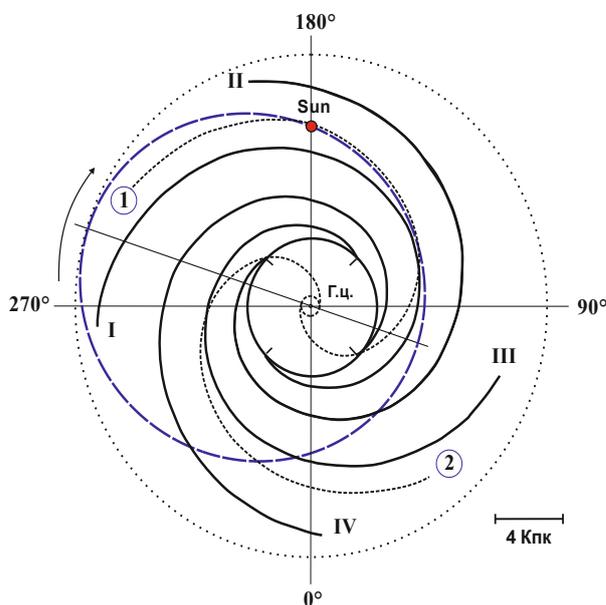


Рис. 1. Современное положение Солнца (Sun) на галактической орбите (эллипс) относительно четырех логарифмических рукавов Галактики (римские цифры) и двух архимедовых струйных потоков (арабские цифры в кружках) в проекции на галактическую плоскость. Орбита показана для последнего оборота Солнца вокруг центра Галактики (Г.ц.). Газопылевой ядерный диск, откуда истекают струйные потоки – пунктирный круг в центре. Круг радиусом $R_0 = 3.9$ крс, где начинаются галактические рукава, определяется размером изотермического ядра Галактики. Внешнее пунктирное кольцо обозначает радиус коротации Галактики. Стрелка указывает направление движения Солнца по орбите, которое совпадает с вращением Галактики и поворотом линии апсид (прямая линия) солнечной орбиты.

В этой модели Галактика имеет четыре логарифмических рукава, которые отвечают формуле $R(\varphi) = R_0 \{ \alpha[\varphi + (2k-1)\pi/4] \}$, где: $k = 1-4$ – номер рукава; $R_0 = 3.9$ крс – радиус изотермического ядра Галактики; $\alpha = 0.202$ рад⁻¹ – параметр, характеризующий угол закрученности рукавов 78° . Система рукавов равномерно вращается вокруг центра Галактики с периодом $T_\varphi = 222.3$ млн. лет.

Имеются также 2 струйных потока, описываемых уравнением архимедовой спирали $R(\varphi) = V_s(t + \varphi/\omega_d) = V_s t + \rho\varphi$, где $V_s = 300$ км/с – скорость истечения газопылевого вещества из ядерного диска, t – время, ω_d – угловая скорость вращения диска, отвечающая периоду его вращения $T_d = 50$ млн лет, $\rho = V_s/\omega_d = 2.5$ кпк/рад – параметр закрученности струйных потоков. Струйные потоки выходят из двух диаметрально противоположных точек ядерного диска диаметром 600 пк. Диск наклонен к плоскости логарифмических рукавов на угол 22° (Физика космоса, 1976) и, вероятно, прецессирует с периодом близким периоду вращения. Величина $R = \alpha/\rho$ определяет так называемый радиус коротации Галактики, при котором, согласно динамической модели, модели радиусы кривизны логарифмических рукавов и струйных потоков, закрученных в спирали Архимеда, одинаковы. Этот параметр может быть независимо установлен по данным астрономии и геологии (Баренбаум, 2010), что позволяет его использовать для проверки адекватности построенной спиральной модели Галактики. На рис. 1 показана также рассчитанная орбита Солнца в Галактике. Орбита представляет собой эллипс с эксцентриситетом 0.36 и большой полуосью 10.17 кпк, который медленно поворачивается в галактической плоскости в направлении движения Солнца с угловой скоростью $3.14 \cdot 10^{-9}$ лет⁻¹. Период обращения Солнца вокруг центра Галактики по этой орбите составляет 250 млн лет. Одновременно Солнце совершает вертикальные колебания относительно галактической плоскости с периодом ~ 50 млн лет и амплитудой 10 пк. (Баренбаум, 2002). Вследствие разных скоростей вращения ядерного диска и галактических рукавов, а также движения по орбите Солнца, их взаимное положение со временем меняется. При этом Солнце квазипериодически пересекает спиральные рукава и струйные потоки Галактики, и тогда Земля и другие планеты, как свидетельствуют факты, на время $\sim 2-5$ млн лет подвергаются мощным бомбардировкам галактическими кометами (Баренбаум, 2010). Эти события в геологической истории Земли отмечены как эпохи глобальных природных катастроф: биотических, климатических и тектономагматических. Их времена сегодня надежно зафиксированы геологами в качестве границ стратонов геохронологической шкалы фанерозоя.

На рис. 2 вычисленные времена галактических воздействий сопоставлены с эмпирически установленными границами периодов и отделов шкалы фанерозоя. Модель позволяет рассчитать времена этих границ, а также вскрыть физический принцип построения самой фанерозойской шкалы (Баренбаум и др., 2002). Показано, что границы отделов шкалы приурочены к временам нахождения Солнца в струйных потоках, границы периодов шкалы – в зонах звездообразования галактических рукавов, а границы эр (палеозойской, мезозойской и кайнозойской) – в таких же зонах, но на удалении радиуса коротации от центра Галактики, где процессы звездообразования в рукавах наиболее интенсивны (Марочник, Сучков, 1984).

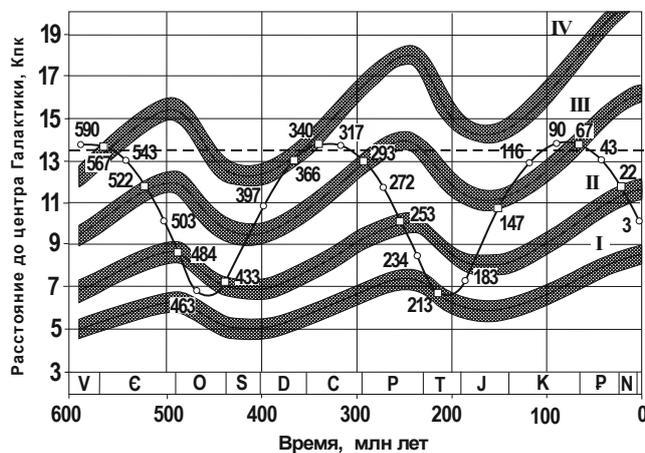


Рис. 2. Удаление Солнца от галактического центра и четырех рукавов Галактики для последних 600 млн лет. Римские цифры – номера рукавов; синусоидальная кривая – орбита Солнца; кружки и квадраты на орбите – моменты пересечения Солнцем струйных потоков и областей звездообразования в галактических рукавах соответственно. Пунктирная прямая показывает величину радиуса коротации Галактики. Внизу приведено подразделение геохронологической шкалы фанерозоя на периоды в соответствии с геохронологической таблицей (Хаин, 1978)

Время, млн. лет	Расчет	ОСШ	МСШ	Системы		Эры
				Q	N	
0	3	1.6	2.58	Kz	P	Kz
	22	24.6	23.03			
	43	38.0	33.9			
	67	54.9	56.0	K	J	Mz
	90	65	66.0			
	116	97.5	100.5			
	147	144	145.0	T	P	
	163	163	163.5			
	183	163	174.1			
	213	213	201.3	C	D	Pz
	234	231	237			
	253	248	251.9			
	272	258	272.95	S	O	
	293	286	298.9			
	317	300	298.9			
	340	320	323.2	O		
	366	360	358.9			
	374	374	382.7			
	397	387	393.3	E	E	
	421	408	419.2			
	433	421	419.2			
	433	438	443.8	E		
	448	448	458.4			
	463	478	470.0			
	484	478	485.4	E		
	503	505	497			
	509	509	509			
	522	523	521	V	Rf	
	521	523	521			
	543	540	541.0			
	567	570				
600	590					

Табл. 1. Возраст границ шкалы фанерозоя

потоки Галактики, отражены в ОСШ в качестве границ отделов фанерозоя, тогда как в МСШ этого нет. Таблица также выявляет значительное отклонение результатов расчета от данных геологии для девона (D) и карбона (C). Показательно, что в этом интервале времени, Солнце находилось на радиусе коротации Галактики и двигалось вдоль рукава IV. Отличие результатов расчета по динамической

Обсуждение динамической модели.

Отметим ряд следствий модели, важных для решения, по крайней мере, двух проблем геологической истории Земли. Первое следствие относится к фанерозою, а второе к более раннему периоду развития Земли и Солнечной системы.

В табл. 1 рассчитанные времена границ стратонев фанерозоя (Баренбаум и др. 2002) сопоставлены с возрастными границами систем и отделов в последней версии принятой в России Общей стратиграфической шкалы (ОСШ) (Жамойда, 2015) и веков (ярусом) Международной стратиграфической шкалы (МСШ) (www.stratigraphy.org).

Толстыми линиями обозначены границы периодов (систем), а пунктирными – веков (ярусом). В колонке 1 отдельно пунктиром приведен расчет границ отделов шкалы, и штриховкой показан возможный диапазон погрешностей нашего расчета.

Из табл. 1 мы видим, что абсолютный возраст одноименных границ обеих шкал не всегда совпадает. Это расхождение времен является крупной нерешенной проблемой стратиграфии. Ее рассмотрение выходит за рамки данной статьи. Отметим лишь, что согласно нашей модели, главная причина расхождений заключается в том, что многие события, вызванные попаданиями Солнца в струйные

модели от фактических данных может быть объяснено как неточным заданием параметров рукавов и/или орбиты Солнца, так и за счет изменения траектории Солнца при его движении в галактическом рукаве (Физика космоса, 1976). Второе предположение представляется более правильным.

В этой связи следует отметить, что при разработке данной модели автор допускал, что вследствие эволюции Галактики параметры галактических ветвей и орбиты Солнца во времени меняются. Причем эти изменения удастся заметить по данным геологии (Баренбаум, 1991, 2004). Однако позднее при анализе метеоритных данных был получен вывод (Баренбаум, 2015), что за время существования Солнечной системы ни Галактика, ни орбита Солнца в ней практически не изменились. Это заключение было сделано на том основании, что времена главных событий в истории Земли и Солнечной системы обнаруживают специфическую закономерность (рис. 3).

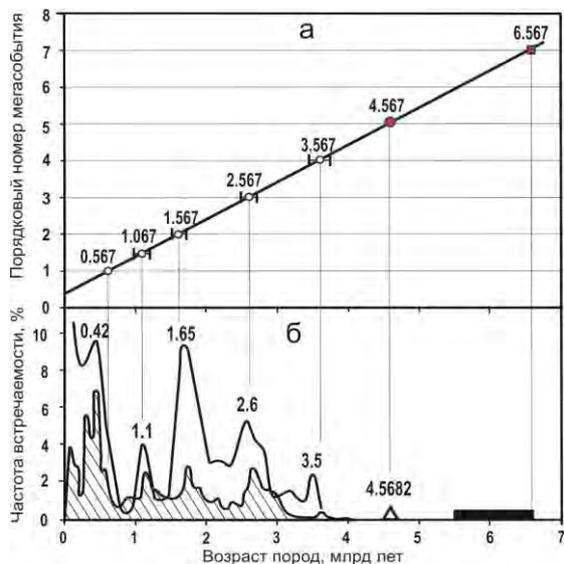


Рис. 3: а) Мега-события в истории Земли, которые определяют границы геохронологической шкалы докембрия (Plumb, 1991):

- 0.567 млрд лет назад – начало фанерозоя;
- 1.1 млрд лет назад – граница неопротерозоя;
- 1.6 млрд лет назад – граница мезопротерозоя;
- 2.6 млрд лет назад – граница протерозоя;
- 3.1 млрд лет назад – граница мезоархея;
- 3.6 млрд лет назад – граница архея.

Мега-события под номерами 5 и 7 относятся как к Земле, так и к Солнечной системе в целом.

б) Фактические данные, обосновывающие рис. 3а: Кривая – интенсивность процессов магматизма и рудообразования (заштриховано) в истории Земли (Пушкарев, 1990); треугольник – общепринятое время образования Солнечной системе (Wikipedia); параллелепипед – возраст железных метеоритов FeII, которые на 0.9–2 млрд лет старше метеоритов всех других типов (Соботович, 1974)

Эта закономерность заключается в том, что четыре наиболее значимых исторических события: границы фанерозоя и протерозоя и оба цикла образования Солнечной системы (Баренбаум, 2002), следовали через 2 млрд лет. Тот же период наблюдается и у двух парных событий «меньшей» значимости – это границы мезопротерозоя и архея, а также границы неопротерозоя и мезоархея.

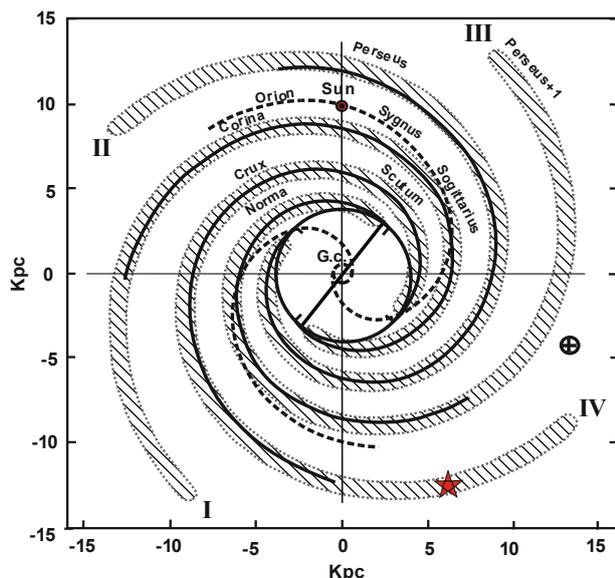


Рис. 4. Спиральная конструкция Галактики. Штриховкой показаны галактические рукава, установленные Ж. Валле (Valle, 2016)

спиральная ветвь Ориона-Лебедя (Orion-Sygnus). Присутствие этой спиральной ветви модель (Valle, 2016) не предполагает.

Дело в том, что в нашей модели цикл длительностью 2.0 млрд лет в точности соответствует 8 полным оборотам Солнца по орбите и 9 полным оборотам самой Галактики. Поэтому все мега-события геологического прошлого последовательно происходят в разных галактических рукавах, но на одинаковом удалении от центра Галактики, отвечающем радиусу коротации (см. рис. 1 и 2).

На рис. 4 сопоставлены положения рукавов Галактики в нашей модели и в модели астрономов (Valle, 2016). Расстояние Солнца от центра Галактики в астрономической модели принято равным $R_0 = 10$ кпк, как при нашем расчете. Наклонная прямая в центре рис. 4 показывает положение галактического бара. Бар в нашей модели – это линия пересечения плоскости ядерного диска и галактической плоскости, которые в Галактике образуют угол $\approx 20^\circ$. В плоскости диска располагается и ближайший к Солнцу струйный поток, хорошо известный как

Мы видим, что спиральная конструкция галактических рукавов практически идентична в обеих моделях. При этом в нашей модели система рукавов равномерно вращается вокруг центра с периодом $T\phi = 222.23$ миллиона лет. Солнце также вращается и после 8 полных оборотов по орбите попадает в каждом рукаве в ту же точку на радиусе коротации, где оно находилось 2 миллиарда лет назад.

Место в рукаве IV, где оба раза происходило формирование Солнечной системы, показано звездочкой. Крестиком в кружке на рис. 4 отмечено положение этой точки на галактической плоскости в эти моменты времени.

Несмотря на формальное подобие, разные рукава Галактики не вполне одинаковы. Наиболее значимые события, связанные с двумя эпохами формирования Солнечной системы, а также на границах протерозоя (2.567 млрд лет назад) и фанерозоя (567 млн. лет назад) произошли в рукаве IV. Менее значимые события на рубежах архея (3.567 млрд лет назад) и мезопротерозоя (1.567 млрд лет назад) происходили в рукаве II, а события еще меньшей значимости на границах мезоархея (3.067 млрд лет назад) и неопротерозоя (1.067 млрд лет назад) в рукаве III. Тогда как по данным геологии с рукавом I не удается связать в докембрии ни одного мега-события.

Выводы

Результаты настоящей статьи показывают, что для построения адекватной спиральной модели Галактики требуется обязательное комплексирование астрономических наблюдений с данными геологии и метеоритики. Такое комплексирование позволяет:

- выявить существование в Галактике двух ранее неизвестных струйных потоков;
- уточнить расстояние Солнца до центра Галактики, и определить скорость ее вращения;
- доказать, что строение Галактики и скорость ее вращения не изменились с момента образования Солнечной системы.
- установить, что логарифмические рукава Галактики не идентичны. Основные события в истории Солнечной системы, связанные с образованием Солнца и планет, происходили в рукаве IV (Scut-Scutum), тогда как события с меньшей геологической значимостью в рукаве II (Персей) и рукаве III (Norma).

Литература

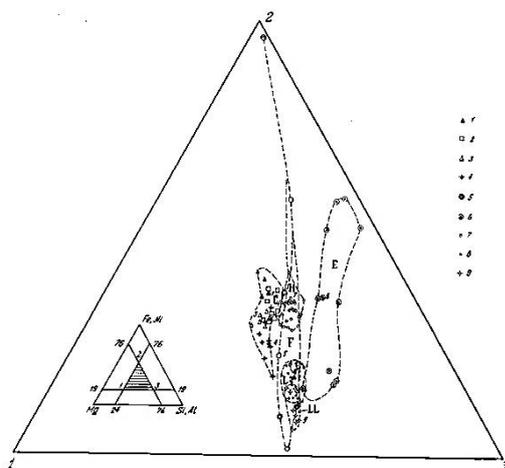
- Баренбаум А.А. Мегацикличность геологических процессов и эволюция Галактики // Циклы природных процессов, опасных явлений и экологическое прогнозирование. М.: Изд-во РАЕН. 1991. Вып. 1. С.27-47.
- Баренбаум А.А. Галактика, Солнечная система, Земля. Соподчиненные процессы и эволюция. М.: ГЕОС. 2002. 393 с.
- Баренбаум А.А., Гладенков Ю.Б., Ясаманов Н.А. Геохронологические шкалы и астрономическое время // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2002. Т.10. №2. С. 3–14.
- Баренбаум А.А. Причина «биотической революции» в венде-кембрии с позиций кометно-галактической гипотезы // Доклады АН. 2004. Т.398. №4. С. 513-515.
- Баренбаум А.А. Галактоцентрическая парадигма в геологии и астрономии. М.: ЛИБРОКОМ. 2010. 546 с.
- Баренбаум А.А. Положение Солнца в Галактике в эпоху разрушения Фэтона // Шестнадцатая международная конференция «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» Материалы конференции. 28.09-2.10.2015. М.: ИГЕМ РАН, 2015. С.39-42.
- Воронцов-Вельяминов Б.А. Внегалактическая астрономия. Изд. второе. М.: Наука, 1978. 480 с.
- Заболотских М.В., Расторгуев А.С., Домбис А.К. Кинематические параметры молодых подсистем и кривая вращения Галактики // Письма в Астрон. журнал. 2002. Т.28. №7. С.516-528.
- Ефремов Ю.Н. Звездные острова. Фрязино: Изд-во «Век 2». 2005. 272 с
- Марочник Л.С., Сучков А.А. Галактика. М.: Наука, 1984. 392 с.
- Мельник А.М. Кинематика внешних псевдоколец и спиральная структура Галактики. Дис. д.ф.-м.н., ГАИШ. Москва. 2011. 164 с.
- Пушкарев Ю.Д. Мегациклы в эволюции системы кора – мантия. Л.: Наука. 1990. 217 с.
- Соботович Э.В. Изотопная космохимия. М.: Атомиздат, 1974. 208 с.
- Физика космоса. Маленькая энциклопедия / Ред. С.Б. Пикельнер. М.: Изд-во Сов. Энциклопедия. 1976. 656 с.
- Хаин В.Е. (ред.) Геохронологическая таблица. Л.: ВСЕГЕИ. 1978.
- Plumb K.A. New Precambrian time scale // Episodes. 1991. V.14. №2. P.139-140.
- Valle J.P. A guided map to the spiral arms in the galactic disk of the Milky Way <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1711/1711.05228.pdf>.

УДК 552.11:553.21:550.89:552.351.2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХОНДРИТОВОЙ СТРУКТУРЫ**Безмен Н.И.¹, Горбачев П.Н.¹, Зиновьева Н.Г.²**¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва (bezmen@iem.ac.ru)**EXPERIMENTAL MODELING OF THE CHONDRITIC STRUCTURE****Bezmen N.I.¹, Gorbachev P.N.¹, Zinovieva N.G.²**¹Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district, ²Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (bezmen@iem.ac.ru)

Abstract. The chondritic structure was experimentally obtained with the example of forsterite meteorites, which formed as a result of the interaction of oxides mixture and gas components at 1250°C and a pressure of 50 MPa. The starting composition of the runs corresponded cosmic abundance of the elements. The composition of the fluid phase (C-O-H-S system) was controlled by three independent parameters: mole fraction of hydrogen, the presence of atomic carbon (crucible with the initial sample), and the fugacity of sulfur in equilibrium of the sulphide melt with metallic iron. The composition of the fluid phase at 1250 °C and 50 MPa was calculated using a special program. The presence of hydrogen in the melts leads to the rupture of Si-O-Si bridging bonds in the silicon-oxygen anions, with a part of silicon in fluid-saturated melts become a state of modifiers which cause the formation of glasses as the forsterite composition chondrules during quenching.

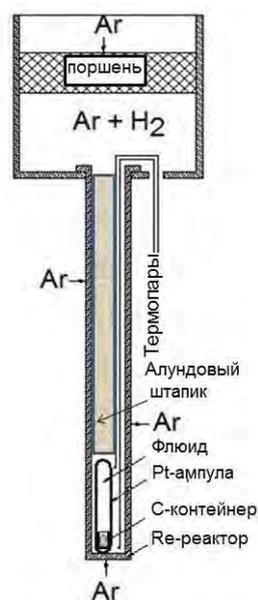
Keywords: Experiment, meteorites, cosmic abundance, chondritic structure, red-ox conditions



валовых составов хондритов и соответствуют по химизму ахондритам. На рисунке представлен фрагмент диаграммы Mg-(Si+Al)-(Fe+Ni) с сопоставлением составов хондритов различного типа. 1-4 – углистые: 1-C1, 2-C2, 3-C3(O), орнанс тип, 4 - C3(V), вигарана тип; 5 – F (форстеритовые); 6 – E (энстатитовые); 7-9 –обыкновенные, 7 – H, 8 – L, 9 – LL.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На основе использования методики «мембраны Шоу» была разработана водородная ячейка для сосуда высокого газового давления. Она состоит из W или Re реактора в зоне высоких температур и в холодной зоне из уравнилителя-разделителя, который отделяет внутренний объем ячейки (120 см³) от внешнего давления аргоновой среды. W и Re не реагируют с водородом и не проницаемы для водорода. Ячейку помещали в сосуд высокого газового давления (диаметр 50 мм, объем 1.5 л) с внутренним нагревом. Мольную долю водорода во флюидной фазе контролировали Ar-H₂ смесями газов особой чистоты в водородной ячейке. Методика эксперимента основана на проницаемости H₂ сквозь заваренную Pt ампулу, которую использовали в качестве контейнера для изучаемой навески.



Аргон-водородные смеси, $X_{H_2}=0.6$, приготавливали в специальном приспособлении, а затем закачивали в реактор ячейки под общим давлением 10.1 МПа. Водородную ячейку вставляли в нагреватель сосуда высокого газового давления в безградиентную зону температуры. Температурный градиент контролировали двумя независимыми обмотками нагревателя и определяли двумя термопарами, помещенными в реактор вблизи реакционной ампулы. Градиент не превышал $0.1^\circ\text{C}/\text{см}$. Термопары калибровали по температуре плавления чистого золота, точность определения температуры была на уровне $\pm 5^\circ\text{C}$. Давление измеряли манометром Бурдона с точностью ± 5 МПа. Закалку опытов осуществляли отключением электропитания.

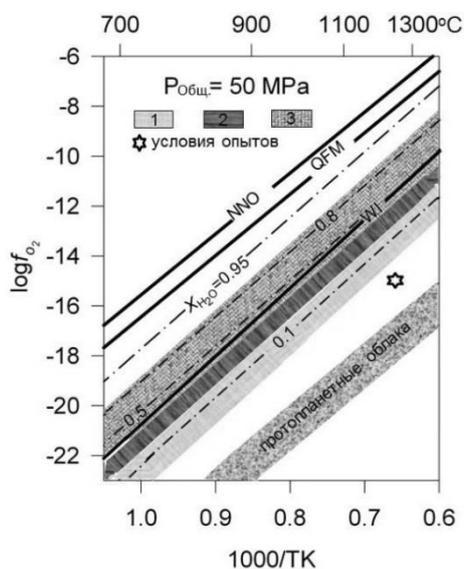
Содержания газов в системе Н-С-О-S контролировали углеродом и Fe – FeS ассоциацией, всегда присутствующей в метеоритах. Для расчета использовали реакции связи между газами различного состава, при этом рассчитывали в предположении идеальной смеси реальных газов (правило Левис-Рендалла): $X_{H_2} = 0.6$, $X_{H_2O} = 0.005$, $X_{CO_2} = 0.0$, $X_{CO} = 0.011$, $X_{CH_4} = 0.391$, $X_{H_2S} = 0.003$, $\lg f_{O_2} = -15.32$, $\lg f_{S_2} = -5.6$.

Исходная навеска, по составу соответствующая космической распространенности элементов, приготавливалась из окислов петрогенных элементов, металлических Fe и Ni, серы, количество углерода вводилось в виде щавелевой кислоты. Содержание воды соответствовало расчетному содержанию кислорода, полученному после отнимания из космической распространенности его количества в загружаемых окислах. Опыты выдерживали в течение 168 часов. После опыта навеска представляла собой без заметного реагирования с графитовым тиглем столбик стекла, из которого изготавливались аншлиф и шлиф для последующего анализа на микрозонде.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Физико-химические параметры формирования хондритов

Температурный режим формирования хондритов. Хондры могут содержать стекло или быть полностью раскристаллизованными. Температуры начала кристаллизации хондр значительно варьируют. Они могут быть выше температуры инконгруэнтного плавления энстатита ($1300\text{--}1400^\circ\text{C}$). Есть все основания полагать, что хондры кристаллизовались раньше матрицы. Матрица обогащена железом и серой. На основании экспериментального изучения распределения Ni между Fe-металлом и троилитом (Безмен и др., 1978) в зависимости от температуры было обнаружено, что минимальные температуры этой ассоциации для всех хондритов располагаются вблизи 500°C , максимальные - вблизи 800°C . Полученные результаты отражают сложную температурную историю дифференциации, кристаллизации и последующего охлаждения хондритов, в процессе которой произошла диссипация флюидных компонентов.



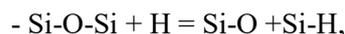
Окислительно-восстановительные условия формирования хондритов. На рисунке приведена диаграмма окислительно-восстановительных условий образования хондритов различного типа: 1- обыкновенные хондриты, 2 - углистые хондриты и ахондриты, 3-форстеритовые и энстатитовые хондриты.

Давление. Петрологические данные, основанные на отсутствии минералов, образующихся при высоких давлениях, показывают, что кристаллизация хондритов имела место при низких давлениях, не превышающих 500 МПа.

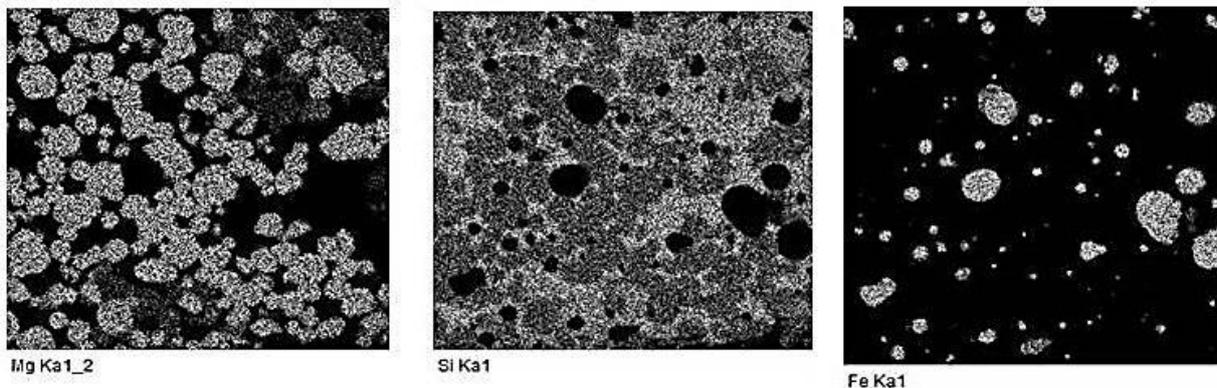
ХОНДРИТОВАЯ СТРУКТУРА МЕТЕОРИТОВ

В предыдущих работах (Безмен и др., 2005; 2011) на основании анализа фотоэлектронных спектров водород содержащих алюмосиликатных стекол было показано, что присутствию водорода приводит к разрыву мостиковых связей Si-O-Si в кремнекислородных анионах и замещение

части атомов кислорода на ионы водорода по следующей схеме:



при этом часть кремния во флюидо-насыщенных расплавах переходит в состояние модификаторов, количество которых зависит от окислительно-восстановительных условий, что и обуславливает образование стекол в виде хондр форстеритового состава при закалке. Четкие межфазовые границы между хондрами и матрицей свидетельствуют о ликвационной природе их взаимоотношения.



На рисунке показано изображение фрагмента образца, полученного в результате моделирования хондритовой структуры при давлении 100 МПа и 1250°C в рентгеновском излучении $K\alpha$ -Mg, $K\alpha$ -Si, $K\alpha$ -Fe (20kV, 20nA). Картирование производилось по площади $200 \times 200 \text{ мкм}^2$, при времени накопления 100 с.

Физико-химические условия образования хондритовой структуры могут возникать в результате обыкновенной аккреции космического вещества в виде обособлений расплавов, обогащенных петрогенными и флюидными компонентами, помещенных в преимущественно водородно-метановую газовую среду на ранних этапах формирования протосолнца, а также при аккреции в планетозималиях и в планетах протосолнечной системы.

Литература

- Безмен Н.И., Лютов В.С., Осадчий Е.Г. Распределение никеля между троилитом и металлическим железом как минералогический термометр // Геохимия. 1978. № 10. С. 1466-1473.
- Безмен Н.И., Жариков В.А., Завельский В.О., Калиничев А.Г. Плавление щелочных алюмосиликатных систем под давлением водно-водородного флюида ($P_{\text{общ}} = 200 \text{ МПа}$) // Петрология. 2005. Т. 13. № 4. С. 451–472.
- Безмен Н.И., Завельский В.О., Салова Т.П. Растворимость водно-водородного флюида в гаплогранитном, альбитовом и натрий-дисиликатном расплавах // Петрология. 2011. Т. 19. № 2. С. 185–189.

УДК 551.14:554.015.4

МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОСФОР-СОДЕРЖАЩИХ ФАЯЛИТОВ ЛУННЫХ МОРСКИХ БАЗАЛЬТОВ

Демидова С.И.¹, Бадеха К.А.¹, Кононкова Н.Н.¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, (demidova.si@yandex.ru)

MODELLING OF P-BEARING FAYALITE CRYSTALLIZATION CONDITIONS IN LUNAR MARE BASALTS

Demidova S.I.¹, Badekha K.A.¹, Kononkova N.N.¹

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia (demidova.si@yandex.ru)

Abstract. Rare grains of P-bearing fayalite (< 0.4 wt % P₂O₅) has been recently found in late-stage mesostasis of olivine basaltic fragment in Dhofar 287 lunar meteorite, Fe-rich rock fragment in Luna-16 soil sample and in two fragments of Luna-24 olivine basalts. Fayalite is a common late-stage product of mare basalt crystallization. Equilibrium and fractional melt crystallization modeling of Dhofar 287A and Luna-16 low-Ti (LT) basalts and Luna-24 very low-Ti (VLT) basalts were performed using the modified version of METEOMOD program (Ariskin et al., 1997). It was established that equilibrium crystallization of LT and VLT basalts can not produce late-stage fayalites while residual melt can contain up to 2-3 wt % P₂O₅. Meanwhile fayalite can be produced under fractional crystallization of the low-Ti and very low-Ti basalts at 985-1040°C from the melt containing up to 1-2 wt % of P₂O₅. Model calculations suggest that fayalite amount in LT and VLT basalts should not be significant in this case.

Keywords: lunar rocks, lunar meteorites, phosphorus-bearing olivine

Редкие зерна фосфор-содержащего оливина (<0.5 мас.% P₂O₅) были обнаружены в ряде лунных образцов и метеоритов, и представлены как магнезиальными, так и железистыми разновидностями – фаялитами. Последний является распространенным продуктом поздней стадии кристаллизации морских базальтов (напр. Parike et al., 1991). Моделирование процессов кристаллизации лунных базальтовых магм позволяет оценить условия образования поздних фаялитов и установить некоторые ограничения на состав кристаллизующего их расплава.

Образцы и методы исследования. Методами стандартной оптической микроскопии детально изучены плоско-полированные шлифы и аншлифы лунного морского метеорита Dhofar 287, некоторых фрагментов реголита «Луны-16» и «Луны-24». Химический состав минеральных фаз лунных пород определялся на приборах Cameca SX-100 (ГЕОХИ РАН, Венский университет) и SX-FIVE (Венский университет) и JEOL JXA-8530F (Венский музей естественной истории) при напряжении 15 кВ и силе тока 10 нА.

Компьютерное моделирование равновесной и фракционной кристаллизации расплавов составов оливинового базальта Dhofar 287A и некоторых морских базальтов «Луны-16» и «Луны-24» проводилось с помощью модифицированной версии программы METEOMOD (Ariskin et al., 1997). Программа была специально откалибрована с использованием экспериментальных данных по кристаллизации лунных базальтовых расплавов (см. напр. Demidova et al., 2003). Кристаллизация моделировалась с использованием буфера железо-вюстит при давлении 1 атм.

Результаты. P-содержащий фаялит (Fo₂₋₄) был обнаружен в позднем мезостазисе морского метеорита Dhofar 287, фрагменте железистой породы «Луны-16» (Demidova et al., 2017) и двух фрагментах оливиновых базальтов «Луны-24» (рис. 1).

Метеорит Dhofar 287 состоит из двух частей: основная масса метеорита (95%) – это морской низкотитанистый (LT) базальт (Dhofar 287A), и лишь небольшая часть метеорита (5%) является реголитовой брекчией (Dhofar 287B). Dhofar 287A представляет собой крупнозернистый оливин-ильменитовый базальт, в котором фенокристы оливина (1-2 мм) (Fo₄₄₋₇₂) и пироксена (до 0.5 мм) (En₂₋₅₆Wo₇₋₄₂) находятся в тонкозернистой плагиоклаз-пироксеновой матрице, имеющей офитовую структуру. Этот фрагмент значительно обогащен поздним мезостазисом (>3%), который состоит преимущественно из фаялита (Fo₀₋₁₄), Si,K-стекла, с редкими кристаллами фторопатита и мерриллита. Акцессорными фазами базальта являются ильменит, минералы группы шпинели, троилит, Fe-Ni металл (Anand et al., 2003).

Фрагмент #5002 образца 1639 «Луны-16» обладает крупнозернистой субофитовой структурой и железистым составом. Фаялит $Fo_{4.5}$ (<0.31 мас.% P_2O_5), фаза кремнезема и Ca-Fe пироксен En_2Wo_{35} заполняют интерстиции между крупными лейстами плагиоклаза An_{87-93} . В фаялите имеются округлые включения неоднородного K-Si расплава размером от 5 до 20 мкм. В аксессуарных количествах присутствуют Fe-Ni металл, троилит, ильменит, апатит и K-Si стекло (Demidova et al., 2017).

Два фрагмента пород «Луны-24» (#6 и #10) имеют состав очень низкотитанистых (VLT) базальтов (размером от 400x900 до 450x950 мкм). Они представлены оливиновыми долеритами и обладают офитовой неравномернотитанистой структурой. Плагиоклаз представлен анортитом - An_{90-96} . Пироксены значительно варьируют по составу $En_{7-47}Wo_{9-36}$. Единичные фенокристы оливина зональны и варьируют по составу от Fo_{60} до Fo_2 , фаялит содержит 0.13-0.18 мас.% P_2O_5 , тогда как магнезиальные участки не содержат фосфор в количествах, достаточных для обнаружения. В аксессуарных количествах присутствуют фаза кремнезема, троилит и армоколлит.

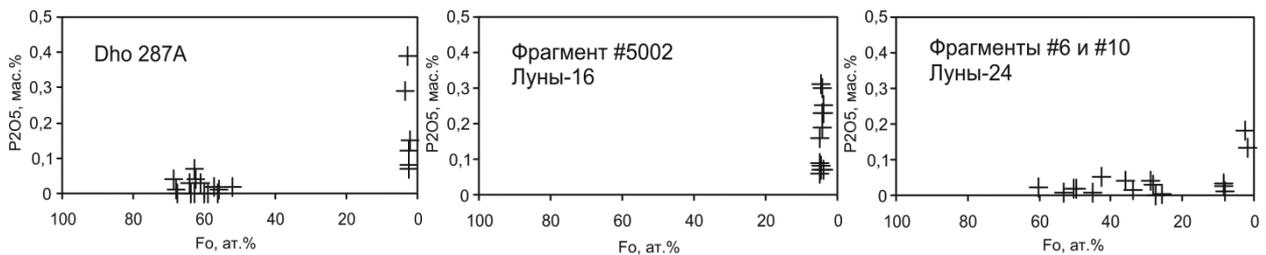


Рис. 1. Зависимость содержания P_2O_5 от магнезиальности в лунных оливинах базальта Dho 287A, фрагмента железистой породы #5002 образца 1639 «Луны-16» и фрагментов #6 и #10 оливиновых долеритов «Луны-24».

Дискуссия. Оливин является распространенной ликвидусной фазой морских базальтов. Железистый оливин формируется на поздних стадиях кристаллизации морских базальтов вместе с Ca-Fe-пироксеном и фазой кремнезема (напр., Paríke et al., 1991). Последние экспериментальные работы свидетельствуют о том, что при фракционировании расплава коэффициент распределения R в оливине может значительно увеличиваться, что приводит к совместимому поведению R в оливине (Grant, Kohn, 2013). Этим, по-видимому, и объясняется присутствие фосфористых фаялитов на краях оливиновых фенокристов в долеритах «Луны-24» и в позднем мезостазисе морского базальта Dho 287A. Железистая ассоциация подобная наблюдаемой во фрагменте #5002 «Луны-16» представляет собой продукт поздней стадии кристаллизации морских базальтов. Важно отметить, что магнезиальные оливины морских базальтов не содержат фосфор выше пределов обнаружения (рис. 1).

Среди изученных фрагментов базальтов достоверно известен лишь состав фрагмента метеорита Dho 287A (Anand et al., 2003), который, как показано ранее, может представлять состав первичного расплава (Demidova et al., 2003). Этот метеорит обогащен несовместимыми элементами, содержание P_2O_5 в нем составляет 0.21 мас.%. Изученные фрагменты пород с фосфористым фаялитом «Луны-16 и -24» имеют неравномернотитанистую структуру, и их состав не может быть достоверно определен, поэтому при моделировании равновесной и фракционной

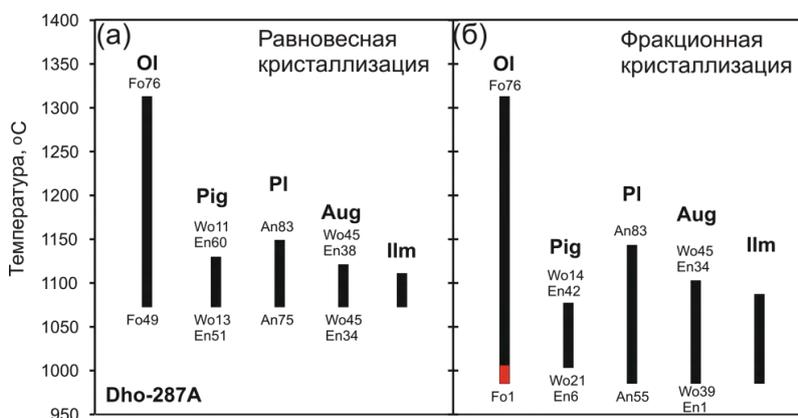


Рис. 2. Результаты моделирования равновесной (а) и фракционной (б) кристаллизации расплава, отвечающего валовому составу базальта Dho 287A (см. табл. 1).

кристаллизации использованы известные составы типичных базальтов этого района (табл. 1). Содержание P_2O_5 в базальтах «Луны-16» составляет 0.13-0.15 мас.%, а в базальтах «Луны-24» 0.02-0.04 мас.%. Порядок появления фаз при равновесной кристаллизации оливинового базальта Dho 287A следующий: оливин \Rightarrow оливин + плагиоклаз \Rightarrow оливин + плагиоклаз + пижонит \Rightarrow оливин + плагиоклаз + пижонит + авгит + ильменит (рис. 2). Аналогично

оливин кристаллизуется первым в некоторых расплавах VLT базальтов «Луны-24», пижонит и плагиоклаз кристаллизуются позже или практически одновременно с оливином, за ними следует авгит, а ильменит появляется на самых поздних стадиях кристаллизации, что сопоставимо с ранее полученными модельными расчетами для образцов Моря Кризисов (Арискин и др., 1990). Напротив, при равновесной кристаллизации более глиноземистых и более титанистых базальтов «Луны-16» первым кристаллизуется плагиоклаз, за ним следует либо оливин, либо ильменит и пижонит.

Таблица 1. Валовые составы LT и VLT базальтов «Луны-16 и -24» и Dho 287A

	Dho 287A	Базальты «Луны-16»						Базальты «Луны-24»					
		1	6	8	10	13	15	6	10	11	12	18	21
SiO ₂	43.2	43.8	43.0	46.3	46.3	43.2	45.6	45.0	43.9	45.3	46.6	44.3	44.2
TiO ₂	2.76	4.90	5.50	1.02	2.16	4.80	3.50	1.44	0.74	1.16	0.86	0.09	0.62
Al ₂ O ₃	8.35	13.7	13.9	20.2	19.3	14.3	14.2	6.2	19.0	12.4	12.9	11.6	7.7
Cr ₂ O ₃	0.65	0.28	0.26	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	0.56	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.
FeO	22.1	19.4	20.2	11.1	12.9	16.4	17.3	19.0	16.6	20.3	17.4	20.5	21.6
MnO	0.29	0.20	0.20	0.17	0.20	0.27	0.25	0.25	0.19	0.27	0.20	0.30	0.43
MgO	13.2	7.05	6.05	2.32	3.80	4.90	5.20	16.9	5.20	7.50	6.3	7.6	18.2
CaO	8.74	10.4	10.8	14.8	15.0	13.4	13.3	7.9	14.0	12.2	13.3	12.7	7.0
Na ₂ O	0.53	0.33	0.23	0.83	0.52	0.47	0.34	0.02	0.50	0.37	0.31	0.36	0.15
K ₂ O	0.19	0.15	0.16	0.44	0.19	0.21	0.24	0.07	0.06	0.03	0.04	0.04	0.05
P ₂ O ₅	0.21	0.15	0.14	0.23	0.05	0.06	0.11	0.02	0.11	0.02	0.04	0.05	0.03

Dho 287A (Anand et al., 2003); «Луна-16»: 1,6 – (Виноградов и др., 1974); 8,10,13,15 – (Kurat et al., 1976); «Луна-24»: 10, 11 – (Барсуков и др., 1980); 6,12, 18, – (Ryder, Marvin, 1978); 21 – (Taylor, 1978).

Проведенное компьютерное моделирование кристаллизации составов базальта Dho 287A и некоторых базальтов «Луны-16 и -24» позволило установить, что равновесная кристаллизация не ведет к образованию фаялита, по крайней мере до кристаллизации 95% массы расплава. Тем не менее, ранее моделирование равновесной кристаллизации некоторых базальтов показало, что в некоторых случаях, например при кристаллизации образца 15065 «Apollo-15» и единичных образцов глиноземистых базальтов «Луны-24» (Арискин и др., 1990) поздний оливин может появляться на ликвидусе повторно (после реакционного замещения пижонитом) при температурах ~1100°C и ~1140°C соответственно. Однако вышеупомянутые авторы указывают, что реальные фазовые соотношения в низкотемпературных равновесиях расплава с ассоциацией оливин-пижонит-авгит недостаточно изучены экспериментально и трудны для моделирования (Арискин и др., 1990). Следует отметить, что данная модель не учитывает возможности кристаллизации апатита или меррилита и предполагает, что фосфор накапливается в ходе кристаллизации расплава, достигая на последних этапах содержаний 2-3 мас.% P₂O₅. В действительности в морских базальтах фосфаты присутствуют в поздних продуктах кристаллизации (напр., Paríke et al., 1991). Считается, что они начинают формироваться, когда 95% расплава уже кристаллизовалось (McCubin et al., 2010).

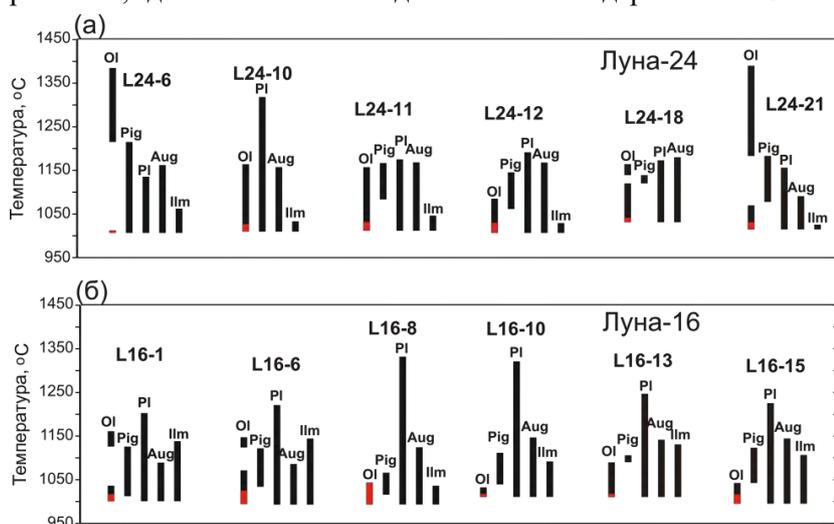


Рис. 3. Результаты моделирования фракционной кристаллизации расплавов, отвечающих составам базальтов «Луны-16» (а) и «Луны-24» (б) (см. табл. 1).

Фракционная кристаллизация VLT базальтов «Луны-24» производит пижонит (и/или авгит), плагиоклаз, когда оливин исчезает из последовательности (рис. 3а). При фракционной кристаллизации более глиноземистых базальтов «Луны-16» первым

кристаллизуется плагиоклаз, за ним следует либо оливин, либо ильменит и пижонит.

кристаллизуется плагиоклаз, а затем оливин, который исчезает из последовательности при появлении пижонита и авгита, либо появляется после кристаллизации пироксенов, и к концу кристаллизации представлен фаялитом (рис. 3б). Появление фаялита на ликвидусе происходит, когда 79-85% расплава уже закристаллизовалось. Для базальтов «Луны-16» он начинает кристаллизоваться при температуре 1000-1040°C, заканчивает при 990-1020°C, остаточный расплав при этом содержит 0.3-1.6 мас.% P₂O₅. В базальтах «Луны-24» появление фаялита происходит при 1030-1050°C, а его кристаллизация заканчивается при 1010-1030°C, остаточный расплав при этом содержит 0.1-0.5 редко до 1.3 мас.% P₂O₅. Фракционная кристаллизация Dhо 287А также ведет к образованию фаялита на поздних стадиях кристаллизации, фаялит начинает кристаллизоваться при температуре 1012°C, когда закристаллизовался 81% расплава, заканчивает при 985°C при кристаллизации 88% расплава (рис. 2). Остаточный расплав при этом содержит 1.0-1.8 мас.% P₂O₅. На основе реальных составов оливина и соответствующих им модельным составам расплава был рассчитан коэффициент распределения фосфора между оливином и расплавом, который составил 0.1-0.3, что выше равновесного значения (<0.1).

Заключение

Проведенное компьютерное моделирование кристаллизации расплава состава оливинового базальта Dhо 287А и некоторых низкотитанистых базальтов «Луны-16» и очень низкотитанистых базальтов «Луны-24» позволило установить, что равновесная кристаллизация не ведет к образованию фаялита, хотя на поздних этапах содержание P₂O₅ в расплаве может достигать 2-3 мас.%, тогда как фракционная кристаллизация на поздних этапах действительно приводит к образованию фаялита, остаточный расплав при этом может содержать до 1-2 мас.% P₂O₅. Температура кристаллизации фаялита составляет от 985 до 1040°C. Однако модельные расчеты показывают, что содержание фаялита в LT и VLT базальтах не должно превышать 1%, а скорее всего значительно меньше.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-05-00695.

Литература

- Арискин А.А., Бармина Г.С., Френкель М.Я. Термодинамическое моделирование кристаллизации расплавов лунных базальтов // Геохимия. 1990. №10. С. 1476-1485.
- Барсуков В.Л., Дмитриев Л.В., Тарасов Л.С. и др. Геохимические и петрохимические особенности реголита и пород из Моря Кризисов // В сб. «Лунный грунт из Моря Кризисов». М: «Наука». 1980. С. 158-166.
- Виноградов А.П., Чупахин М.С., Шевалеевский И.Д., Беляев Ю.И. Химический состав лунного реголита «Луны-16» // В сб. «Лунный грунт из Моря Изобилия». М: «Наука». 1974. С. 264-278.
- Anand M., Taylor L.A., Misra K.C. et al. KREEPy lunar meteorite Dhofar 287A: A new lunar mare basalt // Meteorit. Planet. Sci. 2003. V. 38. P. 485-499.
- Ariskin A.A., Petaev M.I., Borisov A.A., Barmina G.S. METEOMOD: A numerical model for the calculation of melting-crystallization relationships in meteoritic igneous systems // Meteorit. Planet. Sci. 1997. V. 32. P.123-133.
- Grant T. B., Kohn S. C. Phosphorus partitioning between olivine and melt: An experimental study in the system Mg₂SiO₄-Ca₂Al₂Si₂O₉-NaAlSi₃O₈-Mg₃(PO₄)₂ // Amer. Mineralogist. 2013. V. 98. P. 1860-1869.
- Demidova S.I., Nazarov M.A., Anand M., Taylor L.A. Lunar regolith breccia Dhofar 287B: A record of lunar volcanism // Meteorit. Planet. Sci. 2003. V. 38. P. 501-514.
- Kurat G., Kracher A., Keil K. et al. Composition and origin of Luna 16 aluminous mare basalts // Proc. 7th Lun. Sci. Conf. 1976. P. 1301-1321.
- McCubbin F.M., Steele A., Hauri E.H. et al. Nominally hydrous magmatism on the Moon // Proc. Nation. Acad. Sci. USA. 2010, V. 107. 11223-8.
- 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.
- Ryder G., Marvin U. On the origin of Luna 24 basalts and soils // In Mare Crisium: The view from Luna 24, Pergamon Press (New York). 1978. P. 339-355.
- Taylor G.J., Warner R.D., Wentworth S. et al. Luna 24 lithologies: Petrochemical relationships among lithic fragments, mineral fragments, and glasses. // In Mare Crisium: The view from Luna 24, Pergamon Press (New York). 1978. P. 303-320.

УДК 523.64

ОЦЕНКА МАССОВОЙ ДОЛИ ЛЬДА ВОДЫ В КАМЕННО-ЛЕДЯНЫХ ПЛАНЕТЕЗИМАЛЯХ ПО КОСМОХИМИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Дорофеева В.А., Девина О.А.

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

EVALUATION OF THE MASS FRACTION OF WATER ICE IN THE ROCK-ICE PLANETESIMALS FOR COSMOCHEMICAL DATA

Dorofeeva V.A., Devina O.A.

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

Abstract. The ratio of the mass of the refractory component and water ice ($M_{\text{dust}}/M_{\text{ice H}_2\text{O}}$) in the rock-ice planetesimals formed in the early Solar system is an important parameter in the construction of models of the internal structure of satellites of external planets, trans-Neptunian objects, comet nuclei and *etc.* It is also necessary when calculating the time of accumulation of cores of the giant planets and in the construction of models for the formation of their atmospheres. However, until now there is no certainty in the value of this parameter. This paper presents a numerical evaluation of possible intervals of values of $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}}$ primary rock-ice bodies as a function of the ratio of the molecules CO and CO₂, as well as the percentage of carbon contained in the refractory organic compounds in the primary disc material (Nebula). The calculations are based on modern observational data and model estimates, the results are compared with the available literature data.

Keywords: ice-rock planetesimals, comets, dust-to-ice mass ratio, comet nucleus, comet ices

Соотношение масс тугоплавкой компоненты и льда воды ($M_{\text{dust}}/M_{\text{ice H}_2\text{O}}$) в первичных каменно-ледяных планетезималиях, образовавшихся в ранней Солнечной системе и являвшихся строительным материалом для всех объектов внешней Солнечной системы - важнейший параметр при построении моделей внутреннего строения спутников внешних планет, транснептуновых объектов, ядер комет и др. Значение этого параметра важно также при расчете времени аккумуляции ядер планет-гигантов и при построении моделей образования их атмосфер. Однако до сих пор однозначно определить численное значение этого параметра не удалось. Отметим также, что необходимо различать соотношение $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice H}_2\text{O}}$, которое обсуждается в данной работе, и соотношение $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}}$, которое в англоязычной литературе соответствует понятию «dust-to-ice mass ratio». Лед воды не единственный лед в составе первичных каменно-ледяных тел, хотя его доля может достигать ~ 80% общей массы льдов (Krankowsky et al., 1986), поэтому $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice H}_2\text{O}}$ будет всегда больше $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}}$. Хотя часто под $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}}$ понимают именно $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice H}_2\text{O}}$, не принимая во внимание присутствие таких льдов, как CO, CO₂, CH₄, NH₃ и др. (Lorek et al., 2016 и др.).

По своему валовому и компонентному составу к первичным каменно-ледяным планетезималиям наиболее близки ядра комет. В сравнении с другими телами Солнечной системы содержание льда воды в кометных ядрах максимально (Ewine et al., 2014), к тому же они не несут следов каких-либо вторичных процессов, которые могли существенно изменить их валовый состав с момента образования.

Было сделано несколько попыток определить значение $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}}$ и $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice H}_2\text{O}}$ в ядрах комет на основе, как теоретических моделей, так и на основе экспериментальных данных по составу кометных газопылевых (gas-dust) ком, при этом использовались данные, как наземных наблюдений, так и результаты наблюдений с помощью космических аппаратов (КА). Следует отметить, что интенсивность выделения газов из кометных ядер может корректно проводиться как приборами, установленными на КА, так и при благоприятных условиях с Земли, но определение полной массы потока пылевой компоненты с Земли затруднено из-за проблем наблюдений крупных (> 1 см) частиц.

Одна из первых моделей состава кометного ядра была предложена в (Whipple, 1950), так называемая, модель грязного снежного шара («dirty snowball»), согласно которой, ядро кометы однородно по составу и имеет массовое соотношение пылевой и ледяной компонент $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}} = 1$. Эта оценка получила широкое распространение и была в дальнейшем использована при построении моделей кометных ядер (Tancredi et al., 1994; Kossacki et al., 1999; Cohen et al., 2003; de

Sanctis et al., 2005; Lasue et al., 2008; Prialnik et al., 2008; Marboeuf, Schmitt, 2014 и др.). К тому же она не противоречила таблицам космических (солнечных) обилий, начиная с таблиц Camiron (1968), и вплоть до таблиц Lodders (2003), согласно которым, масса Z-компоненты (т.е. масса всех элементов за исключением H и He) составляла ~2 мас. % от общей массы допланетного газопылевого диска (небулы). К тому же значение $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}} = 1$ совпало с результатами радарных наблюдений комет 2P/Encke и 26P/Grigg-Skjellerup, а несколько позднее с результатами космических миссий VEGA и Giotto, исследовавших комету Галлея (McDonnell et al., 1987). Следует отметить, что, поскольку, например, в комете Галлея доля паров воды была ~80% (Eberhardt et al., 1986; Meier et al., 1994; Eberhardt et al., 1994), значение $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice H}_2\text{O}} > 1 \approx 1.25$. Состав пылевой компоненты в данных работах не обсуждался.

Однако последующие уточнения возможной массы пылевых частиц большого размера привел к пересмотру этой оценки и к выводу, что в коме кометы Галлея $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}} = 2$ (Green et al., 2004), а в качестве верхнего предела было указано значение 3 (McDonnell et al., 1991). Более того, в работе (Fulle et al., 2015) авторы считают, что из-за невозможности получить корректное распределение по размерам частиц пыли массой от 1 г и выше, нельзя исключать, что значение $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}}$ в комете Галлея еще выше. Этот вывод согласуется с результатами работы (Sykes, Walker, 1992), в которой путем сочетания данных о скорости потери пылевой компоненты ядрами восьми короткопериодических комет (Sykes, Walker, 1991) с данными по потере ими массы газа (Kresak, Kresak, 1987) удалось получить оценку $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}}$ в пределах от 1 до 4.6, при среднем значении $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}} \approx 2.9$. Из этого был сделан вывод, что содержание льда воды в кометных ядрах близко к 50% по объему и к ~25% по массе, т.е. по составу кометное ядро представляет собой не ком грязного снега (“dirty snowball”), а ком замороженной грязи (“frozen mudballs”). Значения $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}}$, существенно превышающие 1, были получены также при анализе состава плюма, вызванного ударом по ядру кометы 9P/Tempel 1 в эксперименте Deep Impact (Küppers et al., 2005).

Результаты исследования состава комы кометы 67P с помощью инструментов MIRO и ROSINA, установленных на борту КА Rosetta, показали, что соотношение пылевой и газовой компонент в ней непостоянно и зависит от гелиоцентрического расстояния, на котором находится комета, поэтому полученное значение $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}}$ имело большой разброс - от 2 до 6 при среднем значении $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}} = 4 \pm 2$ (Rotundi et al., 2015). В работе (Fulle et al., 2017) делается еще более радикальное предположение, что во всех транснептуновых объектах, включая ядра комет, отношения массы пыли к массе льда составляет ≈ 7.5 , т.е. даже ниже чем в CI хондритах, где оно составляет до 20 мас. % (Wiik, 1956).

Было также получено несколько оценок значения $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}}$ в ядрах комет косвенным путем, на основе их физических характеристик. Например, в (Lamy et al., 2015) доли льда и пыли в кометных ядрах, оценивались, исходя из величины их диэлектрической проницаемости, определенной наземными радарными при исследовании свойств ядер восьми комет на глубине первых нескольких метров. Полученный в этих экспериментах вероятный интервал значений проницаемости (2-3.1) наилучшим образом, согласно проведенным авторами модельным лабораторным экспериментам, соответствует массовой доле льда от 0.1 до 0.2, пыли от 0.2 до 0.5 и интервалу пористости от 35 до 75%. В работе (Lorek et al., 2016) значения $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}}$ были получены в результате теоретического и экспериментального моделирования процесса образования кометных ядер путем гравитационного коллапса облака каменно-ледяных частиц (**pebble clouds**) характерного размера ~1 см разного состава. Оказалось, что в широком интервале изменения значений начальных параметров модели (массы облака, пористости исходных частиц и др.) кометные ядра с реально наблюдаемым значением средней плотности (~0.5 г/см³) образуются в том случае, если значение $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}}$ как в исходных частицах, так и в образовавшемся кометном ядре составляет не менее 3, но возможны и более высокие значения, вплоть до 9. Модели кометных ядер с высокими значениями $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}}$ рассматривались также в ряде других работ, например, (Fulle et al., 2016; Hu et al., 2017).

Столь большой разброс оценок значений $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}}$ в ядрах комет мог быть обусловлен многими факторами и не в последнюю очередь их неоднородностью. Как показали полученные в последние годы результаты изучения состава кометных ком, по которым и судят о составе летучих компонентов кометных ядер, в частности для комет 8P/Tuttle, 9P/Tempel 1, 103P/Hartly и 67P/C-G, кометные ядра неоднородны по составу на характерных размерах ~100 м (Bonev et al., 2008; Feaga et al. 2007; A’Hearn, 2011; Combi et al., 2012; Fougere et al., 2014; Marboeuf, Schmitt, 2014; Hassing et al., 2015; Luspay-Kuti et al., 2015; Hoang et al., 2017 и др.). Из этого следует, что получить однозначную оценку значения $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}}$ и $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice H}_2\text{O}}$ в результате прямых измерений вряд ли

возможно. Поэтому мы сочли целесообразным получить ее, исходя из экспериментальных данных по составу пылевой и газовой компонент кометных ядер, с учетом данных таблиц космических обилий Lodders, 2010, в которых, в отличие от всех предыдущих таблиц масса Z-компоненты оценивается $\approx 1\%$. При этом следует отметить, что уменьшение массы Z-компоненты произошло главным образом за счет уменьшения относительных обилий C и O, при сохранении значений относительных обилий основных породообразующих элементов практически неизменными. В своих расчетах мы исходили из общепринятых положений, что ядра комет образовались при $T \leq 25\text{K}$ в транснептуновом регионе газопылевого околосолнечного протопланетного диска, элементный состав которого отвечает таблицам (Lodders, 2010).

Содержание воды в системе солнечного состава определяется распределением кислорода между отдельными компонентами его составляющими: тугоплавкой компонентой, включающей в себя как минеральную, так и органическую фракции, льдом воды и льдами более летучих соединений, такими как CO, CO₂, CH₃OH и др. Рассмотрим эти компоненты более подробно.

Минеральная компонента отвечает составу межзвездной пыли и, по мнению большинства исследователей, обилия породообразующих элементов в ней близко к валовому составу CI-хондритов, а основные формы их нахождения – сульфид железа, Mg-Fe-оливины и пироксены (Fulle et al., 2016).

Тугоплавкая органическая компонента (CHON) и ее массовая доля в кометной пыли. Состав CHON в 1P/Halley описывался формулой C₁₀₀H₈₀O₂₀N₄S₂ (Fulle et al., 2016). Соотношение в ней O/C=0.2, что близко к таковому в нерастворимом органическом веществе (IOM- Insoluble organic matter) метеорита Murchison O/C \approx 0.2, хотя его элементный состав дается в разных работах различный: C₁₀₀H₇₀O₁₈N₃S₃ (Gardinier et al., 2000; Alexander et al., 2007); C₁₀₀H₁₅₅O₂₀N₃S₃ (Quirico-14). Поскольку для нас наиболее важной величиной является отношение в CHON O/C, примем его элементный состав соответствующим формуле C₁₀₀H₈₀O₂₀N₄S₂.

Массовую долю CHON в тугоплавкой компоненте ($M_{\text{min}}/M_{\text{org}}$) можно измерить лишь *in situ*, и на сегодняшний день имеются результаты только для двух комет – кометы 1P/Halley и 67P/C-G. Для 1P/Halley было определено элементное соотношение $(C/Si)_{\text{dust}}=4.4 \pm 1.3$ (Jessberger et al., 1988) и массовая доля CHON в пылевой компоненте оценена \approx в 36 мас.%, а для 67P/C-G $(C/Si)_{\text{dust}}=5.5^{+1.4}_{-1.2}$ и массовая доля CHON в пылевой компоненте оценена \approx в 45 мас.%.

Еще один источник информации о значении $(C/Si)_{\text{dust}}$ в кометах – это пыль, предположительно имеющая кометное происхождение и арктические микрометеориты (UCAMMs), в которых содержание углерода значительно превосходит обычное содержание даже в примитивных метеоритах, а форма его нахождения близка к таковой в кометах. В них содержание углерода может составлять от 26 \pm 6 до 58 \pm 14 мас. % (более подробно см. в Wooden et al., 2018).

Учитывая неопределенность значений соотношений масс минеральной и органической компонент в кометной пыли ($M_{\text{min}}/M_{\text{org}}$), примем величину $(C_{\text{org}}/\Sigma C)_{\text{dust}}$ параметром модели, варьируя ее в пределах от 0 до 0.7.

Ледяная компонента кометных ядер. О ней судят по составу кометных ком; данные о содержании в них материнских молекул для 15-ти комет различных динамических типов по отношению к массе воды были обобщены в (Дорофеева, 2016). Ее основную массу составляет лед воды, но льды CO и CO₂ также обладают высокими обилиями, соизмеримыми с обилиями H₂O. Обилия большинства остальных кислородсодержащих соединений не превышает 1 мас.%. Исключения составляют метиловый спирт и муравьиный альдегид, средние относительные содержания которых ~ 1 мас. % и молекулярный кислород O₂: в комах двух комет (Halley и 67P) его содержание составило 3.7 и 3.8 мас. % соответственно (Rubin et al., 2015; Bieler et al., 2015). Учитывая эти данные, из-за большого разброса значений относительных содержаний CO₂ и CO в кометных комах, а также то, что атомное соотношение этих молекул $(n_{\text{CO}_2}/n_{\text{CO}})_{\text{neb}}$ в газовой фазе небулы нам неизвестно, примем его как параметр модели, варьируя его в пределах от 0.1 до 0.5.

Результаты расчетов представлены на Рис.1, на котором модельная оценка $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice H}_2\text{O}}$ в ядрах комет и других в транснептуновых объектах, не испытавших существенную эволюцию валового состава на постаккреционной стадии, показана в зависимости от $(n_{\text{CO}_2}/n_{\text{CO}})_{\text{neb}}$ для разных значений $(C_{\text{org}}/\Sigma C)_{\text{dust}}$.

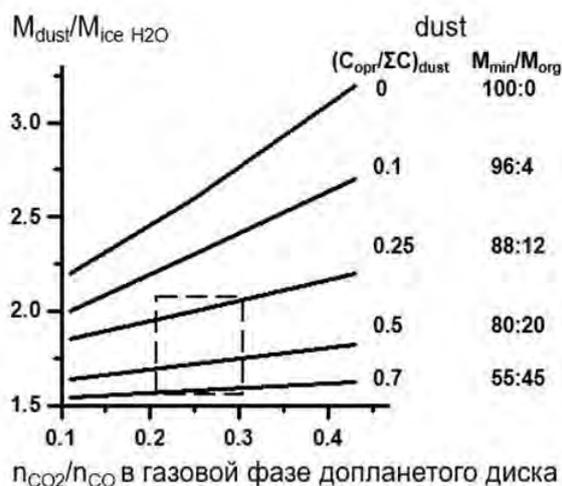


Рис. 1. Оценка соотношений масс тугоплавкого компонента и льда воды (dust-to-ice mass ratio) в зависимости от мольного соотношения CO_2 и CO в газовой фазе ($n_{\text{CO}_2}/n_{\text{CO}}$) допланетного околозвездного диска и доли от общего содержания углерода, входящего в состав тугоплавких органических соединений (CHON) ($C_{\text{org}}/\Sigma C$)_{dust} в каменно-ледяных телах, образовывавшихся во внешней зоне протопланетного газопылевого диска. Квадратом выделены наиболее вероятные изменения параметров модели и получаемых для них значений $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice H}_2\text{O}}$.

Полученные результаты, представленные на рис. 1, позволяют сделать следующие выводы.

1. Оба параметра - $n_{\text{CO}_2}/n_{\text{CO}}$ и $C_{\text{org}}/\Sigma C$ – значимо влияют на величину $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice H}_2\text{O}}$.
2. Чем меньше доля C в CHON, тем больше $M_{\text{H}_2\text{O}}$ и меньше $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice H}_2\text{O}}$.
3. Имеющиеся экспериментальные данные (выделены квадратом на рис. 1) наилучшим образом отвечают следующему составу твердого вещества, образовавшегося во внешнем регионе небулы: $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice H}_2\text{O}} \approx 1.5 - 2$ при $n_{\text{CO}_2}/n_{\text{CO}} = 0.2 - 0.3$, при этом соотношение масс минеральной и органической компоненты а $M_{\text{min}}:M_{\text{org}} = 60:40 - 90:10$.

Применительно к составу кометных ядер можно сказать следующее. Низкие относительные значения масс CO и CO_2 , наблюдаемые, как правило, до перигелия, дают высокие значения $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice H}_2\text{O}}$ в кометной коме. Высокое относительное значение масс CO и CO_2 , наблюдаемое после перигелия, приводит к низким $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice H}_2\text{O}}$. Возможно, этим и объясняется наблюдаемый в комете 67P столь высокий разброс значений $M_{\text{dust}}/M_{\text{ice}} = 4 \pm 2$ (Rotundi et al., 2015).

Работа частично поддержана Программой № 28 Президиума РАН.

Литература

- Дорофеева В.А. Проблемы интерпретации экспериментальных данных по составу вещества комет // Труды ВЕСЭМПГ-2016. ISBN 978-5-88918-041-8. С. 86-87.
- A’Hearn, M. F., Belton, M.J.S., Delamere, W.A., et al. EPOXI at Comet Hartley 2 // Science, 2011, V. 332, Issue 6036, pp. 1396-1400.
- Bonev, B.P., Mumma, M.J., Radeva, Y.L., et al. The peculiar volatile composition of Comet 8P/Tuttle: A contact binary of chemically distinct comets // ApJ, 2008, 680, L61.
- Feaga, L.M., A’Hearn, M. F., Sunshine, J. M., Groussin, O., Farnham, T. L. Asymmetries in the distribution of H_2O and CO_2 in the inner coma of Comet 9P/Tempel 1 as observed by Deep Impact // Icarus, 2007, V.190, pp. 345-356.
- Hoang, M., Altwegg, K., Balsiger, H., et al. The heterogeneous coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko as seen by ROSINA: H_2O , CO_2 , and CO from September 2014 to February 2016 // Astronomy & Astrophysics, 2017. V. 600, id. A77, 13 pp.
- Lodders, K. Solar system abundances of the elements. In: Astrophysics and Space Science Proceedings, (Springer_Verlag, Berlin-Heidelberg, 2010), pp. 379-417.
- Rotundi, A., Sierks, H., Della Corte, V., Fulle, M., et al. Dust measurements in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko inbound to the Sun // Science, 2015, V. 347, Issue 6220.
- Sykes, M.V., Walker, R. G. Cometary dust trails. I. Survey // Icarus, 1992. V. 95, p. 180-210.

УДК 523.64

ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБЕДНЕНИЯ ВОДОЙ АТМОСФЕР ЮПИТЕРА И САТУРНА

Дорофеева В.А.¹, Макалкин А.Б.²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²Институт физики Земли им. О.Ю.Шмидта РАН, Москва (dorofeeva@geokhi.ru)

POSSIBLE MECHANISM OF DEPLETION OF WATER ATMOSPHERES OF JUPITER AND SATURN

Dorofeeva V.A.¹, Makalkin A.B.²

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²Schmidt Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Moscow, (dorofeeva@geokhi.ru)

Abstract We set forth our ideas about the possible mechanisms of the observed water depletion in the atmospheres of Jupiter and Saturn at their enrichment with volatile elements heavier than neon (Ar, Kr, Xe, C, N, S, P), that was experimentally established during the space missions *Pioneer-10*, *-11*, *Voyager-1*, *-2* and *Galileo*. The proposed scenario consistently takes into account the current data on the gas removal from the protoplanetary disks around young solar-type stars, the evolution of the thermodynamic conditions in the disks, and the model of the giant planets formation. The considered mechanism of water origin in the atmospheres of Jupiter and Saturn makes it possible to explain the significant deficit of water in comparison with the abundances of other volatiles.

Keywords: Jupiter, Saturn, atmosphere, ice-rock planetesimals, volatiles, nebula, gas phase dissipation

Особенности состава атмосфер газовых планет-гигантов Юпитера и Сатурна во многом отражают условия в околосолнечном газопылевом протопланетном диске в первые миллионы лет его эволюции и потому изучение этих особенностей дает важную информацию о ранних этапах эволюции Солнечной системы в целом. Юпитер и Сатурн, крупнейшие планеты Солнечной системы; их массы примерно в 300 и 100 раз превышает массу Земли соответственно, а суммарная масса составляет $\approx 92.5\%$ от общей массы планет. Обе планеты обладают мощными атмосферами, масса которых во много раз превосходит массу их ядер. Согласно современным моделям, каменно-ледяные ядра Юпитера и Сатурна образовались в первые миллионы лет с начала эволюции околосолнечного газопылевого протопланетного диска (небулы) с внешней стороны «snow line». Атмосферы планет образовались главным образом путем аккреции ядрами газовой фазы диска. Именно поэтому основными компонентами атмосфер Юпитера и Сатурна являются молекулярный водород и гелий.

Первые данные о строении и составе атмосфер Юпитера и Сатурна были получены пролетными космическими аппаратами (КА) – Пионер-10,11 (1973-74 гг.), а затем с помощью КА Voyager-1,2 (1979). Но основные данные были получены с помощью орбитального КА Galileo, облетавшего вокруг Юпитера (1995-2003), с которого в атмосферу планеты был спущен зонд (1995 г.), прошедший до уровня с $P = 22$ бар вглубь атмосферы определяя ее структуру (P , T , ρ), химический состав, структуру облаков и др. Некоторые данные КА Galileo были получены относительно и атмосферы Сатурна. В 2016-2017 гг. атмосфера Сатурна и система его колец изучалась в ходе проведения КА «Cassini», который совершил 23 пролета между кольцами, и 6 облетов самой планеты. На заключительной стадии эксперимента (так называемый, «grand final») «Cassini» вошел в глубокие слои атмосферы, продолжая передавать информацию, которая, к сожалению, пока не опубликована. С июля 2016 г. на эллиптическую орбиту вокруг Юпитера вышел КА «Juno»; планируется, что он совершит 37 оборотов, приближаясь на несколько часов к верхнему слою облаков планеты на расстояние ~ 20 тыс. км. Помимо исследования гравитационного и магнитных полей планеты, планируются исследования состава его атмосферы, в частности, содержания в ней воды и аммиака. К настоящему времени в журналах Science и Geophysical Research Letters уже опубликовано 46 статей, посвященных предварительным итогам миссии Juno.

К настоящему времени известно, что микрокомпонентами атмосфер Юпитера и Сатурна являются NH_3 , CH_4 , H_2S , H_2O и др. Частично она представлена на Рис. 1. Состав атмосфер обеих планет и их строение характеризуется рядом важных особенностей. На верхних уровнях некоторые соединения (аммиак, сероводород и др.) образуют облачные слои, P - T условия их конденсации показаны на рис. 1а Основные соединения всех элементов представляют собой восстановленные

формы – NH_3 , CH_4 , PH_3 , GeH_4 , H_2S , хотя в газовой фазе небулы, путем аккреции которой образовались атмосферы, они находились в окисленной форме – CO , CO_2 , N_2 и т.д. Причина восстановленного характера атмосферы заключается в том, что, избыток H_2 на глубоких уровнях с высокими T и P восстанавливает все окисленные формы, а затем конвекция выносит их наверх. Этот механизм также рассмотрен в (Atreya et al., 1999), при этом коэффициент конвективной диффузии определяется по вертикальному распределению соединений углерода C_2H_2 по данным Вояджера, CH_3 по данным спутника ISO (инфракрасной космической обсерватории), а также NH_3 на Юпитере и PH_3 на Сатурне по данным космического телескопа Хаббла. Данные КА Juno свидетельствуют, что аммиак выносится с уровней $P \geq 100$ бар.

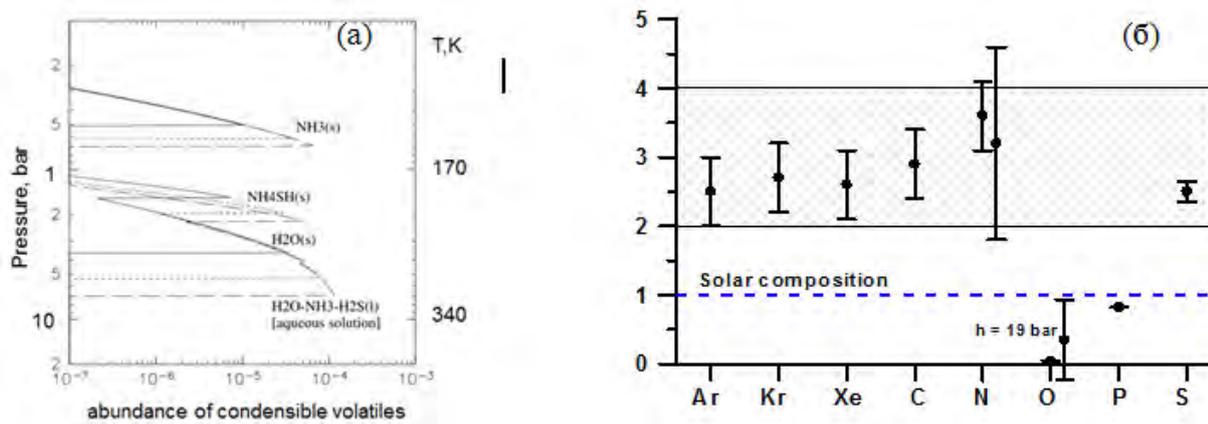


Рис. 1. Структура облачного слоя (а) и элементный состав (б) атмосферы Юпитера (по Atreya et. al, 1999 и Taylor et al., 2007).

Еще одна характерная особенность атмосфер обеих планет состоит в том, что они обогащены относительно солнечных пропорций всеми химически активными и инертными летучими элементами, тяжелее Ne. Для атмосферы Юпитера это обогащение составляет в среднем от 2-х до 4-х (рис. 1б), а для атмосферы Сатурна оно еще выше (Atreya et. al, 1999). Единственное исключение составляет кислород. Для атмосферы Юпитера глобально значение $\text{O}/\text{H} = 0.033 \pm 0.015$ от солнечного, а на уровне $P = 19$ бар в районе красного пятна 0.35. Предварительные данные КА Juno также свидетельствуют, что атмосфера Юпитера сухая (Orton et al., 2017).

Основная гипотеза, объясняющая обогащение атмосфер Юпитера и Сатурна летучими, основана на предположении, что на заключительной стадии образования планеты-гиганты аккрецировали большую массу ледяных тел, которые содержали летучие не в форме льдов, как мы полагаем для первичных каменно-ледяных тел, например, комет, а в форме клатратных гидратов: $\text{X} \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ - для CH_4 , CO , Xe , H_2S и $\text{X} \cdot 5.66\text{H}_2\text{O}$ - для N_2 , Kr и Ar (Kouchi et al., 1994; Mousis et al., 2000; Iro et al., 2003; Gautier et al., 2001a; Hersant et al., 2004; Alibert et al., 2005 и др.). По поводу обеднения атмосферы Юпитера водой никакого механизма предложено не было. Хотелось бы, однако, отметить, что механизм обогащения с участием клатратных гидратов имеет 2 существенных недостатка. Во-первых, образование клатратных гидратов CO и N_2 – основных C- и N-содержащих компонентов газовой фазы диска, происходит в интервале $T = 50\text{--}40\text{K}$, а конденсация H_2O при $T \approx 140\text{K}$; можно предположить, что за время остывания диска на 100K $\text{H}_2\text{O}_{\text{лед}}$ аккумулирует в тела, при этом реакционная поверхность резко уменьшится и гетерогенные реакции образования клатратных гидратов в системе газ-твердое будут в значительной мере кинетически ингибированы. А, во-вторых, если их роль была столь велика, то атмосферы должны быть обогащены водой, по крайней мере, не меньше, чем другими летучими, а скорее всего в 4–5 раз выше (Helled, Lunine, 2014).

Мы предлагаем механизм обеднения атмосферы Юпитера, а вероятно и Сатурна, водой, который основан на положении, что атмосферы этих планет образовались в результате аккреции газовой фазы небулы, обогащенной всеми летучими, тяжелее неона, но практически сухой.

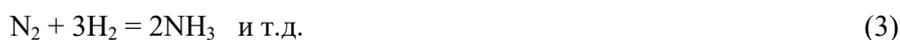
Согласно стандартной модели (Pollack et al., 1996), более 60% массы газовых планет-гигантов происходит на фоне диссипации газа из диска. Механизм диссипации мог быть различным. Одним из наиболее вероятных процессов, приводящих к потере газа, является рассеяние диска в результате фотоиспарения газа ультрафиолетовым излучением молодого

Солнца (Gorti et al, 2015). Другим эффективным механизмом потери газа и рассеяния диска является магнитогидродинамический ветер (Bai et al, 2016). Оба указанных механизма обеспечивают истечение газа из диска в гидродинамическом режиме, то есть единым потоком, без разделения тяжелых и легких элементов и их соединений. Однако существуют сценарии, описывающие локальное обогащение летучими газовой фазы небулы. Один из них был предложен в работе (Guillot, Hueso, 2006) для объяснения обогащения атмосферы Юпитера и Сатурна благородными газами Ar, Kr и Xe, а затем развит применительно к химически активным летучим элементам в работе (Gorti et al, 2015). Следуя предложенному в этих работах сценарию, можно представить следующую схему формирования атмосфер планет-гигантов. В первый миллион лет от начала образования Солнечной системы на околосолнечный диск продолжало выпадать газопылевое вещество из окружающей его оболочки – остатка протосолнечной небулы, при этом значительная часть вещества выпадало на торец диска, где температуры, в особенности на его поверхности, были чрезвычайно низки, $T \ll 20\text{-}30\text{K}$ (Дорофеева, Макалкин, 2004). Пылевые частицы протосолнечной небулы, содержали все летучие за исключением H и He, в виде льдов, но, попадая в диск, возможно теряли наиболее летучий из них, например, неон. Частицы опускались к средней плоскости диска, часть из них образовывала агрегаты, имевшие флаффированную структуру, и в процессе радиального дрейфа двигались к Солнцу. Попадая в более теплые зоны диска, льды наиболее летучих соединений испарялись и переходили в газовую фазу. Дальнейший перенос и диффузия газа в вязком аккреционном диске приводят к росту их содержания в зоне формирования Юпитера и Сатурна. Предполагается отсутствие тепловой конвекции в диске; иначе происходило бы перемешивание газа (и мелкой пыли) в вертикальном направлении по всей толщине диска, что препятствовало бы обогащению летучими в указанной зоне. Единственным летучим, которое не могло испариться на $r \geq 5$ а.е., был лед H_2O , поскольку условием начала аккумуляции каменно-ледяного ядра Юпитера – достижение в экваториальной плоскости диска на $r_{\text{Jup}} = 5$ а.е. $T = T_{\text{конд H}_2\text{O}} \approx 150\text{K}$ (при $P \sim 10^{-5}$ бар). И этот газ, обогащенный тяжелыми элементами, но практически не содержащий $\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$ (в газовой фазе парциальное давление воды соответствовало $p_{\text{H}_2\text{O,T}}$ в системе газ-лед) аккрецировался растущими Юпитером и Сатурном. Вода аккрецировалась протопланетами только в виде $\text{H}_2\text{O}_{\text{лед}}$ вместе с тугоплавкой компонентой, в форме каменно-ледяных планетезималей или пыли, в состав которых могли также входить и наиболее высокотемпературные конденсированные фазы летучих – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{\text{тв}}$ и $\text{CO}_2_{\text{лед}}$. Отметим, однако, что доля углерода и азота, заключенная, в эти соединения составляла первые проценты от их общего содержания (Дорофеева, 2016). Таким образом, образовавшаяся путем аккреции газовой фазы околосолнечного диска атмосфера будет содержать все компоненты, но в пропорциях выше солнечных. Что касается воды, то хотя в аккрецированном газе ее почти не было, но в результате эволюции она попала в атмосферу и ее суммарное содержание будет складываться из нескольких источников. 1 – это вода, входившая в виде льда в ядро планеты; 2 – вода, входившая в виде льда в каменно-ледяные тела разных размеров и пыль, аккрецированные Юпитером в процессе роста; 3 – вода, образовавшаяся вследствие протекания реакций (1-2).

Кислород в газовой фазе присутствует только в форме CO, CO₂, CH₃OH и т.д. Согласно последним результатам миссии Juno (Orton et al., 2017), наблюдения за вертикальным распределением NH₃ свидетельствует, что в атмосфере Юпитера существует вертикальное перемешивание (конвекция) благодаря чему из внутренних более горячих зон с $P \geq 100$ бар атмосферные газы поступают на верхние уровни, где некоторые макрокомпоненты конденсируются, образуя плотный облачный слой.

Соединения углерода и азота, которые в газовой фазе протопланетного диска присутствовали в форме CO, CO₂, CH₃OH и N₂ и в этой же форме были аккрецированы, благодаря интенсивной конвекции попадая на нижние, более горячие уровни, восстанавливаются избытком H₂ до CH₄ и NH₃, конденсацию которых и наблюдают в верхних слоях атмосферы.

Расчеты показывают, что реакции восстановления



в условиях избытка H_2 проходят эффективно уже на уровне $P \sim 200$ бар и $T \sim 500$ К. Масса образовавшейся по реакциям (1) и (2) воды будет определяться соотношением CO/CO_2 в газовой фазе диска и $C_{орг}/\Sigma C$ в пылевой компоненте диска (Дорофеева, Девина, 2018).

Так, если предположить, что молярное отношение $CO/CO_2 = 2$ и $C_{орг}/\Sigma C = 0.5$, относительное содержание воды в атмосфере будет (H_2O/H_2) будет в 3 раза ниже солнечных пропорций. Этот вывод поддержан данными зонда Galileo, свидетельствующие о некотором увеличении H_2O/H_2 на уровнях ниже 19 бар, на котором зафиксировано 5-ти кратное обеднение H_2O/H_2 (Niemann et al., 1998).

Предлагаемый сценарий не противоречит новым моделям внутреннего строения Юпитера, полученным с учетом данных КА Juno. Измерения гравитационного поля Юпитера, выполненные аппаратом Juno, позволили получить беспрецедентно точные данные по четным (зональным) гравитационным моментам низкого порядка J_2-J_8 . Новые модели внутреннего строения Юпитера (Wahl et al., 2018), лучше других удовлетворяющие этим гравитационным данным, содержат очень большое ядро (с радиусом $0.3-0.5 r_J$), с массой $10-24$ масс Земли, но в котором большая часть массы приходится на водородно-гелиевую смесь, в которой растворено тяжелое вещество (лед + породы). Такое ядро могло образоваться путем эрозии первичного плотного ядра, состоящего только из ледяной и тугоплавкой компонент (льда и пород). При этом для удовлетворения гравитационным данным эти предварительные модели требуют более низкого содержания тяжелых элементов Z (и гелия Y) во внешней (молекулярной) оболочке, чем получено по данным Galileo. Лучше других удовлетворяют гравитационным данным модели, имеющие во внешней оболочке $Z \leq 0.01$. Эта оценка соответствует солнечному (Lodders, 2010) или еще меньшему содержанию воды, даже в том случае, если предположить, что все более тяжелые и более тугоплавкие вещества находятся ниже, и во внешней оболочке значение Z определяется водой. Это согласуется с некоторыми сценариями образования Юпитера, например (Mousis, Lunine, 2012)

Работа частично поддержана грантом РФФИ 17-02-00507.

Литература

- Дорофеева В.А., Макалкин А.Б. Эволюция ранней солнечной системы // Космохимические и физические аспекты. М.: Едиториал УРСС, 2004. 288 с.
- Дорофеева В.А. Генезис летучих регулярных спутников Сатурна. Происхождение атмосферы Титана // Геохимия. 2016. № 1, с. 11-31.
- Дорофеева В.А., Девина О.А. Оценка массовой доли льда воды в каменно-ледяных планетезиমাлях по космохимическим данным. 2018 ibit.
- Atreya, S.K., Wong, M.H., Owen, T.C. et al. A comparison of the atmospheres of Jupiter and Saturn: deep atmospheric composition, cloud structure, vertical mixing, and origin // Planetary and Space Science. 1999. V.47, pp. 1243-1262.
- Bai, X-N., Ye, J., Goodman, J., Yuan, F. Magneto-thermal Disk Winds from Protoplanetary Disks // Astrophysical Journal. 2016. V. 818, Issue 2, article id. 152, 20 pp.
- Gorti, U., Hollenbach, D., Dullemond C.P. The impact of dust evolution and photoevaporation disk dispersal // Astrophysical Journal, 2015. V. 804. Issue 1, article id. 29. 21pp.
- Guillot, T., Hueso, R. The composition of Jupiter: sign of a (relatively) late formation in a chemically evolved protosolar disc // Mon. Not. R. Astron. Soc., 2006. V. 367, L47-L51.
- Helled, R., Lunine, L. Measuring Jupiter's water abundance by Juno: the link between interior and formation models // MNRAS. 2014. Vol. 441, pp. 2273-2279.
- Mousis, O., Lunine J. I., Madhusudhan N., Johnson T. V. Nebular water depletion as the cause of Jupiter's low oxygen abundance // Astrophys. J. Lett., 2012 Vol. 751, L7.
- Orton, G.S., Momary, T., et al. Multiple-wavelength sensing of Jupiter during the Juno mission's first perijove passage // Geophysical Research Letters, 2017. V., Issue 10, pp. 4607-4614.
- Taylor, F.W.; Atreya, S.K.; Encrenaz, Th.; Hunten, D.M.; Irwin, P.G. J.; Owen, T.C. The Composition of the Atmosphere of Jupiter. In: Jupiter, by Fran Bagenal, Timothy E. Dowling, William B. McKinnon, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2007, p.59-78.
- Wahl S.M., Hubbart W.B. et al., Comparing Jupiter interior structure models to Juno gravity measurements and the role of a dilute core // 2018. Geophysical Research Letters, V. 44, Issue 10, pp. 4649-4659.

УДК 523

ОСНОВНЫЕ ОГРАНИЧЕНИЯ НА СОСТАВ ХОНДРИТОВОЙ КОМПОНЕНТЫ В ЧАСТИЧНО ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОМ ТИТАНЕ

Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л.

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

MAIN CONSTRAINTS ON THE CHONDRITIC COMPONENT COMPOSITION IN PARTIALLY DIFFERENTIATED TITAN

Dunaeva A.N., Kronrod V.A., Kuskov O.L.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (dunaeva.an@gmail.com)

Abstract. In this paper, the models of partially differentiated Titan consisting of the ordinary (L/LL) or carbonaceous (CI/CM) chondrites have been considered. The models were made in the range of the satellite's moment of inertia $0.32 < I/MR^2 < 0.35$ and with different degree of the chondritic substance hydration. It has been shown that the region of the hydrous phases existence in the Titan core does not exceed ~30 vol.% of the core at a satellite core radius of about 1000 km and reaches up to ~70 vol.% at the small radii (~500 km). At the moment of inertia $I/MR^2=0.35$, it is impossible to build Titan with CI/CM chondrites. In this, the L/LL-chondritic models lead to the satellite core radius less than 700 km, which appears to be unrealistic for the large ice satellites. Thus, the high moment of inertia in the partially differentiated Titan seems to be unlikely.

Keywords: Titan core, CI/CM chondrites, L/LL chondrites, hydrous silicates, moment of inertia

Согласно современным представлениям формирование спутниковых систем планет-гигантов Солнечной системы происходило в аккреционных газопылевых околопланетных дисках на заключительной стадии роста центральных планет, т.е. в период 4-8 млн. лет от образования CA1 включений в хондритах (Макалкин, Дорофеева, 2014). Результаты моделирования аккреционных процессов в газовой среде протоспутниковых дисков (Кронрод, Макалкин, 2015) показывают, что аккумуляция таких спутников как Каллисто и Титан происходила из мелких (менее 10-15 м) каменно-ледяных частиц (планетезималей), состоящих из смеси H₂O-льда и железокремнистой (железосиликатной) компоненты. Модели внутреннего строения крупных регулярных спутников Юпитера и Сатурна (Kronrod, Kuskov, 2001, 2005; Castillo-Rogez, Lunine, 2010) устанавливают ограничения на состав железокремнистой компоненты спутников в соответствии с веществом обыкновенных (L/LL) или углистых (CI) хондритов. Хондритовое вещество в этом случае представлено в основном железомagneзиальными силикатами (оливинами и пироксенами) или гидратированными минералами (серпентинами, смектитами) с примесью (до 30%) второстепенных минералов (соединения железа + Fe⁰, сульфаты, карбонаты, полевые шпаты, шпинели, фосфаты). В углистых хондритах также присутствует незначительное количество (до 5%) органических соединений и до 20-22% воды, входящей в состав водосодержащих минералов.

Железосиликатное вещество спутников может быть гидратировано частично или полностью. Реакции гидратации/серпентинизации протекают сравнительно быстро как в масштабах геологического времени, так и по сравнению с темпом аккреции спутников (Castillo-Rogez, Lunine, 2010). Такие реакции могут происходить на разной стадии эволюции каменно-ледяных космических тел, приводя к образованию низкоплотных гидратированных фаз (гидросиликатов). Поскольку в реакции гидратации могут вовлекаться не только мелкие частицы, но и большие объемы планетарных тел, гидросиликаты становятся значимой компонентой в их составе. Присутствие гидратированных минералов влияет на плотность хондритового вещества, а также накладывает определенные ограничения на всю термическую историю спутников, что необходимо учитывать при построении моделей их состава и внутреннего строения.

Образование крупного ледяного спутника Титана происходило внутри протоспутникового сатурнианского диска в соответствии с основными закономерностями формирования регулярных спутников планет-гигантов. Аккреция Титана из мелких каменно-ледяных частиц происходила в течение довольно длительного времени $\approx 10^6$ лет (Макалкин, Дорофеева, 2014), что позволило сформировать Титан, изначально состоящий из гомогенной смеси льда и железосиликатной

породы (Barr et al., 2010). На последних стадиях аккреции вследствие импактного воздействия падающих на спутник планетезималей возможно повышение температуры приповерхностных областей Титана до температуры плавления льдов. Это приводит к обособлению железокремнистой компоненты и ее миграции к центру спутника с образованием внутреннего железокремнистого ядра. Приповерхностные вода и льды формируют внешнюю водно-ледяную оболочку (ВЛО). Между ВЛО и ядром сохраняется гомогенная каменно-ледяная смесь – каменно-ледяная мантия. Такая модель частичной дифференциации Титана (неполное разделение вещества на лед и породу) близка к модели (Barr et al., 2010), где плавление льдов вызывает Поздняя метеоритная бомбардировка, произошедшая 4.1-3.8 млрд. лет назад. Энергия гравитационной дифференциации спутника частично идет на нагрев каменно-ледяной мантии, но в основном расходуется на повышение температуры и фазовые переходы в железокремнистом ядре. В дальнейшем нагрев ядра происходит за счет радиоактивных источников энергии, таких как долгоживущие изотопы ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K .

Радиогенный разогрев железосиликатного вещества Титана может приводить к увеличению температуры в спутнике до значений, обеспечивающих протекание обратных реакций дегидратации гидросиликатов. Такие реакции являются необратимыми (повторного перехода силикатов в гидросиликаты не происходит), так как предполагается быстрое удаление выделившейся при дегидратации воды из ядра. Температурная граница устойчивости гидросиликатов (граница фазового перехода гидросиликаты/силикаты) в условиях давлений Титана в среднем соответствует 900К и достигается на глубинах внутреннего ядра спутника.

В работе ставится задача определения области устойчивости гидратированных фаз в структуре Титана. Производится оценка степени гидратации железосиликатного ядра спутника в зависимости от размеров ядра, момента инерции и типа хондритового вещества в его составе. Обсуждаются наиболее вероятные составы хондритовой компоненты Титана, согласующиеся с моделью частично дифференцированного спутника.

Модель частично дифференцированного Титана (Barr et al., 2010; Дунаева и др., 2016) предполагает наличие в спутнике следующих структурных оболочек: 1) внешняя водно-ледяная оболочка, включающая льды Ih, III, V, VI + водный или водно-солевой океан, 2) каменно-ледяная мантия (железокремнистая компонента + льды высокого давления VI, VII), 3) центральное железосиликатное ядро. Состав железосиликатной компоненты мантии и ядра моделируется веществом L/LL или CI/CM хондритов. На основании данных по минеральному составу разных типов хондритов, в работе приняты усредненные составы хондритового вещества, приведенные в табл. 1.

Таблица 1. Модельные составы хондритового вещества в Титане, мас. %.

Тип хондритового вещества	Силикаты (оливин+пироксен)	Гидросиликаты (серпентины, смектиты)	Второстепенные минералы	H ₂ O
L/LL	70	0	30	0
CM	15	75	10	15
CI	0	85	15	22

Плотность хондритового вещества определяется пропорционально количеству гидратированных и безводных (чисто силикатных) фаз, входящих в его состав. Данная пропорция зависит от типа хондритов и степени гидратации вещества (варьируемый параметр модели). Изменение плотности хондритовой компоненты рассчитывается по уравнениям состояния силикатов и гидросиликатов. Средняя плотность второстепенных минералов, полученная в данной работе на основе опубликованных экспериментальных данных, составляет 3.9-4.6 г/см³. Плотность водных льдов Ih, III, V, VI, VII и жидкой воды в составе ВЛО и мантии Титана определялась по уравнениям состояния индивидуальных фаз H₂O. В соответствии с имеющимися в литературе данными значение поверхностного теплового потока Титана было принято 5 мВт/м². Расчеты проводились в интервале моментов инерции $0.32 < I/MR^2 < 0.35$.

Построение модели каменно-ледяной мантии спутника проводилось в предположении глобальной конвекции вещества во всем мантийном резервуаре. Одним из существенных ограничений такой модели является соотношение лед/порода в каменно-ледяной смеси. Количество породы в мантии, по-видимому, не должно превышать некоторых предельных значений, т.к. это может препятствовать конвекции вещества, приводить к плавлению льдов и, как

следствие, к полной дифференциации Титана на ледяную и каменную компоненту. При проведении расчетов учет данного ограничения приводит к необходимости исключения некоторых результатов из интерпретации. В данном исследовании, однако, полученные результаты показаны в полном объеме, т.к. для задач, поставленных в работе, такое ограничение не является принципиальным и не влияет на основные выводы.

Оценка распределения температуры в Титане производилась по следующим моделям: в пределах внешней ледяной коры, сложенной льдом Ih, и во внутреннем ядре - по модели кондуктивного теплопереноса, во внутреннем океане, высокобарных льдах ВЛО и мантии - по конвективной модели.

Тепловая модель ядра Титана разработана для условий стационарного теплового режима, в предположении сферической симметрии и равномерного распределения радионуклидных источников тепла в объеме ядра. В этом случае тепловой баланс ядра выражается уравнением:

$$4/3\pi R^3 \cdot N = -4\pi R^2 \cdot dT/dR \cdot k, \text{ где}$$

N – тепловыделение в ядре за счет радиационных источников, Вт м^{-3} ,

k – коэффициент теплопроводности силикатов: $k = 2.95 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ и $k = 4.2 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ для гидратированных и безводных силикатов соответственно (Neveu, Rhoden, 2017; Abramov, Mojzsis, 2011).

Путем интегрирования уравнения (1) по R и подстановки граничных условий температуры на верхней границе ядра (T_0) и нижней (T_i) границе каждого i -го слоя внутри радиусов R_0 и R_i соответственно, выводится общее уравнение для пошагового расчета температуры во внутреннем ядре Титана:

$$T_i = T_0 + 1/6 N/k (R_0^2 - R_i^2).$$

Для оценок современного распределения температуры в Титане тепловыделение радиоактивных источников (N) принято равным $4.242 \cdot 10^{-12} \text{ Вт/кг}$ и $4.5\text{--}4.7 \cdot 10^{-12} \text{ Вт/кг}$ для водосодержащих (CI/CM) и обыкновенных (L/LL) хондритов соответственно (Mueller, McKinnon, 1988; Spohn, Schubert, 2003). Предполагается, что фазовые переходы гидросиликаты/силикаты в ядре происходили и были в основном завершены в период ~ 1 млрд лет от образования CAI, когда мощность радиоактивных источников была существенно выше современных значений. Поэтому определение области существования гидросиликатов (положения изотермы 900К в период максимального прогрева ядра) производилось с поправкой на величину N , которая в указанный период времени превышала современные значения в 5.6-6 раз и достигала величин $2.545 \cdot 10^{-11}$ - $2.834 \cdot 10^{-11} \text{ Вт/кг}$ (Mueller, McKinnon, 1988).

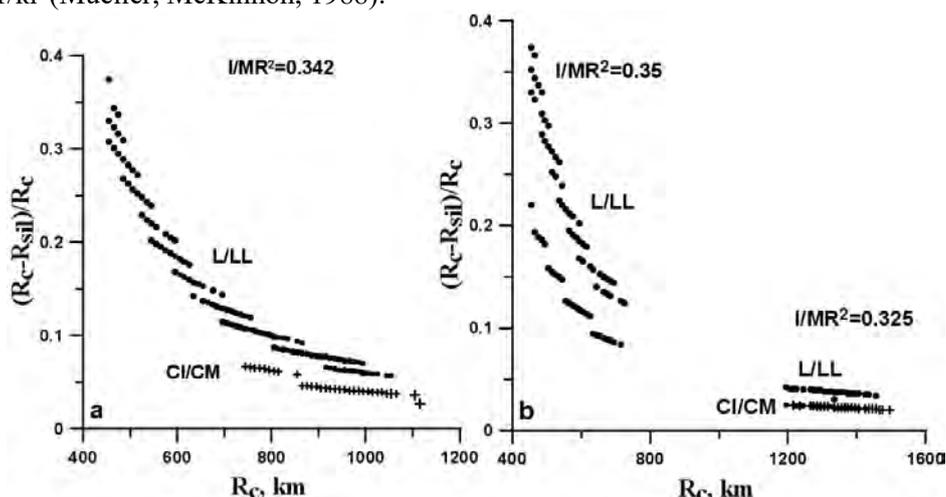


Рис. 1. Область гидратации ядра Титана (в долях радиуса) в зависимости от размеров ядра и типа хондритового вещества в составе спутника. Показаны расчеты для экспериментально измеренного момента инерции Титана $I/MR^2=0.342$ (а) и для моментов инерции $I/MR^2=0.325$, $I/MR^2=0.35$ (б). Точки, кресты – расчеты для L/LL и CM/CI хондритового вещества соответственно.

Обобщенные результаты проведенных расчетов по определению степени гидратации ядра Титана показаны на рис. 1. Приведенные данные свидетельствуют о том, что размеры области устойчивости гидросиликатов в ядре ($\frac{R_c - R_{sil}}{R_c}$, где R_c – радиус ядра, R_{sil} – радиус силикатной части

ядра) практически не зависят от класса хондритов, но обратно зависят от радиуса ядра. Если предположить, что для рассматриваемой модели ядро в Титане имеет размер порядка 1000 – 1100 км (Barr et al., 2010; Дунаева и др. 2016), т.е. небольшие ядра маловероятны, то ожидаемые размеры гидратированной части ядра не превысят 10% R_c или ~30% объема ядра. При этом небольшие ядра ($R_c = 500-600$ км) могут быть максимально гидратированы до ~70% от их объема (при экспериментально измеренном моменте инерции $I/MR^2=0.342$).

Размеры внутреннего ядра Титана в значительной степени определяют момент инерции спутника. В целом закономерность такова, что при увеличении момента инерции максимально допустимый радиус ядра уменьшается (Дунаева и др., 2016). Расчеты показали (рис. 1), что для принятого в работе теплового потока 5 мВт/м^2 при моменте инерции 0.342 максимальный радиус ядра спутника, сложенного L/LL-хондритовым веществом, составляет 1050 км, а в случае углистых CI/CM хондритов – 1100 км. Для момента инерции 0.325 максимальные размеры ядра соответственно равны 1430 и 1490 км. Для высоких значений момента инерции ($I/MR^2=0.35$) не удалось построить модель Титана из вещества CI/CM хондритов, а для спутника, сложенного L/LL хондритами, максимальный радиус ядра не превышает 720 км, что значительно меньше вероятных размеров ядра в Титане. Из этого следует, что высокие значения момента инерции в частично дифференцированном Титане, по-видимому, маловероятны.

Выводы

1. Проведено исследование возможных составов железосиликатного вещества в частично дифференцированном Титане. Железосиликатная компонента спутника моделировалась веществом обыкновенных (L/LL) и углистых (CI/CM) хондритов при разной степени гидратации хондритового вещества. Расчеты проведены в интервале моментов инерции $I/MR^2 = 0.32-0.35$. На основании предложенной стационарной тепловой модели ядра Титана получены оценки распределения температуры и определены области существования гидратированных фаз в ядре спутника.

2. Показано, что область устойчивости гидросиликатов во внутреннем ядре Титана не превышает ~30% объема ядра при радиусе ядра $R_c \approx 1000$ км и доходит до ~70% объема для малых ядер ($R_c \approx 500$ км).

3. При высоких значениях момента инерции ($I/MR^2=0.35$) невозможно построить модель Титана из вещества углистых CI/CM хондритов. Для спутника, сложенного L/LL хондритами, возможны только модели с малыми ядрами, которые не характерны для модели частично дифференцированного Титана.

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-05-00685).

Литература

- Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л. (2016). Физико-химические модели внутреннего строения частично дифференцированного Титана // *Геохимия*, 1, 1-23.
- Кронрод В.А., Макалкин А.Б. (2015). Захват вещества протоспутниковыми дисками Юпитера и Сатурна в результате взаимодействия падавших планетезималей с газовой средой дисков, Труды ВЭСЭМПГ, стр. 282-286.
- Макалкин А.Б., Дорофеева В.А. (2014) Аккреционные диски вокруг Юпитера и Сатурна на стадии образования регулярных спутников. *Астрономический Вестник*, 48(1), 64-80.
- Abramov O., Mojzsis S.J. (2011). Abodes for life in carbonaceous asteroids?. *Icarus*, 213(1), 273-279.
- Barr A.C., Citron R.I., Canup R.M. (2010) Origin of a partially differentiated Titan. *Icarus*, 209(2), 858-862.
- Castillo-Rogez J.C., Lunine J.I. (2010) Evolution of Titan's rocky core constrained by Cassini observations // *Geophys. Res. Lett.* 37, L20205.
- Kuskov O.L., Kronrod V.A. (2001) Core sizes and internal structure of the Earth's and Jupiter's satellites // *Icarus*, V. 151, 204-227.
- Kuskov O.L., Kronrod, V.A. (2005) Internal structure of Europa and Callisto, *Icarus*, V. 177, 550–569.
- Mueller, S., & McKinnon, W. B. (1988). Three-layered models of Ganymede and Callisto: Compositions, structures, and aspects of evolution. *Icarus*, 76(3), 437-464.
- Neveu M., & Rhoden, A. R. (2017). The origin and evolution of a differentiated Mimas. *Icarus*, 296, 183-196.
- Spohn T. and Schubert G. (2003) Oceans in the icy satellites of Jupiter? // *Icarus*. 161, 456– 467.

УДК 550.47

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ
МИКРОСФЕР В ОРГАНИЧЕСКОМ БУЛЬОНЕ ПРИ ПНЕВМОУДАРЕ**

Иванов А.А.¹, Севастьянов В.С.¹, Воропаев С.А.¹, Днестровский А.Ю.¹, Галимов Э.М.¹

¹*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва (aiva@geokhi.ru)*

**EXPERIMENTAL MODELING OF MICROSPHERE FORMATION PROCESS IN ORGANIC
BROTH DURING PNEUMATIC IMPACT**

Ivanov A.A.¹, Sevastyanov V.S.¹, Voropaev S.A.¹, Dnestrovskiy A.Y.¹, Galimov E.M.¹

¹*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Москва (aiva@geokhi.ru)*

Abstract. Has been developed a method for producing microspheres during pneumatic impact in aqueous-protein solution, imitating the similar natural processes on abrasive shores along the World Ocean line and modeling a possible mechanism for the formation of the cell membranes of the first probiotics.

Keywords: pneumatic impact, microspheres, abrasive shore, organic broth, probiotics

Всесторонние научные исследования показывают, что химическая основа жизни изначально присутствовала на ранних стадиях формирования Земли не только в виде требуемых химических элементов, но и в форме низкомолекулярных органических соединений, регулярно поступающих с космической пылью и другим внеземным веществом. В условиях ранней Земли, благодаря бурным геологическим событиям, а также УФ-излучению Солнца, атмосферным электрическим разрядам, метеоритным ударам, естественному распаду радиоактивных элементов и многим другим источникам энергии, синтез органических соединений не только продолжился, но и сдвинулся в высокомолекулярную область, усиливая процессы накопления и преобразования предбиологических компонентов. Экспериментальное моделирование предполагаемых процессов, подтвердило реальную вероятность развития таких событий, и это описано во множестве работ (Miller, 1953; Miller et al, 1959; Lupatov et al., 2006). Поэтому на сегодняшний день, особых трудностей, представляющих серьёзную экспериментально-теоретическую проблему в понимании природы появления на Земле первых “кирпичиков” жизни, в науке уже нет. Но само по себе присутствие компонентов пребиотического вещества не означает безусловное возникновение жизни. Это лишь одно из необходимых начальных условий. Этим кирпичикам ещё предстояло каким-то образом правильно скомпоноваться в обособленном микрообъёме системы сложнейших молекулярных структур, соорганизуя метаболизм первых живых организмов. Разумеется, к такому обособлению должна иметься и подтолкнуть какая-то знаковая причина, предвавшая начало пути сложнейшего структурного самоупорядочения вещества, что и привело к абиогенному самозарождению жизни. Если даже допустить, что все составляющие клетки имелись в нужном количестве и пропорциях, этого совершенно не достаточно, так как живой организм не простой набор всех требуемых компонентов и составных частей. Ко всему к этому требовалось ещё то, что могло начать инициировать структурное формирование клетки, постепенно выстраивая согласованный метаболизм. Вероятно, для начала реализации этой стадии необходимы не только все компоненты, условия и обстоятельства. Вопрос о том, что может инициировать начало структурного формирования первых живых организмов из пребиотического вещества остаётся дискуссионным, в связи с чем, требуются дополнительные исследования и поиск новых подходов к решению проблемы. В данной работе рассматривается неучтённый ранее источник энергии приливных волн и волн прибоя, вызывающих пневмоудар в пустотах ячеек абразивных берегов. Этот источник энергии, по имеющимся геологическим данным, появился 4 млрд. лет назад одновременно с образованием первичного океана Земли. Совместно с другими источниками энергии он так же способствовал наработке и преобразованию органического бульона. Органический бульон, в общепринятом понимании - та первородная основа, которая послужила абиогенному самозарождению жизни. Образовался он на ранней Земле в процессе формирования первых водных бассейнов. По сути, это водный раствор простых и сложных органических соединений. Длительное воздействие различных источников энергии видоизменяло молекулярную структуру этих соединений. Впоследствии, как предполагается, происходило не только изменение состава и концентрации, а и комплексное объединение этих разнородных соединений в отдельные высокомолекулярные образования, вероятно имеющих уже предбиологическое значение (Опарин,

1957; Галимов, 2001). Следуя этим научным доводам, можно сделать вывод, что готовность Земли к самозарождению жизни состоялась около 4 млрд. лет назад. Однако до появления первых живых организмов было ещё далеко. Должно было произойти что то, что впоследствии привело к закономерному переходу от хаотичных и случайных событий, к регулярному и устойчивому процессу организации упорядочения предбиологических структур и форм. Такой переломный момент смог бы означать истинное начало предбиологической стадии, которая продолжалась до появления первой элементарной и минимально-достаточной единицы жизни – клетки! Поэтому, как и в каких условиях не зарождалась бы жизнь на Земле или во Вселенной, она обязана начинаться с клетки, так как только клеточная структура способна обеспечить гомеостаз, предопределяющий функциональную стабильность метаболизма и регулярность передачи наследственной информации. Но как сама образовалась первая клетка? Сложнее, чем самый примитивный живой организм, в неживой природе создания нет! Ведь даже примитивная, но полностью жизнеспособная клетка содержит миллионы компонентов, необходимых для самостоятельного существования. Это самый главный и трудный вопрос проблемы происхождения жизни! Правильное видение очерёдности событий абиогенной самосборки первого живого организма, а так же понимание каким образом это стало возможным – залог успеха решения проблемы. Логично предположить то, что самосборка клетки начиналась с оболочки, которая организовала пространство внутренних взаимодействий для всего её будущего содержимого. Без оболочки, клеточной стенки, которая ко всему служила и защитой от агрессивной внешней среды, клетка – не клетка из-за отсутствия совместной обособленности всех её компонентов. Обособление от внешней среды, впоследствии организует тесное внутреннее взаимодействие всех необходимых составляющих компонентов клетки. Поэтому самой первой организующей структурой в предбиологической стадии абиогенного самозарождения жизни, по-видимому, следует считать клеточную оболочку. Оболочка первой клетки, должна быть проницаемой для структурных элементов, выстраивающих внутренний компартмент. В последующих стадиях, формирования клеточной стенки, на внутренней её части появилась возможность формирования фосфолипидной мембраны. Такое устройство оболочки имеется у самых древних представителей жизни – архей, клеточная оболочка которых состоит из белков, в составе которых имеются и D, и L- аминокислоты.

Приняв то, что клетка началась с оболочки, а феномен перевоплощения неживого вещества в живое произошёл в клетке, следует принять и то, что образование клеточной оболочки – ключевое событие начала структурного формирования живой материи, без которого всё осталось бы просто веществом. Однако оболочка, являя собой организующее начало первой клетки, не могла иметь в первопричине процесса своего образования биологическую природу. Это, вероятно, налагает отдельные требования не только к структурным компонентам, условиям и обстоятельствам, но и к месту причины её образования в первородной среде. Но возможно ли понять, каким могло быть такое причинное место? Это очень важный вопрос, так как понять истинную природу естественного механизма структурного образования клеточных оболочек, значит встать на верный путь понимания причин начала формирования первых пробионтов. Пробионты – промежуточные обособленные структуры, способные за счёт внешнего воздействия



Рис.1. Отдельно выделенная ячейка абразивного берега.

Основой для рисунка использовалось изображение абразивного берега, взятого из раздела интернета <http://monateka.com/images/1698545.jpg>

проявлять первые отдельные признаки живого. Очевидно, не пойти по ложному пути поиска и исследований поможет выявление универсального источника энергии, причинно связывающего производство органических соединений с

производством клеточных оболочек. Это предопределяет и приблизит дальнейшее действие – принудительное начало

внутриклеточного метаболизма первых пробионтов. Но такой естественный источник энергии, отвечающий всем этим требованиям, должен был бы изначально присутствовать на ранней Земле. Таким источником, по нашему мнению, может являться энергия волн прилива, вызывающая пневмоудар в замкнутых водяной пробкой пустотах ячеек абразивных берегов, частично заполненных прибрежной водой, содержащей органический бульон (рис. 1). Возникающий скачок давления и температуры во время пневмоудара приводил в движение содержимое этих ячеек, совершая в нём структурные преобразования вещества и образование оболочек в виде полипептидных микросфер. Таким образом, природа механизма структурного преобразования вещества предполагается следующей.

Непрерывно накатывающиеся на горные породы волны прилива, с течением времени образуют скалистый абразивный берег. Представим, что волны бьют в абразивный уступ. С каждым ударом волн, воздух, замкнутый в полостях ячеек абразивного берега, предварительно образовавшихся от тех же волн, испытывая давление под их напором, при сжатии нагревается. И в зависимости от силы удара волн, мгновенная температура, возникающая при таком пневмоударе, по математическим расчётам может достигать сотен градусов! Волны отступают, и воздух в полостях ячеек, разрежаясь, охлаждается. Каждая ячейка с очередным циклом наката-отката, сжатия-разрежения, нагрева-охлаждения, работает как естественно-природный термоциклер. Как известно, термоциклический режим может инициировать протекание ряда молекулярно-биологических процессов (Mills et al, 1991; Варфоломеев и др., 2008). С частотой несколько раз в минуту ритм пульсации циклов нагрева и охлаждения, проявился сразу с образованием первых крупных водоёмов и абразивных берегов. На протяжении миллиардов лет, этот пульс Земли чувствуется по всей береговой линии Мирового океана, которая на сегодняшний день составляет порядка 504 000 км. Около 4 млрд. лет назад, когда радиус вращения луны был существенно меньшим, а день и ночь в разы короче, молодая система Земля – Луна, являлась мощным источником генерации энергии приливных волн. Приливные волны так же являлись причиной широкого диапазона, мгновенного всплеска тепловой энергии, возникающего при пневмоударе в ячейках абразивных берегов. Такой мощный и регулярный источник энергии был способен обеспечить во всей береговой линии Земли синтез и деструкцию, требующихся для предбиологической стадии, и органических соединений и микросфер. И так, под прессингом волн, днём и ночью круглый год, мириады ячеек абразивных берегов, подверженные циклическому воздействию давления и температуры, могли исполнять роль термоциклеров, способных эффективно наработывать органические соединения и постоянно производить мириады микросфер. Таким образом, каждая обособленная ячейка абразивных берегов, могла быть местом причины формирования первых пробионтов, которые ко всему, были бы там защищены от губительного действия ультрафиолетового излучения Солнца, избыточного в бескислородной атмосфере молодой Земли. Руководствуясь данными соображениями, мы провели ряд модельных экспериментов по синтезу микросфер в водно-белковых растворах при пневмоударе, а также осуществили поликонденсацию аминокислот и синтез моносахаридов из формальдегида. Идея

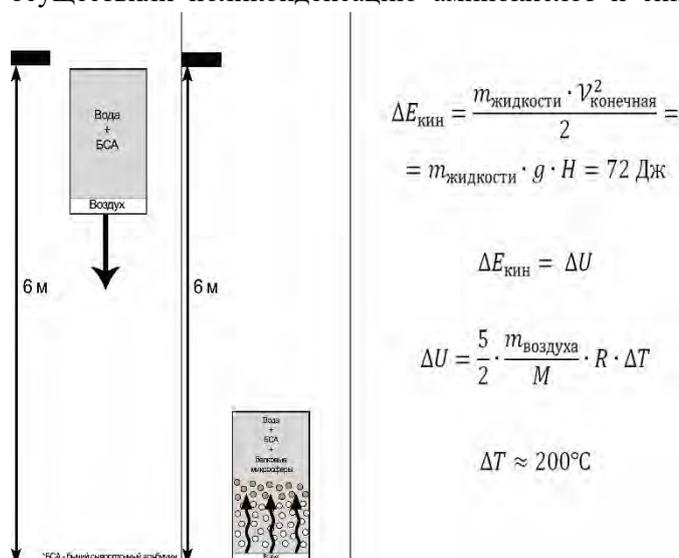


Рис. 2. Расчёт и схема модельного эксперимента.

получения белковых микросфер состоит в следующем. В замкнутом объёме какого-либо сосуда, имитирующего отдельную ячейку абразивного берега и частично заполненного водно-белковым раствором, во время пневмоудара воздух от резкого сжатия нагревается и горячими пузырьками газифицирует раствор (рис. 2). При этом под действием давления и температуры на горячей границе пузырьков коагулируется белковая плёнка, формирующая микросферу. В первых модельных экспериментах использовались небольшие газовые баллоны, от 0,1 до 1,5 л, на 2/3 по объёму заполненные 5 % водно-белковым раствором и на 1/3 воздухом. В данном эксперименте использовался бычий сывороточный

альбумин (БСА). Баллон сбрасывался в трубу 6-метровой высоты, так, что раствор находился поверх воздушной части. При жёстком ударе баллона о Землю, водно-белковый раствор, по инерции падая вниз, работал как поршень, сжимая воздух. Вследствие чего, в этом растворе во множественном числе образовывались белковые микросферы.

Механизм их образования следующий. Вода, находящаяся в верхней части баллона при резком торможении сжимала воздух, газировав под давлением водно-белковую смесь. Мелкие пузырьки воздуха под давлением на большой скорости проникают в жидкость, и на своей горячей границе коагулируют белок, образуют микросферы (рис. 3).

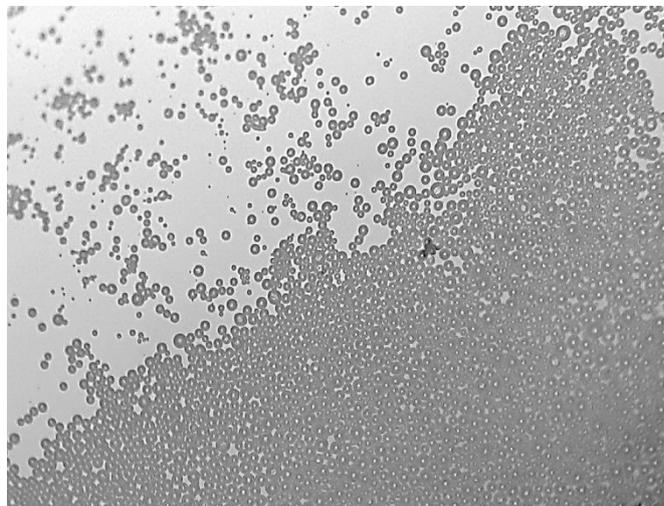


Рис. 3. Белковые микросферы, размером от 1 до 10 мкм, полученные в модельном эксперименте.

Микросферы, полученные нами в эксперименте, устойчивы на протяжении месяцев. Модельный эксперимент убедительно показывает, что пневмоудар, как регулярный и универсальный источник энергии, мог эффективно справляться с задачей производства микросфер, исполняющих в предбиологической стадии абиогенного самозарождения жизни роль клеточных оболочек первых пробионтов, у которых метаболизм инициировался пульсацией давления. В процессе проведения экспериментально – теоретических исследований, мы пришли к выводу, что абиогенное самозарождение жизни, с большой вероятностью, произошло именно в береговой линии абразивных уступов первичного океана Земли.

Литература

- Lupatov M., Strizhov V.P., Ivanov A.A., Tokarev V.G., Simakova V.M., Galimov E.M. Modeling of fusion reactions of the organic compounds in conditions of a primary atmosphere of the Earth. International symposium on molecular photonics. 2006. St. Petersburg, Russia. June 28-July 2.
- Miller S.L. (1953). «A production of amino acids under possible primitive earth conditions». *Science*. 117 (3046): 528–9.
- Miller S.L., Urey H.C. (1959). «Organic compound synthesis on the primitive earth». *Science*. 130 (3370): 245–51.
- Mills K.B., Faloona F.A. (1991) // *Biotechnol.* V.155. — P. 335—350.
- Варфоломеев С.Д., Дёмина О.В., Ходонов А.А., Лаптев А.В., Николаев Е.Н., Кононихин А.С. Предбиологическая эволюция макромолекул. Мир пептидов. М.: Издательство Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2008. – 552 с.
- Галимов Э.М. Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции - М.: Едиториал УРСС, 2001. – 256 с.
- Опарин А.И. Возникновение жизни на Земле. Издательство АН СССР. Москва. 1957.

УДК 550.34.01.

АБЛЯЦИЯ И ЗАХВАТ МАССЫ ПЛАНЕТЕЗИМАЛЕЙ В АККРЕЦИОННЫХ ДИСКАХ ПЛАНЕТ-ГИГАНТОВ

Кронрод В.А.¹, Макалкин А.Б.², Дунаева А.Н.¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта, Москва (va_kronrod@mail.ru)

ABLATION AND MASS CAPTURE OF PLANETESIMALS IN THE ACCRETION DISKS OF THE GIANT PLANETS

Kronrod V.A.¹, Makalkin A.B.², Dunaeva A.N.

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²Schmidt Institute of Physics of the Earth RAS, Moscow. (va_kronrod@mail.ru)

Abstract. We simulated passing planetesimals through the circumplanetary disks of Jupiter and Saturn and capture of their material into the disks with consideration of combined processes of aerodynamic braking, fragmentation, and ablation of planetesimals in the disk's gas medium. We estimated maximum planetesimal size which the body should have at the entrance to the disk in order to stay in the disk. Without regard for fragmentation the bodies with initial radius $R < 30$ m are captured in the circum-Jovian disk at Callisto distance, $R < 100$ m at Ganymede distance and $R < 12$ m at Titan distance. There is a significant dependence on the ablation coefficients of the amount of material captured by the disk. For ablation factors $< 0.01 \text{ s}^2\text{km}^{-2}$, the contribution of ablation to the captured mass can be ignored, however, for planetesimals from cometary material, ablation can supply 20-30% of the mass of planetesimals in the feeding area of Ganymede and Callisto and 10%-20% in the feeding area of Titan.

Keywords: Jupiter, Saturn, protosatellite disk, planetesimals, aerobraking, ablation, fragmentation

В настоящей работе обсуждается задача расчета взаимодействия с газовой средой маломассивного диска планетезималей, падающих на поверхность аккреционных дисков Юпитера и Сатурна из зоны гравитационного влияния центральной планеты. В зависимости от расстояния до центральной планеты и массы планетезималей, захваченной диском, могут меняться условия образования спутников Ганимеда, Калисто в системе Юпитера и спутника Сатурна Титана и, как следствие, их внутреннее строение. В мало массивных моделях аккреционных дисков в каждый момент времени в аккреционном диске находится только $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$ от общей массы регулярных спутников, что говорит о притоке массы газа, пылевых частиц и планетезималей в аккреционный диск. Возможны два рода процессов поступления твердого материала в протопланетный диск. Если твердые частицы достаточно малы, они составляют с газовым потоком единое целое и вносятся в протопланетный диск с газовым потоком (Canup, Ward, 2002). Второй механизм – захват планетезималей аккреционным диском. Поскольку размеры и распределения твердого материала в протоспутниковом диске оказывают влияние на время аккреции и на соотношение лед-порода, проблема захвата вещества планетезималей аккреционным диском рассматривалась многочисленными исследователями. В настоящей работе для расчета массы вещества, захваченного аккреционным диском, мы адаптировали известные полуэмпирические методы метеорной физики (Стулов и др., 1995; Ceplecha, Reville, 2005; Gritsevich, Koschny, 2011; Gritsevich, 2009) к решению задачи взаимодействия планетезималей с газовой средой диска. Простая физическая теория метеоров рассматривает торможение, потерю массы при движении в атмосфере единого недробящегося тела. Первое из основных уравнений исходит из предположения, что потеря количества движения происходит пропорционально количеству движения набегающего потока. Второе основное уравнение – уравнение потери массы предполагает, что некоторая доля кинетической энергии молекул набегающего потока расходуется на абляцию (испарение или плавление и сдувание некоторой массы метеороида. Важна не только начальная форма метеороида, но и закон изменения ее формы в ходе абляции. Обычно этот закон определяется параметром формы μ . Если тело в процессе абляции остается подобным самому себе, $\mu = 2/3$. Решение уравнений движения и абляции планетезималей производится в предположении постоянства коэффициентов сопротивления, теплопередачи, абляции и коэффициента формы. В этом случае решения уравнений метеорной физики допускают простые автомодельные решения. Большой экспериментальный материал, накопленный в метеорной

физике, позволяет задавать эти коэффициенты в зависимости от скорости, материала тела и плотности газовой среды.

В безразмерном виде уравнения потери массы можно записать в следующем виде (Стулов и др., 1995; Gritsevich, Koschny, 2011):

$$\frac{dm}{dy} = -2\alpha\beta\rho_{gn}v^2s, \quad (1)$$

где, c_d , c_h – коэффициенты сопротивления и теплообмена, $v_2 = V_1/V_2$, V_1 , V_2 – скорость планетезимали на входе и выходе из диска, s – площадь мишени сечения, ρ_{gn} – плотность газа, β -коэффициент потери массы, α - параметр, определяемый в процессе решения.

Коэффициент потери массы β определяется через коэффициент абляции $\sigma = c_h / c_d H^*$ (H^* - эффективная теплота разрушения), коэффициент формы μ и скорость падения на диск V_1 : $\beta = \sigma(1 - \mu)V_1^2/2$. Если V_2 после пересечения диска больше второй космической скорости V_e , планетезималь покинет диск. При этом масса планетезимали уменьшится на величину массы вещества, потерянного в результате абляции. С учетом абляции для параметра α можно получить выражение:

$$\alpha = \frac{1}{2} \int_{v_{\min}}^1 \frac{dv}{v \exp[(\beta/3)(1 - v^2)]}, \quad v_{\min} = V_e/V_1 \quad (2)$$

По рассчитанному согласно (2) параметру α в предположении сферической формы тела получаем значение $R_{1\max}$ - максимального радиуса на входе в диск захватываемого диском тела:

$$R_{1\max} \approx 0.4 \frac{\Sigma_g}{\rho_m \alpha}, \quad \Sigma_g = \Sigma_{20} \left(\frac{r}{20R_p} \right)^{-3/4}, \quad (3)$$

где R_p – радиус центральной планеты, поверхностные плотности на расстоянии 20 радиусов от планеты $\Sigma_{20} = 140$ г/см² и 60 г/см² для дисков Юпитера и Сатурна, соответственно (Макалкин, Дорофеева, 2014). В отсутствии абляции (т.е. при $\beta = 0$), как следует из (2), параметр α будет максимальным: $\alpha_{\max} = 0.5 \ln(V_1/V_e)$. Максимальный радиус тела, захватываемого в диск, определяемый соотношением (3), получает минимальное значение, равное

$$R_{1\max\min} \approx 0.8 \frac{\Sigma_g}{\rho_m \ln(V_1/V_e)}. \quad (4)$$

Масса планетезимали на выходе из диска с учетом процессов абляции определяется из уравнения:

$$m_2 = \exp[\beta(v_2^2 - 1)], \quad v_2 = V_1/V_2. \quad (5)$$

Масса вещества, потерянного (испарившегося) при абляции и поэтому захваченного в диске для тела, которое после пересечения диска покинуло его со скоростью V_2 , большей, чем вторая космическая скорость V_e : $1 - m_2$.

Коэффициент абляции является σ полуэмпирической величиной и определяется по многочисленным данным наблюдений падений метеоритов решением уравнений метеорной физики (Сеплеча, Revelle, 2005; Gritsevich, 2009; Gritsevich et al., 2011). В настоящей работе вещество планетезималей моделируется кометным веществом. Величина коэффициента абляции для кометного вещества варьируется в широком диапазоне значений. Кометы в соответствии с классификацией (Revelle, 2005) принадлежат типу IIIA-IIIВ с наблюдаемым коэффициентом абляции (восстановленным по уравнениям метеорной физики) 0.1-0.2 с²км⁻². Следует отметить, что, наблюдаемый коэффициент абляции или «эффективный» по-видимому, включает в себя процессы фрагментации поверхностных слоев метеорита и унос частиц малой массы. «Подлинный» коэффициент абляции (без влияния процессов фрагментации) значительно меньше, почти не зависит от типов метеоритов и находится в интервале значений – (0.004 - 0.008 с²км⁻²) (Сеплеча, Revelle, 2005). Коэффициенты абляции, определенные по результатам наблюдений падающих метеоритов в оригинальной работе (Gritsevich, 2009), в основном имеют тот же порядок

величин, хотя имеется некоторое количество определений с $\sigma \approx 0.1 \text{ с}^2 \text{ км}^{-2}$. Поскольку определить плотность и форму метеорита по результатам наблюдений в рамках построенной модели (Gritsevich, 2009) невозможно, трудно отнести полученные результаты к конкретным типам метеоритов. В работе (Gritsevich et al., 2011) показано, что результаты расчетов с переменным по траектории коэффициентом потери массы β почти не отличаются от расчетов с постоянным коэффициентом и, таким образом, можно для всей траектории метеорита задавать постоянный коэффициент β или σ . Наши численные эксперименты также показали слабое влияние вариаций σ на потери массы планетезимали.

Результаты. Было проведено моделирование процессов аэродинамического торможения, абляции и захвата вещества планетезималей в аккреционных дисках Юпитера и Сатурна. Предполагается, что планетезимали состоят из вещества, близкого по своим свойствам к кометному материалу. В зависимости от радиуса тела R_1 на входе в диск возможны следующие варианты. Для планетезималей с радиусами $R_1 < R_{1\max}$ тело на выходе из диска имеет скорость, большей скорости убегания из сферы Хилла (гравитационной) ($V_2 > V_e$) и покидает диск. Часть вещества планетезимали, потерянного в результате абляции остается в диске. В случае $R_1 > R_{1\max}$ планетезималь на выходе из диска имеет скорость, достаточную, чтобы покинуть диск ($V_2 < V_e$), все вещество планетезимали захватывается диском. Величины $R_{1\max}$ зависят от плотности газа в диске, массы центральной планеты и расстояния входа планетезимали в диск от центральной планеты. Определены максимальные радиусы планетезималей, захваченных в дисках в результате торможения на различных расстояниях от центральной планеты. Без учета фрагментации на расстояниях Каллисто остаются в диске тела с радиусами $R < \sim 30$ м, Ганимеда – $R < \sim 100$ м, Титана – $R < \sim 12$ м.

Для оценок массы вещества, захваченного диском, принято степенное распределение тел по массам (Сафронов, 1969, (Кронрод, Макалкин, 2015). Были определены отношения $M_{ac}^* = (M_c + M_a) / M_t$, $M_a^* = M_a / M_t$ (рис. 1, рис.2) и $M_a^* = (M_c + M_a) / M_t$ (Кронрод, Макалкин, 2015). Первое отношение характеризует массовую долю вещества, захваченного в диск в результате захвата (M_c) и абляции (M_a) из общей массы проходящих через диск планетезималей (M_t) с радиусами $R < R_o$. Второе показывает массовую долю вещества (M_a^*), захваченного в диск при частичном испарении планетезималей, пересекших диск. Максимальный радиус планетезимали R_o в наших расчетах задавался 100 м и 1000 м.

Величины M_a^* , рассчитанные для «истинных» коэффициентов абляции ($\sigma_{abl} = 0.004 - 0.008 \text{ с}^2 \text{ км}^{-2}$ (Serlecha, Revelle, 2005) в дисках Юпитера и Сатурна пренебрежимо малы (рис. 1). Только начиная с коэффициентов абляции $> 0.025 \text{ с}^2 \text{ км}^{-2}$ вклад абляции в общую захватываемую массу достигает нескольких процентов. Для максимальных «эффективных» коэффициентов абляции ($\sigma_{abl} \approx 0.2 \text{ с}^2 \text{ км}^{-2}$) вклад абляции в области питания Каллисто может достигать 30% (рис. 1).

В отсутствие абляции параметр M_{ac}^* принимает значения 0.85 ($R_o = 100$ м) и 0.27 ($R_o = 1000$ м) на расстояниях Ганимеда и, соответственно, 0.55, 0.17 в области Каллисто и 0.37, 0.11 в области питания Титана (рис. 2). При наличии абляции общая масса вещества, захваченного диском, возрастает с увеличением коэффициента абляции. Для максимального коэффициента абляции ($\sigma_{abl} = 0.2 \text{ с}^2 \text{ км}^{-2}$) параметр M_{ac}^* принимает значения 0.99 ($R_o = 100$ м) и 0.56 ($R_o = 1000$ м) на расстояниях Ганимеда и, соответственно, 0.86, 0.40 в области Каллисто и 0.57, 0.21 в области питания Титана (рис. 2). Подчеркнем, что при расчетах величин M_a^o и M_{ac}^o не учитывалась возможная фрагментация планетезималей.

Таким образом, наблюдается существенная зависимость количества вещества, захваченного диском в области питания регулярных ледяных спутников Ганимеда, Каллисто и Титана от коэффициентов абляции. Для коэффициентов абляции $< 0.01 \text{ с}^2 \text{ км}^{-2}$ вклад абляции в захваченную массу (максимальный радиус планетезималей 100 - 1000 м) можно не учитывать, однако для планетезималей из кометного материала абляция может поставлять $\sim 20-30\%$ массы планетезималей в области питания Ганимеда и Каллисто и $\sim 10\% - 20\%$ в области питания Титана.

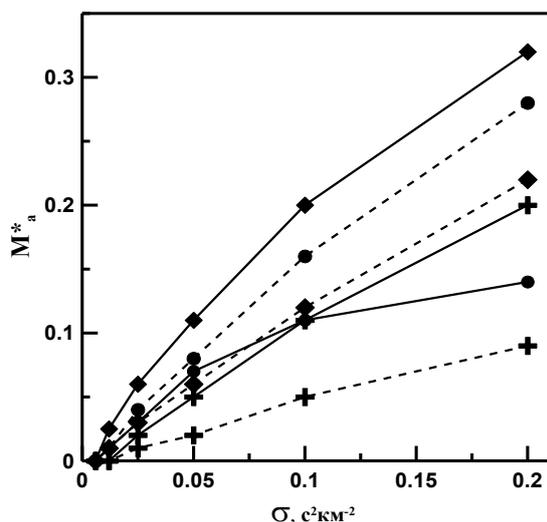


Рис.1. Зависимость параметра M_a^* (отношение массы вещества, испарившегося при абляции (M_a) и поэтому захваченного в диске, к суммарной массе тел (M_T) с радиусами $0 < R < R_0$ от коэффициента абляции σ . Круг, ромб, крест - расстояния от центральной планеты для Ганимеда, Каллисто, Титана, соответственно. $R_0 = 100$ м. - сплошная линия, $R_0 = 1000$ м. - штриховая линия.

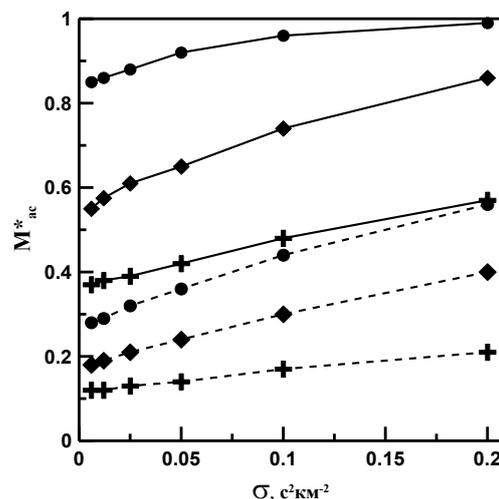


Рис.2. Зависимость параметра M_{ac}^* (отношение всей захваченной массы в интервале размеров $0 < R < R_0$, состоящей из массы малых тел, захваченных в диск с радиусами $R < R_{1,max}$, плюс массы вещества, испаренного при абляции, и таким образом захваченного в диск) ко всей массе упавшего на диск вещества от коэффициента абляции σ . Круг, ромб, крест - расстояния от центральной планеты для Ганимеда, Каллисто, Титана, соответственно. $R_0 = 100$ м. - сплошная линия, $R_0 = 1000$ м. - штриховая линия.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-05-00685), программы Президиума РАН № 28.

Литература

- Canup R. M., Ward W. R. 2002. Formation of the Galilean satellites: Condition of accretion // *Astronom. J.* V.124. P. 3404–3423.
- Ceplecha A. Z., Revelle D. O., 2005. Fragmentation model of meteoroid motion, mass loss, and radiation in the atmosphere. *Meteoritics & Planetary Science* 40. № 1. Pp. 35–54.
- Gritsevich, M., and Koschny, D. 2011, Constraining the luminous efficiency of meteors // *Icarus*, 212(2), 877-884.
- Gritsevich M.I. 2009. Determination of parameters of meteor bodies based on flight observational data// *Advances in Space Research* 44. 323–334.
- Revelle D.O. 2005. Recent advanced in bolide entry modeling: a bolid potpourri. *Earth, Moon, and Planets*. V. 97: 1–35. DOI 10.1007/s11038-005-2876-4.
- Стулов В.П., Мирский В.Н., Вислый А.И. *Аэродинамика болидов*. М.: Наука, 1995, 240 с.
- Кронрод В.А., Макалкин А.Б. 2015. Захват вещества протоспутниковыми дисками Юпитера и Сатурна в результате взаимодействия падавших планетезималей с газовой средой дисков, *Труды ВЭСЭМПГ – 2015*, стр. 282-286.
- Макалкин А.Б., Дорофеева В.А. 2014. Аккреционные диски вокруг Юпитера и Сатурна на стадии образования регулярных спутников. *Астрономический Вестник*, 48(1), 64-80.
- Сафронов В.С. 1969. Эволюция допланетного облака и образование Земли и планет. М.: Наука, 244 с.

УДК 550.41:550.42

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛОВОГО СОСТАВА СИЛИКАТНОЙ ЛУНЫ НА ОСНОВЕ ИНВЕРСИИ ГРАВИТАЦИОННЫХ И СЕЙСМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Кронрод Е.В.¹, Кусков О.Л.¹, Кронрод В.А.¹, Нефедьев Ю.А.²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань (e.kronrod@gmail.com)

CALCULATION OF BULK SILICATE MOON COMPOSITION ON THE BASIS OF SELENODETTIC AND SEISMIC DATA

Kronrod E.V.¹, Kuskov O.L.¹, Kronrod V.A.¹, Nefedyev Yu.A.²

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²Kazan Federal University, Kazan (e.kronrod@gmail.com)

Abstract. We have obtained bulk silicate Moon (crust + mantle, BSM) composition from gravity and seismic data inversion. It was shown that abundance of refractory oxides in the mantle depends on thermal state and can be divided into two groups. For cold BSM models Al₂O₃ ~ 3.0-4.6 wt.% is similar to the Al₂O₃ content in the Bulk Silicate Earth (BSE), whereas hot models are enriched in Al₂O₃ (~ 5.1-7.3 wt.%) compared to BSE (Al₂O₃ ~ 1.2 – 1.7 × BSE). In contrast, both types of models possess almost constant concentrations of FeO ~ 12-13 wt.% and MG# 80-81.5, completely different from those of BSE (FeO ~ 8 wt.% and MG# 89). It can be concluded that for geophysically possible temperature distribution silicate part of the Moon is enriched in FeO and depleted in MgO compared to BSE.

Keywords: Moon, internal structure, chemical composition, temperature, thermodynamic properties

Одной из наиболее важных задач геохимии Луны является определение ее валового состава – концентраций основных оксидов SiO₂, Al₂O₃, FeO и магнезиального числа MG#, влияющих на минералогию, физические свойства мантии, термодинамику и динамику магматической переработки и кристаллизации лунного магматического океана (lunar magma ocean, LMO). Цель настоящей работы заключается в оценке этих геохимических параметров на основе совместной инверсии гравитационных, сейсмических и петрологических данных методом Монте-Карло в сочетании с методом минимизации свободной энергии Гиббса в рамках системы Na₂O-TiO₂-CaO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (NaTiCFMAS).

Подход. Рассматривается модель дифференцированной в результате частичного плавления первоначально однородной Луны - модель магматического океана (lunar magma ocean, LMO) (Dauphas et al., 2014). На основе инверсии гравитационных (Williams et al., 2014) и сейсмических (Gagnepain-Beuneix et al., 2016) данных построены внутренне согласованные модели химического состава, минералогии и скоростей P-, S-волн трехслойной мантии Луны.

Химический состав и физические свойства каждой зоны мантии (i = 1, 2, 3), определяются в результате решения обратной задачи в рамках системы NaTiCFMAS с твердыми растворами (Kronrod et al., 2011, Kuskov et al., 2014). Скачки состава допускаются лишь на геофизических границах. В каждой зоне составы считаются постоянными и равными значениям в некоторых средних точках по разрезу мантии в сочетании с естественным требованием отсутствия инверсии плотности.

Моделирование состава и физических свойств мантии Луны проводилось в интервале концентраций оксидов, охватывающем набор потенциально возможных лунных составов (Taylor, 1982; Snyder et al., 1992; Longhi, 2006, Kronrod et al., 2011 и др.) (мас. %):

$$25 \leq \text{MgO} \leq 45\%, 40 \leq \text{SiO}_2 \leq 55\%, 5 \leq \text{FeO} \leq 15\%, 0,1 \leq \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 7\%,$$

причем концентрации Al₂O₃ и CaO связаны хондритовой зависимостью CaO ~ 0,8Al₂O₃; Na₂O = 0,05% и TiO₂ = 0,2 мас.% (Dauphas et al., 2014).

Решение задачи по определению валового состава Луны, плотности, скоростей P-, S-волн (V_p, V_s) в каждой зоне мантии, а также размеров ядра производится методом Монте-Карло (Kronrod et al., 2011) (выборка по равномерному распределению). Для расчетов равновесного состава минеральных ассоциаций и их физических свойств применяется метод минимизации свободной энергии Гиббса с учетом уравнений состояния минералов в приближении Ми-Грюнайзена-Дебая на основе программного комплекса THERMOSEISM.

Температура в мантии Луны. По совокупности литературных данных (Gagnepain-Beuneix et al., 2006; Khan et al., 2007; Kuskov et al., 2014a и др.) диапазон температур в мантии покрывает область, удовлетворяющую ограничениям (рис. 1):

$$450 < T_{150\text{км}} < 700^\circ\text{C}, \quad 750 < T_{500\text{км}} < 1200^\circ\text{C}, \quad 1000 < T_{1000\text{км}} < 1400^\circ \quad (1)$$

с дальнейшим возрастанием температуры до границы с ядром. В расчетах химического состава мы рассматриваем всю совокупность селенотерм, лежащих в заданном интервале и удовлетворяющих ограничениям по производным. Каждая селенотерма дополнительно удовлетворяет условию убывания градиента температуры с глубиной $(dT/dH)_{i+1} < (dT/dH)_i$. Максимальная величина dT/dH при нулевом градиенте плотности монотонно уменьшается от величины ~ 1.17 град/км в верхней мантии до ~ 0.5 град/км при $H = 1000$ км (Kuskov et al., 2014a).

В качестве интегральной характеристики термального состояния Луны выбрана средняя объемная мантийная температура T_{mean} , которая для нашей модели вычисляется из выражения:

$$T_{\text{mean}} = (T_u V_u + T_m V_m + T_l V_l) / (V_u + V_m + V_l), \quad (2)$$

где T_u, T_m, T_l – средняя температура ($^\circ\text{C}$) в трех зонах мантии, V_u, V_m, V_l – объемы верхней, средней и нижней мантии с учетом того, что радиус ядра, найденный в результате решения обратной задачи при средней мощности коры 39 км, находится в интервале 260-280 км, что согласуется с Williams и др. (2014). Поскольку в нашей модели температура в каждой зоне мантии считается равной температуре на некоторой средней для данной зоны глубине, то с учетом объемов трех зон мантии T_{mean} можно представить в виде:

$$T_{\text{mean}} = 0.33T_{150} + 0.478T_{500} + 0.193T_{1000} \quad (3)$$

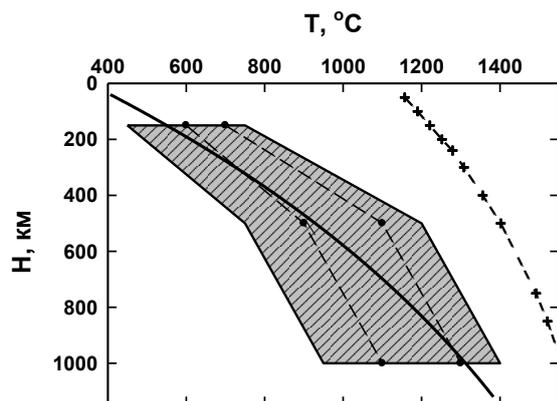


Рис. 1. Модельные распределения температуры в мантии Луны по совокупности литературных данных (Hood, Jones, 1987; Kuskov, Kronrod, 2009; Lognonné et al., 2003; Gagnepain-Beuneix et al., 2006; Khan et al., 2006a,b; Kuskov et al., 2014a). Профили всех селенотерм отвечают условиям возрастания температуры по глубине $T_{i-1} \leq T_i \leq T_{i+1}$. Сплошная линия – профиль температуры по уравнению $T(^\circ\text{C}) = 351 + 1718\{1 - \exp[-0.00082H(\text{км})]\}$ (Kuskov, Kronrod, 2009). Кресты – солидус перидотита (Hirshmann, 2000). Штриховыми линиями показаны профили для «холодной» ($T_{150} = 600^\circ\text{C}$, $T_{500} = 900^\circ\text{C}$, $T_{1000} = 1100^\circ\text{C}$) и «горячей» ($T_{150} = 700^\circ\text{C}$, $T_{500} = 1100^\circ\text{C}$, $T_{1000} = 1300^\circ\text{C}$) моделей Луны.

Результаты. Согласно (1-3), значения T_{mean} находятся в интервале $690\text{--}1075^\circ\text{C}$ и могут быть использованы в качестве информативного параметра для оценки влияния вариаций температуры на концентрации основных породообразующих оксидов FeO, Al_2O_3 , SiO_2 и MG# в силикатной Луне (мантия + кора), представленных на рис. 2. В терминах T_{mean} все термальные модели можно условно разделить на «холодные» с $T_{\text{mean}} \sim 690\text{--}860^\circ\text{C}$ и «горячие» с $T_{\text{mean}} \sim 925\text{--}1075^\circ\text{C}$.

Распространенность тугоплавких оксидов в лунных породах в зависимости от термального состояния попадает в две различные группы. Холодные (землеподобные) модели BSM по валовому содержанию $\text{C}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3,0\text{--}4,6$ мас.% согласуются с предыдущими оценками $3,6\text{--}4,5\%$ Al_2O_3 для Луны (Khan et al., 2007, Kronrod, Kuskov, 2011 и др.) и близки к значениям $4\text{--}4,5$ мас.% Al_2O_3 для BSE (Dauphas et al., 2014, McDonough W.F., 1990). Горячие (не землеподобные) модели BSM существенно обогащены $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 5,1\text{--}7,3$ мас.% ($\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1,2 - 1,7 \times \text{BSE}$) по сравнению с BSE и близки к лунным значениям $\sim 6\%$ Al_2O_3 по геохимическим и геофизическим данным (Taylor, 1982, Kuskov et al., 2014, Longhi, 2006).

Напротив, вне зависимости от распределения температуры $\text{C}(\text{FeO})$, $\text{C}(\text{MgO})$ и MG# в силикатной Луне слабо зависят от термального состояния, находятся в узких пределах $12,2\text{--}13,2$ мас.% FeO, MG# $80\text{--}81,5$ (рис. 2) и $29,5\text{--}30,5$ мас.% MgO. Полученные значения согласуются с другими оценками $12\text{--}13\%$ FeO (Khan et al., 2007, Kronrod, Kuskov, 2011, Taylor, 1982), которые в 1.5 раза больше, принятых для BSE (FeO $\sim 8\%$) (Dauphas et al., 2014; McDonough, 1990). Величина

MG# (рис. 2) согласуется с большинством петрологических и геофизических оценок для Луны (Khan et al., 2007, Kronrod, Kuskov, 2011, McDonough, 1990 и др.), но меньше MG# 85 (McDonough, 1990), и значительно меньше MG# 89 для BSE (Dauphas et al., 2014; McDonough, 1990, Ringwood, 1977). Это означает, что для всех возможных распределений температуры силикатная фракция Луны обогащена FeO и обеднена MgO по отношению к BSE.

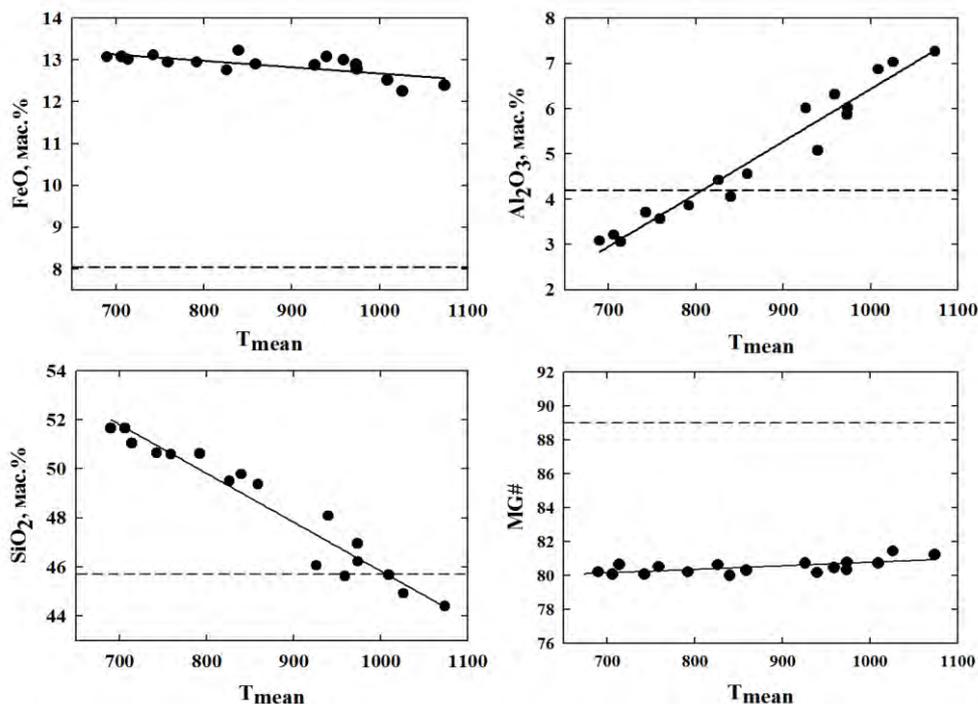


Рис. 2. Валовые концентрации FeO, Al₂O₃, SiO₂ и MG# в силикатной фракции Луны (мантия + кора) в зависимости от параметра T_{mean} , полученные обращением сейсмических и гравитационных данных (табл. 1). Точками показаны средние значения частотных распределений концентраций оксидов и MG# в предположении нормального распределения. Пунктиром показаны соответствующие параметры для BSE (Ringwood, 1977; McDonough, 1990; Dauphas et al., 2014).

Таким образом, для всей рассмотренной области температур (рис. 1) силикатная фракция Луны обогащена FeO и обеднена MgO по отношению к BSE (рис. 2). Большинство геохимических и геофизических оценок по этим критериям свидетельствуют о принципиальном различии химического состава силикатных оболочек Луны и Земли, что отвергает возможность формирования Луны из вещества примитивной мантии Земли.

Благодарности. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 18-05-00225, 17-35-50099 мол_нр), программы Президиума РАН № 17.

Литература

- Dauphas N., Burkhardt C., Warren P. H., Fang-Zhen T. // *Phil. Trans. R. Soc. A*. 2014. V. 372, 20130244.
 Gagnepain-Beyneix J., Lognonné P., Chenet H., Lombardi D., Spohn T. // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2006. V. 159. P. 140-166.
 Khan A., Connolly, J.A.D., MacLennan J., Mosegaard K. // *Geophys. J. Int.* 2007. V. 168. P. 243–258.
 Kronrod V.A., Kuskov O.L. // *Izv. Phys. Solid Earth*. 2011. V. 47. P. 711-730.
 Kuskov O.L., Kronrod V.A., Kronrod E.V. // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2014. V. 235. P. 84-95.
 Longhi J. // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2006. V. 70. P. 5919–5934.
 McDonough W.F. // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1990. V. 101. P. 1-18
 Ringwood A.E. // *The Moon*. 1977. V. 16. P. 389–423.
 Taylor S.R. *Planetary Science: A Lunar Perspective*. LPI. Houston. TX. 1982. 481 pp.
 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., Wicczorek M.A., Andrews-Hanna J.C., Head J.W., Kiefer W.S, Matsuyama I., McGovern P.J., Taylor G.J., Zuber M.T. // *J. Geophys. Res.: Planets*. 2014. DOI: 10.1002/2013JE004559

УДК 550.42

**ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ - НАХОДОК
НЕОПРЕДЕЛЕННОГО ГЕНЕЗИСА**

Куюнко Н.С., Скрипник А.Я., Алексеев В.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (AVAL37@mail.ru)

THERMOLUMINESCENT RESEARCH OF SAMPLES-FINDING UNCERTAINTY GENESIS

Kuyunko N.S., Skripnik A.Ya., Alexeev V.A.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (AVAL37@mail.ru)

Abstract. The measurements of natural and artificial thermoluminescence of seven samples of unknown origin were performed to determine the possibility of their extraterrestrial origin.

Keywords: meteorites, thermoluminescence method, identification of extraterrestrial substance

Термолюминесценция (ТЛ) является одним из распространенных методов исследования вещества метеоритов (Sears, 1988). Различают два вида ТЛ: естественную (ТЛ_{нат}), запасенную метеоритом в космическом пространстве, и индуцированную (ТЛ_{инд}), наведенную от внешнего источника ионизирующего излучения в лабораторных условиях. Измерения ТЛ_{нат} используются для оценки орбит метеоритов (Алексеев и др., 2012), их земных возрастов, анализа ударного метаморфизма и идентификации парных образцов метеоритов-находок (Sears, 1988). ТЛ_{инд} отражает изменения кристаллической структуры полевого шпата в результате теплового или наведенного ударом метаморфизма. Измерения ТЛ_{инд} успешно используются для изучения метаморфизма и ударно-тепловой истории метеоритов (Алексеев и др., 2008; 2012). Термолюминесцентный метод был также применен (Куюнко и др., 2016а; 2016б) для идентификации внеземного вещества. Идентификация выпавших на Землю метеоритов не вызывает трудностей при наличии коры плавления, характерного рельефа поверхности или кратера на месте находки. Однако часто происхождение находки неопределенно и только привлечение прецизионных методов анализа позволяет установить природу вещества. Например, сравнительный анализ содержания космогенных и естественных радионуклидов, измеренных на гамма-спектрометрическом комплексе без разрушения образца, с высокой степенью надежности может ответить на вопрос о его земном или космическом происхождении (Алексеев, Горин, 2004). Информация о термолюминесцентных свойствах находки (интенсивность свечения, положение максимума и характерные особенности кривой высвечивания) в сопоставлении с аналогичными характеристиками метеоритов разных химических классов были использованы нами с целью установления возможности (или невозможности) внеземного происхождения найденного объекта.

В данной работе выполнены измерения ТЛ естественной и наведенной в лабораторных условиях рентгеновским излучением семи образцов-находок, поступивших в коллекцию метеоритов ГЕОХИ РАН для установления возможности их внеземного происхождения.

Методика измерений

Для исследования валовые пробы 0.7-1.0 г дробили и измельчали в яшмовой ступке под слоем этилового спирта. После высыхания на воздухе в течение суток отделяли магнитную фракцию ручным магнитом. Из немагнитной фракции каждого 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 бинокляром. Растворитель удаляли сушкой на воздухе в течение суток.

Термолюминесценцию регистрировали на модифицированной установке ГЕОХИ. Изготовленный на основе платы L154 интерфейс позволил регистрировать на компьютере ток фотоумножителя (ФЭУ-93) и температуру нагрева образца. Дискретность регистрации составляла 1°C. Соединение установки с компьютером увеличило чувствительность измерений и точность воспроизведения кривых свечения. Выполненные измерения ТЛ показали, что температура пика на кривой свечения воспроизводится с ошибкой не более 1°C. Для расчетов параметров ТЛ использовали среднюю величину трех измерений.

Результаты

Интенсивность естественной и индуцированной рентгеновским излучением в лабораторных условиях термолюминесценции определялась по величине площади под пиком кривой высвечивания в интервале температур 50-350°C. Все значения ТЛ определялись в относительных единицах путём нормирования к соответствующим значениям ТЛ для хондрита Dhajala H3.8.

Характеристика и данные ТЛ-исследований образцов-находок, использованных в данной работе, приведены на рис. 1 и в таблице 1.

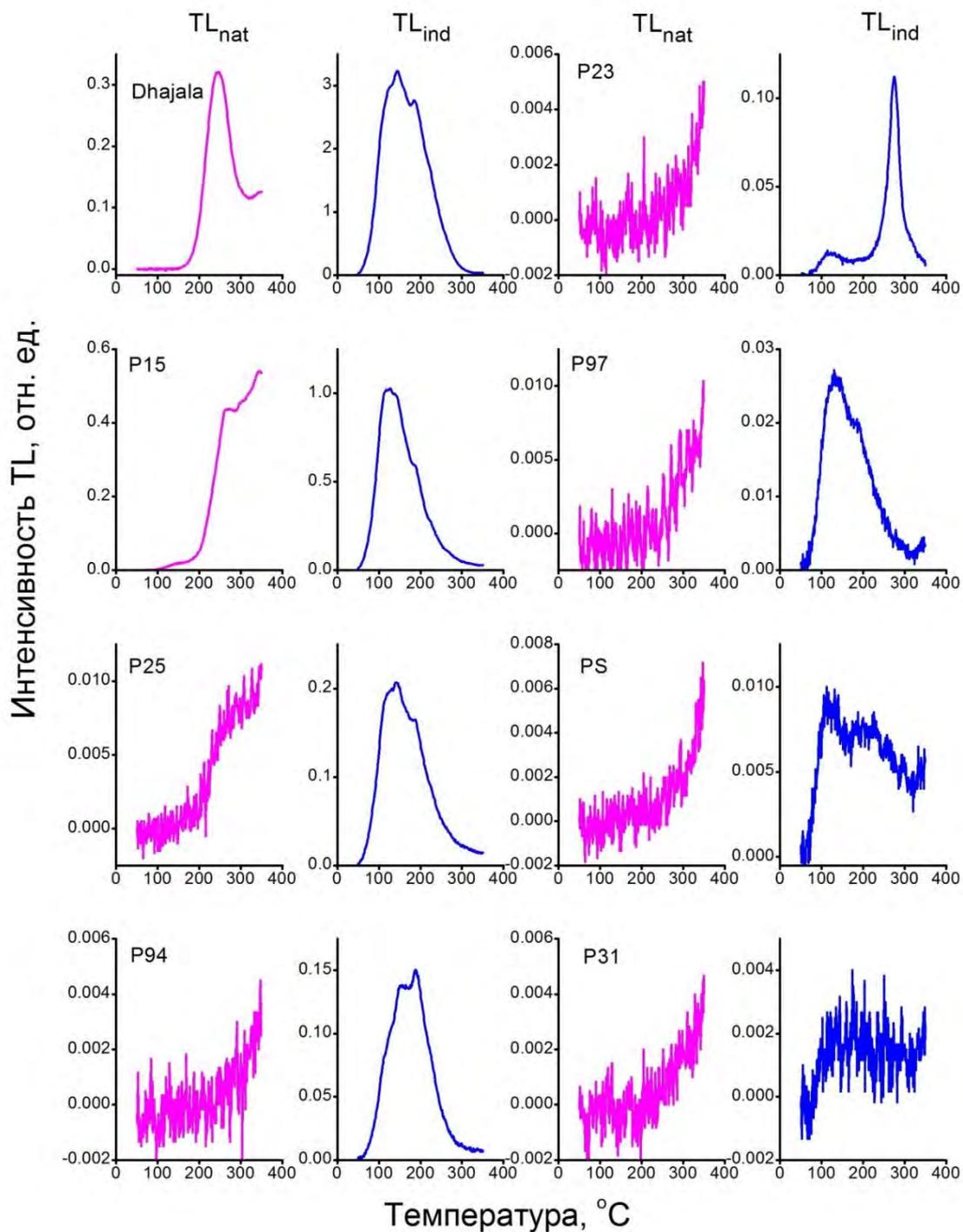


Рис. 1. ТЛ-кривые для хондрита Dhajala H3.8 и образцов неопределенного генезиса. Обозначения образцов соответствуют таковым в таблице.

Таблица 1. Нормированные относительно хондрита Dhajala H3.8 значения естественной ($T_{\text{нат}}$) и индуцированной ($T_{\text{инд}}$) термолюминесценции в находках неопределённого происхождения.

Образец	Характеристика	$T_{\text{нат}}$	$T_{\text{инд}}$
P15	Гранит выветрелый (Ленинградская область, Ломоносовский район, 2017 г.)	1.935	3.064
P23	Стекловидный силикатный шлак (Молдавия, 2016 г.)	0.004	0.015
P25	Порода типа габбро-диабазы (Ямало-Ненецкий АО, найден на глубине 2.5 м в вечной мерзлоте, 2016 г.)	0.035	0.065
P31	Порода типа диабазы. Окислена. (Подмосковье, 2016 г.)	0.005	0.001
P94	Мелкозернистый габброид с белесой коркой выветривания (Подмосковье, 2017 г.)	0.003	0.044
P97	Порода типа габброида с окисленной коркой (Подмосковье, 2017 г.)	0.010	0.008
PS	Алюмосиликатный шлак (окрестности Самары, 2003 г.)	0.009	0.004

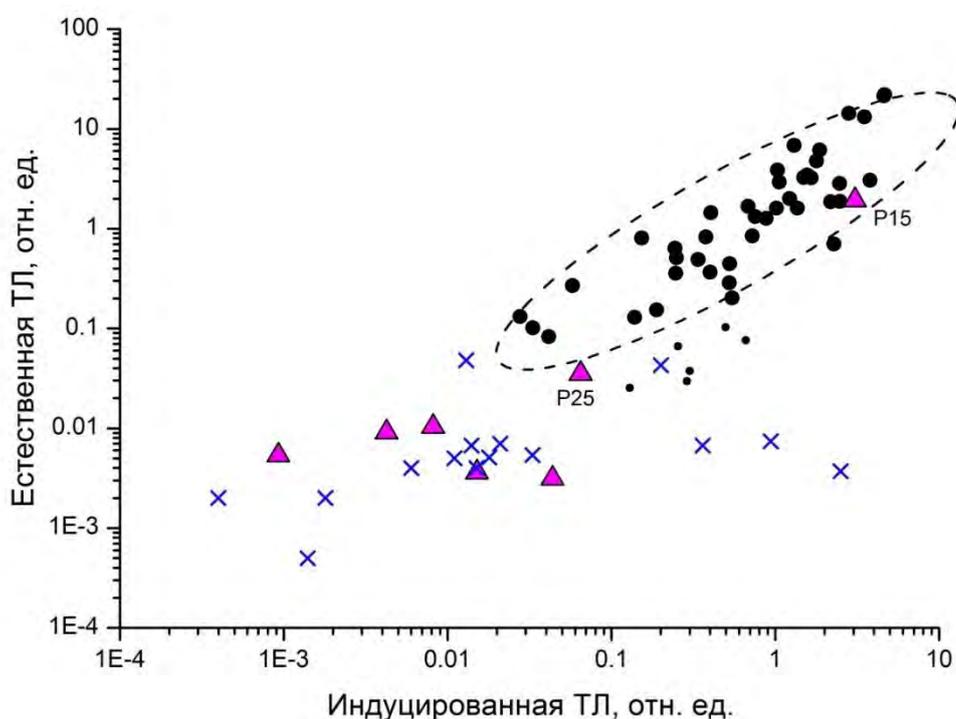


Рис. 2. Соотношение $T_{\text{нат}}$ и $T_{\text{инд}}$ в хондритах (кружки) и в образцах неопределённого генезиса (кресты – по данным (Кууюнко и др., 2016а); треугольники – новые данные). Кружки малого размера относятся к хондритам с возможными потерями естественной ТЛ.

Из этих данных следует, что как величина естественной ТЛ ($T_{\text{нат}}$), так и чувствительность к накоплению термолюминесценции ($T_{\text{инд}}$) изменяются в широком интервале значений – до трех порядков величины. При этом для большинства образцов неопределённого происхождения характеристики ТЛ-кривых (положение максимума пика, его ширина, форма ТЛ-кривой) существенно отличаются от соответствующих характеристик хондрита Dhajala и других метеоритов. Следует отметить, что в интервале 50-350°C спектры естественной термолюминесценции всех исследованных образцов не имеют четко выраженного максимума - интенсивность свечения $T_{\text{нат}}$ увеличивается с увеличением температуры (см. рис. 1). Ранее нами (Кууюнко и др., 2016а; 2016б; 2017) выполнены ТЛ исследования 47 метеоритов различных химических классов и по соотношению $T_{\text{нат}}$ и $T_{\text{инд}}$ была выделена область с положительной корреляционной зависимостью. Большинство метеоритов попало в эту область. Исключение составили метеориты с малым значением перигелия орбиты, что обусловило потерю $T_{\text{нат}}$ из-за нагрева Солнцем, а также найденные в пустынях хондриты, потерявшие $T_{\text{нат}}$ из-за частичного

отжига вследствие нахождения их в контакте с нагретым песком. На рис. 2 представлены соотношения значений $T_{\text{нат}}$ и $T_{\text{инд}}$ для метеоритов и образцов неопределенного генезиса, исследованных как в данной работе, так и ранее (Куюнко и др., 2016а). Пять образцов из семи находятся вне зоны метеоритов, наряду с ранее измеренными псевдометеоритами, и однозначно имеют земное происхождение.

Образцы P15 и P25 находятся на границе метеоритов и псевдометеоритов (рис. 2), для них характерны более высокие значения интенсивности $T_{\text{нат}}$ и $T_{\text{инд}}$, однако форма спектра естественной ТЛ (рис. 1) не позволяет отнести их к объектам космического происхождения. Более высокие значения $T_{\text{нат}}$ могут быть обусловлены техногенным происхождением этих образцов, а высокие значения $T_{\text{инд}}$ - значительным содержанием полевого шпата.

Выводы

Метод термолюминесценции был использован для установления возможности внеземного происхождения найденных объектов. Измерения естественной и наведенной в лабораторных условиях рентгеновским излучением термолюминесценции семи образцов-находок позволяют сделать вывод, что все они являются земными породами. Для двух образцов предполагается их техногенное происхождение.

Работа частично поддержана Программой № 28 фундаментальных исследований Президиума РАН.

Литература

- Алексеев В.А., Горин В.Д. (2004) Идентификация космического вещества по соотношению содержаний космогенных и естественных радионуклидов // *Аст. вестник*. Т. 38. № 2. С. 108-112.
- Алексеев В.А., Горин В.Д., Ивлиев А.И., Кашкаров Л.Л., Отт У., Садиленко Д.А., Устинова Г.К. (2012) Комплексные исследования термолюминесценции, благородных газов, треков и радионуклидов в свежесвыпавших хондритах Ash Creek(L6) и Tamdakht(H5) // *Геохимия*. № 2. С. 1-22.
- Алексеев В.А., Горин В.Д., Ивлиев А.И., Кашкаров Л.Л., Устинова Г.К. (2008) Свежесвыпавшие хондриты Бухара (CV3) и Kilabo(LL6): параллельное изучение термолюминесценции, треков и космогенных радионуклидов // *Геохимия*. № 9. С. 915-933.
- Sears D.W.G. (1988) Thermoluminescence of meteorites: Shedding light on the cosmos // *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* V. 14. No. 1/2. P. 5-17.
- Куюнко Н.С., Скрипник А.Я., Алексеев В.А. (2016а) Применение термолюминесцентного метода для идентификации внеземного вещества // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19-20 апреля 2016 года. Отв. редактор А. А. Кадик. - М.: ГЕОХИ РАН. С. 98-99.
- Куюнко Н.С., Скрипник А.Я., Алексеев В.А. (2016б) Термолюминесценция как метод идентификации внеземного вещества. Материалы XVII Международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле», 26-28 сентября 2016 г., Москва. С. 169-171.
- Куюнко Н.С., Калинина Г.В., Алексеев В.А. (2017) Термолюминесцентные и трековые исследования метеоритов Ausson L5 и Доронинск H6. Материалы XVIII Международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле», 2-6 октября 2017г., Москва. С. 149-152.

УДК 552.63

НЕРАВНОВЕСНЫЙ ЭНСТАТИТОВЫЙ ХОНДРИТ АДHI КОТ ЕН4: ОСОБЕННОСТИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА**Лаврентьева З.А., Люль А.Ю.***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (lavza@mail.ru)***THE UNEQUILIBRATED ADHI KOT EN4 ENSTATITE CHONDRITE: THE PECULIARITIES OF TRACE ELEMENT COMPOSITION****Lavrentjeva Z.A., Lyul A.Yu.***Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (lavza@mail.ru)*

Abstract. Based on the study of the features of lithophile and siderophile trace element distributions in the accessory minerals from Adhi Kot EN4 enstatite chondrite a conclusion has been made that these peculiarities probably result from mixing effects of nebular fractionation, thermal metamorphism and shock.

Keywords: mineral fractions, trace element distributions, enstatite chondrites

Принято считать, что энстатитовые хондриты были образованы в сильно восстановительной среде. Это заключение подтверждается высоким отношением $Mg/(Mg + Fe)$ в оливине и пироксене, присутствием Si в Fe,Ni металле, наличием типичных литофильных элементов, таких как Ca, Mg, Mn и K в сульфидных минералах в энстатитовых хондритах (Weisberg et al., 2009). Фугитивности кислорода (fO_2), выведенные из обычной ассоциации минералов (чистый En, Si-содержащий металл, Mg-сульфиды) на несколько порядков ниже таковой системы солнечного состава (Grossman et al., 2008). Предполагается, что энстатитовые хондриты были образованы во внутренних регионах диска, в среде, которая была сильно восстановленной (т.е. с низкой фугитивностью кислорода), в противоположность окислительным условиям, которые наблюдаются в других группах метеоритов (McSween, 1988; Brearley, 1998). Энстатитовые хондриты подразделяются на высокожелезистую EN и низкожелезистую EL группы (Sears et al., 1982). Некоторые EN и большинство EL6 хондритов имеют ударно-расплавленные брекчии. Относительно обыкновенных и большинства углистых хондритов, энстатитовые хондриты обогащены летучими и среднелетучими элементами. В настоящей работе представлены данные о составе минеральных фракций энстатитового хондрита Adhi Kot EN4, которые рассматриваются с позиции космохимической истории EN хондритов. Брекчированный энстатитовый хондрит Adhi Kot EN4 состоит из кластов, обогащенных SiO_2 (12+5 об %), богатых хондрами кластов (55+10 об %) и матрицы (35+10 об %). Обогащенные кремнеземом класты являются новым типом вещества энстатитовых хондритов; они содержат кристобалита больше (18 – 28 вес %), чем энстатита (12 – 14 вес%), а также много найнинджерита и троилита (Rubin, 1983). Кристобалит обнаружен в форме ксеноморфных зерен (< 30 мкм) как в матрице, так и в кластах. Большие округлые зерна кристобалита наблюдаются внутри камаситовых кластов и ассоциируют с клиноэнстатитами. Пироксены присутствуют в тонкозернистой матрице и металлических кластах в виде включений идиоморфной и ксеноморфной форм (Leitch, 1982).

Образцы и методы исследования. Мы исследовали фракции акцессорных минералов – кристобалита (SiO_2), оливина $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$, желтого пироксена $Mg_2[Si_2O_6]$, сфалерита (ZnS), осборнита (TiN) и шрейберзита (Fe,Ni,Co) P из неравновесного энстатитового хондрита Adhi Kot EN4. Минеральные фракции были выделены вручную и с помощью физических методов сепарации. Определения содержаний элементов во фракциях проводились в Центральной лаборатории анализа вещества ГЕОХИ РАН оптимизированным вариантом инструментального нейтронно-активационного анализа. Метод разработан для анализа взвешенного вещества (Колесов, 2001).

Результаты и их обсуждение. Рассматриваются особенности микроэлементного состава акцессорных минералов, выделенных из неравновесного энстатитового хондрита Adhi Kot EN4. Анализ полученных данных химического состава во фракциях показал, что:

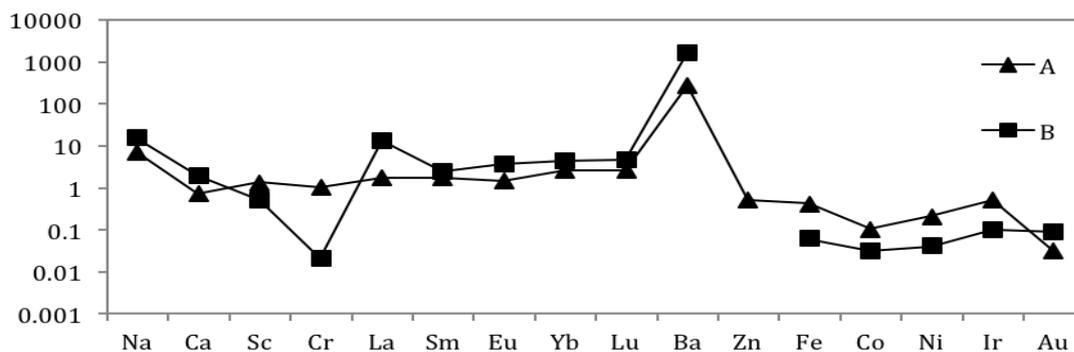


Рис.1. Нормированные к CI хондритам содержания элементов в крystalлите из энстатитового хондрита Adhi Kot EH4: 1 – фракция А («мелкозернистая»); 2 - фракция В («крупнозернистая»).

В *кristобалитах* (фракции А и В) (рис.1) наблюдаются значительные вариации в содержаниях литофильных и сидерофильных элементов. В «мелкозернистой фракции» кристаллита (А) обнаружено обогащение РЗЭ с явным преобладанием тяжелых элементов - $[(Lu/La)_A / (Lu/La)_{CI}] = 1.5$ и отрицательная Eu аномалия $[(Eu/Sm)_A / (Eu/Sm)_{CI}] = 0.8$. «Крупная фракция» кристаллита (В) обогащена легкими РЗЭ $[(La/Lu)_B / (La/Lu)_{CI}] = 2.9$ и имеет положительную Eu аномалию $[(Eu/Sm)_B / (Eu/Sm)_{CI}] = 1.5$. В распределении La относительно Sm в кристаллитах наблюдается некоторое фракционирование, проявляющееся в обогащении La фракции кристаллита В - $[(La/Sm)_B] / [(La/Sm)_A] = 5.4$. Отношение $(Ir/Au)_{A,B} / (Ir/Au)_{CI}$ в кристаллитах варьирует от 1.1 – 16.6, что свидетельствует о небулярном фракционировании этих элементов в этих фракциях. Фракция кристаллита А имеет отношение $[(Ir/Ni)_A / (Ir/Ni)_{CI}] / [(Au/Ni)_A / (Au/Ni)_{CI}] = 16.6$, большее, чем космическое (космическое - 3.44). Повышенная распространенность Ir относительно Au позволяет предположить об образовании «мелкозернистой фракции» кристаллита при совместной агломерации компонентов обогащенных тугоплавким металлом Ir с компонентами, содержащими не тугоплавкий металл Au.

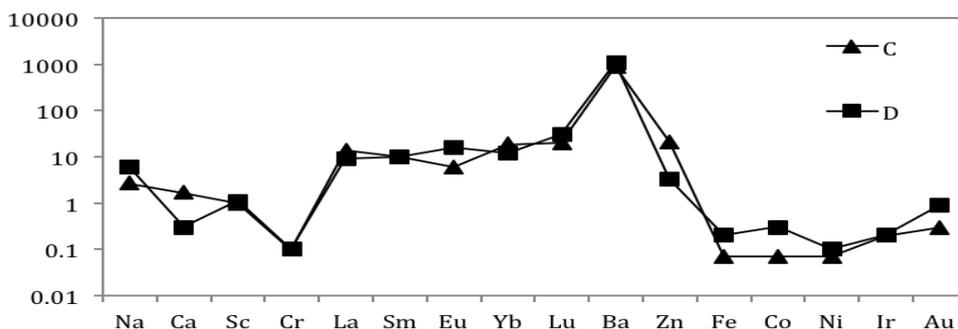


Рис.2. Нормированные к CI хондритам содержания элементов в оливинах из энстатитового хондрита Adhi Kot EH4: 1 – фракция С (оливин светло-зеленый); 2 - фракция D (оливин темно-зеленый).

В *светло-зеленом оливине* (фракция С) содержание Са на порядок выше, чем темно-зеленом оливине (фракция D) (рис.2). Содержания сидерофильных элементов в низко-кальциевом оливине выше, чем высоко-кальциевом оливине. Возможно, уровень содержания Са является индикатором тепловой истории оливинов. Во фракциях оливина обнаружено обогащение РЗЭ с явным преобладанием тяжелых РЗЭ - $[(Lu/La)_{C,D} / (Lu/La)_{CI}] = 1.4$ и 3.3 , соответственно, с отрицательной и положительной Eu аномалиями $[(Eu/Sm)_{C,D} / (Eu/Sm)_{CI}] = 0.8$ и 1.6 соответственно. Для светло-зеленого оливина характерно более высокое соотношение $[(La/Sm)_C / (La/Sm)_{CI}] = 1.4$, чем для темно-зеленого оливина - 0.9 . В светло-зеленом и темно-зеленом оливинах наблюдается обеднение легкими РЗЭ - $[(La/Lu)_{C,D} / (La/Lu)_{CI}] = 0.7$; 0.3 , соответственно.

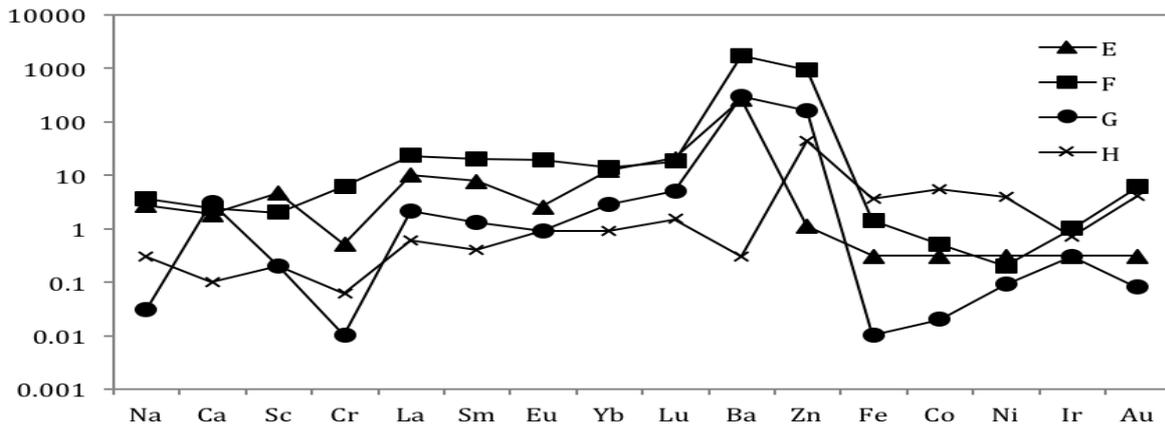


Рис.3. Нормированные к CI хондритам содержания элементов в минеральных фракциях из энстатитового хондрита Adhi Kot EH4: 1 – фракция E (желтый пироксен); 2 – фракция F (сфалерит); 3 – фракция G (осборнит); 4 – фракция H (шрейберзит).

В *желтом пироксене* (фракция E) (рис. 3.) наблюдается значительно более высокое содержание тугоплавкого элемента Sc по сравнению с таковым в других акцессорных минералах. В пироксене обнаружено обогащение РЗЭ с явным преобладанием тяжелых РЗЭ элементов - $[(Lu/La)_E / (Lu/La)_{CI}] = 2.0$ и самая низкая отрицательная Eu аномалия - $[(Eu/Sm)_E / (Eu/Sm)_{CI}] = 0.3$. Одной из особенностей распределения элементов в желтом пироксене является то, что отношение сидерофильных элементов с разными температурами конденсации к никелю $[(Fe, Co, Ir, Au/Ni)_E / (Fe, Co, Ir, Au/Ni)_{CI}] = 1.0$, которое свидетельствует о равномерном распределении этих элементов.

Сфалерит (фракция F) (рис. 3) обогащен тугоплавкими литофильными элементами Ca, Sc, РЗЭ, Ba и не тугоплавким элементом Na. Одной из особенностей распределения элементов в сфалерите является высокие содержания Cr, Au и РЗЭ по сравнению с их содержаниями в других акцессорных минералах. В сфалерите обнаружено обогащение РЗЭ с явным преобладанием легких РЗЭ - $[(La/Lu)_F / (La/Lu)_{CI}] = 1.3$ и отрицательной Eu аномалией $[(Eu/Sm)_F / (Eu/Sm)_{CI}] = 0.95$. Другой особенностью распределения элементов в сфалерите является высокие распространенности Co, Ir и Au относительно Ni - $[(Co, Ir, Au/Ni)_F / (Co, Ir, Au/Ni)_{CI}] = 2.5; 5.0; 12.0$, соответственно. рис. 3.) являются низкие содержания Cr, Fe, Ni, Co и Au относительно таковых в других акцессорных минералах. Распространенность тугоплавкого сидерофильного элемента Ir выше распространенностей не тугоплавких сидерофильных элементов Ni, Co и Au. Другой особенностью распределения элементов в осборните является высокие распространенности Ca относительно Sc - $[(Ca/Sc)_G / (Ca/Sc)_{CI}] = 15.5$; Ni относительно Co - $[(Ni/Co)_G / (Ni/Co)_{CI}] = 4.5$; Ir относительно Au - $[(Ir/Au)_G / (Ir/Au)_{CI}] = 3.7$ и низкие распространенности Na относительно K - $[(Na/K)_G / (Na/K)_{CI}] = 0.06$ и Fe относительно Ni - $[(Fe/Ni)_G / (Fe/Ni)_{CI}] = 0.09$.

Шрейберзит (фракция H) (рис. 3, 4) обогащен сидерофильными элементами Fe, Ni, Co и Au и обеднен Ir. В шрейберзите из энстатитового хондрита Adhi Kot EH4 наблюдается отрицательная Sm аномалия, где она ассоциирует с отрицательными Eu и Yb аномалиями. Сходные распределения Sm, Eu и Yb наблюдались в энстатите из неравновесных энстатитовых хондритов [Hsu, 1998]. Возможно, что фракция H содержит зерна энстатита. Одной из особенностей распределения элементов в шрейберзите является то, что соотношение между шттербием и европием в нем соответствует таковому в CI хондритах $[(Yb/Eu)_H / (Yb/Eu)_{CI}] = 1.0$.

Факторы обогащения *сидерофильными* элементами Fe, Ni, Co, Ir и Au во всех фракциях, за исключением шрейберзита и сфалерита, меньше единицы (Рис. 4). Все акцессорные минералы обогащены среднелетучими сидерофильными элементами As, Sb и Cu. Это обогащение свидетельствует о том, что имело место ударное плавление и по всей вероятности явилось причиной перераспределения этих элементов. В кристобалитах (A, B), желтом пироксене (E) и осборните (G) наблюдается обогащение труднолетучего Ir относительно легколетучего Au - $(Ir/Au)_{A,B,E,G} / (Ir/Au)_{CI} = 1.0 - 16.6$, что свидетельствует о небулярном фракционировании этих элементов в этих фракциях. О фракционировании в результате метаморфизма свидетельствует распределение этих элементов в оливинах (C, D), сфалерите (F) и шрейберзите (H) - $(Ir/Au)_{A,B,E,G} / (Ir/Au)_{CI} = 0.17 - 0.66$.

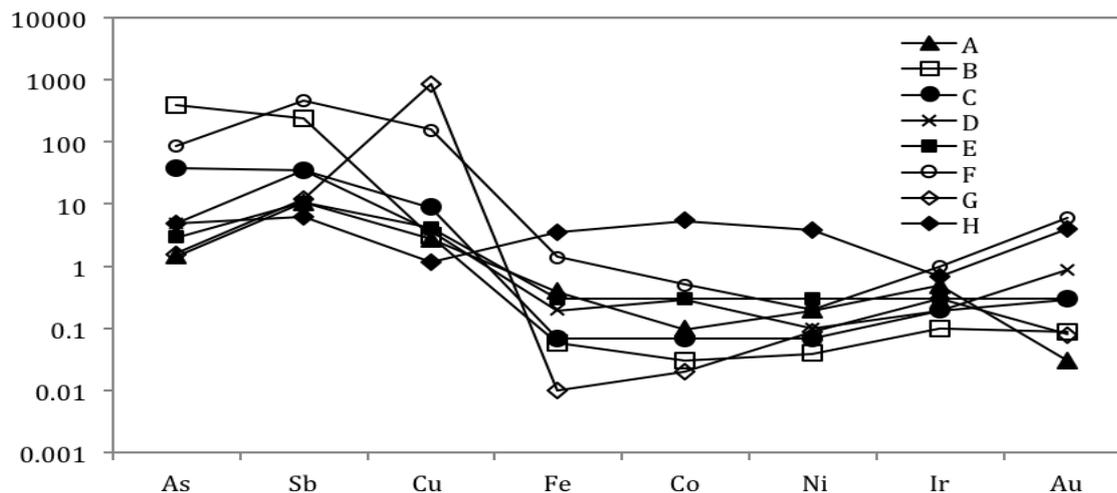


Рис. 4. Нормированные к CI хондритам сидерофильных содержания элементов в минеральных фракциях из энстатитового хондрита Adhi Kot EH4: 1 – фракция А («мелкозернистая»); 2 - фракция В («крупнозернистая»); 3 – фракция С (оливин светло-зеленый); 4 - фракция D (оливин темно-зеленый). 5 – фракция E (желтый пироксен). 6 – фракция F (сфалерит); 7 – фракция G (осборнит); 8 – фракция H (шрейберзит).

Закключение. На основании полученных данных об особенностях микроэлементного состава аксессуарных минералов в энстатитовом хондрите Adhi Kot EH4 сделано заключение, что небулярное фракционирование, процессы метаморфизма и ударные процессы сыграли существенную роль в распределении микроэлементов в минералах метеорита EH группы.

Литература

- Brearely A. J. and Jones R.H. (1998) Chondritic meteorites. In: Papike J.J. (Ed.). Reviews in mineralogy, planetary materials. V. 36. Mineralogical society of America.
- Grossman, L., Beckett, J.R., Fedkin, A.V., Simon, S.B., Ciesla, F.J., (2008). Redox conditions in the solar nebula: Observational, experimental, and theoretical constraints. *Rev. Mineral. Geochem.* 68. P 93 –140.
- Hsu W., Crozaz G. (1998) Mineral chemistry and the origin of enstatite in unequilibrated enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* V.62.P.1993 – 2004.
- Колесов Г.М., Шубина Н.А., Люль А.Ю. (2001) Оптимизация инструментального нейтронно-активационного анализа внеземного вещества: фрагментов лунных пород, метеоритов, хондр и ультратугоплавких пород. *ЖАХ Т.56. №11.С. 1169 – 1172.*
- Leitch C.A., Smith J.V. (1982) Petrography, mineral chemistry and origin of type I enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* V.46. P.2083 – 2097.
- McSween H. Y. (1988) Thermal metamorphism in meteorites and the early solar system (eds. J.F. Kerridge and M. S. Matthews), P. 102 -113.
- Rubin A.E. (1983) The Adhi Kot breccia and implications for the origin of chondrites and silica-rich clasts in enstatite chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* V.64. P. 201 – 212.
- Sears D.W., Kallemeyn G. W., Wasson I. T. (1982) The compositional classification of chondrites II. The enstatite chondrite groups. *Geochim. Cosmochim. Acta.* V. 46. P. 597 - 608.
- Weisberg M. K., Ebel D. S., Connolly Jr., Kita N. T., Ushikubo T. (2009) Petrologic – geochemical study of chondrules in enstatite chondrites. *Lunar Planet. Sci. Conf.* XL. # 1886.

УДК 523.681.5

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В L6 ХОНДРИТАХ**Литасов К.Д.¹, Бадюков Д.Д.², Похиленко Н.П.¹**¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, ²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (klitasov@igm.nsc.ru)**RAMAN SPECTROSCOPY OF HIGH-PRESSURE MINERALS IN L6 CHONDRITES****Litasov K.D.¹, Badyukov D.D.², Pokhilenko N.P.¹**¹Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, ²Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (klitasov@igm.nsc.ru)

Abstract. Raman spectroscopic study of the shock melt veins in L6 chondrite Dhofar 717 and Dhofar 864 shows presence of the wide range of high-pressure minerals. Primary minerals of chondrite matrix include olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, maskelynite, chromite, apatite, merrillite, troilite and kamacite. The shock-melt veins of up to 1 cm in size contain fragments of the high-pressure minerals: ringwoodite, wadsleyite, majorite, akimotoite, jadeite, lingunite, tuite, and quenched melt made of majorite, akimotoite, ringwoodite, troilite and kamacite. Some zones of the solid-state transformation of orthopyroxene to majorite and akimotoite contain vitrified glass, which may represent former bridgmanite. The studied mineral assemblages of L6 chondrite indicate high initial pressures and temperatures of shock events exceeding 20-25 GPa and 2500 K. An appearance of lingunite may indicate original presence of bridgmanite as they have nearly similar minimum pressure of stability.

Keywords: chondrite, shock-melt veins, shock metamorphism, ringwoodite, majorite, bridgmanite

Данные по стабильности высокобарических минералов, найденных в метеоритах, в статических и ударных экспериментах в совокупности с данными по диффузии элементов, кинетике фазовых переходов и датированию ударных событий позволяют получить первичную информацию для разработки теоретических моделей ударных событий на ранних стадиях образования Солнечной системы (Gillet, El Goresy, 2013). Большинство высокобарических фаз установлены в хондритовых метеоритах, где обнаружены высокобарические модификации оливина – рингвудит, вадслеит и аренсит, ортопироксена – мэйджорит, акимотоит и хемлит, плагиоклаза – жадеит (+SiO₂) и лингунит, апатита – туит и хромита – ксиит (Tomioka, Miyahara, 2017). Ряд других минералов высокого давления обнаружен в лунных и марсианских метеоритах. Образование этих минералов связано как с твердофазными переходами при ударном воздействии на первичные минералы, так и при прямой кристаллизации из ударного расплава. Одним из основных методов идентификации высокобарических минералов в метеоритах является (рамановская) спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). В данной работе приведены результаты спектроскопического исследования ударно-расплавных жил в хондритовых метеоритах группы L6 Dhofar 717 и 864 и сделаны выводы о *PT*-параметрах, зафиксированных в этих метеоритах после ударного события.

Для изучения были приготовлены полированные шлифы метеоритов с размером образца 2-3 см. Исследования микроструктуры и состава минералов проводились методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Tescan MYRA 3 LMU с энергодисперсионной приставкой X-Max-80 Oxford Instruments в ИГМ СО РАН, Новосибирск. Условия съемки – 15 кВ и 1 нА. Идентификацию высокобарических минералов проводили с помощью КР спектроскопии на приборе Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 с твердотельным лазером 532 нм в ИГМ СО РАН (Новосибирск).

Первичные минералы основной массы, вмещающей ударно-расплавные (УР) жилы, представлены оливином (форстерит 75%, далее Ф_{0.75}), ортопироксеном (энстатит (Эн) 76-78%, ферросилит (Фс) 20-22%, волластонит (Во) 1-2%, Al₂O₃ = 0.3 мас.%), клинопироксеном (Эн₄₇Фс₈Во₄₅, Al₂O₃ = 0.5 мас.%), стеклом плагиоклазового состава (маскелинитом) (альбит (Аб) 84%, анортит (Ан) 10%, ортоклаз (Ор) 6%), хромитом, фосфатами (хлорапатит и мерриллит), троилитом и камаситом.

В основной массе выделяются УР жилы толщиной до 1 см. Они состоят из фрагментов первичных минералов, в основном преобразованных в высокобарические модификации, и

закаленного раскристаллизованного расплава, состоящего из силикатов, троилита и камасита (рис.1). Большая часть силикатов жил представлена мэйджоритовым гранатом ($\text{Эн}_{70-74}\text{Фс}_{21-25}\text{Во}_{4-5}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,8-4,9$ мас.%, $\text{Na}_2\text{O} = 0,5-1,4$ мас.%) и рингвудитом (Фо_{66-68}).

Крупные выделения высокобарических минералов встречаются как в пределах самих жил, так и по их краям, замещая основные минералы хондритов. Оба метеорита содержат относительно крупные зерна, точнее микрокристаллические агрегаты, рингвудита фиолетового цвета размером до 100-200 мкм, которые легко диагностируются в проходящем свете петрографического микроскопа. На рис.2 показаны КР спектры рингвудита, вадслеита, жадеита, лингунита, акимотоита и акимотоит-мэйджоритового агрегата.

Рингвудит (Фо_{61-64}) полностью замещает оливин в обломках породы внутри УР жил. Также он замещает краевые зоны зерен оливина вдоль жил, проникая на глубину до 1-2 мм. Включения лингунита ($\text{Аб}_{82-84}\text{Ан}_{11-13}\text{Ор}_{5-6}$) соседствуют с рингвудитом (Фо_{60-68}) - вадслеитовыми (Фо_{81-89}) агрегатами.

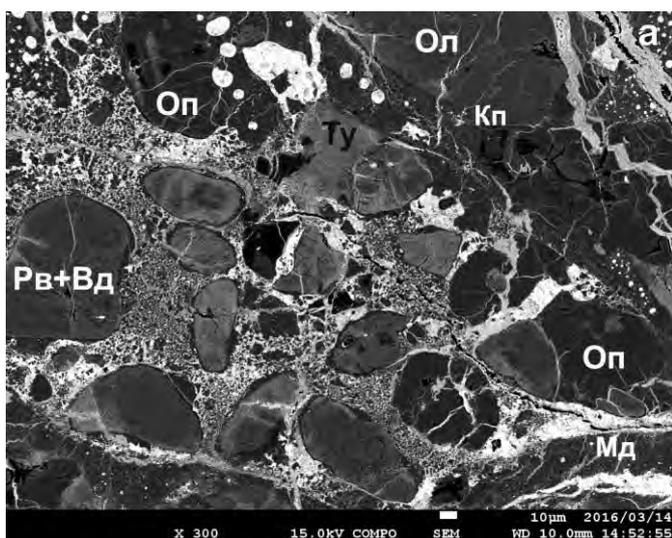


Рис. 1. Фрагмент ударно-расплавной жилы с включениями рингвудита (Рв), вадслеита (Вд) и туита (Ту) в хондрите Dhofar 717. Мд – мэйджорит основной массы УР жилы.

В хондрите Dhofar 717 были найдены частично подплавленные зерна ортопироксена с зонами акимотоита ($\text{Эн}_{80-82}\text{Фс}_{17-19}\text{Во}_1$) и акимотоита с мэйджоритом ($\text{Эн}_{76-77}\text{Фс}_{22-23}\text{Во}_1$). В хондрите Dhofar 864 также встречены подобные агрегаты. Внутри этих агрегатов обнаружены зерна с частично аморфизованной структурой, которые похожи на экспериментально синтезированный бриджманит (Litasov et al., 2003). Однако однозначных доказательств присутствия бриджманита в этих образцах получить пока не удалось. КР спектр этой фазы не снимается из-за быстрой аморфизации и выгорания даже при слабой мощности лазера, а для снятия рентгенограммы зерна слишком мелкие. Следует отметить, что в работе (Tschauer et al., 2014), где был охарактеризован бриджманит из L6 хондрита Tenham (и дано название минерала), доказательства его присутствия весьма спорны. На рентгенограмме, полученной с

помощью дифрактометрии на установке синхротронного излучения, авторы выделили 11% бриджманита в зерне УР жилы, игнорируя возможное присутствие мэйджорита. Поэтому, 1-2 пика бриджманита, которые видны на рентгенограмме, на наш взгляд не являются однозначным доказательством находки этого минерала. Тем не менее наличие витрифицированных участков стекла в ударно-метаморфизованных зернах ортопироксенового состава указывает на первоначальное формирование бриджманита (Tomioka, Fujino, 1997; Miyahara et al., 2011).

Минеральные ассоциации хондритов Dhofar 717 и 864 свидетельствуют о высоких пиковых параметрах ударного воздействия в области стабильности мэйджорита (>20 ГПа и >2500 К) и бриджманита (>25 ГПа и >2500 К) (поля 1 и 2 на рис.3). Присутствие лингунита (поле 3) практически напрямую указывает на пиковые давления в области устойчивости бриджманита. Поле чистого рингвудита и ассоциации лингунит + Al-мэйджорит соответствует чуть меньшим давлениям, а ассоциация вадслеит + рингвудит (поле 4 на рис.3) ограничивает *PT*-параметры интервалом 13-18 ГПа и 2000-2200 К. Высоким давлениям отвечают и ассоциации, показывающие твердофазные переходы ортопироксена в мэйджорит, акимотоит и бриджманит. Наличие акимотоита весьма интересно, так как он является довольно низкотемпературным минералом (20-23 ГПа и 1800-2000 К, поле 5 на рис.3). Его появление связано с резким сбросом пиковых температур и быстрой кинетикой трансформации бриджманита в акимотоит (Feng et al., 2017).

Необходимо отметить, что сравнение ассоциаций высокобарических минералов в метеоритах с полями термодинамической стабильности фаз на равновесных фазовых диаграммах не совсем корректно. Необходимо учитывать кинетику фазовых превращений, так как длительность ударных процессов в метеоритах составляет $10^{-3}-10^0$ секунд (Sharp, DeCarli, 2006;

Gillet, El Goresy, 2013). Тем не менее, сравнение с ударным экспериментом еще менее информативно, так как формирование высокобарических минералов в них практически не происходит, даже при давлениях в 60-100 ГПа (напр., (Stoffler et al., 1991)) из-за короткой длительности ударного импульса ($\sim 10^{-7}$ сек). Потенциально важными являются эксперименты со сферически сходящейся ударной волной (Козлов, Сазонова, 2012). В подобных экспериментах длительность ударного импульса составляет $\sim 10^{-6}$ сек с повторными импульсами меньшей интенсивности. В результате, в подобных экспериментах с природными горными породами были получены высокобарические фазы, такие как рингвудит и, возможно, бриджманит (Козлов, Сазонова, 2012). Детальная характеристика продуктов экспериментов в сферических ударных волнах является одним из перспективных направлений дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 17-05-00851).

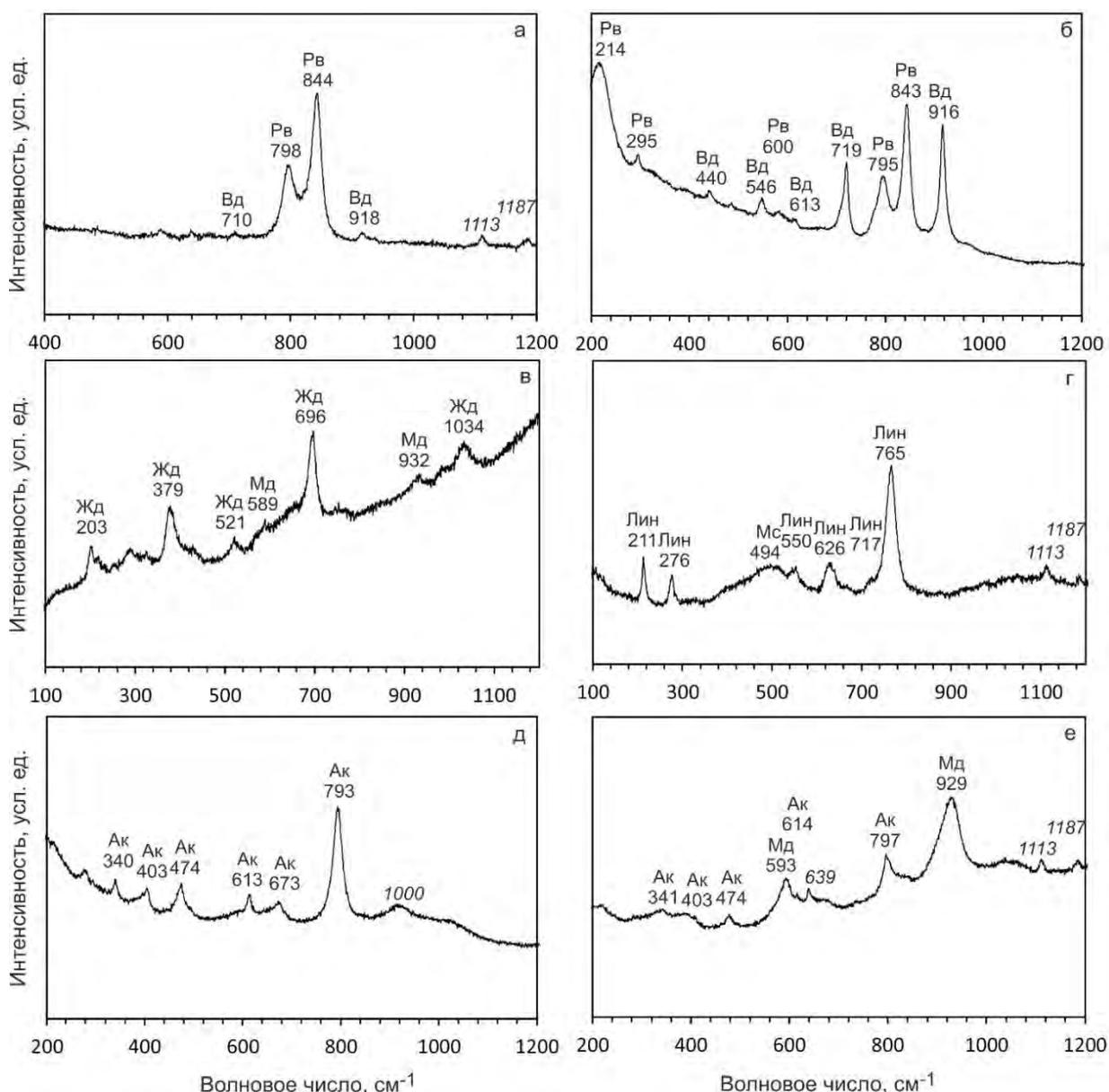


Рис.2. Рамановские спектры минералов высокого давления из L6 хондритов. Рв – рингвудит, Вд – вадслеит, Жд – жадеит, Мд – мэйджорит, Лин – лингунит, Мс – маскелинит, Ак – акимотоит. Курсивом отмечены неидентифицированные линии.

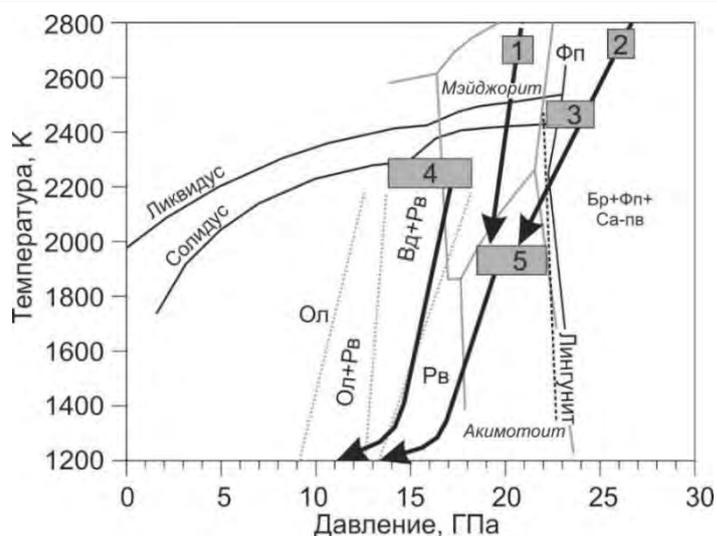


Рис. 3. *P-T*-условия образования фаз высокого давления в исследованных хондритах L6. Стрелками профили падения давления и температуры, после ударного воздействия (серые поля – см. текст). Для сравнения приведены данные по статическим экспериментам: сплошные линии – солидус, ликвидус и переход рингвудит (Рв) = бриджманит (Бр) + ферропериклаз (Фп) для перидотита KLB-1 (Zhang, Herzberg, 1994); точечные линии – фазовые границы Ол / (Ол + Рв) и (Рв + Вд) / Рв для состава (Фо₇₅) (Акаоги et al., 1989); серые линии – поля стабильности мэйджорита и акимотоита в системе MgSiO₃ (Акаоги et al., 1989); пунктирная линия – граница перехода жадеит + стишовит = лингунит (Zhou et al., 2017). Са-пв – Са-перовскит.

Литература

- Козлов Е.А., Сазонова Л.В. Преобразования горных пород в сферических ударных волнах: новые экспериментальные результаты // *Петрология*. 2012. Т.20, №4. С.334-334.
- Акаоги М., Ito E., Navrotsky A. Olivine-modified spinel-spinel transitions in the system Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄: Calorimetric measurements, thermochemical calculation, and geophysical application // *Journal of Geophysical Research*. 1989. V.94. P.15671-15685.
- Feng L., Miyahara M., Nagase T., Ohtani E., Hu S., El Goresy A., Lin Y. Shock-induced P-T conditions and formation mechanism of akimotoite-pyroxene glass assemblages in the Grove Mountains (GRV) 052082 (L6) meteorite // *American Mineralogist*. 2017. V.102. P.1254-1262.
- Gasparik T. Phase diagrams for geoscientists. An atlas of the Earth's interior. Springer. 2003. 459 pp.
- Gillet P., El Goresy A. Shock events in the Solar System: The message from minerals in terrestrial planets and asteroids // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 2013. V.41, P.257-285.
- Litasov K., Ohtani E., Langenhorst F., Yurimoto H., Kubo T., Kondo T. Water solubility in Mg-perovskites and water storage capacity in the lower mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. 2003. V.211, P.189-203.
- Miyahara M., Ohtani E., Ozawa S., Kimura M., El Goresy A., Sakai T., Nagase T., Hiraga K., Hirao N., Ohishi Y. Natural dissociation of olivine to (Mg,Fe)SiO₃ perovskite and magnesiowustite in a shocked Martian meteorite // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2011. V.108. P.5999-6003.
- Sharp T.G., DeCarli P.S. Shock effects in meteorites // *Meteorites and the early Solar System II*. Arisona University Press. 2006. P.653-677.
- Stoffler D., Keil K., Scott E.R.D. Shock metamorphism of ordinary chondrites // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1991. V.55. P.3845-3867.
- Tomioka N., Fujino K. Natural (Mg,Fe)SiO₃-ilmenite and -perovskite in the Tenham meteorite // *Science*. 1997. V.277. P.1084-1086.
- Tomioka N., Miyahara M. High-pressure minerals in shocked meteorites // *Meteoritics & Planetary Science*. 2017. V.52. P.2017-2039.
- Tschauner O., Ma C., Beckett J.R., Prescher C., Prakapenka V.B., Rossman G.R. Discovery of bridgmanite, the most abundant mineral in Earth, in a shocked meteorite // *Science*. 2014. V.346. P.1100-1102.
- Zhang J., Herzberg C. Melting experiments on anhydrous peridotite KLB-1 from 5.0 to 22.5 GPa // *Journal of Geophysical Research*. 1994. V.99. P.17729-17742.
- Zhou Y., Irifune T., Ohfuji H., Shinmei T., Du W. Stability region of K_{0.2}Na_{0.8}AlSi₃O₈ hollandite at 22 GPa and 2273 K // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2017. V.44. P.33-42.

УДК 523.681.5

МИКРОСТРУКТУРА И МИНЕРАЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В УГЛЕРОДИСТЫХ АГРЕГАТАХ УРЕЙЛИТОВ НОВЫЙ УРЕЙ И JAH 054**Литасов К.Д.¹, Офудзи Х.², Каги Х.³, Бадюков Д.Д.⁴**¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, ²Геодинамический исследовательский центр, Университет Эхиме, Мацуяма, Япония, ³Геохимический исследовательский центр, Токийский университет, Токио, Япония, ⁴Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (klitasov@igm.nsc.ru)**MICROSTRUCTURE AND MINERAL INCLUSIONS OF CARBON AGGREGATES IN UREILITES NOVO UREI AND JAH 054.****Litasov K.D.¹, Ohfuji H.², Kagi H.³, Badyukov D.D.⁴**¹Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, ²Geodynamic Research Center, Ehime University, Matsuyama, Japan, ³Geochemical Research Center, University of Tokyo, Tokyo, Japan, ⁴Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (klitasov@igm.nsc.ru)

Abstract. Ureilites contain up to 6 wt.% C as interstitial aggregates in peridotite matrix along with sulfide and iron phases. They are scarcely studied by means of transmission electron microscopy. Here we performed detailed mineralogical and microstructural study of ureilites Novo Urei and JAH 054 with particular attention to identification of microinclusions in carbon aggregates. The samples were polished using Ar-ion milling to avoid contamination of sample surface during conventional polishing. Samples for TEM were prepared using FIB technique. In carbon aggregates, we identified diamond, graphite and lonsdaleite. The crystals in Novo Urey (up to 20 μm) were much larger than in JAH 054 (<100 nm). Diamond zones in carbon aggregates do not contain any inclusions, whereas graphite-bearing zones contains inclusions of kamacite and Fe-Cr sulfide. We also investigated microinclusions in “smelted” zones of olivine and orthopyroxene recrystallization around carbon aggregates. These zones contain abundant voids and also sulfides, cohenite and possibly lawrencite. In JAH 054 most sulfide is replaced by anhydrite. Minor interstitial glass contains up to 85 wt % SiO_2 . Quenched SiO_2 crystals in this glass are represented by cristobalite. New mineralogical findings support multistage origin of ureilite during stochastic impact events at least one of which was of catastrophic characters.

Keywords: ureilite, meteorite, diamond, graphite, cristobalite, shock metamorphism

Несмотря на большое количество опубликованных данных углеродные агрегаты уреилитов сравнительно мало изучены методами просвечивающей электронной микроскопии (Karczemaska et al., 2009; Miyahara et al., 2015; Nakamuta et al., 2016). В данной работе мы провели минералогическое исследование уреилитов Новый Урей и JAH 054 (рис. 1) с упором на исследование тонкой структуры и микровключений в углеродных агрегатах. Полировку образцов осуществляли методом ионного травления с целью избежать контаминации посторонним материалом при обычной полировке алмаза. Препараты для просвечивающей электронной микроскопии готовили методом сфокусированных ионных пучков.

Минералогически исследованные уреилиты схожи, за исключением более сильного вторичного изменения JAH 054. В составе метеорита Новый Урей идентифицированы две генерации оливина (первичный Fa_{18-20} и перекристаллизованный форстерит Fa_{1-3}) и ортопироксена (с $\text{Fe}\# = 100\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg}) = 28$ и 10-15, соответственно). К минералам первичной ассоциации можно отнести сульфиды добреелит, кейлит, FeNi-сплав ($\text{Ni} = 3$ мас.%) и лоуренсит (хотя его происхождение может быть вторичным). В зонах подплавления встречаются клинопироксен и стекло ультракислого состава ($\text{SiO}_2 = 75-82$, $\text{Na}_2\text{O} = 2-3$ мас.%). В стекле выделяются кристаллы кремнезема, которые методами рамановской спектроскопии идентифицированы как

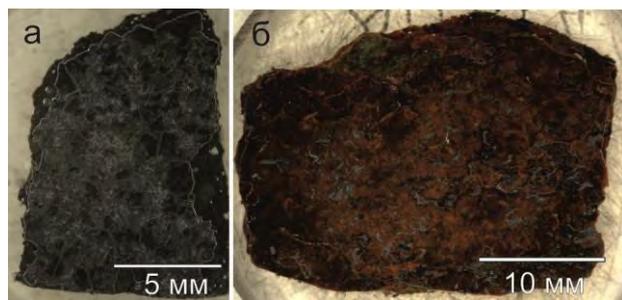


Рис. 1. Фотографии исследованных фрагментов уреилитов Новый Урей (а) и Jiddat al Harasis 054 (б).

кристобалит (рис. 2). Находка кристобалита является первой для урейлитов. Вторичными минералами являются магнетит и гидроксиды железа. Элементное картирование зон подплавления показывает присутствие железа, добреелита, клинопироксена и большого количества пустот.

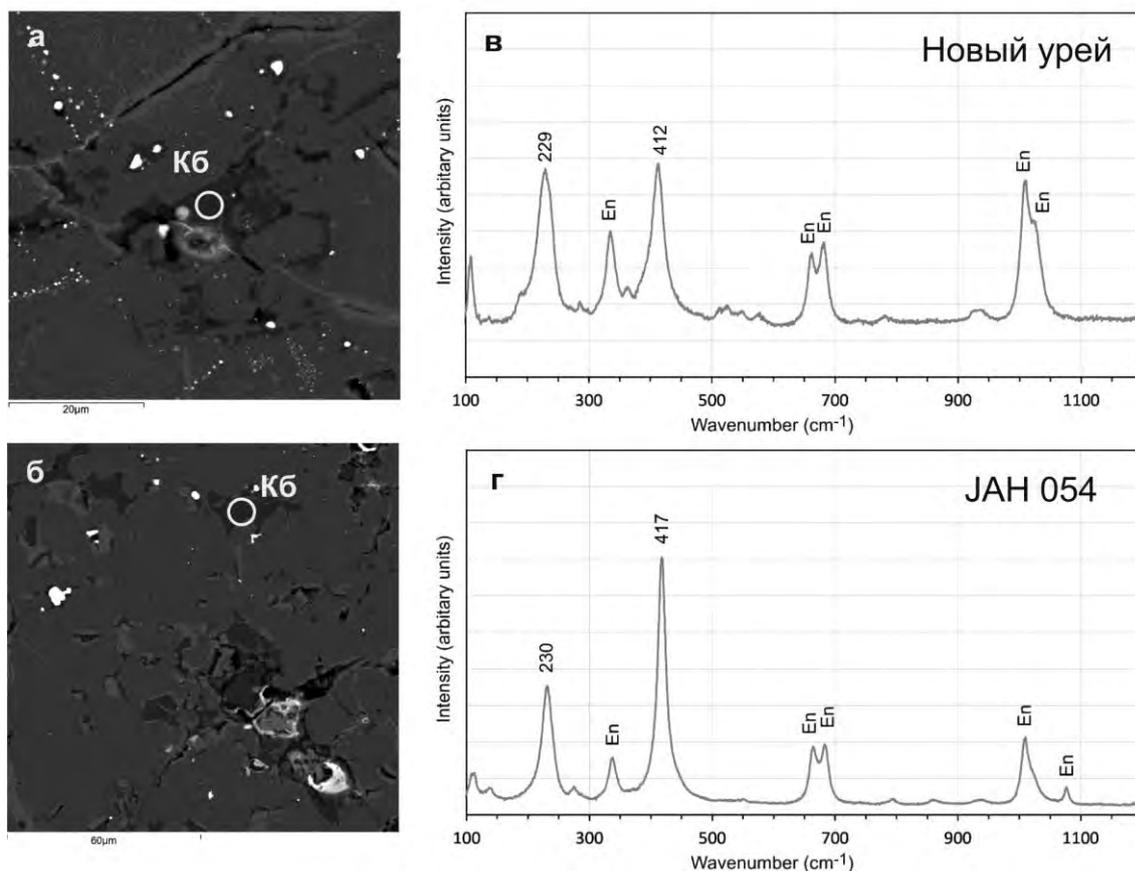


Рис. 2. Микроструктура и рамановские спектры выделений кристобалита в метеоритах Новый Урей (а и в) и JAH 054 (б и г).

В составе метеорита JAH 054 также идентифицированы две генерации оливина (первичный Fa_{17-20} и перекристаллизованный форстерит Fa_{3-4}) и ортопироксена (с $Fe\#=25$ и 1-3, соответственно). К минералам первичной ассоциации можно отнести сульфиды (троилит, добреелит), FeNi-сплав ($Ni=5,5$ мас.%) и хромит. В зонах подплавления также, как и в Новом Урее, встречаются клинопироксен, стекло и кристобалит (рис. 2). Вторичными минералами являются магнетит, гидроксиды железа, хлорит, ангидрит. Элементное картирование зон подплавления показывает присутствие гидроксидов железа, кремнезема и необычного хромистого сульфида, возможно содержащего хлор.

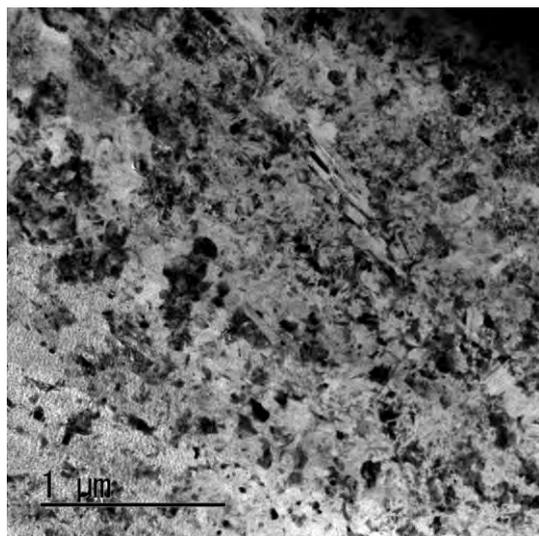


Рис. 3. Изображения пленок углеродных обособлений в урейлите JAH 054, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии.

В составе углеродистых агрегатов в обоих метеоритах определены графит, алмаз и лонсдейлит (рис. 3-4). В образцах метеорита Новый Урей размеры кристаллов алмаза значительно крупнее (<5 мкм), чем в JAH 054 (<100 нм). Зоны, обогащенные графитом, содержат многочисленные микровключения, тогда как зоны, обогащенные алмазом, не содержат включений. Состав микровключений в двух урейлитах отличается. В урейлите Новый Урей обнаружены камасит и сульфид хрома (возможно брезинаит, Cr_3S_4) (рис. 5). В урейлите JAH 054 обнаружены троилит и камасит. Все агрегаты характеризуются повышенным содержанием хлора.

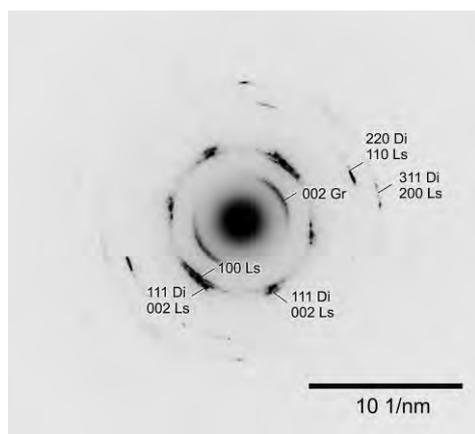


Рис. 4. Пример электронограммы участка пленки углеродного обособления в уреилите JAH 054 (показанного на рис. 3). Идентифицируются алмаз (Di), лонсдейлит (Ls) и графит (Gr). Все структуры несут признаки

Новые минералогические находки подтверждают гипотезу многостадийного образования уреилитов в результате стохастических ударных событий, по крайней мере одно из которых было катастрофического характера (Goodrich et al., 2015). Размер кристаллов алмаза и присутствие лонсдейлита свидетельствует в пользу их ударного происхождения. Отмеченные в работе (Miyahara et al., 2015), крупные ограненные кристаллы алмаза размером до 40 мкм из уреилитовой брекчии Almahata Sitta на первый взгляд не согласуются с ударной гипотезой, так как в детонационном процессе кристаллизуется алмаз с размером зерна менее 10 нм. Однако учитывая, что длительность ударного события при формировании уреилитов была гораздо больше, чем в детонационных опытах, формирование крупных кристаллов алмазов также было возможно.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 17-05-00851).

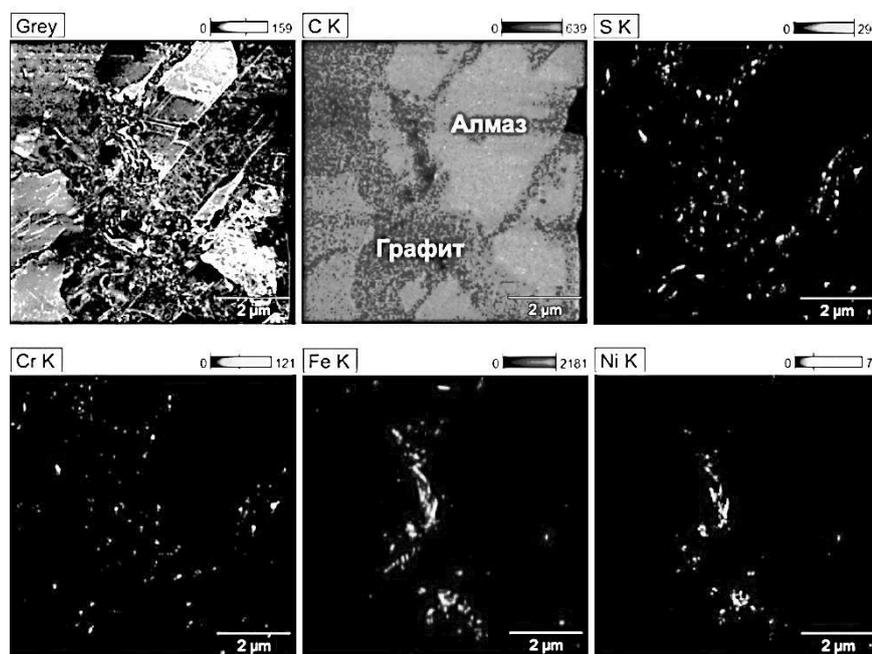


Рис. 5. Элементные карты углеродного обособления в уреилите Новый Урей. На картах хорошо видны зоны, обогащенные графитом и алмазом, а также выделения FeNi-сплава и Cr-сульфида. Сульфид не идентифицирован, но судя по отсутствию железа может отвечать брезинаиту, Cr₃S₄. Построено с помощью метода TEM EDS.

Литература

- Goodrich C.A., Hartmann W.K., O'Brien D.P., Weidenschilling S.J., Wilson L., Michel P., Jutzi M. Origin and history of ureilitic material in the solar system: The view from asteroid 2008 TC3 and the Almahata Sitta meteorite // *Meteoritics & Planetary Science*. 2015. V.50. P.782-809.
- Miyahara M., Ohtani E., El Goresy A., Lin Y.T., Feng L., Zhang J.C., Gillet P., Nagase T., Muto J., Nishijima M. Unique large diamonds in a ureilite from Almahata Sitta 2008 TC3 asteroid // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2015. V.163. P.14-26.
- Nakamuta Y., Kitajima F., Shimada K. In situ observation, X-ray diffraction and Raman analyses of carbon minerals in ureilites: Origin and formation mechanisms of diamond in ureilites // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. 2016. V.111. P.252-269.

УДК 550.42

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ЛИТОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТОНКОЗЕРНИСТОЙ ФРАКЦИИ ЭНСТАТИТОВЫХ ХОНДРИТОВ

Люль А.Ю., Лаврентьева З.А.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (ajull@mail.ru)***LITHOPHILE ELEMENT FRACTIONATIONS IN THE FINE-GRAINED FRACTION OF ENSTATITE CHONDRITES**

Lyul A.Yu., Lavrentjeva Z.A.

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

Abstract. Analysis of the data on the lithophile element contents in the fine-grained fraction of enstatite chondrites shows that the secondary processes in parent bodies did not lead to a noticeable redistribution of elements between the major components of meteorites.

Keywords: enstatite chondrites, fine-grained fractions, lithophile elements, fractionation

Тонкозернистая, наименее термально измененная фракция хондритов, является как источником информации о процессах образования метеоритов, так и чувствительным индикатором вторичных процессов, протекавших в их родительских телах (Scott, 2007). Следовательно, данные по химическому составу этой фракции хондритов характеризуют процессы первичного фракционирования элементов в протопланетном облаке и их вторичное перераспределение между отдельными компонентами в родительских телах метеоритов. Как было показано ранее (Люль и др., 2017), из данных по содержанию сидерофильных элементов в тонкозернистой фракции энстатитовых хондритов следует, что вторичные процессы в родительских телах хондритов способствовали перераспределению элементов между металлом и силикатом и частичному плавлению металла. Особенностью состава энстатитовых хондритов является присутствие в них разнообразных сульфидов, образованных литофильными элементами. Следовательно, наблюдаемые тренды фракционирования литофильных элементов в этой фракции хондритов могут быть как результатом их перераспределения между основными компонентами хондритов под воздействием ударных и (или) метаморфических процессов, так и особенностью минерального состава хондритов этой группы. Для оценки влияния этих факторов на химический состав данного компонента хондритов, получены данные по содержанию литофильных элементов разной летучести в тонкозернистой фракции энстатитовых хондритов EH4 (Abee, Adhi Kot) и EL6 (Atlanta, Pilistfer) групп. Немагнитная тонкозернистая фракция выделялась путем многократного измельчения вещества хондритов, отмучивания и периодического рассеяния на ситах разных размеров с последующей седиментации фракции <45 мкм. Полученные методом ИНАА данные по содержанию литофильных элементов в выделенных фракциях хондритов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание литофильных элементов (мкг/г), Fe и Se в тонкозернистой (<45 мкм) фракции энстатитовых хондритов EH и EL групп.

	Abee EH4	Adhi Kot EH4	Atlanta EL6	Pilistfer EL6
Sc	7.4	5.5	8.7	10
La	0.34	0.61	0.33	0.71
Sm	0.19	0.22	0.19	0.31
Yb	0.18	0.29	0.16	0.42
Ca, %	1.7	2.4	1.4	2.8
Fe, %	14.4	7.6	10.2	9.5
Cr	4350	3470	6570	6440
Na	5240	10880	6520	12600
Se	30	22	26	44
Ga	6.9	6.8	5.1	4.9

Из особенностей состава тонкозернистой (т.з.) фракции энстатитовых хондритов разных химических групп можно отметить следующее: а) отсутствие заметных различий в содержании Ga в фракциях хондритов EH и EL групп, обусловленное его преимущественным вхождением в Fe,Ni-фазу; б) отсутствие различий в содержании Cr в т.з. фракциях хондритов каждой группы и заметное обогащение этим элементом фракции EL6 хондритов; в) заметные различия в содержании в т.з. фракции хондритов труднолетучих La, Sm, Yb, Ca, а также умеренно летучего Na. Также можно отметить наличие взаимосвязи между содержанием в этих фракциях Ca, Na и La, возможно обусловленной частичным вхождением этих элементов в один минерал, которым возможно является плагиоклаз (Keil, 1968).

Для более полной характеристики состава т.з. фракции энстатитовых хондритов на рисунке 1 приведены данные по распространенности литофильных элементов, нормированные к их содержанию в валовых пробах хондритов соответствующих химических групп.

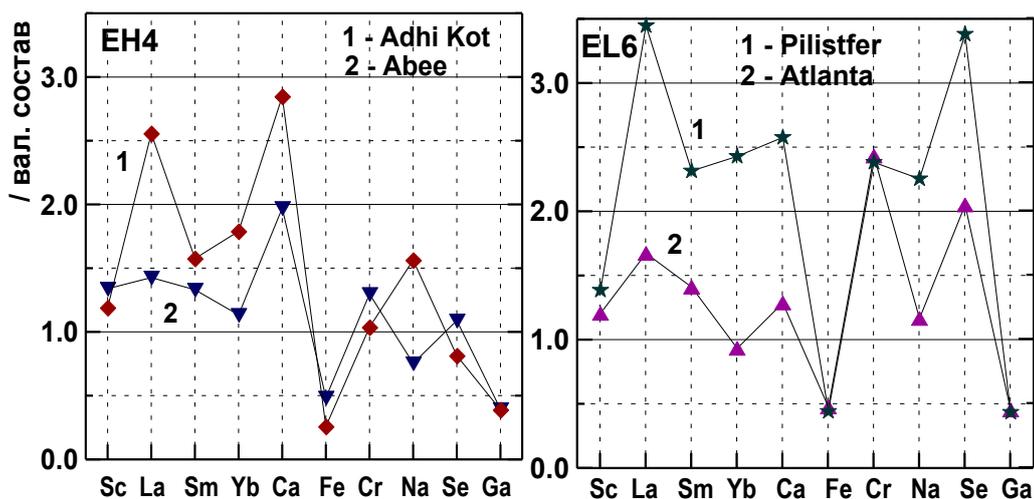


Рис. 1. Нормированное к валовому составу (Kong et al., 1997) содержание литофильных элементов в тонкозернистой фракции энстатитовых хондритов. Элементы расположены в порядке возрастания их летучести.

Как следует из данных, приведенных на рисунке 1, наблюдаются значительные различия в содержании рассматриваемых элементов в валовых пробах и т.з. фракциях хондритов. Обеднение Fe и Ga свидетельствует о низком содержании металла в этом компоненте хондритов, а обогащение Se – о присутствии в них значительных количеств сульфидов. Наблюдаемое равномерное обогащение Sc, несмотря на различие в их содержании в т.з. фракциях EH и EL хондритов (табл.), обусловлено присутствием в выделенных фракциях энстатита, а значительное обогащение Ca, La и Sm – мельчайших зерен ольдгамита, о чем свидетельствует и более высокое содержание в фракциях Sm и Yb.

Более подробная картина межэлементного фракционирования литофильных элементов разной летучести в т.з. фракциях приведена на рисунке 2. Как следует из данных рисунков 2а, б, эти фракции хондритов обеднены Na относительно более труднолетучих La, Sm, Ca и Sc (в EH хондритах). Это обеднение возможно обусловлено вхождением данных элементов в разные минералы хондритов. Поскольку энстатит – основной минерал этой группы хондритов, содержит только следовые количества этих элементов, то их фазой-носителем являются другие минералы. Так, Na возможно входит в мельчайшие зерна плагиоклаза или тридимита (Keil, 1968), тогда как РЗЭ концентрируются преимущественно в ольдгамите. Вариации отношения La/Sm и La/Ca (рис. в, г) отражают особенности распределения этих элементов в данном минерале (Larimer et al., 1987; Chen et al., 1992). Как показали исследования данных авторов, в ольдгамите энстатитовых хондритов наблюдается несколько типов распределения редкоземельных элементов: от обогащения легкими РЗЭ до их обеднения. Также ольдгамит содержит значительные количества Se (до 50 мкг/г). О присутствии селена в сульфидах также свидетельствует низкое отношение Ga/Se в тонкозернистой фракции хондритов, обусловленное высоким содержанием галлия в металле (50 - 70 мкг/г) (Лаврухина и др., 1982).

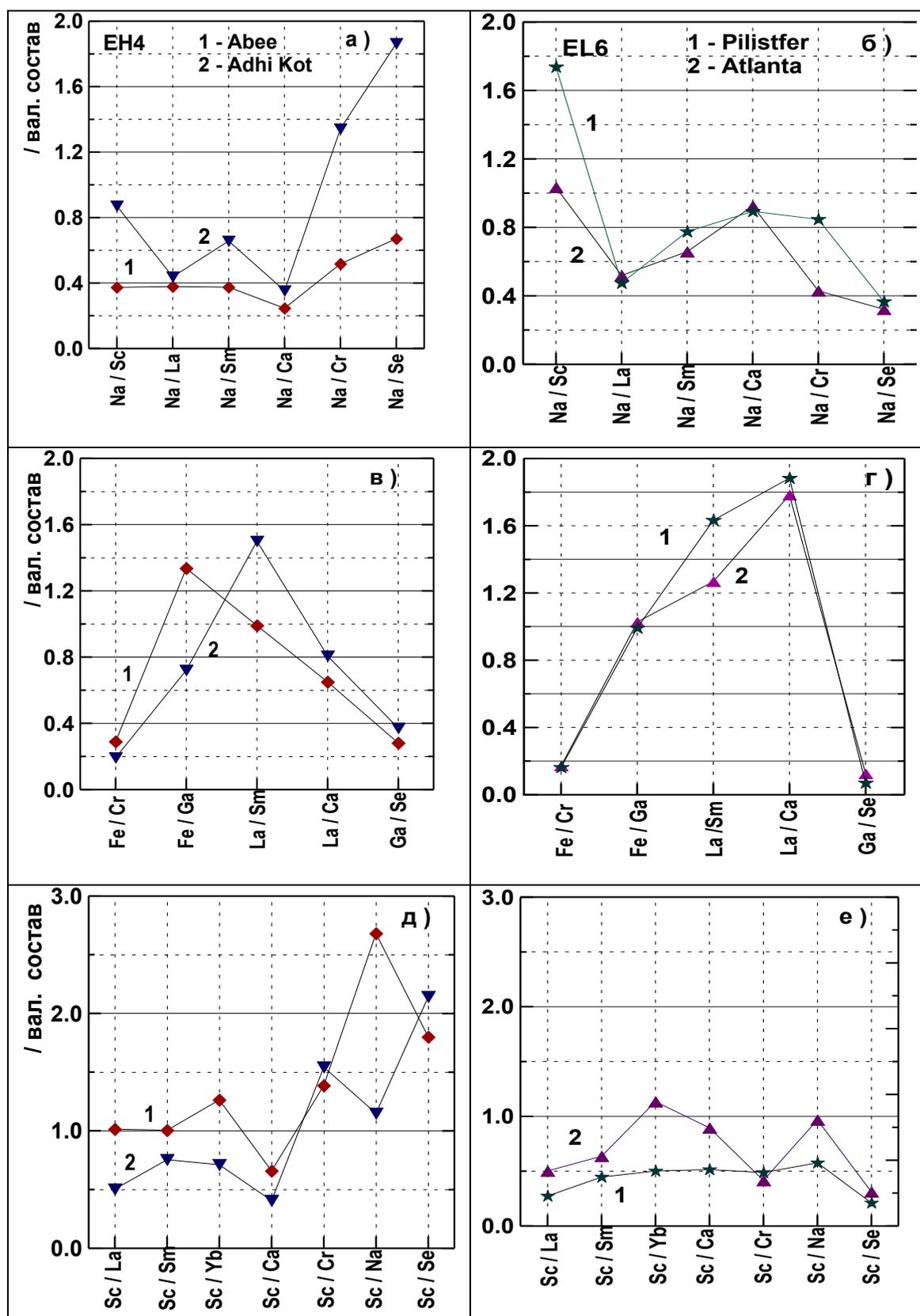


Рис. 2. Вариации отношений элементов разной летучести в тонкозернистой фракции энстатитовых хондритов EH и EL групп, нормированные к соответствующим отношениям в валовых образцах хондритов [Kong et al., 1997].

Как следует из данных рисунков 2д, е, величина отношения Sc/La, Sc/Sm и Sc/Ca ниже соответствующей величины, рассчитанной для валового состава хондритов, что является подтверждением вхождения труднолетучих элементов в разные минералы. Важной особенностью

т.з. фракций хондритов является их обеднение летучим Yb относительно других редкоземельных элементов (положительная аномалия отношения Sc/Yb, Рис. 2д, в), свидетельствующее о конденсационном образовании ольдгамита в энстатитовых хондритах [Lodders et al. 1995].

Выводы

Особенности состава тонкозернистой фракции энстатитовых хондритов свидетельствуют, что основным фактором, определяющим ее состав, являются слагающие ее минералы, тогда как вторичные процессы в родительских телах не привели к заметному перераспределению литофильных элементов между отдельными компонентами хондритов.

Литература

- 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. (2017). О фракционировании сидерофильных элементов и селена в тонкозернистой фракции энстатитовых хондритов. Материалы 18-ой международной конференции «Физико-химические и петрографические исследования в науках о Земле. Москва, С. 168-171.
- Chen Y., Wang D. Pernichka E. (1992). REE and other trace element chemistry of CaS in Qingzhen (EH3) chondrite and their origin implications. // *Chine. J. Space Sci.* V12(2). P. 129-138.
- Keil K (1968). Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites. // *J. Geophys. Res.* V. 73. P. 6945–6976.
- Kong P., Mori P., Ebihara T.I (1997). Compositional continuity of enstatite chondrites and implications for heterogeneous accretion of the enstatite chondrite parent body. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* V.61. P. 4895-4914.
- Larimer J.W., Ganapathy R. (1987). The trace element chemistry of CaS in enstatite chondrites and some implications regarding its origin. // *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 84. P. 123-134.
- Lodders K., Fegley B (1995). lanthanide and actinide condensation into oldhamite under reducing conditions. *Lunar Planet. Sci. Conf. XXIII*. P. 797-796.
- Scott E.R.G (2007). Chondrites and Protoplanetary Disc. // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* V.35. P.577–620.

УДК 523:622,02;

ПРОЧНОСТЬ И СТРУКТУРА РАЗРУШЕНИЯ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ

Никитин С.М.¹, Скрипник А.Я.², Коротченкова А.Ю.³, Румачик М.М.⁴, Ханин В.А.⁴

¹Лаборатория петромеханики ООО «ЛС КАМ», Москва, ²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ³Горный институт Уральского отделения РАН, Пермь, ⁴ООО «Мелитэк», Москва (archont@mail.ru)

THE STRENGTH OF CRACKS STRUCTURE IN ORDINARY CHONDRITES

Nikitin S.M.¹, Skripnik A.Y.², Korotchenkova A.Yu.³, Rumachik M.M.⁴, Hanin W.A.⁴

¹Company limited «LS-KAM», Moscow, ²Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ³Mining Institute of the Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, ⁴Company limited «Melitek», Moscow. (archont@mail.ru)

Abstract. In this paper the method of the ordinary chondrites samples test results interpretation is considered. The tests were conducted in different mechanical load modes by using a set of testing machines (ZWICK Z250, MTS-815, LFM-50 walter+bai AG, EN ISO 6892-1:2009B standard). The test results allow us to make assumptions about the extraterrestrial matter state for different stages of cosmic bodies forming and evolution.

The comparative microanalysis of the fracture product particle fragments' structure, form and chemical composition (Tsarev, Ghubara and Sayh al Uhaymir-001 meteorites and their terrestrial analogues – gabbro and diabase) is done to identify the processes of their fracture in static and dynamic modes using optical and electron microscopy methods (Olimpus, VEGA 3 LMH, Oxford Instruments INCA Energy 250/X-max 20, Phenom World XL).

It is established that the deformation characteristics of the substance, such as dilatancy, cataclasis, ductility, etc., which accompany the main mechanisms of brittle fracture, appear in the form of differential revitalization of shear and avulsion fissures. This makes it possible to associate the conditions for the stable microparticles of different fractions' aggregates formation during fracture with impact metamorphism and melting processes, reasonably choose the strength criterion and determine the numerical parameters of the limit load in terms of internal friction and cohesion.

Different damage and stability degree of systemic disturbance elements of the substance determines the meteorite destruction dynamics and appears in relic structures of microspherules, which were torn by fissures during the fracture of the Tsarev meteorite.

Keywords: relic structures, meteorite, melting, particle, crack, dynamic durability, explosion, the Tsarev meteorite, friction, crushing

Особенностью представлений современной космогонии является признание ведущей роли ударных процессов в разных стадиях формирования космических тел.

Начиная со столкновений пылевых частиц в плазме протопланетного пылевого облака, включая аккрецию и рост планетезималей и столкновительную эволюцию родительских тел метеоритов, вплоть до разрушения астероидов при их входе в атмосферы и ударе о поверхность планет, в структуре, составе и свойствах внеземного вещества прослеживаются следы разнообразных событий механической природы (Лаврухина, Мильникова, 1984).

Известные критерии космогенности, в преобладающем большинстве базирующиеся на сравнительном изучении минералогии и химического состава образцов разных метеоритов, позволяют выделить целый ряд признаков, прямо или косвенно указывающих на проявления деформации и разрушения внеземного вещества, которые, однако, не могут служить основой для полной характеристики режима нагрузки их вызвавшей. Дело в том, что одни и те же признаки, такие как трещиноватость, мозаичное погасание минералов, двойникование и пр. могут быть как результатом динамических ударных событий, так и следствием статических деформаций, обусловленных тектоникой родительских тел.

Согласно преследуемым здесь целям идентификации древних динамических событий, необходима более широкая информация о механических свойствах, степени активности, и структуре повреждений объектов исследований. Мы считаем, что возможность реконструкции истории образования Солнечной системы обеспечивается при этом благодаря известным эффектам Кайзера, Бвущингера, Савара-Массона и Портвена-ЛеШателье, т.е. на основе «памяти» следов геомеханических процессов в структуре и свойствах метеоритов.

Уже результаты ранее выполненных исследований (Никитин, Скрипник и др. 2017) указывают на возможность лабораторного моделирования процессов деформирования и разрушения внеземного вещества в режимах, подобных наблюдаемым при входе астероидов в атмосферу Земли. Установлено, что деформация образцов при статическом объемном сжатии в критическом состоянии сопровождается взрывоподобными динамическими эффектами, указывающими на способность космического вещества к разрушению в самоподдерживающемся режиме.

Сложность процессов разрушения таких гетерогенных тел, как обыкновенные хондриты, в свою очередь приводит к неоднозначности и интерпретации диаграмм деформационно-нагрузочных характеристик в силу наложенности ряда явлений, таких как дилатансия, катакластическое течение, проявления суперхрупкого разрушения в состоянии до и за пределом прочности, не говоря уже о пластичности и упругости. Разнообразие современных испытательных систем и известная ограниченность их индивидуальных особенностей накладывает жесткие требования к интерпретации не только в стадии метрологической оценки полученных данных, но и в стадии выбора аппаратного комплекса, обеспечивающего необходимые режимы измерений.

Практика показывает, что основными параметрами оборудования, наиболее сильно сказывающимися на достоверности определений прочности и деформаций, является баланс жесткости и чувствительности конструкции измерительной системы по отношению к требованиям размеров и формы испытываемых образцов. Чем жестче испытательное оборудование, позволяющее проводить испытания при увеличенных нагрузках, тем менее чувствительно оно по отношению к реакции образца в области нагрузок малых. Надежность идентификации механизмов деформирования и разрушения и их количественная оценка требует дополнительного подтверждения, что возможно при детальном минералого-петрографическом анализе вещества.

В нашей работе ранее используемый комплекс жесткого оборудования, ZWICK Z250 и MTS-815, позволивший выполнить определения прочности в условиях одноосного и объемного сжатия образцов правильной и полуправильной формы, был дополнен испытаниями образцов размером 20x20x40 мм на более чувствительном прессе LFM-50 walter+bai AG, Швейцария, (EN ISO 6892 -1:2009B standard), рис. 1.

Результатом явились более точные данные о величине модуля упругости Юнга, E , в диапазоне нагрузок до 5 т без разрушения. Для метеорита Царев $E = 5.49 - 5.69$ ГПа.

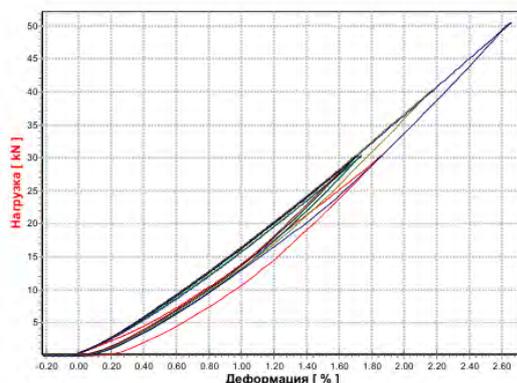


Рис. 1. Циклическое деформирование образца метеорита Царев (20x20x40мм).

Этими испытаниями, выполненными с достаточно точной установкой образца, минимизировавшей неопределенность контактовых условий, был подтвержден эффект *дилатансии*, т.е. взаимосвязи нормальных и касательных напряжений при объемном закрытии исходной трещиноватости в начальной стадии нагрузки, т.е. до перехода деформаций в режим упругого одноосного сжатия. Так была подтверждена необходимость учета процессов трения при изучении состояния внеземного вещества. Согласно известным данным, фрикционные структуры были обнаружены в веществе хондрита Челябинск (Галимов и др.2013).

Предыдущий анализ наблюдений вещественных взаимоотношений в метеоритах обращает внимание на наиболее яркие признаки ударных эффектов, связанные с полиморфизмом оливина (рингвудит), пироксена (мейджорит) и плагиоклаза (маскелинит) (Мигдисова и др. 1982), а также на широкое развитие микротрещин как в хондрах, так и во вмещающей среде-матрице.

Возможность сохранять ударные напряжения, замороженные в дефектах метеоритов, практически не изучена. Необходимые способы и критерии оценки повреждений, приобретенных образцами при испытаниях, относительно исходной трещиноватости или дефектности, требуют дифференциального подхода.

На оптических и электронных микроскопах Olimpus, VEGA 3 LMH с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments INCA Energy 250/X-tax 20 и Phenom World XL, с целью выявления структурных особенностей разрушения, были рассмотрены прозрачные шлифы, изготовленные из разрезов обломков оснований разрушенных

образцов, которые после испытания сохранили свою форму. Их, размеры по высоте достигали 20-30мм, фото 1.

Объектами исследований служили обыкновенные хондриты Царев, L5, Россия, Ghubara L5, и Sayh al Uhaymir 001 L4-5, S2, W, Оман. Методика отработана на земных габбро и диабазе.

Согласно полученным данным, эффекты ударного разрушения метеоритов проявляются,



Фото 1. Зона ударной перекристаллизации. Шлиф метеорита Царев после разрушения при сжатии (разрез по высоте конического обломка перпендикулярно основанию образца).

помимо известного термального метаморфизма, сопровождаемого фазовыми переходами в минералах и ударным плавлением, фото 1, в виде особенностей дефектной структуры, таких как зеркала скольжения, ступеньки скола и т.п. Разнообразные поверхностные формы обломков отражают как процессы течения, так и массопереноса и осаждения

твердых продуктов дробления. При этом степень активизации трещинных структур определяется по их способности к производству и аккумуляции пылевого материала, т.е. способности удерживать продукты дробления в области конечных размеров, фото 2.

В том случае, если разрушение локализуется внутри хондры, поверхности зерен вскрываются по механизму межзеренного разрушения, подчиняясь правилу Холла-Петча, фото 4, а сами хондры, имеющие пористую структуру, служат источником остаточного газа. После разрушения они формируют зоны концентрации микрообломков, заполняя межхондровое пространство. При этом, если полые микросферулы, вскрывающиеся при росте трещин, фото 3. соотносятся со стадией аккреции протопланет, они проявляют древнюю реликтовую структуру и служат очагами динамического разрушения.

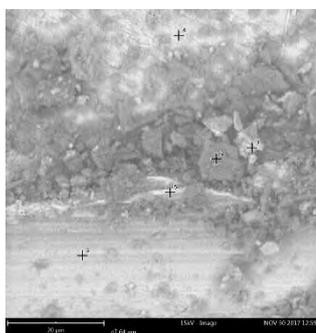


Фото 2. Метеорит Царев, условия локализации продуктов дробления внутри микротрещины.

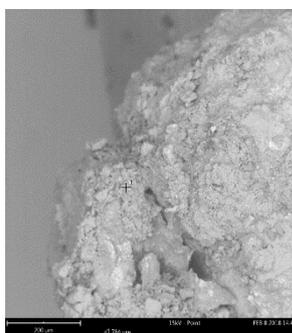


Фото 3. Метеорит Sayh al Uhaymir 001, агрегат микросферул вскрытых микротрещиной скола.

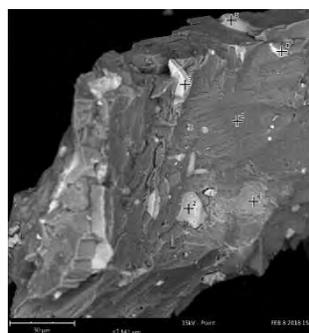


Фото 4. Метеорит Ghubarra, структура разрушения поверхности микрочастицы

Согласно теории взрывного разрушения, относительный предельный радиус очаговой зоны для точечного источника зависит от мощности источника энергии, с которого в некоторой локальной области начинается ударный процесс. Источником может служить микротрещина, отдельная хондра, неустойчивый агрегат микрообломков матрицы, чаще пора или включение никелистого железа. Но особую роль видимо играют полости микросферул.

Активизируясь при сжатии, газо-жидкая смесь, плотностью δ_d , приобретает способность к детонации со скоростью D , создавая в полости r_0 начальное давление $P_n = (1/8)\delta_d D^2$ (Ракишев, 2004). Основной ударный эффект проявляется в зависимости от свойств среды, $P_c = \sigma_{сж}(\delta_0 C^2 / \sigma_d)^{1/4}$ расширением полости под воздействием продуктов детонации (ПД) до предельных размеров, $r_{пр} = r_0 * (P_n / P_c)^{1/4}$.

Если следствием удара является разрушение, то размер зоны мелкого дробления определяется размерами сферулы, $r_{са}$, а разрушение вмещающей среды радиальными трещинами достигнет размеров $R = r_{сф} \sigma_{сж} v / \sigma_p (1+v) = r_{сф} (v / (1+v)) K_{хр}$, где $K_{хр} = \sigma_{сж} / \sigma_p$ – коэффициент хрупкости, определяемый по данным раскалывания и сжатия образцов полуправильной формы. Некоторую

неопределенность здесь вносит детонационная способность газовой-жидкого раствора, но и его можно определить в относительном выражении в виде наиболее изученного события, принимая за эталон и используя при анализе похожих структур.

Отдельно ставится вопрос о механизме самоподдерживающегося ударного разрушения, зафиксированного при объемном сжатии образцов правильной формы размером 25x25x50 мм (Никитин, и др., 2017]. Взрывоподобие процесса, его реологическая природа и развитие в стадии запредельного деформирования, когда предел статической прочности уже пройден, заставляет искать источники энергии в связи с переходом вещества в суперхрупкое состояние, при котором процесс деформации локализуется в сместителе магистральных трещин. Их активизация начинается по достижении нагрузкой некоторого предела, называемого нами пределом динамической прочности. В отличие от известных ударных испытаний, его величина измеряется в условиях сдвиговых статических деформаций. И здесь необходимо рассматривать источники энергии в структуре поверхностей трещин, двойниковых границ, контактов хондр с матрицей.

Анализ параметров, необходимых для использования даже такого наиболее простого приближения изложенной модели динамического явления в хондритах, позволят видеть их обеспеченность комплексом физических параметров, полученных нами главным образом для метеорита Царев.

Определены: пределы прочности при сжатии, $\sigma_{сж}$, и растяжении, σ_r , плотность, δ , скорости продольных и поперечных волн, C_p и C_s , при объемном сжатии вычислены параметры огибающей Кулона-Мора, коэффициент хрупкости, $K_{хр}$, определены модули упругости Юнга и модули спада, M , коэффициент Пуассона (Никитин и др. 2015). Их использование совместно с данными оптико-минералогических наблюдений, в частности структуры разрушения хондр или метеоритов других классов, дополненных количественными оценками гранулометрического состава обломков и распределения хондр по крупности, может служить верификации математических моделей других механизмов ударного разрушения. При этом приходится учитывать, что динамика разрушения метеорита определяется не только разной степенью устойчивости элементов системной нарушенности вещества, но и прочностью частиц. Поэтому анализ структуры вновь образованной поверхности также имеет диагностическое значение, особенно в связи с аккумуляцией и адгезией продуктов микродробления поверхностями более крупных трещин.

Нами установлено, что динамическое разрушение локализуется главным образом по границам устойчивых неоднородностей. Вскрывается большинство гетерогенных включений по границам локально устойчивых внесистемных агрегатов микрочастиц с микроструктурой не соответствующей общему тектоническому плану, т.е. реликтовых, образовавшихся на ранних стадиях эволюции космических тел. Таковыми можно считать, например, совокупности агрегатов микросферул, которые вскрыты трещинами при разрушении метеорита Царев. Иначе говоря, из трещин разной крупности совместно с газо-пылевой плазмой выносятся частицы разных реликтовых структур

Литература

- Галимов Э.М., Колотов В.П., Назаров М.А., Костицын Ю.А., Кубракова И.В., Кононкова Н.Н., Рощина И.А., Алексеев В.А., Кашкаков Л.Л., Бадюков Д.Д., Севастьянов В.С. Результаты вещественного анализа метеорита Челябинск. // Геохимия. М. 2013. № 7. С.580-598.
- Лаврухина А.К. Мильникова З.К. Ударные эффекты в метеоритах, наблюдения и эксперимент. Метеоритика, вып.43. М. 1984г. С.67-82
- Мигдисова Л.Ф. Особенности состава и структуры метеорита Царев. / Мигдисова Л.Ф., И.И. Заславская, А.В. Иванов, Е.Я. Щербовский, Л.К. Левский. // Метеоритика, вып.41.- М. 1982. С.13-30.
- Никитин С.М.. Деформация и разрушение образцов метеорита Царев при объемном сжатии. / С.М. Никитин, А.Я. Скрипник, Ф.Ф. Горбачевич, В.А Асанов, И.Л. Паньков, Н.Л. Бельтюков, А.С. Якушов // Труды ВЕСМПГ-2015, М. 2015. С.311-315.
- Никитин С.М. Суперхрупкость и динамическая прочность каменного метеорита Царев./С.М.Никитин, А.Я.Скрипник, В.А.Асанов, И.Л.Паньков. //Труды ВЕСЭМПГ- 2017. М.2017 С.
- Ракишев Б.Р. Технологические проблемы разрушения горных пород скважинными зарядами. / Физические проблемы разрушения горных пород: Сб. тр. Четвертой международной научной конференции. 18-22 октября 2004г. С.28-36.

УДК 523.4-36

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА В РАЗРЕЗЕ БАЗАЛЬТОВОЙ ЛАВЫ

Печерский Д.М.¹, Казанский А.Ю.², Марков Г.П.¹

¹Институт Физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, ²Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Москва (diamarmp@gmail.com)

DISTRIBUTION OF METALLIC IRON PARTICLES INSIDE BASALTIC LAVA FLOWS

Pechersky D.M.¹, Kazansky A.Yu.², Markov G.P.¹

¹Schmidt Institute of Physics of the Earth RAS, ²Lomonosov Moscow state university, Moscow (diamarmp@gmail.com)

Abstract. The results of native iron particles distribution inside lava flow and at various distances from its eruption center are discussed on the base of basaltic rivers of Eastern Sayan and Tuva. The deposition rate of iron particles inside lava flow was calculated according the Stokes law. The estimations of iron concentration were carried out using thermomagnetic analysis. The results obtained show that the concentration of iron in the lower part of the lava flows is appreciably higher than in the upper one. The common picture of changes in iron concentration with depth inside lava flows can be significantly complicated by processes of secondary oxidation and turbulent character of lava flow.

Keywords: lava flows, native iron, thermomagnetic analysis, Stokes law, particle deposition

Металлическое железо в осадочных горных породах представлено, главным образом, межпланетной космической пылью, т.е. имеет внеземное происхождение. В магматических породах, напротив, происхождение железа, несомненно, земное, из магмы. Присутствие самородного железа установлено нами в мантийных ксенолитах из базальтов различных регионов, в сибирских траппах; океанических базальтах и базальтах лавовых рек Сибири (Печерский, 2015, Печерский и др., 2017). Хотя в базальтовых лавах мелкие частицы металлического железа распространены весьма широко, в силу их чрезвычайно малой концентрации, изучение таких частиц существенно затруднено для обычных минералогических методов. И доступна для термомагнитных измерений. Данная работа посвящена термомагнитному изучению распределения частиц самородного железа внутри лавового потока по глубине и на различных расстояниях от центра излияния на примере долинных базальтов Восточного Саяна и Тувы.

Оценка концентрации и состава самородного железа в базальтах проводилась в лаборатории Главного геомагнитного поля и петромагнетизма ИФЗ РАН на основе данных термомагнитного анализа (ТМА) на термовибромагнитометре конструкции Н.М. Аносова и Ю.К. Виноградова. Методика этих исследований подробно изложена ранее в многочисленных работах (Печерский, 2015, Печерский и др., 2017 и другие).

Рассмотрим поведение частиц металлического железа в базальтовом расплаве. По современным представлениям металлическое железо в виде мелких редких частиц появляется в базальтовом расплаве при высокой температуре еще до его излияния на поверхность в виде лавы. Это видно, например, по относительно повышенным содержаниям металлического железа в вулканических бомбах до $\sim 0,5 \times 10^{-3}\%$, отражающих состояние расплава в момент извержения.

В жидкой базальтовой лаве тяжелые частицы металлического железа должны тонуть. Оценим скорость погружения частиц железа для простого случая оседания шаровидной частицы железа в ламинарном потоке жидкой базальтовой лавы по формуле Стокса:

$$V_{oc} = g d^2 (\rho_{ч} - \rho_c) / 18 \mu_c \quad (1)$$

где V_{oc} - скорость оседания частицы, g – ускорение свободного падения, $d_{ч}$ – диаметр частиц, $\rho_{ч}$, ρ_c - плотности частицы и жидкой среды соответственно, μ_c - вязкость жидкой среды.

При температуре 1200°C (Ярмолюк и др., 2003) вязкость лавы без воды 220 Па·с, с водой – 165-60 Па·с (Балханов, Башкуев, 2015; Лебедев, Хитаров, 1979; Персиков, 1984). Для расчета примем: $g = 10 \text{ м/с}^2$, $d_{ч} = 1, 10 \text{ и } 100 \text{ мкм}$, $\rho_{ч} = 7,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, плотность лавы $\rho_c = 2,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, вязкость лавы $\mu_c = 100 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Подставляя принятые значения в формулу (1), получим скорости оседания частиц железа разных размеров в базальтовой лаве. Известно, что наиболее распространенный размер (мода) частиц железа и в осадках, и в магматических породах 10-20 мкм, и верхний предел размера – 100 мкм (Печерский и др., 2018). Примем для грубой оценки предельную скорость оседания частиц 1 мм/час (табл. 1).

Таблица 1. Скорости оседания частиц железа разных размеров в базальтовой лаве.

$d_{\text{ч}}$, мкм	$V_{\text{ос}}$, мм/час
1	~0,0001
10	~0,01
100	~1

Чтобы частицы железа с такой скоростью погрузились от кровли потока на глубину 0,5 м им потребуются 21 сутки. Как далеко за это время уплывет лава? Например, лавы вулканов Билокай (извержение 1938 года) и Килауэа (извержение 1954 года) двигались вблизи от центра извержения со скоростью 5-6 м/мин; лава Большого трещинного Толбачинского извержения (1975–1976) – 2 м/мин (Федотов, 1984). Вдали от центра извержения вполне вероятна скорость движения лавы менее 1 м/мин, например, поток из вулкана Билокай двигался на расстоянии более 1 км от центра извержения со скоростью 0,6 м/мин. В последнем случае частицы железа опустятся на 0,5 м примерно в 18 км от центра извержения.

Сравним результаты наших расчетов с природными данными на примере двух объектов. Первый объект - Жомболокская лавовая река в Восточном Саяне (рис.1).



Рис.1. Схема строения лавовой реки Жом-Болок (Ярмолюк и др., 2003). 1 – серии потоков лавовой реки Жом-Болок; 2 – вулканические постройки; 3 – отложения морен; 4 – горизонтали рельефа; 5 – места отбора образцов и их номера.

Из расчетных оценок следует, что в образцах базальтов Жомболокской лавовой реки, отобранных на небольшом удалении от центра излияния, концентрация железа будет выше в приповерхностном слое, а в образцах, отобранных на значительном удалении, максимальная концентрация железа должна быть в подошве потока, тогда как в его кровле частицы железа должны отсутствовать. Действительно, наши прямые оценки концентрации железа показывают, что она имеет наибольшие значения в нижних частях потоков, наиболее удаленных от центра излияния Жомболокской лавовой реки (треугольники на рис.2). Единичные образцы с высокой концентрацией железа в верхних частях потоков в непосредственной близости от места извержений относятся к вулканическим бомбам. В конце лавовой реки Жом-Болок (60-70 км от центра извержения) заметная часть частиц железа должна оказаться у дна потока. Это можно увидеть в обнажениях у Водопада (рис.1), где у слияния рек Жом-Болок и Ока в обрыве обнажается на полную мощность серия потоков. Здесь концентрация в базальных частях потоков достигает значений $0.1-0.2 \times 10^{-3}\%$.

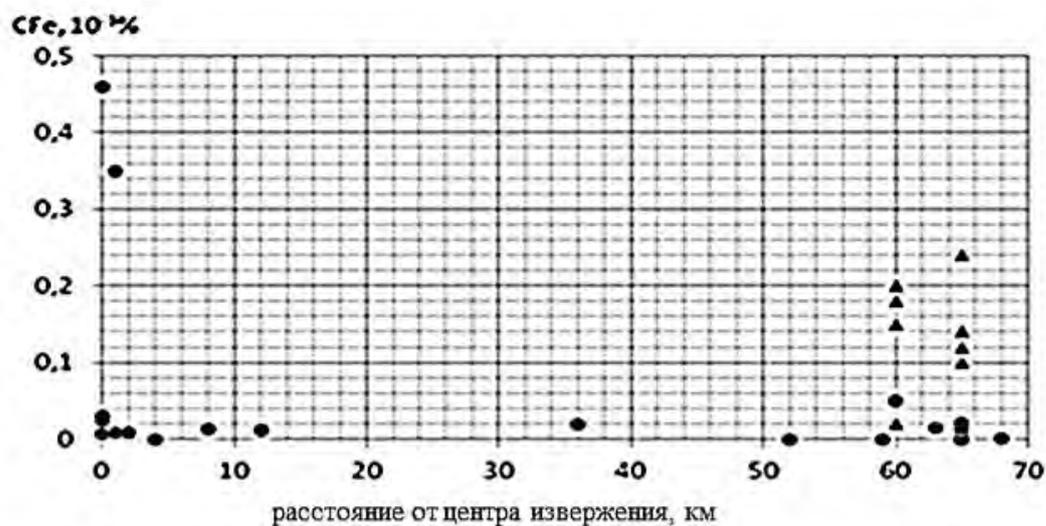


Рис.2. Обобщенное распределение содержания железа по разрезу Жомболокской лавовой реки. Треугольники – образцы из нижних частей потоков.

Обобщим результаты по Жом-Болоку в виде таблицы 2, из которой следует обогащение частицами железа в нижней части лавовых потоков по сравнению с верхней в среднем более чем в 10 раз.

Таблица 2. Распределение концентраций железа по разрезу лав реки Жом-Болок

	минимум	максимум	Среднее
Верх потока	0	$0,05 \times 10^{-3}\%$	$0,007 \times 10^{-3}\%$
Низ потока	$0,02 \times 10^{-3}$	$0,2 \times 10^{-3}$	$0,11 \times 10^{-3}$

На рис. 3 приведено обобщенное распределение концентрации железа по вертикальному разрезу Жомболокской лавовой реки: несмотря на разброс, достаточно хорошо виден тренд роста содержания железа сверху вниз.

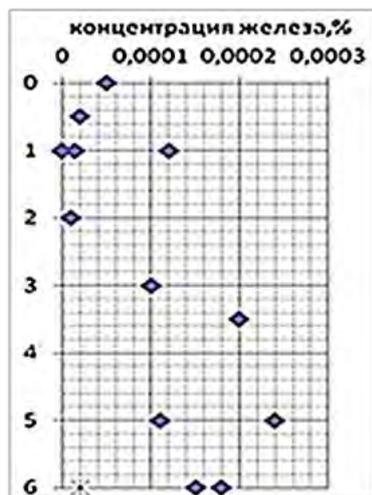


Рис.3. Обобщенное распределение содержания железа по разрезу Жомболокской лавовой реки.

По данным термомагнитного анализа в базальтовых лавах Жом-Болока основными магнитными минералами являются первично-магматические титаномагнетиты (ТМ) с температурами Кюри 70-80°C. Присутствие подобных разностей ТМ наряду с отсутствием магнетита – продукта вторичного окисления ТМ свидетельствуют о незначительной степени окисления исходных ферромагнетиков в базальтах. Таким образом, концентрация железа в Жомболокских базальтах близка к исходному магматическому.

Вторым объектом является лавовая река в долине Малого Енисея. Она начинается от центра излияния ($51^{\circ}34'$ сш, $97^{\circ}33'$ вд) и протягивается на несколько десятков километров. Здесь опробованы разрезы лавовых потоков (М1-М6) на расстоянии 37 и 49 км от центра извержения. На рис. 4 видна общая тенденция роста концентрации железа сверху вниз по разрезу потока, более заметная в потоках МЕ-1,3,5. Она нарушается в потоках МЕ-4, 6, и отсутствует в потоке МЕ-2.

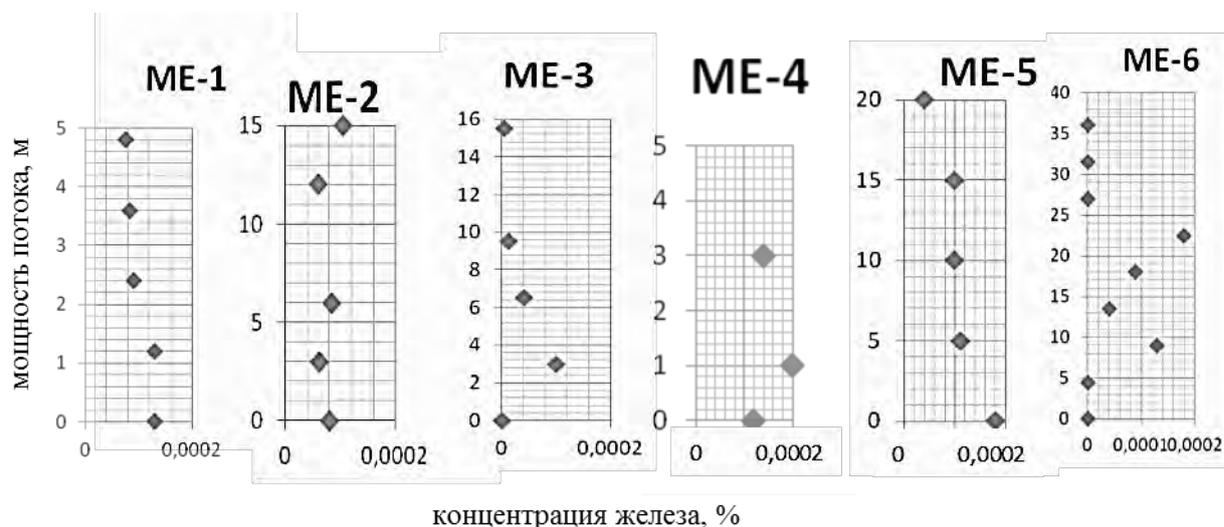


Рис.4. Распределение железа в разрезах потоков Малого Енисея (убраны с графиков результаты, где нет титаномагнетита и где, очевидно, уничтожено и железо).

Заключение. Основной вывод работы – это доказательства роста концентрации железа в лавовом потоке сверху вниз, полученные в разрезах лавовых рек различного возраста в двух регионах. Этот факт подтверждает предположение об оседании тяжелых частиц железа в относительно более легкой лаве в соответствии с законом Стокса. Однако, такой первично-магматический характер распределения железа осложняется вторичными химическими процессами, в частности окислением. Отсутствие первичных ТМ в лаве и присутствие в них магнетита являются признаками процессов окисления, в этих условиях частицы железа не сохраняются.

Дополнительные усложнения этой картины, по-видимому, связаны еще и с тем, что процесс течения лавы существенно отличается от ламинарного, в результате мы не наблюдаем равномерного четкого нарастания в потоке концентрации железа с глубиной. Эти усложнения картины проявляются вплоть до отсутствия железа в ожидаемых местах потоков.

Благодарности. Мы благодарим А.А. Козловского за предоставленные образцы базальтов из лавовых рек Жом-Болок и Малый Енисей и их описание.

Литература

- Балханов В.С., Башкуев, Ю.Б. Извержение лавы Плоского Толбачика (Камчатка-2012) // Журнал Технической физики, 2015, том 85, № 8, с. 145-146.
- Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Физические свойства магматических расплавов. М.: Наука, 1979. 200 с.
- Персиков Е.С. Вязкость магматических расплавов. М.: Наука, 1984. 160 с.
- Печерский Д.М., Кузина Д.М., Марков Г.П., Цельмович В.А. Самородное железо на Земле и в космосе // Физика Земли, № 5, 2017, с. 44-62.
- Печерский Д.М., Казанский А.Ю., Марков Г.П., Цельмович В.А., Щетников А.А. Редчайшее явление накопления в озерных осадках частиц металлического железа земного происхождения: Жомболокский вулканический район, Восточный Саян // Физика Земли, 2018, № 1, с. 113–127.
- Печерский Д.М. Распределение частиц самородного железа и Fe-Ni сплавов на планетах // Saarbrücken: Palmarium Academic Publishing, 2015. 56 с.
- Федотов С.А. Большое трещинное Толбачикское извержение. Камчатка 1975–1976. М.: Наука, 1984. 638 с.
- Ярмолюк В.В., Никифоров А.В., Иванов В.Г. Строение, состав, источники и механизм долинных излияний лавовых потоков Жом-Болок (голоцен, Южно-Байкальская вулканическая область) // Вулканология и сейсмология, 2003, № 5, с.41-59.

УДК: 523.681.5; 552.6

ИДЕНТИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ В ОБЛАСТЯХ УДАРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ В МЕТЕОРИТЕ ЭЛЬГА

Сенин В.Г.¹, Зиновьева Н.Г.², Панкрушина Е.А.³, Аверин А.А.⁴, Хисина Н.Р.¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва, ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ³Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого РАН, Екатеринбург, ⁴Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва (khisina@gmail.com)

IDENTIFICATION OF MINERALS IN SHOCK MELTED REGIONS IN METEORITE ELGA

Senin V.G.¹, Zinovieva N.G.², Pankrushina E.A.³, Averin A.A.⁴, Khisina N.R.¹

¹Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, ²Moscow State University, ³Institute of Geology and Geochemistry UrO RAS, ⁴Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (khisina@gmail.com)

Abstract. Shock melted regions in meteorite Elga are investigated with EMPA and Raman spectroscopy. Secondary shock-produced minerals of extraterrestrial origin are identified as schreibersite(Fe,Ni)₃P, troiliteFeS, milleriteNiS, merrilliteNaMgCa₉(PO₄)₇, siderite FeCO₃, hematite Fe₂O₃ and Ni-magnetite.

Keywords: *IE irons, meteorite Elga, shock effects in meteorites, melt pockets, extraterrestrial siderite, Raman spectroscopy*

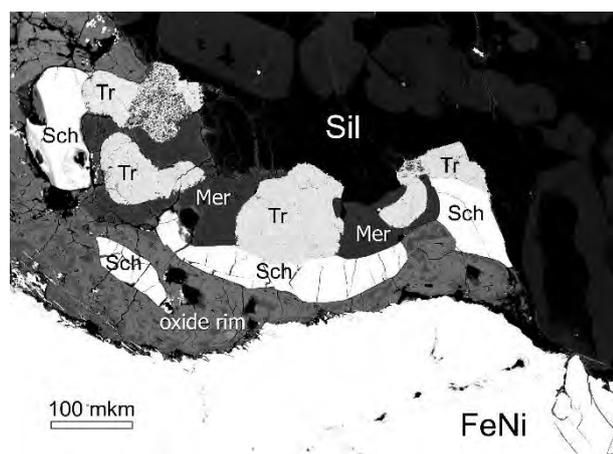


Рис. 1. Минеральная ассоциация на контакте металла FeNi и силикатного включения (Sil).Sch – шрейберзит; Sid – сидерит; Mer – мерриллит; Tr – троилит;

Метеорит Эльга относится к железным метеоритам с силикатными включениями (клан II Eiron). Зоны ударного плавления в шлифе 2315.3.3А метеорита Эльга представлены реакционными шрейберзит-оксидными каймами на границах металла и силикатных включений (рис. 1) и продуктами их более поздней ударной переработки – брекчиями и расплавленными карманами (рис. 2). Минералогия зон ударного плавления исследована методами EMPA и рамановской спектроскопии.

Методы исследования. Определение химического состава минеральных фаз в образце метеорита Эльга выполнялось в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН на рентгено-спектральном микроанализаторе SX 100 САМЕСА(фосфиды, сульфиды, FeNi металл) и в Лаборатории локальных методов исследования

вещества геологического факультета МГУ на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8230 с вольфрамовым термоэмиссионным катодом (кислородсодержащие фазы). Анализы фосфида, сульфидов и металла проводились при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе зонда 10 нА. Анализы проводились при дефокусировке пучка 5 мкм. В качестве стандартов при анализе P,Ni, Fe использовался шрейберзит; для определения Co-металлический кобальт, для определения Si-андрадит. При анализе кислородсодержащих фаз образец предварительно покрывался тонкой (~15 нм) пленкой углеродного напыления; стандарты и изучаемые образцы снимались в одинаковых условиях. Анализы кислородсодержащих фаз проводились в режиме сфокусированного электронного зонда при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока электронного зонда 20 нА. Для введения поправок на средний атомный номер, поглощение и вторичную флуоресценцию применялась ZAF коррекция. В качестве стандартов при анализе меррилита использовался апатит USNM 104021 (Ca, P) и ScPO₄ (P), а при анализе сидерита – доломит USNM 10057 (Mg, Ca) и сидерит USNM R2460 (Fe, Mn). Для измерения главных и примесных элементов использовались диопсид USNM 117733 (Si, Mg, Ca), гранат USNM 143968 (Fe, Al); анортит USNM 137041 (Si, Al, Ca), микроклин USNM 143966 (K) и NaCl (Na) и

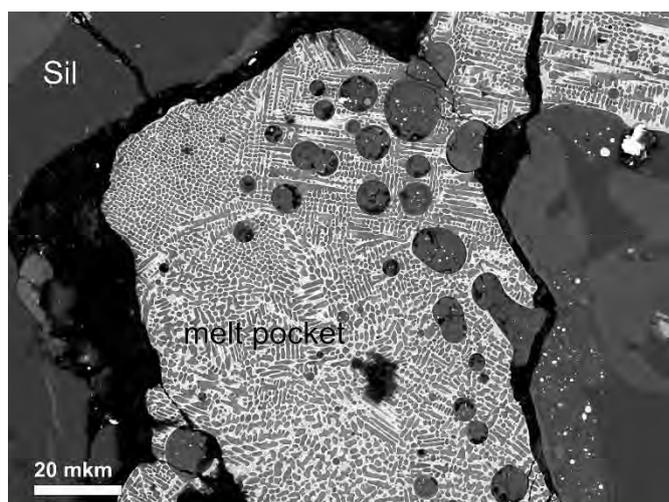


Рис. 2. Микроструктура расплавленного кармана в силикатном включении.

матрице расплавленного кармана, получены в Центре коллективного пользования Института геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН на рамановском спектрометре высокого разрешения Horiba Jobin Yvon LabRam-HR, оснащенный оптическим микроскопом Olympus BX-FM и Petlier CCD детектором. Спектры возбуждались с использованием эмиссионной линии He-Ne 632.8 нм. Латеральное разрешение выше 2 μm , время экспозиции 150 сек., мощность лазера 2 mW.

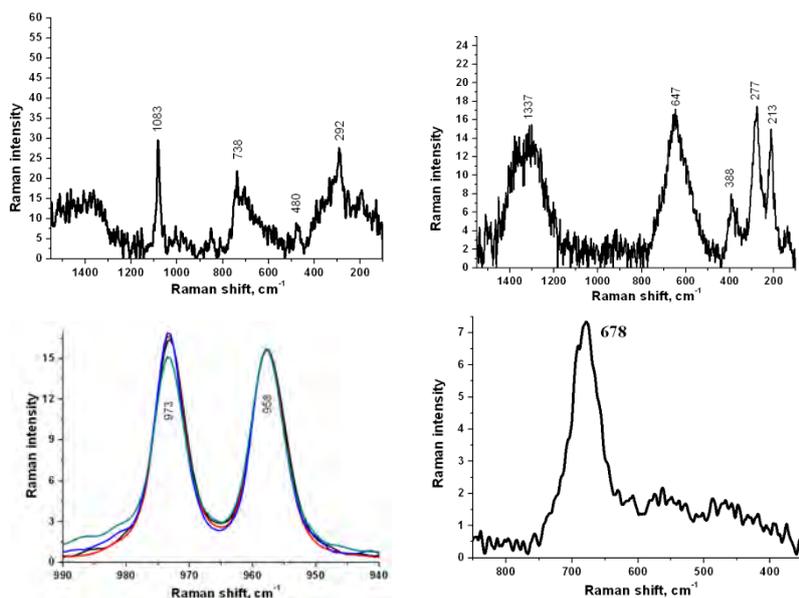


Рис. 3. Рамановские спектры минералов в участке каймы вокруг силикатного включения: (а) сидерит, (б) гематит, (в) мерриллит, (г) Ni-магнетит.

оболочками миллерита NiS. Смешанные анализы ядра и оболочки индивидуальных сульфидных зерен характеризуется стехиометрией $(\text{Fe} + \text{Ni})/\text{S} = 1:1$.

Сидерит. Сидерит присутствует в реакционной кайме на границе металла и силикатного включения; в брекчированном участке на контакте силикатного включения и трещины в металле; в расплавленном кармане внутри силикатного включения. Ранее присутствие углерода в стратифицированной шрейберзит-оксидной кайме на границе металла и силикатного включения было предварительно установлено методами EMPA и рамановской спектроскопии (Хисина и др.,

стехиометричные синтетические соединения: MnTiO_3 (для анализа Ti и Mn); Cr_2O_3 и NiO для определения содержания Cr и Ni, соответственно. Для главных элементов время накопления импульсов составляло 30 сек на пике и 15 сек на фоне. В этих условиях величина дисперсии при измерении главных компонентов не превышала 0,8 относительных %.

Рамановские спектры минералов в составе каймы и в брекчии снимались в Центре коллективного пользования Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН на приборе Senterra (Bruker GmbH) при мощности лазера 5 mW, диаметре пучка на образце 3 мкм, и длине волны возбуждения 532 нм. Рамановские спектры индивидуальных зерен сидерита размером 1 – 2 мкм, находящихся в шрейберзитовой

Результаты. Троилит и шрейберзит.

Шрейберзит образует каймы на границах металла и силикатных включений, а также находится в продуктах ударного преобразования каймы: в составе брекчии и расплавленных карманов, в том числе является матрицей расплавленного фосфид-сидеритового расплавленного кармана. Химический состав шрейберзита в кайме $(\text{Fe}_{0.77}\text{Ni}_{0.23})_3\text{P}$. Троилит совместно с шрейберзитом участвует в образовании кайм вокруг силикатных включений (Хисина и др., 2017; Шарыгин, 2017; Litasov and Podgornykh, 2017). В шлифе 2315.3.3А включения троилита FeS обычно имеют шарообразную форму и состоят из агрегированных микрозерен троилита FeS с

2017). В настоящей работе получены новые данные, подтверждающие нахождение сидерита в оксидной кайме. В таблице 1. и на рис. 3а приведены химический анализ и рамановский спектр сидерита, который имеет состав $\text{Fe}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{CO}_3$ и образует пятнистые выделения в оксидной матрице каймы. В расплавленном кармане (рис. 2) сидерит находится в форме округлых выделений неправильной формы размером 1 – 2 мкм, равномерно распределенных в шрейберзитовой матрице (рис. 4). Микроструктура расплавленного кармана характеризует явление жидкостной фосфид-карбонатной несмесимости в процессе остывания ударного расплава. Рамановский спектр от индивидуального зерна сидерита в расплавленном кармане приведен на рис. 4. Интенсивная полоса при 1082.6 см^{-1} соответствует сидериту (Buzgar and Aporci, 2009).

Мерриллит. Мерриллит находится в нарушенном участке каймы в ассоциации с троилитом, шрейберзитом, сидеритом и Fe,Ni-оксидами (рис. 1). Рамановский спектр (рис. 3в) характеризуется наличием интенсивных полос при 958 и 973 см^{-1} , соответствующих мерриллиту (Litasov and Podgornykh, 2017). Представительные химические анализы мерриллита приведены в таблице. Только некоторые анализы (анализ 1) рассчитываются на состав, достаточно близкий к идеальной стехиометрии мерриллита $\text{NaMgCa}_9(\text{PO}_4)_7$. Как видно из таблицы, химические составы варьируют от точки к точке по содержанию примесных элементов Si и Fe, по величинам отношений Na/Mg и Ca/P. Вариации отношения Ca/P находятся в пределах 1.26 – 1.36 и отклоняются от величины $\text{Ca/P} = 1/29$, отвечающей идеальной стехиометрии мерриллита. Известные схемы изоморфных замещений в структуре мерриллита допускают вхождение Ca в позицию Na (с одновременным образованием вакансий); вхождение Fe в позицию Mg и вхождение Si в позицию P (Jolliff et al., 2006). Изоморфное вхождение Fe в позицию Ca было предположено для мерриллита в других участках метеорита Эльга (Litasov and Podgornykh, 2017). С учетом возможных изоморфных замещений, анализы мерриллита в зоне ударного плавления каймы, приведенные в данном сообщении, не могут быть рассчитаны на чистый мерриллит. Наблюдаемые от точки к точке вариации состава мерриллита в шлифе 2315.3.3А свидетельствуют скорее о фазовой неоднородности, обусловленной захватом силикатного расплава в процессе ударной рекристаллизации мерриллита.

Fe, Ni-оксиды. EMPA анализы Fe, Ni-оксидов в оксидной кайме и в оксидном обломке брекчии при расчете на FeO характеризуются низкой суммой окислов (таблица). Расчет анализов на Fe_2O_3 приводит к хорошей сумме окислов, однако мы не можем быть уверены, что все железо является трехвалентным. Для идентификации оксидных фаз была использована рамановская спектроскопия. При проведении рамановского эксперимента возникли определенные трудности. Низкое качество рамановских спектров из-за вероятной микропористости объекта с образованием микроагрегатов зерен вынуждало использовать мощные режимы лазера и длительные времена накопления сигнала. Однако Fe-оксиды легко окисляются под воздействием лазера в микрорамановских экспериментах: магнетит переходит в гематит при $>20 \text{ mW}$ (Shebanova and Lazor, 2003). Мы провели серии измерений при разных энергиях лазера и установили, что в наших образцах переход магнетита в гематит происходит при $> 5 \text{ mW}$. Поэтому мы использовали режимы 2.0 mW и 5 mW при съемке спектров оксидной каймы и оксидного фрагмента в брекчии. Полученные спектры демонстрируют присутствие в объектах исследования гематита и Ni-магнетита (рис. 3б, рис. 3г). Положение основной полосы в рамановских спектрах чистого магнетита 654 см^{-1} (Shebanova and Lazor, 2003), треворита Fe_2NiO_4 – 700 см^{-1} (Rana and Johri, 2013); полоса при 678 см^{-1} в рамановском спектре Эльги (рис. 3г) соответствует Ni-магнетиту приблизительно эквимолярного состава.

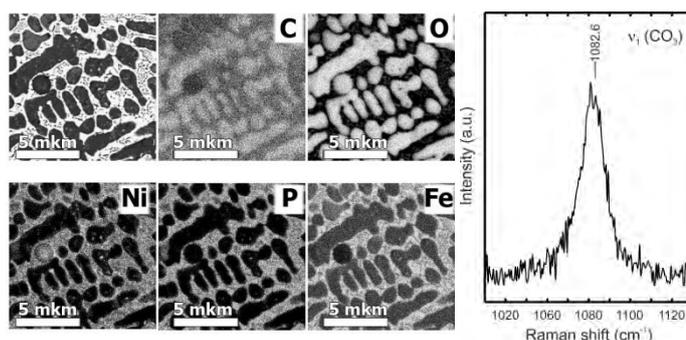


Рис. 4. Карты распределения элементов и рамановский спектр сидерита в расплавленном кармане.

Таблица 1. EMPA анализы кислородсодержащих фаз в зонах ударного плавления.

Окислы, мас.%	Мерриллит			Сидерит	Fe,Ni-оксиды ав. (5)	
FeO	4.38	1.16	2.15	59.85	82.49*	
Fe ₂ O ₃						91.67**
NiO	0.10	0.08	0.15	2.14	7.25	7.25
P ₂ O ₅	43.46	45.65	43.37		0.34	0.34
CaO	44.14	47.53	48.69			
MgO	3.53	3.47	3.64			
SiO ₂	1.96	0.15	0.69	0.23	0.17	0.17
Na ₂ O	2.20	2.61	2.29			
Al ₂ O ₃	0.19					
CO ₂ ***				38.25		
Σ	99.95	100.65	101.01	100.47	90.25	99.43
<i>Sd</i>					0.85	0.90

*расчет на FeO; **расчет на Fe₂O₃;

***содержание CO₂ рассчитано по стехиометрии

Выводы. Методами EMPA и рамановской спектроскопии в метеорите Эльга идентифицированы вторичные минералы внеземного происхождения, образованные в результате ударного воздействия: шрейберзит (Fe,Ni)₃P, троилит FeS, миллерит NiS, мерриллит NaMgCa₉(PO₄)₇, сидерит FeCO₃, гематит Fe₂O₃, Ni-магнетит.

Благодарности. Авторы благодарят А.А. Ширяева и А. Бурмистрова за помощь в получении и интерпретации аналитических данных. Химические анализы кислородсодержащих фаз выполнены в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии Геологического факультета МГУ с использованием электронно-зондового микроанализатора JEOL JXA-8230, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Работа выполнена при частичном финансировании за счет Программы 7 ОНЗ РАН.

Литература

Хисина Н.Р. и др. (2017) Геохимия, 4, 1-15.

Шарыгин В.В. (2017) Материалы Юбилейного съезда РМО «200 лет РМО». Санкт-Петербург, т. 2, 349-351.

Buzgar N. and Apopei A.I. (2009) Analele Stiintifice Ale Univ., Al. I. Cuza Iasi Geologie, 55, 97 – 112.

Jolliff B.L. et al. (2006) Amer. Mineral., 91, 1583-1595.

Litasov K. and Podgornykh. (2017) J. Raman Spectrosc.

Rana G. and Johri U.C. (2013) J. of alloys and compounds 577, 376-381.

Shebanova O.N. and Lazor P. (2003) J. Solid State Chemistry, 174, 424 – 430.

УДК 551.14:554.015.4

ВЛИЯНИЕ НАНОФАЗНОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА НА ОТРАЖЁННЫЕ СПЕКТРЫ ПОВЕРХНОСТИ БЕЗАТМОСФЕРНЫХ ТЕЛ (обзор)

Сорокин Е.М.

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

INFLUENCE OF NANOPHASE METALLIC IRON ON THE REFLECTED SPECTRA OF THE SURFACE OF THE AIRLESS BODIES (review)

Sorokin E.M.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (egorgeohim@ya.ru)

Abstract. The article reviews the publications on the detection and investigation of the spheres of metallic (zero-valency) nanophase iron in samples of lunar soil delivered within Apollo program, as well as various experiments reproducing individual characteristics of cosmic weathering leading to the formation of such formations. Thin impregnations of the spheres of nanophase zero-valence iron have a huge influence on the reflected spectrum of the surface of atmosphere-free celestial bodies. Depending on their content and size, they reduce the reflectivity in the visible region of the spectrum, while the reflection in the IR region (the so-called "reddening") increases. In the limit, weaken the overall albedo and mask the characteristic absorption maxima of iron-containing minerals. Their sizes range from the first nanometers to hundreds. Such iron is found in agglutinates and amorphous rims covering the regolith grains. These rims are formed by the deposition of impact vapor, sputtering, and amorphization by solar wind ions.

Keywords: nanophase Iron, $npFe^0$, reflected spectrum, space weathering, sputtering

Введение

Большинство данных имеющихся у нас получено удалённым зондированием поверхности Луны. Приобретает особую актуальность изучения включений нанофазного нуль-валентного железа, которое было найдено в большом количестве в зёрнах реголита. Характерной особенностью таких образований является их влияние на спектр поглощения в инфракрасной и видимой области. Оно понижает общее альbedo, делает спектр красным и нивелирует полосы поглощения некоторых минералов. Другая особенность этого железа заключается в способности реагировать с радиоволнами микроволнового диапазона, что приводит к спеканию частиц реголита между собой. Последнее очень важно с целью использования ресурсов на месте.

Обнаружение и интерпретации

Такие образования были обнаружены почти сразу после доставки образцов лунного грунта в рамках программы «Аполлон». Их обнаружили такими методами как магнитные измерения, электронный парамагнитный резонанс и мессбауэровская спектроскопия. При этом, определили, что большая часть металлического железа присутствует в образцах в виде однодоменных зерен размером менее примерно 40-170 Å в диаметре, предположительно сферической формы. Помимо этого, большая часть таких формирований не содержат Ni.

(Housley et al., 1973) проводившие первые интерпретации металлического железа, в основном связали их с фракцией с высоким содержанием стекла – агглютинатов (рис. 1). Кроме того, благодаря использованию просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), они смогли увидеть эти сферулы и описать их. Эти авторы обнаружили такое железо на стенках полостей в агглютинатах и предположили, что образование наносферул железа происходит в результате микрометеоритной бомбардировки верхнего слоя реголита насыщенного газами солнечного ветра. При

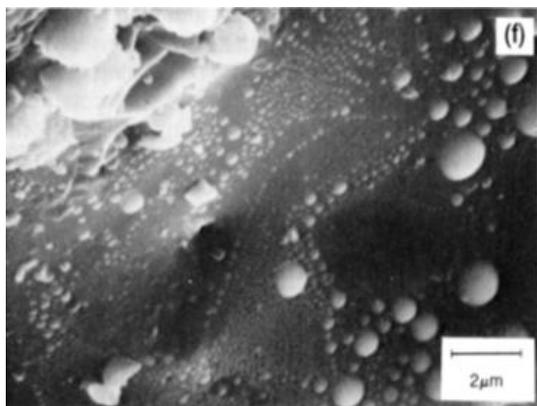


Рис.1. Изображение полости агглютината полученное электронным микроскопом (Heiken, 1991)

достаточно плотном потоке за малый промежуток времени происходит насыщение верхнего слоя реголита газами солнечного ветра, затем посредством сил поверхностного натяжения, в расплаве образовавшимся при импакте (около 1200°C) происходит зарождение и развитие пузырей этого газа, который при остывании и образует поры в агглютинатах. Далее выводится два пути образования металлического железа из закисного состояния. Первый: в зернах, насыщенных газами, водород может диффундировать как H₂O во время суточного температурного цикла, оставляя за собой Fe⁰ в виде изолированных атомов или небольших атомных кластеров в поверхностных слоях зерен. Такие образования будут вести себя парамагнитно или суперпарамагнитно при магнитных измерениях. Второе: при микрометеоритной бомбардировки эти газы (H и C) извлекаются из пор в виде H₂O и CO₂, при этом восстанавливая Fe²⁺ до металлического состояния и микроудары способствуют сегрегации атомов или кластеров в сферулы.

Дальнейшие исследования показали, что такая схема одна из возможных и не обязательно должна учувствовать в формировании нанофазного железа.

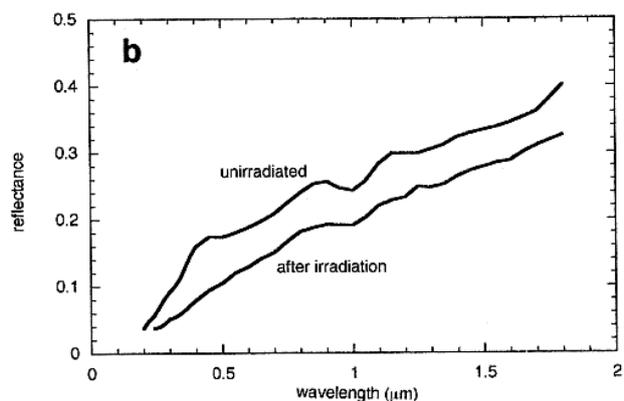


Рис.2. Слева – эксперимент по облучению порошка плагиоклаза ионами солнечного ветра. Справа – спектры отражения от тонкой фракции лунного реголита и дроблёной фракции лунных пород того же состава

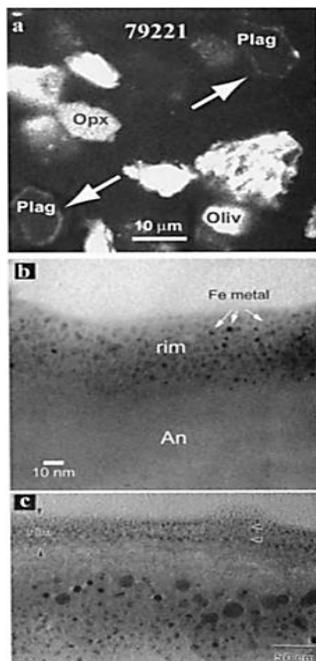


Рис. 3. А - изображение со сканирующего электронного микроскопа, показывающее аморфные каймы, окружающие зёрна плагиоклаза лунного реголита. В - ПЭМ изображение, где видна тонкая аморфная кайма на поверхности анортита с включениями нанофазного железа. С - ПЭМ изображение агглютината, где видны рассеянные крупные включения нанофазного железа, а сверху тонка аморфная кайма как на рисунке В.

Нарке et al. (1973) выдвинули предположения, что не обязательно учувствовать солнечному ветру в процессах восстановления железа до нуль-валентной формы. Они провели серию экспериментов по облучению разных образцов (модельных, природных и лунных частиц), несколькими типами ионов, в том числе инертными газами – гелием и аргонов. Эти авторы показали, что при определённых условиях, при облучении инертными газами возникают такие же эффекты как при облучении ионами водорода. То есть, возникает нанофазное восстановленное железо. Это определяется по магнитной восприимчивости, мёссбауэровской спектроскопией и другими. Кроме того показали его влияние на спектр, делая его темнее, это проиллюстрировано на рис. 2. Кроме того, уже было подмечено, что спектр тонкой фракции лунного грунта и истёртой лунной породы того же состава отличаются, это показано на рис. 2 справа. На этом рисунке слева показан порошок земного андезита (белый порошок) облучённого ионами гелия (правый порошок), хорошо видны изменения вызванные облучением.

Кроме того, эти авторы обратили внимание на то, что примерно половина аморфного материала в лунном грунте сформирована осаждением пара от микрометеоритной бомбардировки

и атомного распыления (спаттеринга) солнечным ветром. Они указали на важность этих двух процессов в изменении оптических свойств лунной поверхности и предположили, что это связано с формированием в этих процессах нанофазного железа (Нарке, 2001).

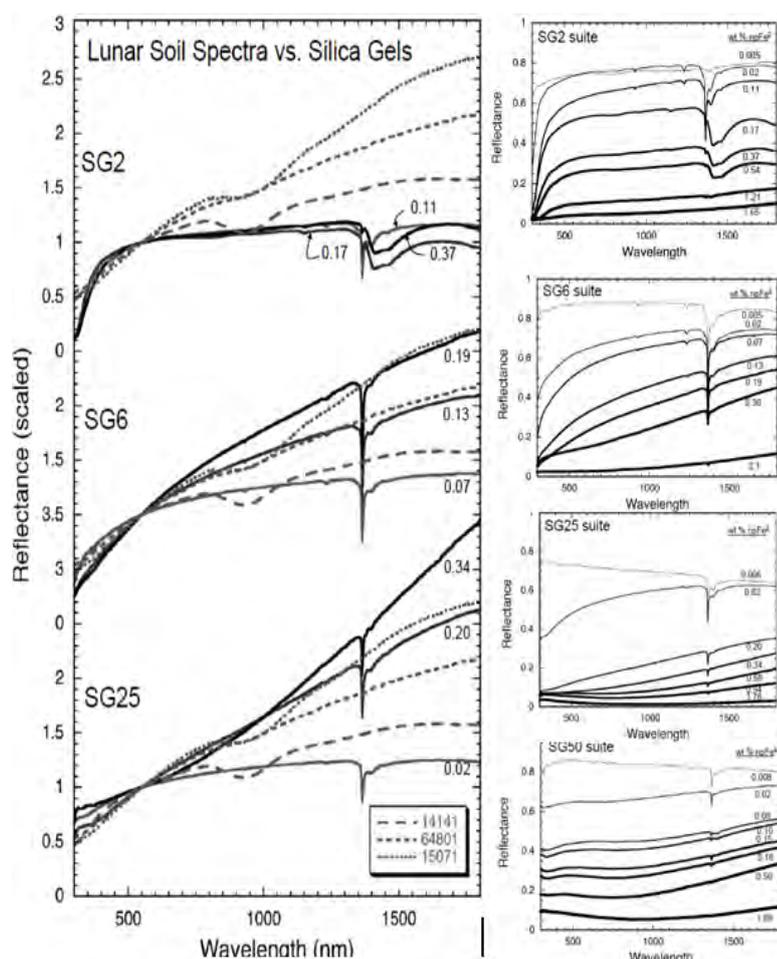


Рис. 4. Отражённые спектры серий силикагелей с включениями сферул нанофазного железа. Пояснения в тексте.

Экспериментальные исследования

Эксперименты являются одним из ключевых факторов, позволяющих судить о природе и влиянии на спектр таких образований. Существует много способов имитировать формирование нанофазного железа: химическое выращивание, термическое испарение, облучение различными ионами, лазерные импульс и некоторые другие.

С точки зрения влияние на спектр, химическое выращивание даёт много преимуществ, так как позволяет (с определённой степенью) регулировать размеры и содержания таких сферул в модельных образцах. Например, в статье Noble et al. 2007, говорится о пропитывании силикагелей с различной пористостью нитратом железа в различных концентрациях. Затем они прокаливали гели и ещё раз прокаливали в водородной среде. У них получились серии образцов, отличающиеся пористостью силикагелей, то есть размером нанофазного железа (средние диаметры были, соответственно: 8, 15, 35, 40 нм). На рисунке 4 показано влияние на спектр различных концентраций и размеров сферул.

Здесь, слева, показаны спектры отражения от трёх серий силикагелей (SG2 – 8 нм, SG6 – 15 нм, SG – 35 нм), а также сравнение со спектром, полученным от реальных образцов лунного грунта (14141, 64801, 15071). Видно, что наибольшее совпадение получилось для серии SG6 (что соответствует среднему диаметру 15 нм, или диапазону диаметров: 10-25 нм). Справа на этом рисунке отображены зависимости спектров от концентрации нанофазного железа для каждой серии порошков.

Этот и некоторые другие эксперименты показали, что: малые сферулы (<10 нм в диаметре) металлического железа (npFe^0) оказывает сильнее влияет на видимый диапазон длин волн, он

Изучение аморфных кайм прецизионными методами (ПЭМ) (Keller and MacKey 1997), показало отличие по химическому составу этих кайм и зерна-хозяина (рис. 3, а). Они разделили такие каймы на пять типов: 1) аморфные, 2) богатые включениями, 3) многослойные и 4) пузырьчатые. При этом было показано, что средний размер в каймах около 3-10 нм, что на порядок меньше, чем в агглютинатах. Тогда было высказано предположение, что такие сферулы железа образуются путём спаттеринга или при отложении ударнообразованного пара на зёрнах, уже в сформированном виде (рис. 3, в). Затем в момент микрометеоритного удара, когда формируется агглютинат, эти зёрна плавятся или включаются в состав агглютината, а наносферулы из кайм коалесцируют друг с другом, формируя крупные сферулы (рис. 3, с). Эти сферулы, как раз первые были обнаружены после доставки лунного грунта в начале 70-х (Housley, 1973, Нарке, 1975).

резко краснеет, в тоже время оставляя инфракрасное излучение в значительной степени незатронутым. Напротив, большие npFe^0 (>40 нм в диаметре) влияет на весь диапазон длин волн ВИД/бЛИК, что приводит к значительно более низким альбедам с небольшим изменением формы континуума. Промежуточные размеры, например, найденные в лунных почвах, следуют уникальной схеме, поскольку концентрация npFe^0 увеличивается: начиная с первоначального крутого подъёма в видимой области. Далее кривизна линии спектра становится менее крутой и распространяется на более длинные волны, «покраснение» увеличивается. Наконец, спектры теряют свою кривизну и становятся все более темными и линейными с сильным «красным» уклоном. Концентрация этих сферул приводит к усилению наблюдаемых эффектов.

Одними из важных экспериментальных имитаций космического выветривания являются лазерные эксперименты. Они могут различаться по таким параметрам как: длительность импульса, мощность импульса, диаметр пучка, способ распределения пучка по поверхности пробы (растрирование или в точке). При этом имитируется процесс микрометеоритной бомбардировки.

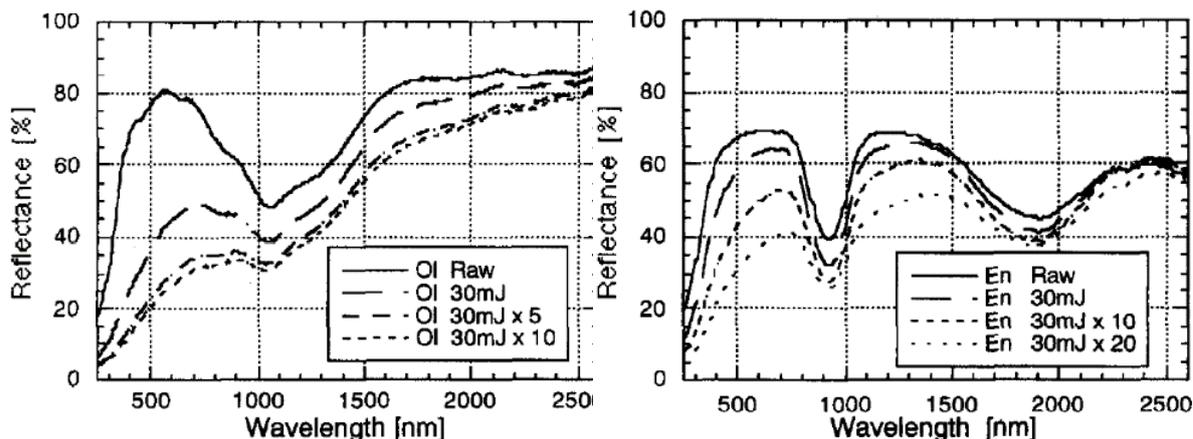


Рис. 5. Спектры отражения от облучённых и исходных образцов оливина (слева) и пироксена (справа).

Например, Sasaki et al. 2003 использовали наносекундный лазер, длительность импульса 5-6 нс, энергией пучка 30 мДж. Они облучали оливин и пироксен однократно и несколько раз. На рисунке 5 представлены изменения, произошедшие в результате облучения.

При этом эти два минерала в разной степени подвержены изменению при лазерном облучении (следовательно, и космическому выветриванию). Количество нанофазных частиц железа увеличивается за счет повторения облучения лазерными импульсами. Потемнение спектров отражения при увеличении количества частиц нанофазного металлического железа становится умеренным при более высокой степени выветривания. Эффект от повторных облучений одного и того же образца начинает снижаться с каждым повторением экспоненциально (рис. 5).

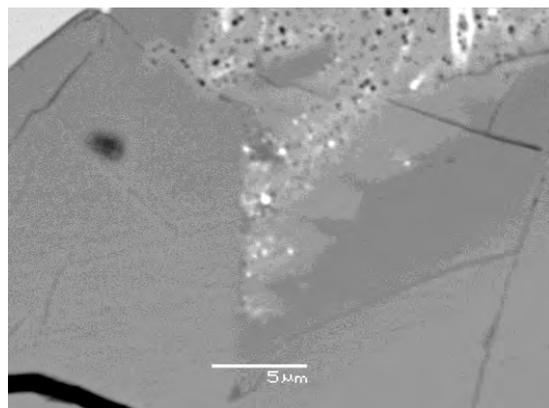


Рис. 6. Изображение в обратно-рассеянных электронах (сканирующий электронный микроскоп, МГУ) части кратера, полученного в результате лазерного эксперимента, проведённого автором. Светлые точки вероятно – нанофазное железо.

Надо сказать, что в эксперименте (облучение базальта миллисекундным лазером) выполненным автором, вероятно, обнаружено нанофазное железо (рис. 6). К сожалению, разрешающая способность прибора не позволила установить это с достаточной степенью уверенности.

Другие исследования. Исследования, проведённые Wang et al. 2012 по изотопии аморфных плёнок содержащих железа, показали, что для железа происходит изотопный кинетический

эффект. То есть, аморфные плёнки на зёрнах реголита обогащены тяжёлым изотопом железа ^{56}Fe по отношению к ^{54}Fe . Таким образом, они подтвердили гипотезу о формировании железа в ударно-образованном паре и/или при спаттеринга. Для эксперимента тщательно отбирались зёрна

плагиоклаза с аморфными каймами (использовались зёрна лунного реголита), они последовательно травились с шагом около 0,1 мкм, и отправлялись на ИСП-МС анализ.

Заключение

Формирование наноразмерного нуль-валентного железа происходит путём микрометеоритной бомбардировки и/или спаттеринга (вероятно есть и другие процессы, но они играют незначительную роль). Малые сферулы (несколько нанометров до 10 нм) формируются в аморфных каймах зёрен. Крупные формируются в агглютинатах путём переплавки зёрен с аморфными каймами и коалесценции малых сферул в крупные. Малые сферулы (1-15 нм) влияют на понижение спектра в коротковолновой области и увеличении отражения с увеличением длины волны – покраснение. Крупные (35-1000 нм) – влияют на весь спектр, затемняя его и нивелируя характеристические абсорбционные полосы.

Эксперименты показывают, что такие частицы можно получить: лазерным «ударом» (имитирует микрометеоритную бомбардировку); облучением различными ионами, как ионами водорода, так и инертными газами (имитирует спаттеринг); химическим путём (например, выращивание в силикагелях); термическим путём (испарение и осаждение). Различные минералы подвержены выветриванию в различной степени (формированию наносферного железа). Оливин подвержен в наибольшей степени, а плагиоклаз в наименьшей. Как следствие - это влияет на степень изменения спектров отражения полученных от различных областей Луны (моря и материка). Немногочисленные данные по изотопии, говорят об обогащении сферул тяжёлым изотопом железа, то есть об улетучивании лёгкого в пространство. Что подтверждает гипотезу образования из ударного пара.

Благодарности.

Выражаю признательность моему научному руководителю Олегу Ивановичу Яковлеву за поддержку и консультации при написании данной статьи.

Литература

- Housley, R., R. Grant, and N. Paton, 1973 *Geochim. Cosm. Acta, Suppl.*, 4, 2737-2749.
Heiken, G., Vaniman D., and French B., *Lunar Sourcebook*, Cambridge Univ. Press, New York, 1991.
Napke, B., 1973. Darkening of silicate rocks by solar wind sputtering, *Moon*, 7, 342-355.
Napke, B., 2001. *J. Geophys. Res.* 106 (E5), 10039–10074.
Keller, L. and McKay D., 1997. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 2331-2340.
Noble, S.K., Pieters, C.M., Keller, L.P., 2007. *Icarus* 192, 629–641.
Sasaki, S., Kurahashi, E., Yamanaka, Nakamura, K., 2003. *Adv. Sp. Res.* 31, 2537–2542.
Wang, Moynier, Podosek, Foriel, 2012.. *An iron isotope perspective. E. and Pl. Sci. Lett.* 337–338, 17–24.

УДК 549.621.14:536.422.1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРОМЕТЕОРИТНОГО УДАРА НА ЛУНЕ

Сорокин Е.М.¹, Герасимов М.В.², Зайцев М.А.², Щербаков В.Д.³, Рязанцев К.М.¹, Быстров И.Г.⁴, Яковлев О.И.¹, Слюта Е.Н.¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²Институт Космических исследований РАН, Москва, ³МГУ им. Ломоносова, Москва, ⁴ФГБУ «ВИМС», Москва. (egorgeohim@ya.ru)

EXPERIMENTAL SIMULATING OF A MICROMETEORITE IMPACT ON THE MOON

Sorokin E.M.¹, Gerasimov M.V.², Zaitsev M.A.², Shcherbakov V.D.³, Ryazantsev K.M.¹, Bystrov I.G.⁴, Yakovlev O.I.¹, Sluta E.N.¹

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²Institute of Space Research, RAS, Moscow, ³Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ⁴FGBU "VIMS", Moscow. (egorgeohim@ya.ru)

Abstract. In the article the results on the reconstruction of micrometeorite bombardment on the lunar surface by millisecond laser are considered. The target in the experiment was a sample of basalt, similar in composition to the basalts of the mare regions of the Moon. This sample was studied before the experiment, with such techniques as: micro-X-ray analysis, X-ray diffraction analysis and X-ray fluorescence analysis. After the laser "impact", the ejection products from the crater and the crater itself were analyzed by various methods. Melt and condensation beads were analyzed. It is shown that some of the beads (about 25%) have traces of evaporative differentiation, and correspond to the high-aluminous HASP glasses found on the Moon ($Al_2O_3 > 34$ wt%, $SiO_2 < 32\%$). An important conclusion in the paper is the wide heterogeneity of the compositions of the melt glasses. This is the result of mixing melts in various proportions obtained by melting the original minerals of the target. Genesis upon impact of such glasses is shown on partially melted grains of minerals in the crater. The depletion in readily volatile and the average chemical composition shifts to the refractory region was shown.

Keywords: impact, micrometeorite bombardment, evaporation differentiation, experiment, laser

Введение

Изучение космического выветривания является актуальной задачей в современных исследованиях небесных тел. Большинство данных удалённого зондирования получено от поверхностного слоя таких тел. Этот рыхлый слой, называемый реголитом, сформировался благодаря взаимодействию, таких космических факторов, как метеоритная и микрометеоритная бомбардировка, облучение солнечным и космическим излучением и другими. Такое взаимодействие приводит к изменению минерального и химического состава поверхности безатмосферных тел, к перераспределению материала, и изменению его спектральных свойств.

При испарении высокотемпературного ударного расплава происходит разделение компонентов в зависимости от их летучести: труднолетучие компоненты накапливаются в расплаве, а легколетучие – в паре. В ударном процессе заложен таким образом важный механизм дифференциации вещества (Герасимов и др., 2012).

Плавление во время импактных процессов приводит к смешению химических составов исходных минеральных фаз. Таким образом, получившиеся расплавы имеют уникальные характеристики (по химическому составу), отвечающие данной зоне плавления, но отличные от типичных магматических пород. То есть, исходные минералы при плавлении вносят свой химический состав, пропорционально их содержанию и степени плавления (Heinken, 1991).

Исследование исходного образца

В эксперименте мы использовали образец тонкозернистого базальта (срединно-атлантический хребет). Он дробился на небольшие куски, примерно 1,5x1,5 см и толщиной около 0,5 мм. Часть из этих кусочков дробилась и отправлялась на рентгенофлуоресцентный анализ. Вещество истиралось до 70 мкм в чугунной ступке, гомогенизировалось и рассеивалось на четыре пробы. Анализ проводился на приборе - рентгеновский спектрометр Axiom Advanced PW 4400/04. Средние результаты этим методом получились следующие (вес.%): PПП-2,12, Na₂O-2,03, MgO-6,54, Al₂O₃-14,01, SiO₂-48,71, P₂O₅-0,12, K₂O-0,26, CaO-11,54, TiO₂-1,05, MnO-0,20, Fe₂O₃-13,04.

Часть истёртого вещества поступила на рентгенодифракционный анализ он проводился на рентгеновском диффрактометре PanAnalytical X'Pert Pro (скорость сканирования 1 градус в минуту). Этим методом были выявлены следующие минеральные фазы: плагиоклаз (вероятно, лабрадорит), пироксен, гематит, ильменит, кварц и некоторые слоистые алюмосиликаты и др. Другая часть была закатана в «шашки» и изучена микрорентгеноспектральным анализом (микрозондом). При этом использовался электронно-зондовый микроанализатор Jeol JXA-8100.

Эксперимент

Для испарения базальта использовали импульсный лазер на неодимовом стекле. Длина волны лазерного излучения составляла 1.06 мкм, длительность импульса 10^{-3} с, энергия импульса ~600–700 Дж. Плотность потока энергии $\sim 10^6$ – 10^7 Вт/см². В испаряемом облаке создавалась температура порядка 4000–5000 К, что соответствовало температуре испарения при высокоскоростных ударных процессах со скоростями столкновения порядка 10–15 км/с (Gerasimov и др., 1998).

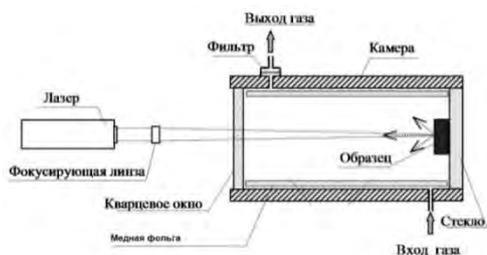


Рис. 1. Схема лазерной установки

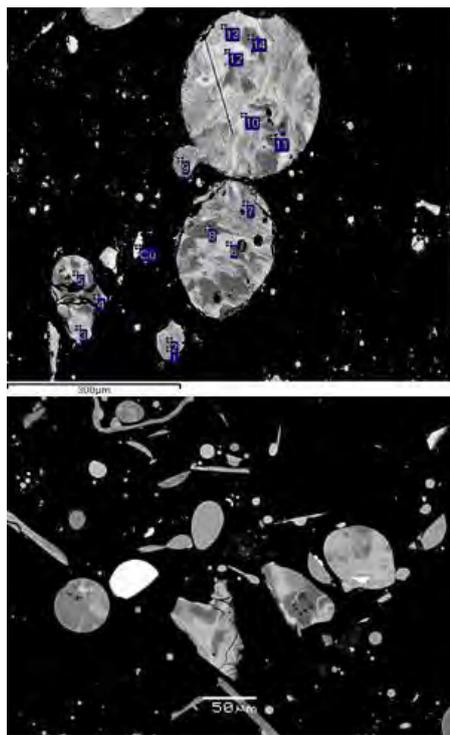


Рис. 2. Сверху – изображение, полученное микрозондом, снизу – СЭМОм

Из таблицы 1 хорошо видна гетерогенность частиц стекла. Например, содержание оксида железа варьирует от 16,5 мас.% до менее 1 мас.%, в то время как содержание оксида алюминия варьирует от 9 вес.% до более 32 мас.%. Что указывает на глубокий процесс плавления и, как дальше будет сказано, испарения, так и на быстрое остывание расплавов.

Наиболее интересным аспектом нашего эксперимента является испарительная дифференциация. Мы хотели увидеть процесс фракционирования при испарении вещества в

Схема установки для лазерного испарения приведена на рис. 1. В герметичную камеру объемом ~500 см³ с оптическим окном из кварцевого стекла помещали мишень – образец базальта (кусочек 1,5 на 1,5 см). Камеру продували аргоном при атмосферном давлении, подавая ее с объемным расходом 300–400 см³/мин. По окончании продувки подачу газовой смеси уменьшали до ~5 см³/мин, не перекрывая полностью, чтобы избежать попадания в камеру атмосферного воздуха (Зайцев, 2016). Камера представляла собой цилиндр, с внутренней стороны она выстилалась медной фольгой, полностью закрывающей внутреннюю поверхность. Образец располагался, как показано на рисунке два, в специальном латунном держателе. Продукты выброса попадали на медную фольгу, при этом около 20 минут проходило перед открытием камеры, это время нужно было, что бы конденсат осел на подложку. Далее продукты выброса (хлопья конденсата, брызги и шарики расплава, и остальной материал) соскребался пластиковым ножом в пакетик из кальки. Эти продукты закатывали в шашку для дальнейшего изучения микрозондовым методом и сканирующей электронной микроскопией.

Исследование продуктов

Исследование продуктов выброса из кратера после обучения лазером производилось различными методами (оптическая микроскопия, микрозондовый анализ, сканирующая электронная микроскопия).

На фотографиях, полученных оптической микроскопией наблюдаются неоднородности ламелей и капель расплава. Видны текстуры течения, вернее, текстуры, возникшие при быстром остывании разнородных расплавов. Такие текстуры показывают гетерогенность частиц расплава на химическом уровне, что наблюдается на снимках полученных микрозондовым анализом и сканирующим электронным микроскопом (рис. 2), а в таблице 1 даны некоторые результаты микроанализа.

ударном процессе, который проявлен на поверхности Луны. С этой целью нами были проанализированы шарики расплава и конденсации. Предполагалось, что шарики конденсации имеют правильную форму и малые размеры, но отличить их от расплавных шариков было весьма непросто. Анализ производился на сканирующем электронном микроскопе в МГУ им. М.В. Ломоносова на кафедре петрологии.

Таблица 2. Характерные анализы расплавного гетерогенного стекла, номера проб таблицы соответствуют цифрам на левом изображении рисунка 2

№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	Mn	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Total
6	48,05	0,98	11,68	10,61	11,54	0,19	13,38	0,37	1,17	99,27
7	49,4	0,62	25,17	3,35	3,63	0,14	13,66	0,25	2,48	99,21
8	51,88	0,12	30,12	0,25	1,16	0,06	13,33	0,29	3,33	100,6
10	43,77	3,85	12,24	9,6	16,44	0,43	12,27	0,11	1,07	101,9
11	50,96	0,12	32,36	0,12	0,94	0	15,21	0,19	3,27	103,5
12	49,51	2,05	8,9	11	12,81	0,5	13,5	0,25	1,27	101,2

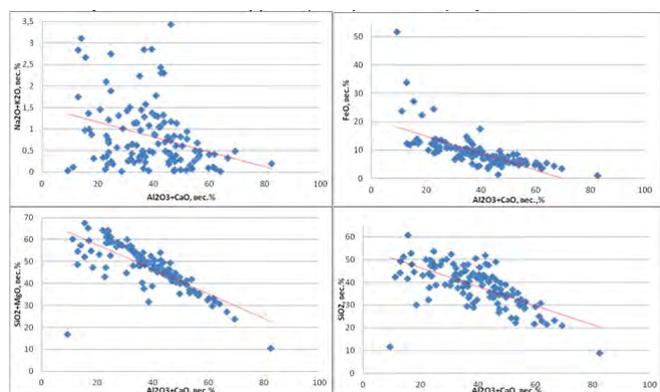


Рис. 3. Корреляция основных петрогенных оксидов по данным измерений СЭМ стеклянных шариков.

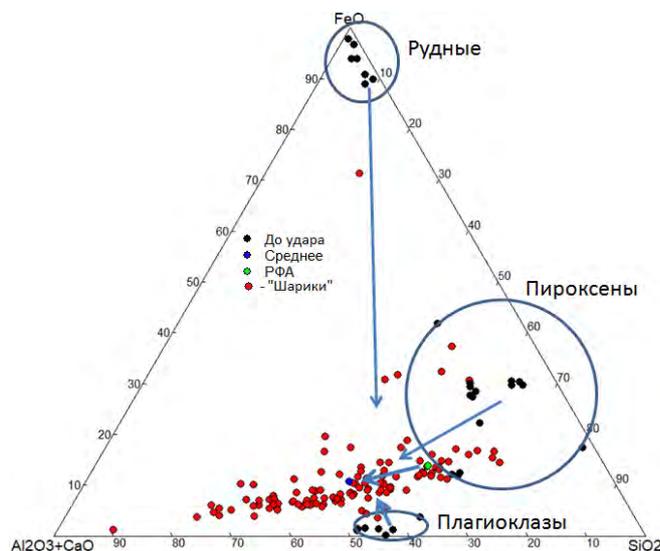


Рис. 4. Треугольная диаграмма, в вершинах которой расположены оксиды по степени летучести.

составы получены сканирующим электронным микроскопом. Стрелки показывают изменения, произошедшие после плавления и испарения материала мишени. Как раз, плавление этих трёх групп минералов внесло наблюдаемый разброс химического состава продуктов выброса.

Результаты

Мы измеряли диаметр и химический состав шариков. Всего было проанализировано 110 шариков. Их химические составы широко варьировали, а диаметры были в диапазоне от 1 мкм до 45 мкм. Получены различные корреляции, в целом говорящие в пользу испарительной дифференциации, некоторые из таких корреляций отражены на рис. 3.

Из этих графиков видна общая закономерность разделения оксидов по летучестям. Это согласуется с обширными литературными данными, в том числе полученными из экспериментов (Казенас, Цветков, 1997).

Конечно, обращает внимание разброс данных, в особенности на графике с суммой оксидов щелочей и для некоторых других полученных корреляций. Здесь довольно противоречивая и сложная ситуация. Такой разброс обусловлен смешением в различных пропорциях исходных минералов мишени (то есть – базальта) при плавлении лазерным пучком и последующей закалке. Это хорошо наблюдается на рисунке 4.

На этой диаграмме чёрными точками отмечены химические составы минеральных фаз исходного базальта измеренных микросондом. Мы поделили их на три группы: рудные минералы (высокое содержание железа), пироксены (промежуточное) и плагиоклазы (низкое). Красные точки отражают анализы 110 шариков отобранных для изучения испарительной дифференциации, их

Помимо такого смешения разных расплавов, на диаграмме чётко прослеживается тенденция обеднения легколетучих элементов и смещение среднего состава в тугоплавкую область (к вершине $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$). Это смещение отражено стрелкой, соединяющей зелёную точку, которая отражает средний химический состав исходного базальта, и синюю точку, которая представляет собой среднее содержание продуктов выброса из кратера. То есть, прослеживается процесс испарительной дифференциации вещества в нашем эксперименте.

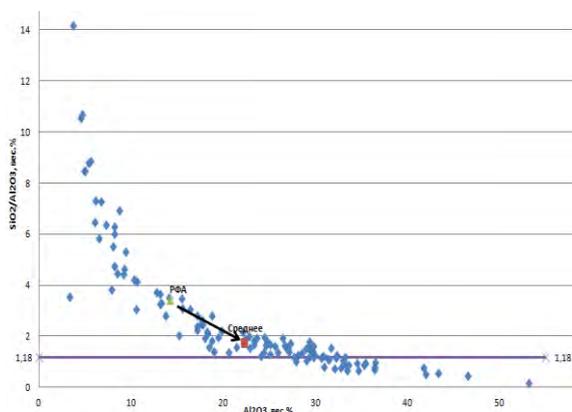


Рис. 5. График, демонстрирующий предел смешения расплавов, после которого наступает испарительная дифференциация.

Этот процесс можно проиллюстрировать графиком, изображённом на рис. 5 (сюда нанесены анализы 110 стеклянных шариков в координатах: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от Al_2O_3). На этом нём линия при 1,18 представляет собой предел отношения оксида кремния к алюминию в анортите. Таким образом, ниже этой линии составы сильно обогащены оксидом алюминия, что в отсутствие в мишени высокоалюминиевых фаз, с высокой долей вероятности о единственном возможном механизме – об испарительной дифференциации. Таких шариков, ниже этой линии, около 25%. Их химические составы отвечают так называемым HASP-стеклам, найденным на Луне ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 34$ мас.%, $\text{SiO}_2 < 32$ мас.%).

На рисунке 6 представлена фотография участка кратера, полученная сканирующим электронным микроскопом, на которой можно увидеть светлые точки. Предположительно это нанофазное железо. Разрешающая способность этого метода не позволила выявить это с достаточной степенью уверенности. Такое железо в изобилии встречается в лунном и астероидном реголите. Его происхождение предполагается в результате микрометеоритной бомбардировки и спаттренига (атомного распыления).

Заключение

Показана возможность имитации микрометеоритной бомбардировки на Луне с помощью миллисекундного лазера. Обнаружена химическая гетерогенность расплавных стёкол. Это явление получается не полным смешением (иногда не смешиванием) расплавов минеральных фаз мишени в различных пропорциях в результате лазерного плавления. Наблюдается общее обеднение легколетучими компонентами (K_2O , Na_2O , SiO_2), по крайней мере, в некоторой степени. Обогащенные алюминием «шарики» соответствуют обнаруженным на Луне высокоглинозёмистым стёклам HASP ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 34$ мас.%, $\text{SiO}_2 < 32$ мас.%). Таким образом, в эксперименте происходит процесс испарительной дифференциации. Вероятно, обнаружено нанофазное железо.

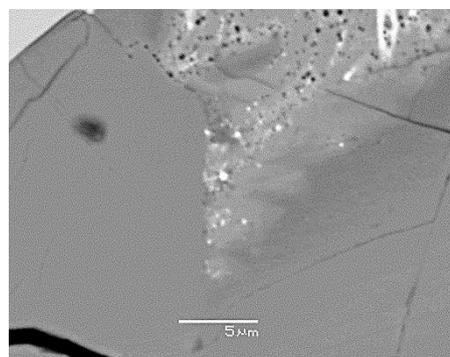


Рис. 6. Фотография (СЭМ) участка кратера, в которой предположительно найдено нанофазное железо (слева).

Литература

- Герасимов М.В., Диков Ю.П., Яковлев О.И.. Кластерный тип испарения силикатов: новые экспериментальные данные. 2012. Петрология, 2012, том 20, № 5, с. 439–448.
- Зайцев М.А., Герасимов М.В., Сафонова Э.Н., Васильева А.С.. Особенности синтеза сложных органических веществ в азотно-метановой атмосфере при высокоскоростных ударных событиях. *Астрономический вестник*, 2016, том 50, № 2, с. 123–140.
- Казенас Е.К. Испарение оксидов / Е. К. Казенас, Ю. В. Цветков. - Москва: Наука, 1997.
- Gerasimov M.V., Ivanov V.A., Yakovlev O.I., Dikov Yu.P. Physics and chemistry of impacts // *Earth, Moon, and Planets*. 1998. V. 80. P. 205–259.
- Heiken, G., Vaniman D., and French D., *Lunar Sourcebook*, Cambridge Univ. Press, New York, 1991.

УДК 523.165

ЭФФЕКТЫ СОЛНЕЧНЫХ ПРОТОНОВ В ХОНДРИТАХ С НИЗКОЙ СТЕПЕНЬЮ АБЛЯЦИИ**Устинова Г.К.***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (ustinova@dubna.net.ru)***SOLAR PROTON EFFECTS IN CHONDRITES OF LOW LEVEL ABLATION****Ustinova G.K.***Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (ustinova@dubna.net.ru)*

Abstract. The solar cosmic ray (SCR) contributions to production of the cosmogenic radionuclides in the near surface layers of the chondrites of low ablation are estimated. There is shown that the solar proton effects are only developed at 6-10 cm from the surface of the chondrites. They depend on the level of the solar activity, as well as on the average heliocentric distances of the chondrite orbits and on the depth distributions of the samples inside the chondrites.

Keywords: chondrites, cosmogenic radionuclides, cosmic rays, solar activity, solar protons

При своем движении в гелиосфере хондриты облучаются ГКЛ ($E > 100$ МэВ), которые изотропно поступают в Солнечную систему из окружающего космического пространства, и СКЛ (в основном протоны с $E \sim 20-500$ МэВ), которые, в соответствии с 11-летними изменениями солнечной активности, периодически испускаются Солнцем навстречу ГКЛ. Сначала их движение радиально, но из-за вращения Солнца их пути постепенно искривляются, закручиваясь по спирали Архимеда, и примерно на ~ 5 а.е. становятся практически перпендикулярными движению ГКЛ (Parker, 1969). Такого же характера изменения испытывают и другие излучения Солнца, в частности, солнечный ветер, замороженные в плазму магнитные поля которого, закручиваясь, создают труднопреодолимые барьеры для проникновения ГКЛ к Солнцу, т.е. практически выметают их из гелиосферы. Так возникает солнечная модуляция ГКЛ, т.е. чем выше солнечная активность, в частности, интенсивность СКЛ, тем ниже интенсивность ГКЛ у Земли. Проводимые с 1957 года ежемесячные измерения интенсивности ГКЛ ($E > 100$ МэВ) в стратосфере (Stozhkov et al., 2009) позволяют анализировать космогенные радионуклиды с разными периодами полураспада $T_{1/2}$ в выпадающих на Землю метеоритах, извлекая уникальную информацию о характере модуляции ГКЛ на более далеких гелиоцентрических расстояниях, в соответствии с размером метеоритных орбит (Лаврухина, Устинова, 1990; Алексеев, Устинова, 2006). Однако, при таком анализе необходимо определить и исключить вклад СКЛ в образование радионуклидов, который может быть существенным в метеоритах, выпавших в годы максимума солнечной активности. Но непрерывные данные по интенсивности СКЛ отсутствуют. Для средней максимальной интенсивности СКЛ (>20 МэВ) в максимальные годы солнечной активности (1956, 1959 и 1960) получено значение 330 протон $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ (Ebeoglu, Wainio, 1966). Для средней же интенсивности СКЛ (>20 МэВ) за солнечный цикл и за последний миллион лет по данным о радиоактивности ^{22}Na и ^{26}Al в лунном образце 10017, доставленном Аполлоном 11, получено значение 31 протон $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ (2.46 протон $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}\text{cp}^{-1}$) (Lavrukina, Ustinova, 1971). Взаимозависимость снижения и повышения интенсивности ГКЛ у Земли с периодическим возрастанием и падением интенсивности СКЛ позволяет аппроксимировать этот процесс нормальным гауссовским распределением по формуле $y = 330e^{-1.051(x-1.5)^2}$, которая связывает максимальную (330 протон $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$) и среднюю (31 протон $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$) интенсивности солнечных протонов с, соответственно, минимальной (1.5 нуклон $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ (0.12 нуклон $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}\text{cp}^{-1}$) и средней (3 нуклон $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ (0.24 нуклон $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}\text{cp}^{-1}$) интенсивностью ГКЛ у Земли (рис. 1). Зная интенсивность ГКЛ по стратосферным данным, можно по рис.1 оценить соответствующую среднюю интенсивность солнечных протонов для данного уровня солнечной активности. Рис. 1 наглядно демонстрирует, что интенсивность солнечных протонов может превышать интенсивность ГКЛ на два порядка величины, что в первую очередь должно сказываться на образовании короткоживущих радионуклидов (^{48}V , ^{51}Cr ,...) в метеоритах, выпадающих в годы максимума солнечной активности. В случае же образования радионуклидов с $T_{1/2} \geq 1$ год следует учитывать, что сила источника (Солнца) снижается пропорционально квадрату расстояния.

Действительно, до 80% измеряемого на момент падения метеоритов содержания радионуклидов аккумулируется в течение $\sim 1.5 T_{1/2}$ этих радионуклидов, т.е. на средних гелиоцентрических расстояниях метеоритов, соответствующих $\sim 0.75 T_{1/2}$ (Лаврухина, Устинова, 1990; Alexeev et al., 2015).

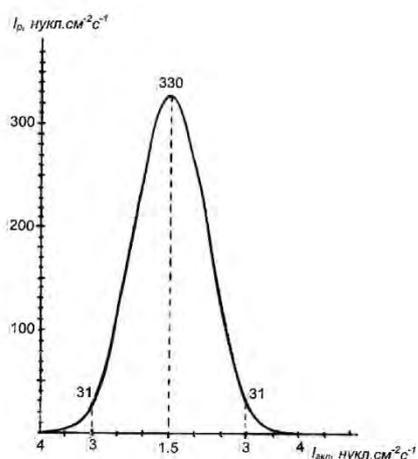


Рис.1. Функция аппроксимации солнечного

цикла $y = 330e^{-1.051(x-1.5)^2}$. На оси x представлены реальные взаимосвязанные понижения интенсивности ГКЛ $I_{\text{ГКЛ}}$ (от 4 до 1.5 нукл.см $^{-2}$ с $^{-1}$) при возрастании интенсивности солнечных протонов I_p (от 0 до 330 нукл.см $^{-2}$ с $^{-1}$) и последующего повышения интенсивности ГКЛ при соответствующем падении интенсивности солнечных протонов.

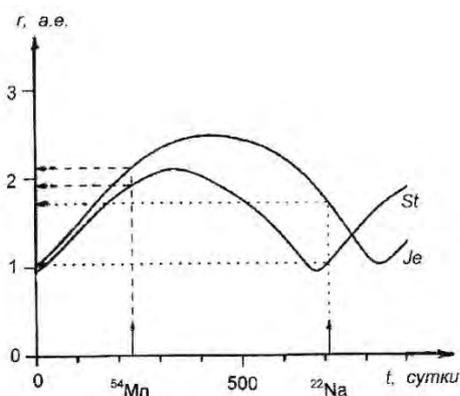


Рис. 2. Зависимость гелиоцентрического расстояния r от времени t орбит хондритов Stubenberg (St) и Jesenice (Je) перед их падением на Землю при $t=0$. На оси x отмечены моменты $0.75T_{1/2}$ средней эффективной аккумуляции радионуклидов ^{54}Mn и ^{22}Na , а соответствующие им средние гелиоцентрические расстояния r_c отмечены стрелками на оси y .

На рис. 2 демонстрируются известные орбиты хондритов Stubenberg(LL6) и Jesenice(L6) (Meier, 2016) в координатах $r(t)$.

Хондрит Jesenice выпал 4 апреля 2009 года в период затянувшегося минимума солнечной активности 23-го солнечного цикла, а Stubenberg выпал 3 марта 2016 года на фазе спада солнечной активности 24-го солнечного цикла, так что потоки солнечных протонов у Земли были далеки от максимальных, и их вклад в образование короткоживущих радионуклидов и даже в ^{22}Na на $r_c \sim 1$ а.е. в хондрите Stubenberg был невелик (см. ниже таблицу 2). Кроме того, из рис. 2 следует, что средние гелиоцентрические расстояния r_c аккумуляции ^{22}Na в Jesenice, а также ^{54}Mn в Stubenberg и Jesenice равнялись 1.65 а.е., 1.98 а.е. и 2.14 а.е., соответственно, так что потоки солнечных протонов, инициирующих образование этих радионуклидов, были еще снижены в r_c^2 раз, по сравнению с их интенсивностями на 1 а.е. Как уже упоминалось выше, долгоживущие радионуклиды, такие как ^{26}Al , образовывались в лунных образцах при средней интенсивности солнечных протонов 31 протон см $^{-2}$ с $^{-1}$, что на порядок ниже, чем зарегистрировано у Земли в современные периоды максимальной солнечной активности. В метеоритах же, ^{26}Al аккумулируется на средних гелиоцентрических расстояниях r_0 их орбит, соответствующих $1/4P$ орбитального периода метеоритов, т.е. при, соответственно, в r_0^2 раз более низких потоках солнечных протонов. Чем больше орбита метеорита, тем меньший вклад солнечных протонов можно ожидать в образование долгоживущих радионуклидов, в частности, ^{26}Al .

Рассматривая разные радионуклиды, следует также иметь в виду, что их содержания зависят от сечений образования частицами разных энергий на элементах-мишенях, входящих в состав метеоритов. В таблице 1 можно видеть различия сечений образования радионуклидов в L-хондритах первичными СКЛ и ГКЛ, средневзвешенными по их спектрам и усредненными по составу хондритов (Лаврухина, Устинова, 1990).

Таблица 1. Средневзвешенные сечения образования космогенных радионуклидов (в мбарн) солнечными протонами (>0.02 ГэВ) и первичными ГКЛ (>0.2 ГэВ) в L-хондритах.

	^{48}V	^{51}Cr	^{46}Sc	^{54}Mn	^{22}Na	^{55}Fe	^{26}Al
$\rho_{\text{солн}}$	0.27	5.36	0.11	5.06	7.22	65.62	8.24
$\rho_{\text{ГКЛ}}$	1.55	6.96	1.26	3.99	4.99	10.07	3.99

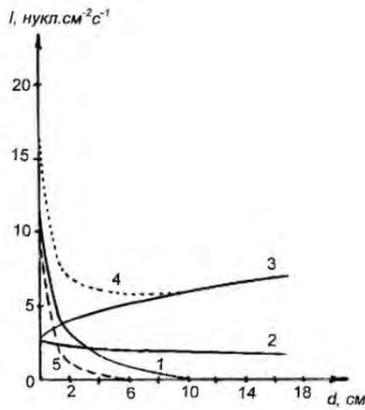


Рис. 3. Глубинное распределение первичных и вторичных ядерно-активных частиц космического излучения в поверхностном слое лунного реголита.

1 – солнечные протоны; 2 – первичная компонента ГКЛ; 3 – полный поток первичных и вторичных ГКЛ; 4 – полный поток ГКЛ и солнечных протонов; 5 – глубинный спад солнечных протонов в L/LL-хондритах.

истощается уже на 6 см от поверхности, что является в основном результатом более сильных ионизационных потерь энергии частиц в более плотном веществе L/LL-хондритов ($\sim 3.5 \text{ г см}^{-3}$), по сравнению с реголитом (1.7 г см^{-3}). Есть определенная вероятность, что рассматриваемые нами далее хондриты Stubenberg и Jesenice подверглись лишь слабой абляции и могли сохранить эффекты солнечных протонов.

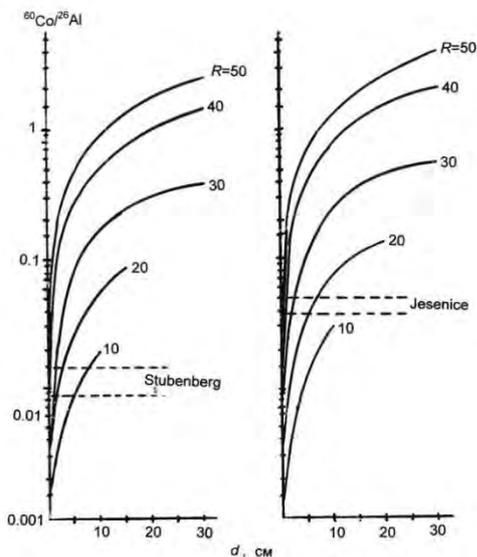


Рис. 4. Глубинные профили отношений $^{60}\text{Co}/^{26}\text{Al}$ в хондритах Stubenberg и Jesenice при разных радиусах R (d – глубина от поверхности). Пунктиром отмечены диапазоны измеренных значений этого отношения в найденных образцах этих хондритов (Bischoff et al., 2011; 2017).

Одним из основных факторов, определяющих эффекты солнечных протонов, является резкий спад их интенсивности в ближайших к поверхности слоях космических тел. На рис. 3 демонстрируется глубинное распределение ядерно-активных частиц в поверхностном слое реголита «Луны-16» при его облучении ГКЛ со средним спектром 1962 года и солнечными протонами со средней интенсивностью 31 протон $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Кривые 1 и 2 наглядно показывают, как сильно различаются глубинные профили низкоэнергичных солнечных протонов и первичной компоненты ГКЛ. Солнечные протоны фактически истощаются на первых ~ 10 см от поверхности, тогда как первичная компонента ГКЛ и развитый ею каскад вторичных частиц преобладают на глубинах > 2 см от поверхности (кривая 3). Это же демонстрирует и кривая 4 полного числа ядерноактивных частиц: эффекты солнечных протонов более чем в три раза выше в первых 2-х см от лунной поверхности, тогда как на глубинах > 10 см их уже нет, т.е. это зона действия лишь первичных и вторичных ГКЛ. На рис. 3 представлена также кривая 5, которая показывает спад солнечных протонов в веществе L/LL-хондритов. Она круче, чем в лунном реголите, и

действительно, на рис. 4 представлен расчет глубинных распределений отношений $^{60}\text{Co}/^{26}\text{Al}$ в хондритах Stubenberg и Jesenice, которые различаются в основном разным содержанием ^{59}Co (0.056 и 0.088 вес.%, соответственно), из которого образуется ^{60}Co . Диапазоны измеренных значения этих отношений в найденных образцах хондритов (Bischoff et al., 2011; 2017) указывают на их размеры и глубину залегания образцов от поверхности: $R \sim 10\text{-}20$ см, $d \sim 2\text{-}8$ см (Stubenberg) и $R \sim 20\text{-}30$ см, $d \sim 2\text{-}6$ см (Jesenice), где эффекты солнечных протонов должны были сохраниться, поскольку, согласно рис. 3, их сферой действия является именно ближайший к поверхности слой в 6 см. Можно ожидать, что при $R > 10$ см, распределение солнечных протонов вблизи поверхности ($d \leq 6$ см) такое же, как при облучении больших космических тел в 2л-геометрии.

Зная все изложенные выше факторы, влияющие на содержания радионуклидов, образованных солнечными протонами в близповерхностных образцах хондритов с разными орбитами, выпавших на Землю при разном уровне солнечной активности, можно рассчитать, какой вклад внесли солнечные протоны в измеренные содержания радионуклидов с разными $T_{1/2}$ в хондритах Stubenberg и Jesenice.

Таблица 2. Вклад солнечных протонов ($E > 20$ МэВ) в образование измеренных содержаний радионуклидов (в распад $\cdot \text{мин}^{-1} \text{кг}^{-1}$) в хондритах Bruderheim, Jesenice и Stubenberg, выпавших, соответственно, 4 марта 1960 г. (в фазе максимума 19-го солнечного цикла), 4 апреля 2009 г. (на подъеме 24-го цикла) и 3 марта 2016 г. (на спаде 24-го цикла).

	^{48}V	^{51}Cr	^{46}Sc	^{54}Mn	^{22}Na	^{55}Fe	^{26}Al
Buderheim	6.1	122.0	1.5	18.1	15.2	138.5	0.8
Jesenice	0	0	0	0	0.32	2.92	2.1
Stubenberg	0.09	1.85	0.02	5.4	44.4	404.8	2.8

Результаты представлены в Таблице 2 в сравнении с ранее полученными данными для хондрита Bruderheim (L6) (Лаврухина, Устинова, 1980; 1990). Этот L6-хондрит выпал непосредственно после максимума 19-го солнечного цикла при интенсивности солнечных протонов ($E > 20$ МэВ) 330 протон $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$. Афелий его наиболее оптимальной орбиты $q' = 4.06$ а.е.; ее среднее гелиоцентрическое расстояние $r \sim 3.29$ а.е.; доатмосферный радиус $R \sim 30\text{-}50$ см; глубина залегания образцов $d \sim 2\text{-}10$ см.

Несмотря на указанную выше многочисленность факторов, влияющих на содержания радионуклидов, образованных солнечными протонами в выпавших в разные годы хондритах, можно все же отметить определенные закономерности, например, высокие содержания ^{55}Fe и низкие ^{46}Sc в связи с сильным различием их сечений образования протонами низких энергий (см. табл.1). Далее, короткоживущие радионуклиды, такие как ^{48}V , ^{51}Cr , и ^{46}Sc образуются практически перед падением хондритов на ~ 1 а.е., поэтому их содержания зависят от уровня солнечной активности (интенсивности солнечных протонов) во время падения. В частности, при падении хондрита Jesenice в затянувшемся минимуме 23-го солнечного цикла интенсивность ГКЛ у Земли составляла ~ 5 протон $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$, что по данным рис. 1 свидетельствует практически об отсутствии солнечных протонов у Земли и, соответственно, об их нулевом вкладе в образование короткоживущих радионуклидов в этом хондрите (таблица 2). Редким исключением являются ^{22}Na и ^{55}Fe в хондрите Stubenberg, где их средним гелиоцентрическим расстоянием тоже является $r \sim 1$ а.е. (см. рис. 2). Поэтому, несмотря на порядок меньшую интенсивность солнечных протонов вблизи Земли, по сравнению с их интенсивностью при падении хондрита Bruderheim, вклад солнечных протонов в образование ^{22}Na и ^{55}Fe в хондрите Stubenberg существенно выше, поскольку в хондрите Bruderheim они образуются на среднем гелиоцентрическом расстоянии $r \sim 3.29$ а.е., т.е. при меньшей, пропорционально квадрату этого расстояния интенсивности солнечных протонов. Совершенно другая ситуация в случае образования ^{26}Al и других долгоживущих радионуклидов, которые образуются при средней интенсивности солнечных протонов за последний миллион лет порядка 31 протон $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$, и следовательно никак не зависят от уровня солнечной активности при падении метеоритов. В частности, вклад солнечных протонов в образование ^{26}Al в рассматриваемых в таблице 2 хондритах определяется лишь соотношением гелиоцентрических расстояний их орбит. В случае других радионуклидов надо последовательно учитывать совместное воздействие всех влияющих факторов на величину вклада солнечных протонов в их образование.

Работа частично поддержана Программой №28 Фундаментальных исследований Президиума РАН.

Литература

- Алексеев В.А., Устинова Г.К., 2006. Геохимия № 5. С. 467–482.
 Лаврухина А.К., Устинова Г.К., 1990. Метеориты – зонды вариаций космических лучей. М: Наука. 264с.
 Alexeev V.A., Laubenstein M., Povinec P. P., Ustinova G.K., 2015. Adv. Space Res. V. 56. P. 766-771.
 Bischoff A., Barrat J-A., Bauer K., et al., 2017. Met. Planet. Sci.; doi:10.1111/maps.12883.
 Bischoff A., Jersec M., Grau T., et al., 2011. Met. Planet. Sci. V. 46. N 6. P.793-804;
 Ebeoglu D.B., Wainio K.M., 1966. J. Geophys. Res. Vol.71. N. 24. P. 5863-5872.
 Lavrukhina A. K. and Ustinova G. K., 1971. Nature V. 232. P. 462-463.
 Meier, M.M.M., 2016. Meteorites with photographic orbits (<http://www.meteoriteorbits.info>).
 Parker E.N., 1969. Space Sci. Rev. Vol.9, N 3. P. 325-360.
 Stozhkov, Yu.I., Svirzhevsky, N.S., Bazilevskaya, G.A., et al., 2009. Adv.Space Res. V. 44. P. 1124–1137.

УДК 551.14+551.2+554.015.4

СЛЕДЫ УДАРНОГО ПРОЦЕССА НА МИНЕРАЛАХ ИЗ КРАТЕРОВ CAROLINA BAYS (ВОСТОЧНОЕ ПОБЕРЕЖЬЕ США)

Цельмович В.А.¹, Люхин А.М.², Шеремет В.А.³¹ Геофизическая обсерватория «Борок» - филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики Земли им. О.Ю.Шмидта Российской академии наук (ГО «Борок ИФЗ РАН), ²ООО "Институт дистанционного прогноза руд", Москва, ³Graduate School of Oceanography, University of Rhode Island, RI, USA. (tselm@mail.ru)

EVIDENCE OF A IMPACT PROCESS ON MINERALS FROM CAROLINA BAYS CRATERS (EASTERN COAST OF THE USA)

Tselmovich V.A.¹, Lyukhin A.M.², Sheremet V.A.³¹Borok Geophysical Observatory is a branch of Shmidt Institute of Physics of the Earth, Russian Acad. Sci., ²Institute of Remote Forecasting of Ores, LLC, Moscow, ³Graduate School of Oceanography, University of Rhode Island, RI, USA. (tselm@mail.ru)

Abstract. On the Atlantic coast of the USA, spanning more than 1000 km from Florida to New-Jersey, there are over 500,000 oval craters, called "Carolina Bays". Samples extracted with a Nd magnet from loose sediments of 3 craters, located 10 km north of Myrtle Beach, South Carolina, were studied at the Geophysical Observatory "Borok" IPE RAS with SEM "Tescan Vega II". In the examined samples were found micro- and nanoparticles and films of pure Ni on the surface of the rounded ilmenite, magnetite and quartz grains, and microparticles of native metals and alloys. For the first time in the material of these craters, we found the traces of the process of thermal interaction of terrestrial and cosmic materials that occurred in situ. It is assumed that the craters were formed by numerous fragments of an aerodynamically destroyed cosmic body (a comet or an asteroid), approaching the Earth on a very oblique trajectory.

Keywords: Carolina Bays, oval craters, impact process, nanoparticles, films of pure Ni, native metals, thermal interaction, oblique impact

На атлантическом побережье США, на протяжении 1000 км от Флориды до Нью-Джерси (рис. 1), расположено свыше 500 000 овальных кратеров, называемых «заливами Каролины» (Carolina Bays), происхождение которых до сих пор вызывает ожесточенные споры. Эти кратеры очень трудно различить с поверхности земли, они практически не выражены в рельефе и выделяются только буйной растительностью внутри структур.

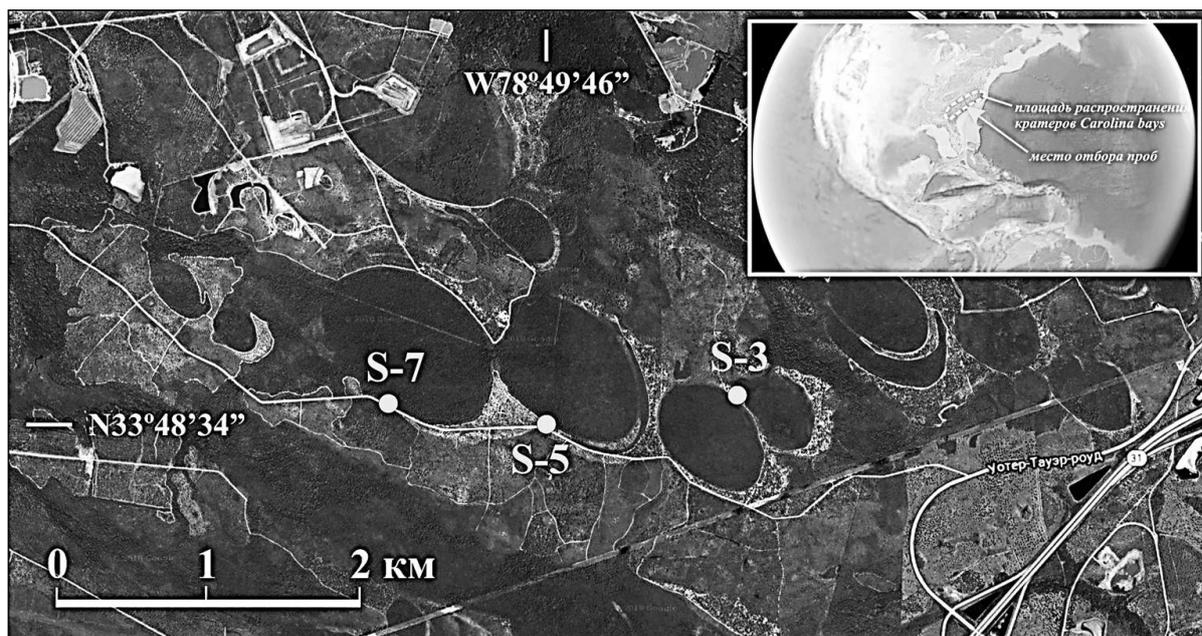


Рис. 1. Кратеры Carolina bays на карте Google maps. Точками показаны места отбора проб и их номера. На врезке показано местоположение кратеров Carolina bays на североамериканском континенте.

Главными особенностями этих природных образований являются следующие: они имеют эллиптическую форму; все они вытянуты в одном и том же направлении на северо-запад; их размеры по большим осям варьируют от 50 метров до 15 километров; они представляют собой мелкие углубления ниже окружающей топографической поверхности с максимальной глубиной около 15 метров; они часто перекрывают друг друга без нарушения морфологии; стратиграфия пород под ними не нарушена; они одинаково сохранились в рыхлых отложениях разного генезиса и возраста; в последние годы на берегах нескольких крупных «заливов» обнаружено экзотическое черное стекло в виде губки, фуллерены, полые углеродные сферулы, содержащие наноалмазы (Firestone et al, 2010).

В ГО «Борок» ИФЗ РАН на СЭМ «Тескан Вега II» с приставкой для ЭДС изучены пробы, отобранные с помощью Nd магнита из рыхлых пород 3-х кратеров, расположенных в 10-ти км к северу от г. Мирл Бич, Южная Каролина (рис. 1). Каждая проба отбиралась примерно из 1-го кг песка.

Во всех исследованных пробах были обнаружены микро- и наночастицы, примазки, налёты и пленки чистого Ni на поверхности главных терригенных минералов, представленных окатанными зёрнами кварца, граната, ильменита и магнетита (рис. 2) Они широко варьируют по размерам от отдельных нанометровых частиц до областей занимающих значительную часть поверхности минералов. При этом эти образования наблюдаются только с одной стороны зёрен земных минералов, что свидетельствует о направленности ударного процесса. Значительно реже на окатанных зёрнах минералов наблюдаются налёты, состоящие из углеродного вещества неясного состава. Помимо этого в пробах присутствуют микрочастицы самородных металлов и сплавов: Fe, Zn, CuZn, FeCrNi, FeNd.

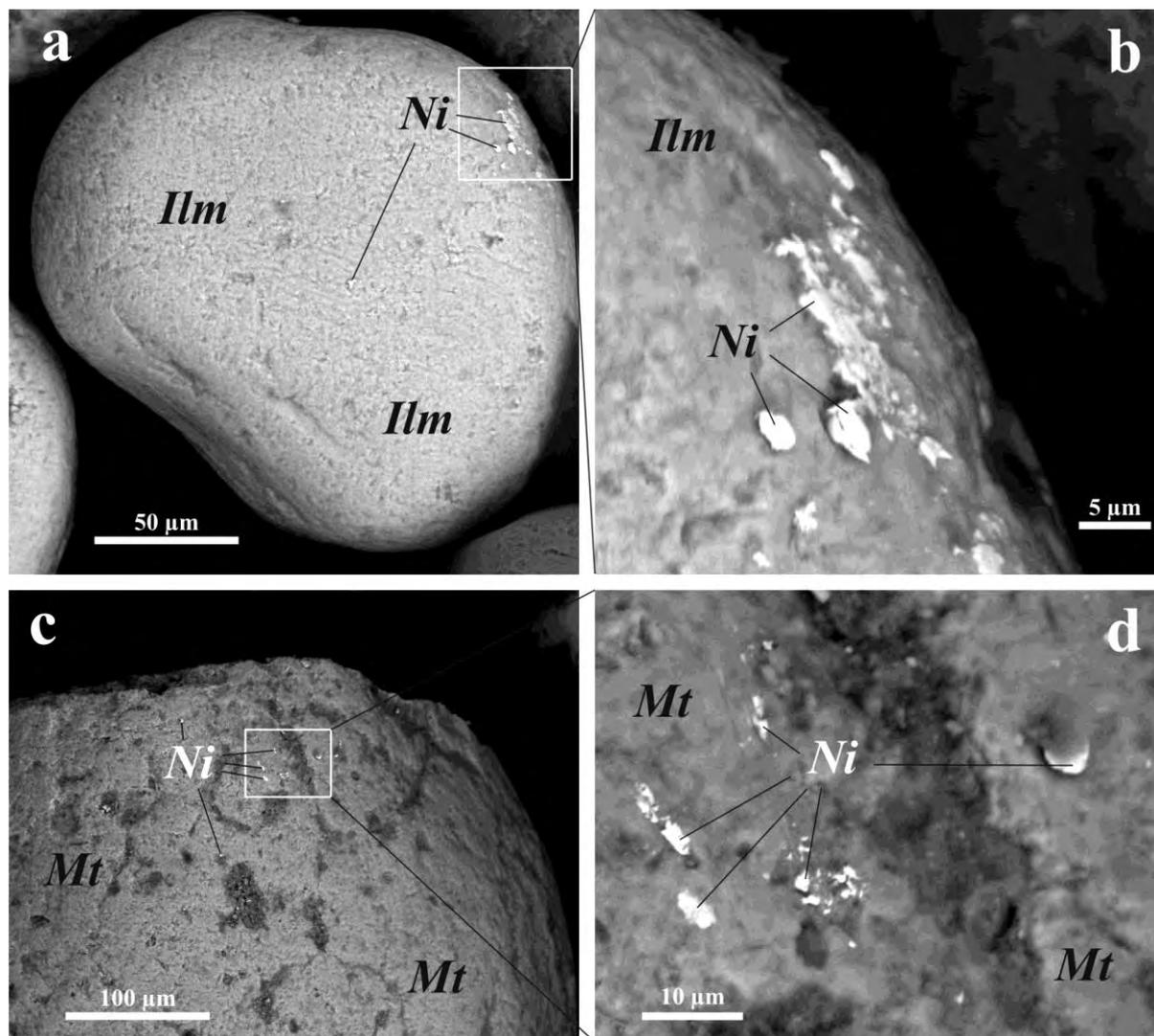


Рис. 2. Примазки Ni (белое) на зёрнах ильменита (a,b), магнетита (c,d).

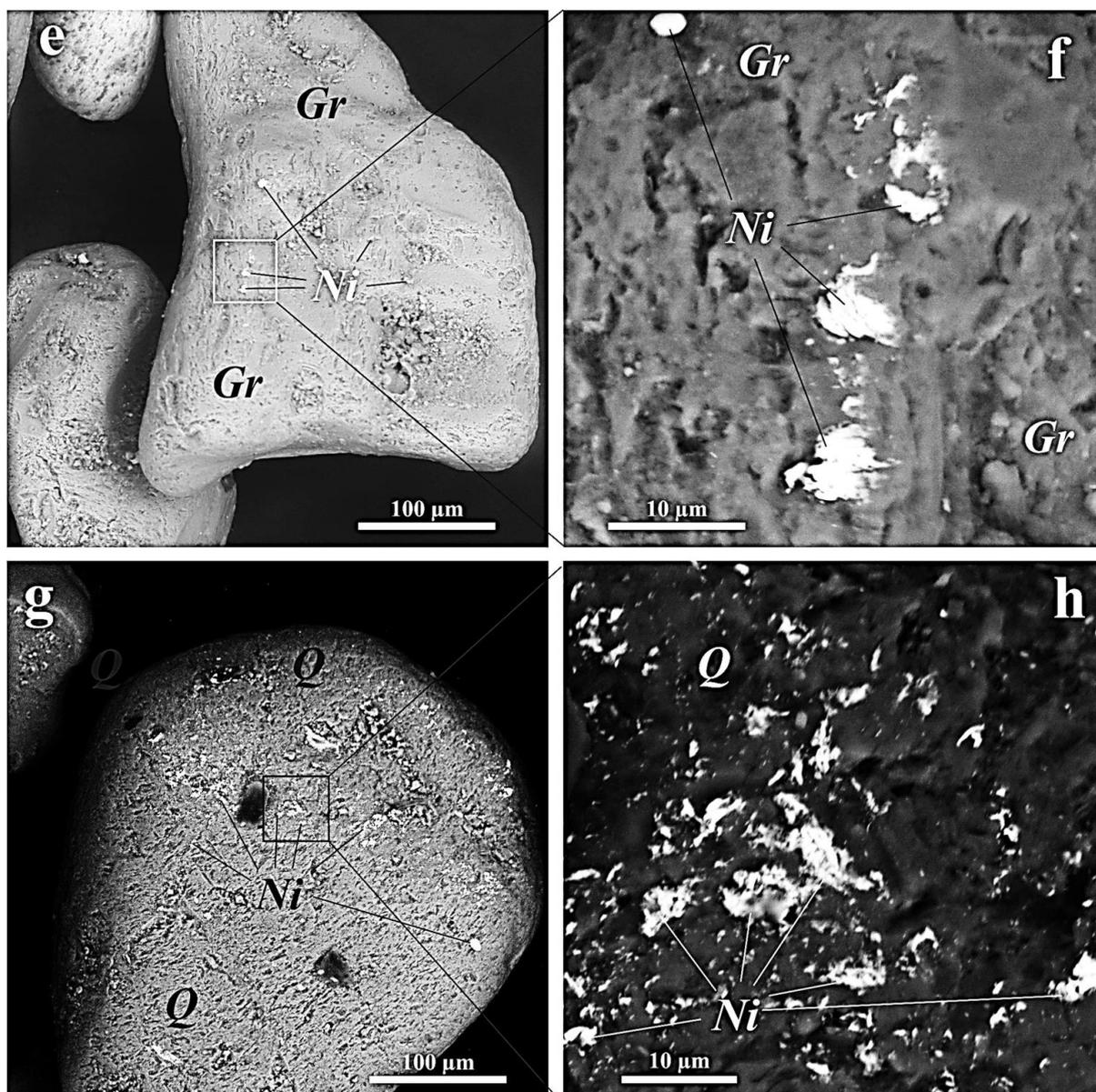


Рис. 2. (продолжение). Примазки Ni (белое) на зернах граната (e,f) и кварца (g,h).

Главным результатом проведенных работ явилось обнаружение, впервые в породах этих кратеров, не просто минералов импактного генезиса, а следов процесса термического взаимодействия земного и космического вещества, произошедшего *in situ*, что позволяет с большой долей вероятности говорить об импактной природе этих образований.

Предполагается, что кратеры были образованы многочисленными фрагментами аэродинамически разрушенного космического тела (кометы или астероида), летевшего навстречу Земле по очень пологой траектории.

Работа выполнена по бюджетной теме «Пространственно-временная структура древнего геомагнитного поля и петрофизика магнитных минералов как индикаторов геологических и геофизических процессов», № гос.рег. АААА-А17-117040610183-6, микронзондовые исследования – при поддержке проекта РФФИ № 16-05-00703а.

Литература

Firestone R.B., West A., Revay Z., Hagstrum J.T., Belgya T., Que Hee S.S. and Smith A.R. Analysis of the Younger Dryas Impact Layer. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*, 1 (2010 3) 30-62.

УДК 552.63:536.423.16

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНОЙ ИНВЕРСИИ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЛЕТУЧЕСТИ MgO / SiO₂ ПРИ ИСПАРЕНИИ РАСПЛАВОВ CAIs**Шорников С.И., Яковлев О.И.***Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва*

(sergey.shornikov@gmail.com)

STUDY OF DOUBLE INVERSION OF MgO / SiO₂ RELATIVE FUGACITY AT THE MELT'S EVAPORATION**Shornikov S.I., Yakovlev O.I.***Vernadsky Institute of Geochemistry & Analytical Chemistry RAS, Moscow (sergey.shornikov@gmail.com)*

Abstract. The composition variation of Ca–Al–inclusions (CAIs) in chondrite at evaporation was studied at temperature of 2173 K in the framework of the thermodynamic model. The semiempirical model was based on the ideal associated solution's theory and experimental data on the CaO–MgO–FeO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ melts obtained by Knudsen effusion mass-spectrometric method in the temperature range of 1600–2500 K. It was observed the typical inversion of MgO / SiO₂ relative volatility due to the predominant evaporation of MgO from the melt at the most of the CAIs compositions. However, for the composition (36.14 mol. % SiO₂, 23.88 mol. % Al₂O₃, 25.60 mol. % MgO, 14.43 mol. % CaO) there was a double inversion of the MgO / SiO₂ ratio: the first (about 35 mol. % Al₂O₃), which lead to the predominance of MgO in the melt, and the second (about 60 mol. % Al₂O₃) which lead to the predominance of SiO₂ in the melt. It is shown that small deviations in CaO contents (characterizing the melt's basicity) from the considered composition could lead to the MgO predominance in the melt (compared to SiO₂) and the SiO₂ preferential evaporation from the melt and the SiO₂ predominance in the melt (compared to MgO) and the MgO preferential evaporation from the melt.

Keywords: CAIs, evaporation, thermodynamics

В рамках разработанной термодинамической модели испарения многокомпонентных оксидных расплавов (Шорников, 2009) исследовано изменение состава остаточного расплава Ca–Al–включений (CAIs) в хондритах при 2173 К. Полуэмпирическая модель базируется на теории идеальных ассоциированных растворов и откалибрована по экспериментальным данным об активностях оксидов в CaO–MgO–FeO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ расплавах, определенных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в температурном диапазоне 1600–2500 К.

Точность подхода была подтверждена ранее совпадением расчетов и экспериментальных данных по двум составам (Шорников, 2016). Первый из них представлял собой лунный глиноземистый базальт (в мол. %: CaO – 19.44, MgO – 7.26, FeO – 3.98, Al₂O₃ – 18.72, TiO₂ – 0.25, SiO₂ – 50.35), испарение которого было изучено в рамках масс-спектрометрического метода с помощью вольфрамовых эффузионных ячеек Кнудсена в интервале температур 1577–2502 К (Маркова и др., 1986). Второй состав являлся синтетическим оксидным материалом с элементным составом,

Таблица 1. Составы CAIs (мол. %).

Состав	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO / SiO ₂
5aN-L	11.17	25.00	23.83	40.00	0.63
5aN-3	14.43	25.60	23.83	36.14	0.71
5aN-H	17.03	27.98	23.23	31.76	0.88
CAI4	24.10	24.32	15.52	36.06	0.67
CAI B	26.76	17.05	11.41	44.78	0.38

соответствующим солнечному (в мол. %: CaO – 2.08, MgO – 35.15, FeO – 29.18, Al₂O₃ – 1.38, TiO₂ – 0.08, SiO₂ – 32.13), испарение которого в интервале температур 1673–2273 К изучалось с помощью графитовых вакуумных печей (Wang et al., 2001). Как следует из рис. 1 модель удовлетворительно описывает испарение и других составов CAIs – CAI B (Mendybaev et al., 2018), CAI4 (Kamibayashi et al., 2018), 5aN-3 (Ivanova et al., 2018), состав которых приведен в таблице 1.

Как показано на рис. 1, несмотря на различия в исходных составах CAIs, наблюдается определенное сходство в возрастании содержания в остаточном расплаве наиболее тугоплавких компонентов расплава при испарении – CaO и Al₂O₃.

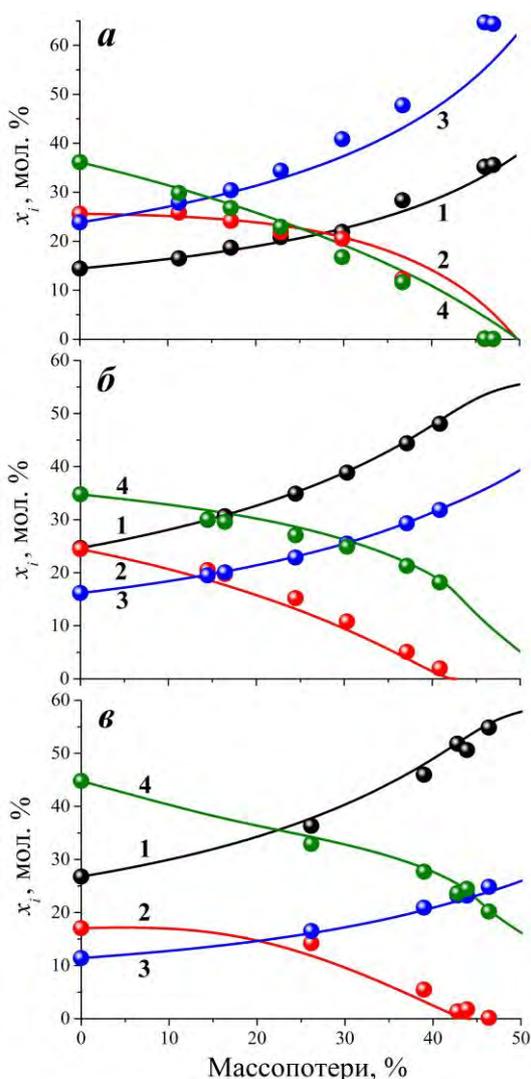


Рис. 1. Изменение состава остаточного расплава *5aN-3* (а), *CAI4* (б) and *CAI B* (в) в процессе испарения при температуре 2173 К. Экспериментальные данные изображены точками, расчеты – линиями. Обозначения: 1 – CaO, 2 – MgO, 3 – Al₂O₃, 4 – SiO₂.

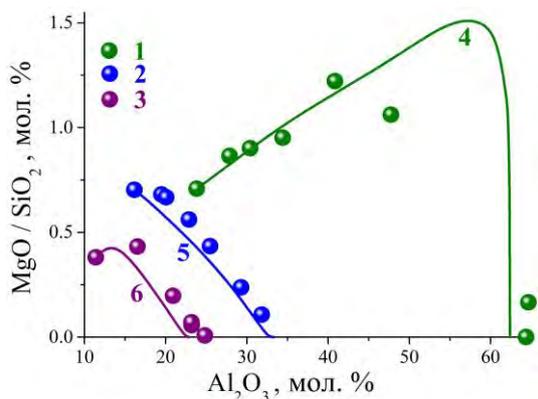


Рис. 2. Экспериментальные (1–3) и рассчитанные (4–6) соотношения MgO / SiO₂ в остаточном расплаве *5aN-3* (1, 4), *CAI4* (2, 5) and *CAI B* (3, 6) при испарении при температуре 2173 К.

Это изменение сопровождается характерной для большинства составов инверсией относительной летучести MgO / SiO₂, заключающейся в преобладании испарения MgO (по сравнению с SiO₂) из расплава (рис. 2). Однако испарение состава *5aN-3* происходит наоборот – соотношение увеличивается, а затем уменьшается (рис. 2).

Для объяснения этого явления мы изучили испарение двух составов с несколько меньшим и несколько большим количеством CaO в расплаве (*5aN-L* и *5aN-H*). Как следует из сопоставления рассчитанных трендов испарения (рис. 3а), небольшие отклонения составов по CaO от состава *5aN-3* привели в случае состава *5aN-L* к преобладанию в составе расплава MgO (по сравнению с SiO₂) и преимущественному испарению SiO₂ из расплава, а в случае *5aN-H* – к преобладанию в составе расплава SiO₂ (по сравнению с MgO) и, соответственно, преимущественному испарению MgO из расплава. Причем, в исходных расплавах количество MgO было большее в составе *5aN-H* по сравнению с составом *5aN-L* (табл. 1).

На рис. 3б мы можем заметить двойную инверсию соотношения MgO / SiO₂ в случае состава *5aN-3*: первую (около 35 мол. % Al₂O₃) – ведущую к преобладанию MgO в расплаве, и вторую (около 60 мол. % Al₂O₃) – ведущую к преобладанию в расплаве SiO₂.

Таким образом, при высокотемпературном испарении расплавов Ca–Al–включений имеет место инверсия летучести SiO₂ и MgO. Она заключается в том, что оксид кремния, будучи более летучим, чем оксид магния, становится менее летучим в условиях испарения расплавов богатых труднолетучими оксидами CaO и Al₂O₃. Наблюдаемая в случае испарения составов CAIs инверсия летучести хорошо объясняется в рамках теории Д. С. Коржинского о кислотно-основном взаимодействии компонентов в силикатных расплавах (Коржинский, 1959).

Согласно теории, увеличение содержания CaO в расплаве приводит к увеличению его основности, что, в свою очередь, повышает активность и, соответственно, летучесть MgO, и понижает активность и, соответственно, летучесть SiO₂. В реальных составах Ca–Al–включений хондритов отношение MgO / SiO₂ уменьшается при увеличении содержания CaO, что является прямым следствием действия кислотно-основного фактора.

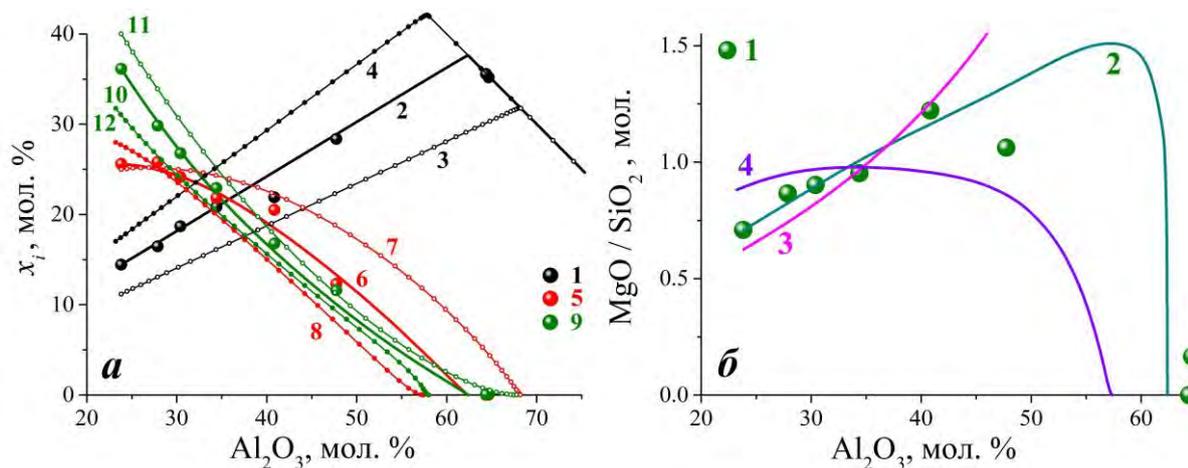


Рис. 3а. Экспериментальные (1, 5, 9) и рассчитанные (2–4, 6–8, 10–12) изменения составов $5aN-3$ (1, 2, 5, 6, 9, 10), $5aN-L$ (3, 7, 11), $5aN-H$ (4, 8, 12) при испарении при температуре 2173 К. Обозначения: 1–4 – CaO, 5–8 – MgO, 9–12 – SiO_2 .

Рис. 3б. Экспериментальные (1) и рассчитанные (2–4) изменения соотношения MgO/SiO_2 в остаточном расплаве $5aN-3$ (1, 2), $5aN-L$ (3) и $5aN-H$ (4) при испарении при температуре 2173 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 7 Президиума РАН «Экспериментальные и теоретические исследования объектов Солнечной системы и планетных систем звезд. Переходные процессы в астрофизике».

Литература

- Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий // Докл. АН СССР. 1959. Т. 128. № 2. С. 383–386.
- Маркова О.М., Яковлев О.И., Семенов Г.А., Белов А.Н. Некоторые общие результаты экспериментов по испарению природных расплавов в камере Кнудсена // Геохимия. 1986. Т. 24. № 11. С. 1559–1569.
- Шорников С.И. Термодинамическое исследование кинетики испарения расплавов системы $CaO-MgO-Al_2O_3-FeO-SiO_2$ // Вестник ОНЗ РАН. 2009. Т. 27. № 1. С. 1–4.
- Шорников С.И. Термодинамика испарения многокомпонентных оксидных систем // Керамика и композиционные материалы: Доклады IX Всероссийской конференции. Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 2016. С. 446–449.
- Ivanova M.A., Mendybaev R. A., Shornikov S. I., Ryazantsev K. M., MacPherson G. J. Evaporation of spinel-rich CAIs melts: a possible link to CH-CB CAIs // LPSC–XLIX. 2018. Abs. #1965.
- Kamibayashi M., Mendybaev R.A., Richter F.M., Tachibana S. Evaporation kinetics of CAI-like melts in low-pressure hydrogen gas and in vacuum: similarities and differences // LPSC–XLIX. 2018. Abs. #2432.
- Mendybaev R.A., Teng F.-Z., Kamibayashi M., Georg R.B., Davis A.M., Tachibana S., Richter F.M. Magnesium isotopic fractionation during evaporation of CAI-like melts in low-pressure hydrogen gas and in vacuum: similarities and differences // LPSC–XLIX. 2018. Abs. #2580.
- Wang J., Davis A.M., Clayton R.N., Mayeda T.K., Hashimoto A. Chemical and isotopic fractionation during the evaporation of the $FeO-MgO-SiO_2-CaO-Al_2O_3-TiO_2$ rare earth element melt system // Geochim. Cosmochim. Acta. 2001. V. 65. No. 3. P. 479–494.

УДК 552.63:544.582

ЗАВИСИМОСТЬ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ МАГНИЯ И КРЕМНИЯ ОТ КИСЛОТНОСТИ-ОСНОВНОСТИ CAIs-РАСПЛАВОВ

Яковлев О.И., Шорников С.И.

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

Mg AND Si ISOTOPE FRACTIONATION IN DEPENDENCE ON ACIDITY-BASICITY OF CAIs MELTS

Yakovlev O.I., Shornikov S.I.

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

Abstract. High-temperature vaporization process of the chondrite Ca–Al–Inclusion's (CAIs) melts is interesting for researchers as CAIs present the most ancient matter of Solar system. The CAIs consist of refractory minerals – hibonite, spinel, melilite, fassaite, anorthite, perovskite which consist of low fugacity oxides – Al_2O_3 , CaO , TiO_2 and moderate fugacity oxides – MgO and SiO_2 . The CAIs have clear features of mass-dependent isotopic fractionation Mg and Si, which, according to experimental data, are forming at highly mass losses of evaporating melt. When CAIs melts evaporate at high temperatures, the SiO_2 and MgO fugacities are inverted: SiO_2 , which is more volatile than MgO , becomes less volatile when melts enrich in refractory CaO . This fugacity inversion can be explained within the framework of the theory of acid–base interaction between components in silicate melts. According to this theory, an increase in CaO concentration in the melt increases its basicity, and this, in turn, increases the activity (and hence, also fugacity) of MgO and decreases those of SiO_2 . This activity–basicity factor has a strong effect on the rate of evaporation of magnesium and silicon that in turn has a strong effect on isotope fractionation, which as the melt evaporates increases the efficiency of isotopic fractionation in magnesium compared to silicon isotopes.

Keywords: vaporization, condensation, Ca–Al–Inclusions, isotope fractionation, acidity–basicity factor

Высокотемпературные процессы испарения силикатных расплавов вызывают у исследователей большой интерес в связи с изучением уникального вещества Солнечной системы – Ca–Al–включений хондритов. В англоязычной литературе это вещество обозначается как CAIs (аббревиатура от «Ca–Al–Inclusions»). CAIs представляют самые древние объекты Солнечной системы с возрастом 4.567 млрд. лет. Они состоят в основном из тугоплавких минералов – гибонита, шпинели, мелилита, фассаита, анортита, перовскита, а в химическом отношении из труднолетучих – Al_2O_3 , CaO , TiO_2 и умеренно летучих оксидов – MgO и SiO_2 . В составе CAIs наблюдаются удивительные изотопные характеристики: высокие содержания ^{16}O и дочерние продукты ряда короткоживущих изотопов. В CAIs обнаружены отчетливые признаки масс зависимого изотопного фракционирования Mg, Si, O и, вместе с тем, для ряда элементов – признаки нелинейных изотопных аномалий неизвестной пока природы. Большинство исследователей придерживаются мнения, что CAIs образовались при конденсации газа солнечного состава на самой ранней стадии эволюции Солнца. Некоторые исследователи развивают альтернативную гипотезу, согласно которой CAIs являются объектами, образовавшимися за пределами солнечной системы. Согласно современным представлениям после возникновения первичных (конденсатных) продуктов заметную роль в формировании составов CAIs играли процессы фракционного высокотемпературного испарения. При испарении CAIs потеряли до 50 % магния и до 25 % кремния (Richter et al., 2002). По данным (Williams et al., 2017) отдельные CAIs потеряли при испарении ~ 80 % кремния и ~ 85 % магния. Испарительные потери магния, кремния привели к глубокому масс-зависимому фракционированию изотопов ($\delta^{25}\text{Mg}$ до 39 ‰; $\delta^{29}\text{Si}$ до 17 ‰) (Williams et al., 2017). Веские доказательства испарительной дифференциации вещества CAIs дали результаты изотопного анализа Mg, Si и O остаточного после испарения расплава, который легко получается в экспериментах по испарению соответствующих составов в вакууме.

К настоящему времени происхождение составов CAIs и особенности их изотопных характеристик в отношении Mg и Si понятны и не вызывают споров. Однако есть вопросы, и их немало, к физико-химическим условиям процесса испарения, а именно, температуре, скорости остывания расплава, давлению и составу окружающего газа, составу исходного конденсатного вещества CAIs. Здесь мы остановимся на важном, на наш взгляд, факторе испарения, который

обычно не рассматривают в списке первостепенных условий испарения. Речь пойдет о кислотно-основном факторе расплава, который среди прочих факторов определяет последовательность испарения оксидов MgO и SiO₂ из расплава CAI, а также изотопный состав магния и кремния в остаточном расплаве.

В нашей статье (Яковлев и др., 2017) мы показали, что теория Д. С. Коржинского (Коржинский, 1959) о кислотно-основном взаимодействии компонентов в силикатных расплавах хорошо объясняет поведение умеренно-летучих и разных по кислотно-основным свойствам оксидов MgO и SiO₂ при их испарении из CAIs расплавов. Было показано, что с ростом основности расплава, показателем чего является активность ионов кислорода, активность MgO, обладающего в расплаве свойствами основания, должна повышаться, а активность SiO₂, обладающего в расплаве кислотными свойствами, понижаться. Составы CAIs могут быть описаны в рамках четверной оксидной системы CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂. По кислотно-основным свойствам оксиды системы разделяются на кислотный – SiO₂, амфотерный – Al₂O₃ и два основных – CaO и MgO. Причем CaO обладает более основными свойствами и, соответственно, большими значениями степени диссоциации, чем MgO, и поэтому CaO при диссоциации продуцирует больше ионов кислорода. По этой причине оксид кальция является главным донором ионов кислорода в расплаве, и, следовательно, его концентрация играет главную роль в определении показателя основности расплава. Логично предположить тогда, что активности MgO и SiO₂ зависят и в основном определяются концентрацией CaO в расплаве, и, таким образом, чем больше в расплаве содержание CaO, тем выше должны быть значения активности MgO и ниже значения активности SiO₂. Теоретические расчеты подтверждают эту закономерность (Rein and Chipman, 1965; Shornikov, 2016). На рис. 1 показаны зависимости активностей SiO₂ (1, 2) и MgO (3, 4) в расплаве тройной системы CaO–MgO–SiO₂ от содержания CaO при температуре 1600 °С и постоянном мольном отношении MgO / SiO₂ = 2 : 3. Представленные на рис. 1 зависимости ярко иллюстрирует сильное и противоположное по характеру влияние концентрации CaO на активности MgO и SiO₂, что находится в полном соответствии с теорией кислотно-основного взаимодействия компонентов расплава Д. С. Коржинского.

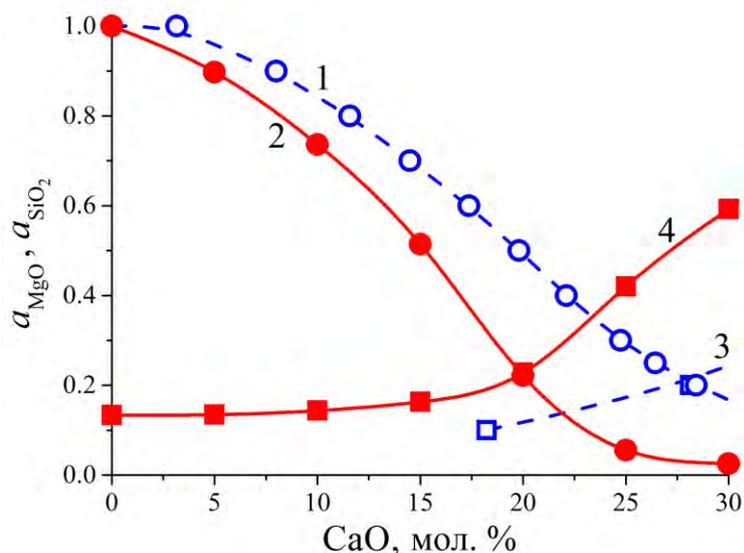


Рис. 1. Зависимости активностей SiO₂ (1, 2) и MgO (3, 4) в расплаве тройной системы CaO–MgO–SiO₂ от содержания CaO при температуре 1600 °С и постоянном мольном отношении MgO / SiO₂ = 2 : 3, рассчитанных: 1, 3 – Рейном и Чипменом (Rein and Chipman, 1965) и 2, 4 – Шорниковым (Shornikov, 2016).

Общий принцип кислотно-основного взаимодействия имеет прямое отношение к явлениям испарения в вакууме и является определяющим фактором испарения многокомпонентного расплава. Действительно, активность компонента в расплаве определяет летучесть или значение парциального давления компонента в паре. Зависимость парциального давления компонента от его активности в расплаве выражается в обобщенном законе Рауля-Генри:

$$P_i = P_i^\circ a_i = P_i^\circ x_i \gamma_i, \quad (1)$$

где P_i – парциальное давление i -того компонента над расплавом; P_i° – парциальное давление i -того чистого компонента; a_i – активность i -того компонента в расплаве; x_i – мольная доля i -того компонента в расплаве; γ_i – коэффициент активности i -того компонента в расплаве.

Выражение закона Рауля-Генри показывает, что летучесть или, правильнее сказать, парциальное давление i -того оксида над расплавом зависит от трех параметров:

- 1) давления насыщенного пара чистого оксида, то есть его индивидуального свойства;
- 2) концентрации оксида в многокомпонентном расплаве;
- 3) характера взаимодействия оксида в расплаве.

Как было показано выше, активности MgO и SiO₂ в расплавах зависят от концентрации CaO, которая играет главную роль в образовании общей основности расплава. В соответствии с этой взаимосвязью, в испаряющемся расплаве CAIs по мере увеличения в нём содержания труднолетучего оксида кальция, оксид магния будет приобретать всё большую активность и, соответственно, летучесть, а оксид кремния, наоборот, будет приобретать всё меньшую активность и становится всё менее летучим.

Наши исследования показывают также, что фактор кислотно-основного взаимодействия имеет отношение и к явлениям изотопного фракционирования магния и кремния при их испарении в вакууме. Изменяющиеся в процессе испарения активности и летучести MgO и SiO₂ определяют скорости испарения этих оксидов из расплава. Скорость испарения компонента в вакууме рассчитывается по уравнению Герца-Кнудсена:

$$J_i = \frac{\varphi_i P_i}{(2\pi R T m_i)^{1/2}}, \quad (2)$$

где J_i – скорость испарения или поток i -того вещества при испарении с поверхности конденсированной фазы (моль/см²сек); φ_i – коэффициент испарения i -того вещества; P_i – давление насыщенного пара i -того вещества (дин/см²); m_i – молекулярный вес i -того вещества (г/моль); R – газовая постоянная (эрг/град моль); T – абсолютная температура. С учетом закона Рауля-Генри формула Герца-Кнудсена должна быть переписана в виде (Яковлев и др., 1972; Яковлев и др., 1973):

$$J_i = \varphi_i (P_i^\circ a_i) / (2\pi R T m_i)^{1/2} = \varphi_i (P_i^\circ x_i \gamma_i) / (2\pi R T m_i)^{1/2}. \quad (3)$$

Полученная нами формула показывает, что при испарении из многокомпонентного расплава скорость испарения компонента определяется не только давлением пара чистого компонента, но и концентрацией его в расплаве и коэффициентом активности, учитывающим характер взаимодействия данного компонента в расплаве. Формула наглядно показывает зависимость испарения от состава системы. По ходу испарения меняется концентрация всех и каждого компонента расплава (в частности, увеличивается концентрация CaO) и, следовательно, общая химическая среда и, следовательно, кислотно-основные свойства расплава. В этих условиях кислотно-основной фактор оказывает сильное влияние на скорости испарения MgO и SiO₂, что приводит к тому, что испарительные массопотери магния становятся всё более высокими относительно массопотерь кремния.

В свою очередь, скорости испарения Mg и Si определяют эффективность изотопного фракционирования, которая по мере испарения расплава увеличивается у основного по кислотности оксида магния и уменьшается у кислотного оксида кремния. Мы проверили это утверждение, используя экспериментально полученные данные по изотопному фракционированию магния и кремния, измеренные в остаточном расплаве после его испарения (Mendybaev et al., 2013). Данные были получены при испарении смеси (мас. %): SiO₂ – 41.3; Al₂O₃ – 3.0; MgO – 53.4; CaO – 2.4 при температуре 1900°C. На рисунке показана зависимость отношения $\delta^{26}\text{Mg} / \delta^{30}\text{Si}$ от содержания оксида кальция в расплаве. Крестиком показано исходное содержание CaO перед испарением. Рис. 2 наглядно демонстрирует более эффективное масс-фракционирование изотопов магния по сравнению с масс-фракционированием изотопов кремния по мере накопления оксида кальция в расплаве.

Таким образом, ускоренные массопотери магния определяются его всё более повышающейся активностью в расплаве (как следствие повышения основности расплава по ходу испарения), что, в свою очередь, определяют, его эффективное масс-фракционирование изотопов магния по сравнению с масс-фракционированием изотопов кремния.

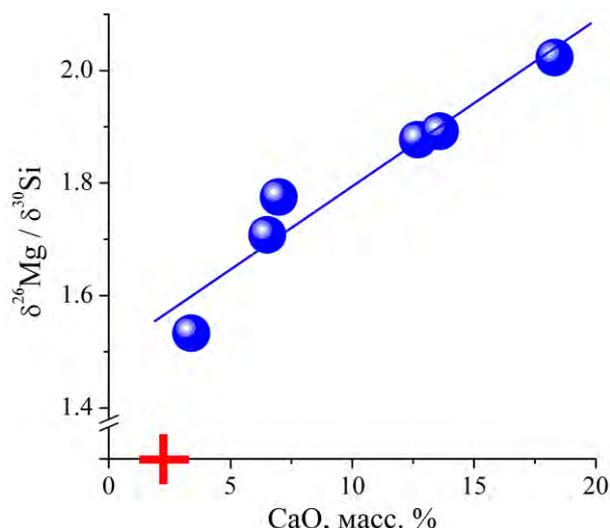


Рис. 2. Эффективность фракционирования изотопов магния и кремния в зависимости от содержания оксида кальция. Содержание оксида кальция в исходном составе обозначено крестом.

Литература

- Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий // ДАН СССР. 1959. Т. 128. № 2. С. 383–386.
- Яковлев О.И., Косолапов А.И., Кузнецов А.В., Нусинов М.Д. Результаты исследования фракционного испарения базальтового расплава в вакууме // ДАН СССР. 1972. Т. 206. № 4. С. 970–973.
- Яковлев О.И., Косолапов А.И., Кузнецов А.В., Нусинов М.Д. Особенности испарения К и Na из расплавов в вакууме // Вестник МГУ. Сер. Геология. 1973. № 5. С. 85–88.
- Яковлев О.И., Рязанцев К.М., Шорников С.И. Роль кислотно-основного фактора при испарении тугоплавких включений хондритов // Геохимия. 2017. Т. 55. № 3. С. 224–229.
- Mendybaev R.A., Richter F.M., Georg R.B., Janney P.E., Spicuzza M.J., Davis A.M., Valley J.W. Experimental evaporation of Mg- and Si-rich melts: Implications for the origin and evolution of FUN CAIs // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2013. V. 123. P. 368–384.
- Rein R.H., Chipman J. Activities in the liquid solution $\text{SiO}_2\text{--CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3$ at 1600 °C // *Trans. Met. Soc. AIME*. 1965. V. 233. № 2. P. 415–425.
- Richter F.M., Davis A.M., Ebel D.S., Hashimoto A. Elemental and isotopic fractionation of Type B calcium-, aluminum-rich inclusions: Experiments, theoretical considerations, and constraints on their thermal evolution // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2002. V. 66. № 3. P. 521–540.
- Shornikov S.I. (2016) Thermodynamic properties of the CaO--MgO--SiO_2 melts // *Experiment in Geosciences*. 2016. V. 22. № 1. P. 40–42.
- Williams C.D., Ushikubo T., Bullock E.S., Janney P.E., Hines R.R., Kita N.T., Hervig R.L., MacPherson G.J., Mendybaev R.A., Richter F.M., Wadhwa M. Thermal and chemical evolution in the early solar system as recorded by FUN CAIs: Part I – Petrology, mineral chemistry, and isotopic composition of Allende FUN CAI CMS-1 // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2017. V. 201. P. 25–48.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОМАТЕРИАЛОВ

УДК 549.057: 549.743.12

МАКРО- И МИКРОДЕФЕКТЫ В СИНТЕТИЧЕСКОМ МАЛАХИТЕ, ПРИЧИНЫ ИХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ**Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Сеткова Т.В., Некрасов А.Н.***Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (tmb@iem.ac.ru)***MACRO- AND MICRODEFECTS IN SYNTHETIC MALACHITE, THE CAUSES OF THEIR FORMATION****Bublikova T.M., Balitsky V.S., Setkova T.V., Nekrasov A.N.***Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (tmb@iem.ac.ru)*

Abstract. The synthetic malachite samples were obtained by two different methods: in an open flow system (VNIIISIMS) and a closed recirculation system (IEM RAS). The most typically macro- and microdefects in synthetic malachite were established and the conditions of the cause of their formations are considered. It is shown that these defects are the main cause of the decrease in the density of malachite and are due to changes in temperature and heat-mass transfer parameters during its crystallization. The developed methods of malachite synthesis make it possible to control and timely prevent formation of such defects and, thus, to receive malachite, close in quality to natural malachite.

Keywords: synthesis, malachite, ammonium solution, macro- and microdefects, density

В настоящей работе представлены результаты исследований внутреннего строения синтетического малахита - основного карбоната меди $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$. Малахит синтезировали двумя различными методами: в открытой проточной системе с использованием аммиачных медно-сульфатных растворов (ВНИИСИМС, г. Александров) (Тимохина и др., 1983) и в закрытой рециркуляционной системе с использованием аммиачных медно-карбонатных растворов (ИЭМ РАН, г. Черноголовка) (Balitsky et al., 1987). Разработанные методы позволяют получать практически все популярные разновидности природного малахита с разнообразной текстурой, проявленной благодаря чередованию зон от светло- до темно-зеленого, почти черного цвета. Морфологические характеристики и физико-химические свойства синтетического малахита в сравнении с природным малахитом описаны в ряде публикаций (Balitsky et al., 1987; Бубликова и др., 2000; Bublikova et al., 2017). Рентгенофазовый анализ и ИК-спектроскопические исследования не выявили различий в строении природного и синтетического малахита. Химический состав их по основным компонентам практически не различался. Однако содержание летучих компонентов в синтетическом малахите оказалось на 1.5 – 2.0 мас. % выше, чем в природном. Авторы метода синтеза малахита, разработанного в СПбГУ (г. Санкт-Петербург), также отмечают, что при нагревании образцов синтетического малахита до 35 – 40°C происходит потеря массы, составляющая 0.5 – 1.0 мас. % (Петров и др., 1980; Шуйский, 2015). Измерения плотности малахита различного происхождения, проведенные Т.В. Черненко и Е.П. Мельниковым (Черненко, Мельников, 2003), показали, что плотность синтетического малахита на 7 – 16 % меньше, чем природного. Для определения возможных причин пониженной плотности синтетического малахита было изучено его внутреннее строение. Девять образцов мелкоузорчатой текстуры синтезированы на вертикальных затравках в открытой проточной системе; восемь образцов полосчатой и почковидной текстуры получены в закрытой системе с использованием кристаллизаторов рециркуляционного типа. Образцы малахита изучали под оптическим (МБС-10), поляризационным (Nikon Eclipse LV100pol) микроскопами. Идентификацию фаз проводили на основе порошковых рентгенограмм, снятых на дифрактометре Bruker D8-advance. Внутреннее строение образцов исследовали на сколах и полированных поверхностях с использованием растрового сканирующего микроскопа *Tescan Vega II XMU* с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) *INCA Energy 450* с полупроводниковым *Si(Li)* детектором *INCA x-sight* и волнодисперсионным спектрометром (ВДС) *INCA Wave 700 (Oxford Instruments)*. Изображения предварительно напыленных золотом (толщина слоя 5 нм) образцов в отраженных (обратно

рассеянных) (*BSE*) и вторичных (*SE*) электронах были получены при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе электронного зонда 10 нА (расчетный размер электронного пучка – 24.6 нм).

Малахит, выращенный в открытой проточной системе, часто имеет визуально различимые пустоты неправильной формы размером до нескольких миллиметров (рис. 1а). Стенки полостей сложены почками малахита, состоящими из чередующихся слоев мелких и крупных сферолитов (рис. 1б). Размер почек не превышает нескольких миллиметров в поперечнике. Почки, как правило, располагаются вплотную друг к другу и нередко перекрываются, образуя плотный слой малахита. Причина возникновения указанных полостей состоит в следующем. Для обеспечения непрерывного процесса отложения малахита в кристаллизатор постоянно подаются новые порции насыщенного рабочего раствора. На затравках, стенках и дне кристаллизатора происходит массовое зарождение различно ориентированных сферолитов малахита. Вновь образованные почки разрастаются, соприкасаются с соседними, постепенно перекрывая доступ раствора к почкам предыдущей генерации. Там, где соприкосновения не происходит, возникают полости размером до $2 - 3 \text{ мм}$, которые, как правило, содержат остатки рабочего раствора. Образованию пустот способствует постоянное перемешивание раствора углекислым газом. Малахит, полученный в открытой системе на вертикальных затравках, имеет обычно мелкоузорчатую текстуру, с чередованием контрастных разноокрашенных зон. Изменение цвета нарастающего малахита регулируется степенью пересыщения раствора и заданными колебаниями температуры в зоне кристаллизации. Слои темно-зеленого цвета сложены более крупными агрегатами малахита, чем светлые слои, часто имеющие крипнокристаллическое строение. На микроуровне в светло-зеленой зоне плотного, не содержащего микропустот мелкоузорчатого малахита, различимы поры неправильной формы размером $1 - 3 \text{ мкм}$. При переходе к слою темно-зеленого цвета, сложенного более крупными агрегатами малахита, размер пор увеличивается до 20 мкм , а количество их уменьшается (рис. 1в).

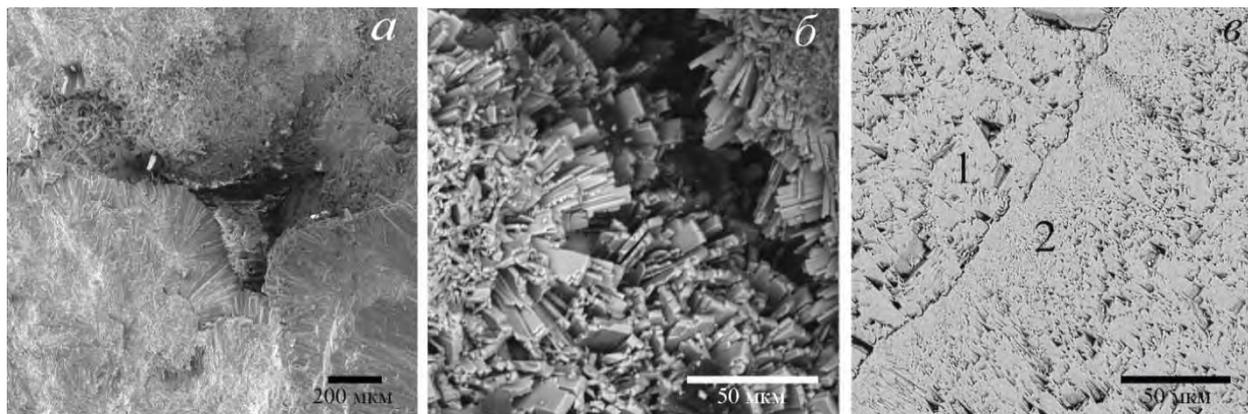


Рис. 1. РЭМ – изображения образцов синтетического малахита, выращенного в открытой проточной системе (ВНИИСИМС): а – макропустоты в сколе нарощего слоя; б – образование мелких пор и полостей между малахитовыми почками; в - граница разноокрашенных зон: 1 – темно-зеленая и 2 – светло-зеленая зона.

Изображения: а – во вторичных электронах; б, в - в отраженных электронах.

В образцах малахита, полученных в закрытой рециркуляционно-испарительной системе, при плавном изменении температурного режима кристаллизации, макропустоты, как правило, не наблюдаются. Напротив, резкое повышение температуры процесса, особенно в первые сутки эксперимента, приводит к образованию в растущем слое малахита вертикальных трубчатых каналов (рис. 2а) диаметром $1 - 3 \text{ мм}$. Образование таких каналов связано с тем, что в процессе кристаллизация малахита происходит постоянное испарение легколетучих компонентов раствора: воды, углекислого газа и аммиака. При повышении температуры в кристаллизаторе возрастает интенсивность процесса массопереноса. На участках непрерывного возникновения пузырей газовой смеси отложения малахита не происходит. Это приводит к возникновению своеобразных в морфологическом отношении пустотелых каналов в общей массе растущего слоя малахита. В случае понижения температуры в кристаллизаторе процесс массопереноса замедляется вплоть до прекращения отделения газовых пузырей, что приводит к зарастиванию полых каналов новообразованным малахитом. Похожие образования, названные как “газмиты” или “амфоры”, описаны для природного и синтетического малахита (Слетов, 2015; Шуйский, 2015). Из других

макродефектов, снижающих плотность синтетического малахита, следует отметить трещины, возникающие в результате напряжений при резком изменении температуры кристаллизации.

На микроуровне в полосчатом и в почковидном синтетическом малахите наблюдаются те же закономерности изменения пористости в разноокрашенных слоях, что и в мелкоузорчатом малахите. Как в полосчатом, так и в почковидном синтетическом малахите в зоне перехода от тонкокристаллического (слой светло-зеленого цвета) малахита к зоне, сложенной более крупными агрегатами (слой темно-зеленого цвета), как правило, поры значительно крупнее, размер их достигает 5 – 7 мкм (рис. 2б, 2в).

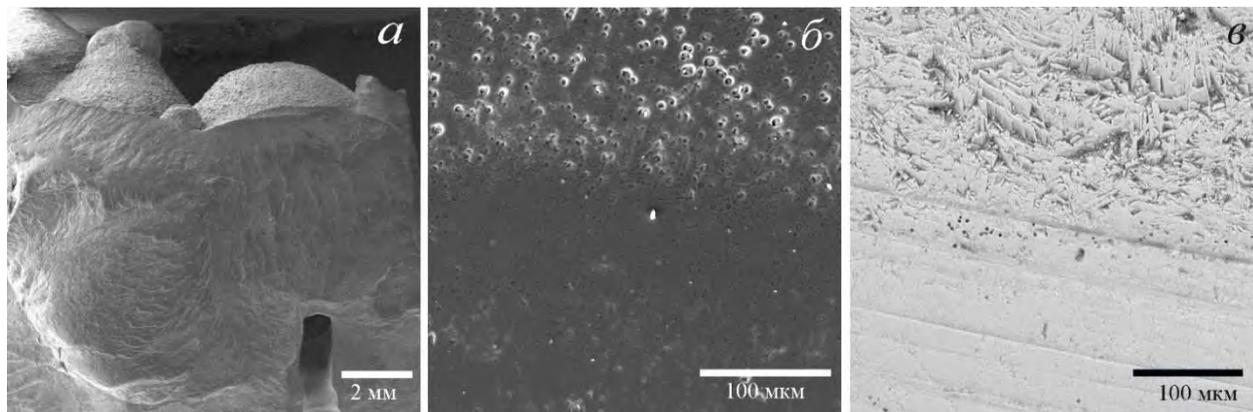


Рис. 2. РЭМ – изображения образцов синтетического малахита, выращенного в закрытой рециркуляционной системе (ИЭМ РАН): *а* – трубчатый канал, пронизывающий образец малахита; *б* и *в* – микропористые слои в полосчатом малахите; верхняя часть фото – темно-зеленая зона, нижняя часть – светло-зеленая зона. Изображения *а*, *б* – во вторичных электронах, *в* – в отраженных электронах.

Таким образом, в синтетическом малахите, полученном двумя принципиально разными методами, установлены наиболее часто встречающиеся макро- и микродефекты: неправильной формы пустоты, трубчатые полые каналы, микротрещины и поры различных форм и размеров. Перечисленные дефекты являются основной причиной уменьшения плотности малахита и обусловлены изменением температуры кристаллизации и параметров теплопереноса. Наличие этих дефектов ухудшает художественно-декоративные качества малахита. Тем не менее, разработанные технологии позволяют контролировать и предотвращать их появление и, таким образом, получать в искусственных условиях малахит, близкий по качеству лучшим природным образцам.

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.
- Петров Т.Г., Мошкин С.В., Жоголева В.Ю. Сравнительное изучение морфологических и физико-химических характеристик синтетического и природного малахита // Тр. Ленинградского об-ва естествоиспытателей. 1980. Т. 79. Вып. 2. С. 142-151.
- Слетов В.А. Малахит: ложные псевдосталактиты и “пузырьковые газмиты” // Новые данные о минералах. 2015. Вып. 50. С. 117 – 122.
- Тимохина И.В., Балицкий В.С., Шапошников А.А., Бубликова Т.М., Ахметова Г.Л., Дубовский А.А. Физико-химические исследования синтетического малахита // ДАН СССР. 1983. Т. 270. С. 1117 – 1119.
- Черненко Т.В., Мельников Е.П., Свойства и диагностика природного и синтетического малахита // Вестник геммологии. 2003. №№ 8-9. С. 11-26 (№8), С. 31-35 (№9).
- Шуйский А.В. Экспериментальная минералогия и генезис выращиваемого малахита: дис. ... канд. геол.-мин. наук. СПб., СПбГУ, 2015. 185 с.
- Balitsky V.S., Bublikova T.M., Sorokina S.L., Balitskaya L.V., Shteinberg A.S. Man-made jewelry malachite // Gems and Gemology. 1987. V. 23. P. 152 – 157.
- Bublikova T.M., Balitsky V.S., Setkova T.V. Features of Morphology of Synthetic Malachite // Experiment in Geosciences. 2017. V. 23. № 1. P. 146 – 148.

УДК 550.8.01

ОТОБРАЖЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ФЛЮИДА В ДАННЫХ СЕЙСМИЧЕСКИХ НАБЛЮДЕНИЙ

Кузин А.М.

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

IMAGING OF THE FLUID CONTENT IN SEISMIC DATA

Kouzin A.M.

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

Abstract. When interpreting the data of the deep seismic sounding method, most models of the geological environment are based on the forecast of the material composition. However, a comparison of the dependence of the velocity of the longitudinal wave to the S-wave (V_p / V_s) both from the SiO_2 and the fluid content in the rock showed a stronger dependence of V_p / V_s on the fluid and its phase composition. It turned out that the seismic sections interpreted by the fluid model are more consistent with other geological and geophysical data. The results of physical modeling indicate that the main factor affecting the recording intensity is the fluid content. Thus, the forecast of the material composition according to the reflection method will be incorrect without estimation of the fluid content and the scattering effect during propagation of seismic waves.

Keywords: interpretation, fluid, gas, water, seismic method, longitudinal and S-wave velocities, fluid content

В отличие от остальных геофизических методов сейсмический метод позволяет прогнозировать фазовый состав флюида. Особенно это необходимо при глубинных исследованиях. Для сейсмического метода исторически сложилось так, что главное внимание уделяется вещественному составу и структуре геосреды. На этом основано большинство сейсмических моделей ГСЗ (метод глубинного сейсмического зондирования). Данные сейсмологических наблюдений показали, что в сейсмической модели среды должна учитываться флюидная составляющая. К одной из первых публикаций по интерпретации данных ГСЗ относится монография (Булин, Егоркин, 2000), в которой латеральные и радиальные вариации в распределении значений V_p/V_s в разрезах ГСЗ соотнесены с зависимостью скорости поперечной волны (V_s) от флюида. В качестве обоснования такой интерпретации V_p/V_s приводятся результаты многоволновой сейсморазведки на месторождениях углеводородов. Как известно, в залежах газа в ряде случаев отношение V_p/V_s соответствует отрицательным значениям коэффициента Пуассона.

Однако отображение различий в значениях сейсмических параметров от фазового состава флюида в работе (Булин, Егоркин, 2000) не рассматривалось, основным фактором считалась концентрация в породе SiO_2 . Ранее в работе (Егоркин, 1996) было установлено (рис. 1а), «что существует тесная корреляция между возрастом платформ и типом зависимости $K(H)=V_{cp}/V_{cs}$ от мощности кристаллической коры (H): значения V_{cp}/V_{cs} (V_{cp} и V_{cs} средние значения V_p и V_s) в земной коре докембрийских платформ увеличиваются с ростом H (зависимости 1-3). Для эпипалеозойских плит (зависимости 4-6), герцинских и каледонских орогенных областей (7-8), отмечается обратное соотношение, но при равных значениях H отношения V_{cp}/V_{cs} существенно различны» (Егоркин, 1996). Графики $K(H)$ интерпретировались как зависимости от содержания SiO_2 в земной коре. Тем больше содержание SiO_2 , тем меньше V_p/V_s . Поскольку графики 1–3 получены для консолидированной коры докембрийских платформ, а 4–8 для фанерозойских структур, был сделан вывод о том, что для древних платформ свойственно уменьшение содержания SiO_2 с увеличением мощности коры (Егоркин, 1996). Графики $K(H)$ для фанерозойских (1-2) и древних платформ (4-5-7) почти параллельны между собой. Причем «параллельность» для фанерозойских плит выражена более четко и, следовательно, между ними большее подобие $K(H)$ по сравнению с докембрийскими платформами. Обратный угол наклона графиков 1-3 и 4-8 свидетельствуют о качественном преобразовании вещества нижней части земной коры.

На древних платформах меньший угол наклона графиков, от низких значений V_{cp}/V_{cs} к относительно повышенным значениям, может интерпретироваться как результат завершившейся

аккреции земной коры, ее гранитизации. Чем древнее земная кора, тем больше в ней должны быть относительные потери наиболее подвижных химических соединений и вынос их в верхнюю часть коры, что объясняет различие между распределениями К(Н) в докембрийских и фанерозойских платформах.

Однако зависимость V_p/V_s от SiO_2 соблюдается только для кварцсодержащих пород ($V_p < 7$ км/с). При $V_p > 7$ км/с (для бескварцевых пород) зависимость V_p/V_s определяется содержанием окислов железа и магния и имеет обратный наклон по отношению к зависимости V_p/V_s от SiO_2 (Детальн. исслед, 1993). Поэтому в подошве коры наклон графиков V_p/V_s должен был бы измениться.

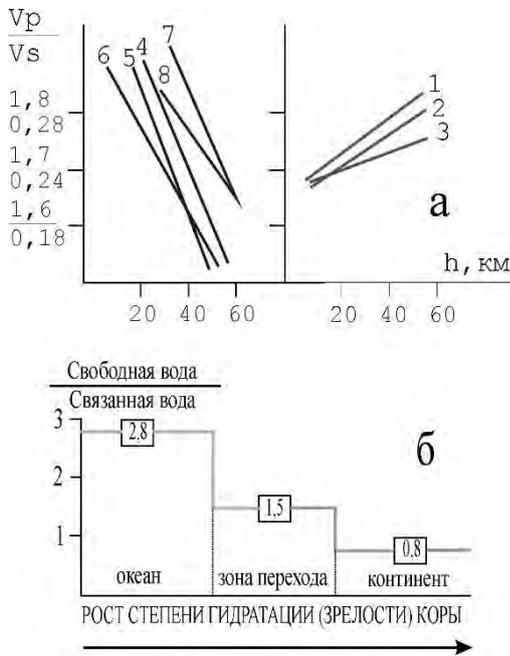


Рис. 1: а - графики зависимости отношения средних скоростей продольных и поперечных волн (V_{cp}/V_{cs}) от мощности консолидированной коры, $K(h) = V_{cp}/V_{cs}$ (Егоркин, 1996); б - изменение степени гидратации земной коры по мере ее эволюции (по Макаренко и др., 1972), из (Яковлев, Поляк, 2002), с сокращениями.

Графики К(Н) для архейских и фанерозойских платформ отражают резкую смену процессов в образовании континентальной коры, без каких-либо отличительных структурных и петрологических особенностей. Единственным фактором, который может обеспечить такие условия смены зависимости может быть изменение флюидного режима, его фазового состава. Графики V_p/V_s показывает общую тенденцию преобразования консолидированной коры в сторону увеличения содержания воды (рис. 1б), что согласуется с известными моделями эволюции коры (Макаренко и др., 1972).

По данным анализа результатов определения значений V_p , V_s при высоких давлениях (Волорович и др., 1979) диапазон изменений V_p/V_s между сухими и водонасыщенными образцами лежит в интервале от 0 до 10%, тогда как даже по теоретически рассчитанной зависимости разность между основными и кислыми породами составляет не более 6% (Алейников и др., 1981). Многочисленные данные, полученные при бурении скважин в кристаллическом фундаменте, а также в горных выработках свидетельствуют о значительном содержании газов в породах консолидированной коры. К основным параметрам пористых и трещиноватых сред относятся: плотность пор и трещин, раскрытость трещин, проницаемость, флюидонасыщенность, фазовое состояние наполнителя, напряженное состояние. Данные сейсмических наблюдений – это мгновенный образ состояния среды. Наибольшее влияние на него оказывает флюид, потому

что с флюидом связаны самые значительные изменения в параметрах и характеристиках сейсмического поля, особенно в зонах разрывных нарушений.

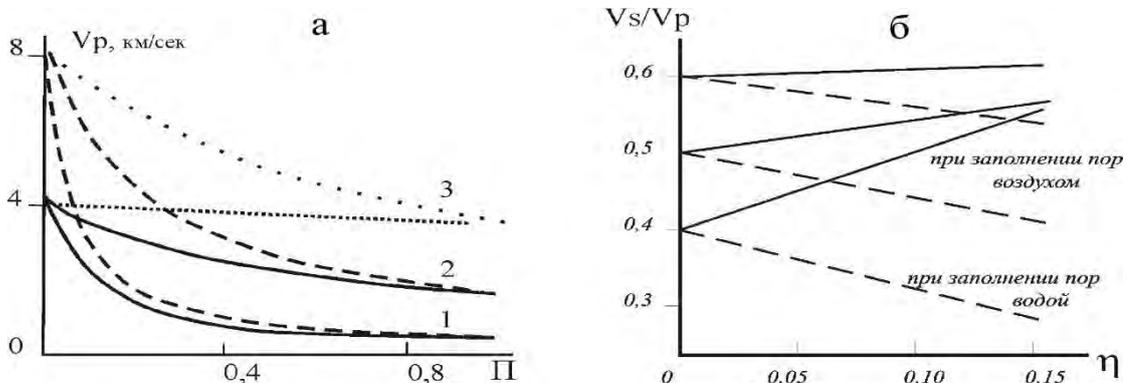


Рис. 2: а - зависимость скорости продольных волн от пустотности при заполнении пор воздухом (1), водой (2) и льдом (3); б - зависимость отношения скорости поперечных и продольных волн от пористости при заполнении пор воздухом (сплошная линия) и водой (пунктирная линия) для значений V_s/V_p в твердой фазе породы, равных 0,6; 0,5; 0,4 (Горяинов, Ляховицкий, 1979).

Значительные изменения скорости упругих волн в зависимости от фазового состава флюида позволяют на качественном уровне по данным сейсмических наблюдений делать прогнозную оценку преимущественного фазового наполнения, природных резервуаров, в частности разрывных зон. На рис. 2а соответственно приведены расчетные зависимости V_p от пустотности (пористости и трещиноватости) и V_s/V_p . Как видно из рис. 2а, с увеличением пустотности V_p падает, приближаясь в пределе к V_p в заполнителе пустот, при этом в газе падение скорости больше, чем в воде. Еще большее различие фазового состава флюида наблюдается на графиках для V_s/V_p (рис. 2б). Следовательно, параметр V_s/V_p совместно с V_s и V_p позволяют прогнозировать фазовый состав флюида по данным многоволновых наблюдений.

При анализе разрезов V_p/V_s в нефтеносных районах отмечается общая тенденция относительного преобладания повышенных значений V_p/V_s в верхней части консолидированной коры и незначительного уменьшения к ее средней части (Кузин, 2011). Следовательно, водонасыщенность верхней и средней частей консолидированной коры (глубины, на которых могут существовать открытые трещины) может оказывать более сильное влияние на параметр V_p/V_s , чем SiO_2 . Аномально низкие значения V_p/V_s , соответствующие отрицательным коэффициентам Пуассона, характеризуют трещинно-пористую среду с жесткими структурными связями. Как правило, вещества с отрицательным коэффициентом Пуассона обладают высокой прочностью, например, полимеры с отрицательным коэффициентом Пуассона – аусетики используются там, где необходимы высокие прочностные характеристики материала. В настоящее время 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. Результаты изучения газо-флюидных включений указывают на то, что рудная минерализация переносится преимущественно в составе газовой фазы.

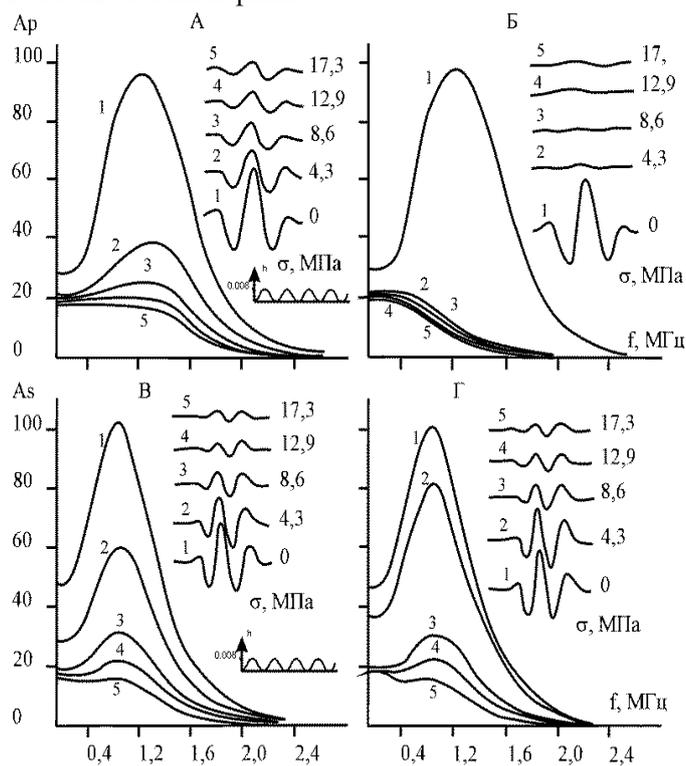


Рис. 3. Временные импульсы отраженных P- и S-волн и их амплитудно-частотные спектры на границе раздела медь-медь шероховатостью $h = 0,008$ мм при разных давлениях А – на сухой границе; Б – на смоченной маслом границе (Ушаков Г., Ушаков М., 1993).

волны по отношению к поверхности границы и отношением высоты выступа на поверхности к длине волны. Как показали эксперименты (Ушаков Г., Ушаков М., 1993) на сухой границе происходит существенное отражение энергии с высоким уровнем амплитуд временных импульсов

Как известно, сейсмический метод позволяет получать качественную и количественную информацию о упругих свойствах и их распределении в среде, этим обусловлена его ведущая роль в исследовании глубинного строения. Широкий диапазон длин волн дает возможность изучать самые разнообразные по своей природе и масштабу явления и процессы: объекты инженерной геологии, землетрясения, вулканизм (магматизм), поиски и разведку полезных ископаемых. С позиции сейсмического метода геологическая среда состоит из «мягких» и «жестких» неоднородностей. Эти неоднородности могут быть распределены: (1) организовано; (2) частично или квазиорганизовано; (3) хаотично.

Отсюда сейсмическая граница может быть определена как пространственно-организованное изменение параметров и характеристик волнового поля. Чем хаотичнее распределение неоднородностей, тем больше рассеяние сейсмических волн. Практически все сейсмические границы являются рассеивающими.

Рассеяние энергии упругой волны на шероховатой границе определяется в основном углом скольжения падающей

и, соответственно, их амплитудно–частотных спектров. При смачивании границы амплитуды импульсов Р-волн исчезают. Следовательно, для Р-волн наличие влаги на границе нивелирует эффект рассеяния, способствует уменьшению затухания волны. Для S-волн коэффициенты отражения на смоченной границе раздела всегда больше, чем на сухой. Следующий рисунок иллюстрирует различие интенсивности отраженных волн в зонах разрывных нарушений в случае вторжения газа и присутствия воды.

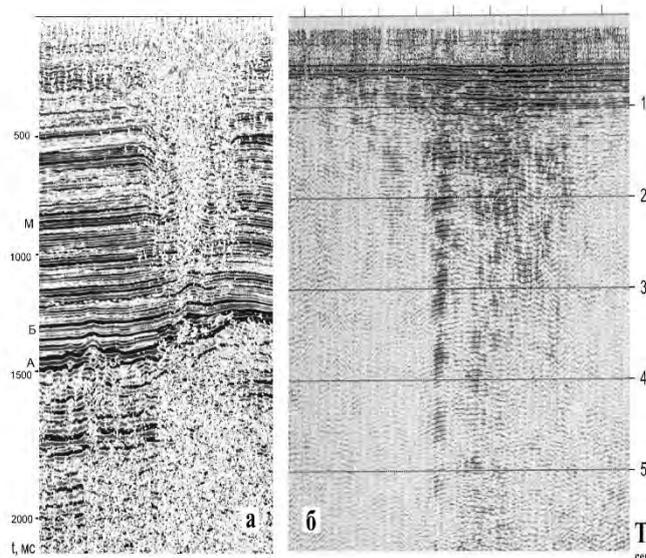


Рис. 4: а – временной разрез. Типы возможных каналов вертикальной миграции флюидов. Западная Сибирь. Нефтегазоконденсатное месторождение (динамически слабоинтенсивная аномалия сейсмической записи, по С.Р. Бембелю, 2011); б – вертикальная область интенсивной записи (фрагмент временного разреза геотраверса МОГТ «Татсейс»).

Следующий рисунок иллюстрирует различие интенсивности отраженных волн в зонах разрывных нарушений в случае вторжения газа и присутствия воды. Интенсивность сейсмической записи в зоне разрывного нарушения при вторжении газа характеризуется значительным рассеянием. Для обводненного разрывного нарушения характерна относительно высокая интенсивность сейсмической записи и четкая корреляция отражений. Представленные в статье материалы позволяют сделать следующие выводы. Одним из основных факторов вариаций параметров и характеристик сейсмического поля является жидкая и газообразная фаза флюида, сейсмические границы и слои в гораздо большей мере связаны с соотношением фазового состава флюида и рассеивающими свойствами, чем с вещественным составом. Для прогноза вещественного состава необходимо использование других геофизических методов. Распределение скоростей упругих колебаний позволяет

классифицировать геохимические аномалии. Аномально низкие значения скорости могут служить индикатором открытого канала миграции флюида.

Литература

- Алейников А.Л., Немзоров Н.И., Халевин Н.И. Роль поперечных волн в повышении эффективности рудной сейсморазведки // Сейсморазведка при поисках месторождений цветных металлов на Урале. Труды, из-во Геол. фонд РСФСР, М.: 1981, 46-56 с.
- Волярович М.П., Томашевская И.С., Будников В.А. Механика горных пород при высоких давлениях. М.: Наука, 1979, 152 с.
- Горяинов Н.Н., Ляховицкий Ф.М. Сейсмические методы в инженерной геологии. М.: Недра, 1979. 143 с.
- Детальные сейсмические исследования литосферы на Р- и S-волнах. Новосибирск: Наука, 1993, 199 с.
- Егоркин А.В. Многоволновые глубинные сейсмические исследования // Геофизика. 1996. № 4. С. 25-30.
- Кузин А.М. Пространственно-фазовая локализация месторождений углеводородов и отображение конвергентности процессов флюидизации в геологической среде по сейсмическим данным / Дегазация Земли и генезис нефтяных месторождений. К 100-летию со дня рождения П.Н. Кропоткина. Сб. тр. М.: ГЕОС, Москва, 2011. С. 276 – 301.
- Макаренко Ф.А., Ильин В.А., Кононов В.И., Поляк Б.Г. Физическая модель подземной гидросферы // Междунар. Геол. Конгресс: Докл. Сов. Геологов. М.: Наука. 1972. Т. 11/13, симп. 1: Гидрогеология и инженерная геология. С. 15–24.
- Ушаков Г.Д., Ушаков М.Г. Экспериментальное изучение рассеивания упругих волн на шероховатой границе раздела // Геология и геофизика. 1993. № 2. С. 103 – 111.
- Яковлев Л.Е., Поляк Б.Г. Проблема формирования континентальной коры в свете взаимодействия «вода-порода». // Вертикальная аккреция земной коры: факторы и механизмы. Труды ГИН РАН, вып 542, М.: Наука, 2002, С. 323–355.

УДК 550.8.01

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОСРЕДЫ И МЕТОДОЛОГИЯ
ИНТЕРПРЕТАЦИИ СЕЙСМИЧЕСКИХ ДАННЫХ (ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЯ,
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ)**

Кузин А.М.

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

**PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF GEOLOGICAL ENVIRONMENT AND
METHODOLOGY OF SEISMIC DATA INTERPRETATION (EARTHQUAKE, MINERAL
DEPOSITS)**

Kouzin A.M.

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

Abstract. Oxygen organizes chemical bonds in all rock-forming minerals. Low atomic polarizability of oxygen provides elastic and electromagnetic transfer of energy, and determines the nature of the process of destruction. Elastic properties are the dominant characteristic that contribute to the energy interaction. Oxygen is part of the chemical composition of water, thereby forming a commonality of properties between rocks and aqueous solutions. Oxygen and hydrogen bonds explain the fundamental property of the geological environment - the convergence of geological processes. The convergence of the geological environment made it possible to develop a unified approach to the study of seismicity and the formation of deposits of the fluid genesis. Convection is the main mechanism of transformation of the lithosphere, where water serves as a leading element. Convective hydrothermal systems are associated with processes in the seismic focus and the formation of deposits. The seismic method allows predicting the fluid content.

Keywords: Oxygen and hydrogen bonds, seismic method, convergence, speed, methodology, solid

Сейсмический метод применяется в изучении геологической среды при проведении как инженерных работ, так и региональных и сейсмологических исследований. Это вызвано тем, что в отличие от других геофизических методов, данные сейсмических наблюдений носят не только качественный, но и количественный характер. Природа эффективности сейсмического метода определяется кислородными и водородными связями.

Кислород организует химические связи во всех породообразующих минералах. Низкая поляризуемость атомов кислорода обеспечивает упругий и электромагнитный способы передачи энергии, а также определяет характер процесса разрушения. Именно упругие свойства являются доминирующим свойством, через которые в основном осуществляются энергетическое взаимодействие.

Кислород входит в химический состав воды, тем самым образуя общность свойств (в том числе упругих) между горными породами и водными растворами. У воды самая высокая диэлектрическая проницаемость. Вода является самым сильным растворителем. С конвективными гидротермальными системами связаны процессы в очаге землетрясений и образование месторождений.

Многообразие в образовании водородных и кислородных связей определяет многообразие в развитии структуры, вещества и процессов в геологической среде, их подобие и схожесть. Единство растворителя, каким для абсолютного большинства полезных ископаемых флюидного генезиса является вода в виде OH- или H₂O, обуславливает общие условия локализации полезных ископаемых. В отличие от газа, вода обладает в десятки раз большей диэлектрической постоянной, за счет этого она проникает в кристаллическую решетку минералов и способствует разрушению горной породы без приложения внешнего напряжения. Эффект уменьшения прочности твердого тела в результате адсорбции, хемосорбции, смачивания и других физико-химических взаимодействий (эффект П.А. Ребиндера) установлен для твердых тел разного состава.

Вариации кислородных и водородных связей несут информацию об изменении структуры и состава геологической среды, ими объясняется фундаментальное свойство геосреды – конвергенция геологических процессов.

Конвергентность в геологической среде ярко проявляется в разрушении горных пород. М.А. Садовским была установлена закономерность соседних уровней иерархии неоднородностей

разных масштабов, которая состояла в том, что «...отношение ее характерных размеров соседних уровней дают приблизительно одно и то же число 3,5, тем самым система неоднородностей проявляет подобие на различных масштабах. Законы, определяющие строение неоднородностей на разных ступенях иерархической системы, имеют существенные общие черты при огромной, около 9 порядков, разнице масштабов и независимо от конкретных условий образования неоднородностей» (Садовский 1979). В дальнейшем им с соавторами были показаны аналогии между землетрясениями и фазовыми переходами 2-го рода, сходство поведения твердого тела при малых скоростях деформации (крипе) и вязкой жидкости.

Идея о конвергентности рудных формаций впервые была высказана В.И. Смирновым (1960) применительно к колчеданным месторождениям. Им было показано, что, несмотря на общность геологических условий нахождения этих месторождений, удивительную устойчивость их минерального состава и строения рудных залежей, формировались они в разных, и даже в резко различных обстановках. Одни колчеданные месторождения образовались в морских бассейнах при седиментации сульфидного вещества, вынесенного в придонную область в процессе подводной гидротермальной деятельности. Другие формировались среди вулканогенных пород метасоматическим путем под воздействием серосодержащих паров и газов. Третьи возникли вследствие того, что в контурах рудных тел месторождений объединились метасоматические и вулканогенно-осадочные процессы. Конвергентность обнаруживается и в подобии условий залегания месторождений углеводородов и рудной минерализации (Поспелов, 1967).

Наиболее ярко конвергенция проявляется для углеводородов. Существуют два диаметрально противоположных взгляда: миграционно-осадочная гипотеза и неорганическая, глубинная. Полигенез углеводородов может рассматриваться как проявление конвергентности.

Конвергентность в локализации и сохранении полезных ископаемых не только по вещественному преобразованию и структуре, но и по упругим свойствам среды. Она наблюдается в многообразии форм геологической среды, предопределяет относительный характер соотношений упругих свойств вмещающей среды и резервуара.

Химические элементы и соединения в разных формах участвуют в кругообороте между различными глубинными уровнями, от осадочного чехла до мантии включительно. Мощность мантии составляет приблизительно 2900 км, наибольшая мощность земной коры - около 80 км, в среднем 30–40 км. То есть, мощность коры составляет меньше 1,5% от мощности мантии. Конвекция является одним из наиболее значимых механизмов преобразования литосферы. Конвекция установлена на различных масштабах и глубинных уровнях геологической среды от мантии и до самых верхов разреза. Существования мантийной конвекции приводит к необходимости совместного рассмотрения эндогенной и экзогенной составляющих многих геологических процессов. В качестве наиболее яркого примера глубинной конвекции можно привести изотопный состав алмаза. У большинства алмазов изотопный состав углерода совпадает с изотопным составом углерода земной коры (Галимов, 1988). Максимальная интенсивность конвекции наблюдается в верхней части земной коры за счет воды и её растворов.

Перемещение флюидных потоков можно рассматривать как процесс релаксации упругой энергии в среде. Как правило, многие флюидные процессы связаны с механически жесткими неоднородностями. Жесткое тело во флюидных процессах выполняет следующие две функции: 1 - энергетический барьер (фильтр), поддерживающий определенные стационарность и интенсивность протекания геологических процессов при тектонической активизации; 2 - генератор и преобразователь упругой энергии в энергию физико-химических превращений вещества.

Модели твердого тела наиболее полно отвечает модель твердого тела со структурой (Родионов и др., 1986) В этом теле равномерно рассеяны разномасштабные неоднородности, расстояния между неоднородностями каждого размера много больше их собственного размера. При постоянной скорости деформации такого тела появляется новый параметр с размерностью длины, твердое тело приобретает зависимость от масштаба. Для всякого тела можно подобрать такую низкую скорость деформации, при которой оно разрушаться не будет, в рамках модели это соответствует крипу. При высокой скорости деформации сложение неупругих и упругих напряжений приводит к увеличению эффективной прочности (динамическая прочность). Условие пропорциональности скорости релаксации величине напряжений и обратной пропорциональности размеру неоднородности применительно к реальной среде может быть интерпретировано как развитие в каждом элементарном объеме среды преимущественно самой длинной трещины, независимо от того, развивается она как равновесная или как неравновесная. Развитие наиболее крупной трещины ведет к сохранности блоков пород, примыкающих к трещине, в том числе

служащих резервуарами для полезных ископаемых. Разрывные нарушения как бы «обтекают» более жесткую неоднородность, на которой или в которой может быть резервуар. Повышение трещиноватости ведет к снижению модуля упругости пород. В зонах разломов напряжения резко снижаются (в 2-2,5 раза), а в породах, расположенных вблизи разломов, - возрастают в 1,3 раза. Зона повышенных напряжений распространяется на расстояние, в 1,5-3 раза превышающее мощность зоны дробления тектонического нарушения (Кузин, 2015). В экспериментах по формированию узлов разломов (Ружич, 1986) перед образованием поперечной трещины происходило упрочнение образца.

Образование зон упрочнения в среде может происходить не только при неупругом деформировании, но и при флюидизации. За счет быстрого увеличения трещинно-пористого пространства флюидное давление падает, что приводит к увеличению эффективного давления и уменьшению кулоновых напряжений при сохраняющемся уровне девиаторных напряжений. При этом происходит некоторое уменьшение внутреннего сцепления ненарушенных участков горной породы, а из-за усилившегося всестороннего обжатия данная область упрочняется, что позволяет рассматривать ее как жесткое включение (Добровольский, 1991).

В статическом состоянии жесткое тело формирует разность вертикальных напряжений между его кровлей и подошвой (Теор. основы... , 1986), Этим объясняется способность жесткого тела «притягивать» флюидные потоки. Разделение геологической среды по упругости на мягкие и жесткие неоднородности позволяет выделить структуры миграции и локализации флюида.

Одним из фундаментальных вопросов в изучении очага землетрясений является проблема накопления упругой энергии. Обычно рассматривается два варианта решения: первое - это «зацеп» на более жестком включении при скольжении тектонических блоков вдоль шва, и второе - накопление упругой энергии во всем объеме контактирующих тектонических блоков; последнее физически более предпочтительно. Накопление упругой энергии во всем объеме тектонического блока может реализоваться при условии относительной однородности его упругих свойств. Кислородные и водородные связи определяют не только способ (преимущественно упругий) передачи энергии, но и тип разрушения. Однородность массива пород или его частей, в свою очередь, может реализоваться вследствие развития наиболее крупных трещин в тектоническом блоке. Деформирование блока вызовет упорядоченность структурных свойств, появление анизотропии упругих свойств, а это означает переход модели твердого тела со структурой (Родионов и др., 1986).

Сейсмический процесс контролируется относительно более упругой или жесткой неоднородностью среды. На её границах или в ней самой концентрируется и диссипирует в окружающее пространство упругая энергия. Другой общей чертой сейсмического процесса является присутствие газообразной флюидной фазы, ответственной за накопление упругой энергии. Газообразная фаза, заполняя поры и трещины, обеспечивает накопление упругой энергии и взрывной характера её выделения. Жидкая фаза создает гидравлическую связь между целиками массива пород и в то же время уменьшает сцепление на контакте зерен, увеличивая вероятность проскальзывания. Нарушение баланса между перечисленными факторами ведет к сейсмическому событию. Жидкая фаза служит фактором снижения порогового значения для сейсмического события и не является определяющим фактором.

Конвергентность процессов в геологической среде, обусловленная кислородными и водородными связями, позволила разработать единый подход к изучению сейсмичности и образованию месторождений флюидного генезиса. Проявления сейсмичности и месторождения флюидного генезиса имеют следующие общие черты. Процессы происходят на границе разнупругих сред, в более твердой или более упругой среде. Газообразный «сухой» флюид определяет накопление избыточной упругой энергии, «водный» флюид – порог ее диссипации. Процессы образования месторождений и сейсмичности являются импульсным откликом на тектоническую активизацию геологической среды.

Жесткие неоднородности следующим образом отображаются в скорости сейсмических волн: 1 – относительно повышенными значениями скорости продольных волн (V_p); 2 - относительно повышенными значениями скорости продольных (V_p) волн и поперечных (V_s) волн; 3 – относительно повышенными значениями скорости поперечных (V_s) волн и пониженными значениями скорости продольных (V_p) волн; 4 – относительно «нормальными» значениями скорости поперечных (V_s) волн при относительно пониженных значениях скорости продольных (V_p) волн.

Анализ экспериментальных данных дает основание считать, что процессы флюидизации играют не меньшую роль в изменении параметров и характеристик сейсмического поля, чем

вещественный состав, а во многих случаях и превалируют над ним. Например, по результатам измерения упруго-деформационных свойств осадочных и кристаллических пород ни в одной породе не было зарегистрировано уменьшение V_p после насыщения, а для гранитоидов характерным оказалось ее увеличение вплоть до 22% (Воларович и др., 1979). Причем изменение значений V_p/V_s между сухими и водонасыщенными образцами, рассчитанные по данным из этой работы, превосходят изменение V_p/V_s между кислыми и основными породами даже по сравнению с теоретической зависимостью V_p/V_s от SiO_2 на 4%.

Сейсмический метод позволяет наиболее полно по сравнению другими геофизическими методами охарактеризовать разрывные нарушения, а именно, выделить различные типы разрывных нарушений: 1 - залеченные минеральными растворами (промежуточные значения V_p между аномально низкими и средними для данного типа пород, пониженные значения V_p/V_s); 2 - открытые – проницаемые (низкие значения V_p и V_s). Кроме того, сейсмический метод предоставляет возможность определить преимущественный фазовый состав флюида в зонах разрывных нарушений, в залежах руд и углеводородов по V_p/V_s и интенсивности поля рассеянных волн.

Таким образом, создан единый методологический подход к интерпретации данных сейсмического метода. Возможности изучения геологической среды сейсмическим методом определяются кислородными и водородными связями. По сейсмическим данным может проводиться классификация на мягкие и жесткие неоднородности и, соответственно, прогноз преимущественного фазового состава флюида в этих неоднородностях.

Такой методологический подход позволяет разработать общую систему сейсмических исследований от полевых наблюдений до обработки и интерпретации данных. Дальнейшее развитие методологического подхода должно учитывать, что помимо упругого способа передачи энергии у кислорода существует ещё электромагнитный способ передачи энергии. В силу широкого распространения в земной коре углерода и кремния, необходимо учитывать их роль в упругом и электромагнитном отклике геосреды. Можно предполагать, что анализ взаимодействия упругого и электромагнитного полей позволит подойти к решению проблемы концентрации и локализации рудной минерализации, а также углеводородов в определенных участках земной коры.

Работа выполнена в рамках гос. контракта № ИСГЗ ФАНО 0139-2015-0017.

Литература

- Воларович М.П., Томашевская И.С., Будников В.А. Механика горных пород при высоких давлениях. М.: Наука, 1979, 152 с.
- Галимов Э.М. Проблемы геохимии углерода // Геохимия, 1988. № 2, С. 258-279.
- Добровольский И.П. 1991. Теория подготовки очага землетрясения. М. ИФЗ АН СССР, 1991. 224 с.
- Кузин А.М. Атомизм в естественном подходе изучения геосистем // Материалы IV Всероссийской конференции «Системный подход в геологии (теоретические и прикладные аспекты). Секция 4 Естественный подход при изучении природных геологических систем, Электронный журнал Георесурсы. Геоэнергетика. Геополитика. 2011. Вып 1(3).
- Кузин А.М. О некоторых общих свойствах флюида в геологических процессах, явлениях и закономерностях (к обоснованию единой системы геолого-геофизического изучения недр). Часть 1 и 2 // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика. 2015. Выпуск 2(12). <http://oilgasjournal.ru/top-pages/last-issue.html>.
- Поспелов Г.Л. Элементы геологического подобию нефтяных и флюидогенных рудных месторождений // Геология и геофизика, 1967. № 11. С. 3-22.
- Родионов В.Н., Сизов И.А., Цветков В.М. Основы геомеханики. М. Недр. 1986, 301 с.
- Ружич В.В. Разломные узлы, их механизм и роль в становлении напряженного состояния земной коры Байкальской рифтовой зоны // Математические экспериментальные методы в дизъюнктивной тектонике. М.: Наука. 1986. С. 68-94.
- Садовский М.А., Болховитинов Л.Г., Писаренко В.Ф. О свойствах дискретности горных пород // Изв. АН СССР. Физика Земли, 1982. № 12, С. 3 – 19.
- Теоретические основы инженерной геологии. Геологические основы / Под ред. акад. Е.М. Сергеева. М.: Недр, 1986, 332 с.

УДК 550.74:574.21

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АККУМУЛИРОВАНИЯ РТУТИ В БИОСФЕРЕ

Данилова В.Н.¹, Хушвахтова С.Д.¹, Ермаков В.В.¹, Остроумов С.А.²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, биологический факультет, Москва (val1910@mail.ru)

BIOGEOCHEMICAL ASPECTS OF MERCURY ACCUMULATION IN THE BIOSPHERE

Danilova V.N.¹, Khushvakhtova S.D.¹, Ermakov V.V.¹, Ostroumov S.A.²

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²Lomonosov Moscow State University, Department of Biology, Moscow (val1910@mail.ru)

Abstract. The data on mercury content in soils, macromycetes and hydrobionts of Moscow and Moscow region are presented. It is shown that in some macromycetes present as total mercury (up to 5 mg/kg of fresh substance), and traces of alkylmercury. The average mercury content in the soft tissues and shells of mollusks *Unio pictorum* is not more than the permissible level (0.2 mg/kg).

Keywords: mushrooms, mercury, methylmercury, mollusk, selenium, soil

Познание поведения ртути в земной коре и биосфере не ослабевает и имеет не только научное, но и практическое значение. Актуальность оценки циклов миграции ртути связана как с высокой токсичностью и широтой действия ее соединений, так и с трансформацией до чрезвычайно ядовитой метилртути. Современные процессы выветривания и почвообразования в биосфере способствуют аккумуляции ртути в результате взаимодействия соединений ртути с гуминовыми кислотами, минеральными компонентами (глинистые минералы, гидроксиды алюминия и железа) и захватом биомассой микроорганизмов.

С целью выявления особенностей миграции ртути в биогеоценозах получены данные по уровню содержания ртути в почвах, макромицетах и гидробионтах (мягких тканях и раковинах двустворчатых моллюсков) Москвы и Московской области. Концентрации ртути были определены атомно-абсорбционным методом (ГОСТ 28612-90, 2008; Ермаков, 2004). Концентрации алкилртути определяли методом газо-жидкостной хроматографии после извлечения форм ртути посредством жидкость-жидкостного распределения и дистилляции в присутствии хлорида меди (Ермаков, 1992). Содержание селена определяли спектрофлуориметрически (Ермаков, 1985) и методом ВЭЖХ (Хушвахтова и др., 2008).

В Московской области фоновые концентрации ртути в почвах варьировали от 30 до 86 мкг/кг, а в условиях техногенного загрязнения 92-310 мкг/кг (Восточная Мещера).

Высокой аккумулятивной способностью по отношению к ртути обладают некоторые виды макромицетов. Грибы были собраны в Московском районе (Восточная Мещера) в смешанном лесу с преобладанием сосны обыкновенной (суборь) в летне-осенний период и в районе Воробьевых гор (Москва). Экспериментальные данные по содержанию ртути и ее соединений представлены в таблице 1. Алкилртуть обнаружена в грибах. Ряд видов грибов содержал как метилмеркурхлорид (ММХ), так и этилмеркурхлорид (ЭМХ). Особый интерес представляют рядовка фиолетовая и красный мухомор, содержащие ММХ 29,0-39,8 и 11,4-16,8 мкг/кг сырого вещества соответственно. Такие грибы, как говорушка красноватая, рамария гроздевидная, трутовик серно-желтый и лимаселла блестящая содержали ЭМХ (табл. 1). Проведенные нами исследования показали, что для некоторых грибов характерно селективное поглощение ртути, несмотря на низкие концентрации элемента в среде. Прежде всего, это касается гриба зонтика большого (*Lepiota procera* (Fr.ex.Scop.) Quel), отдельные экземпляры которого накапливают ртуть до 5400 мкг/кг сырого вещества (табл. 1).

К грибам-концентраторам ртути следует отнести и шампиньоны. Например, в Подмосковье на супесчаной почве с содержанием ртути 20 мкг/кг найден шампиньон, уровень ртути в котором составлял 258 мкг/кг.

В районе Воробьевых гор (Москва) при содержании ртути в почве 38 мкг/кг концентрации ртути в свежих грибах изменялись от 88 до 3500 мкг/кг. При этом молодые плодовые тела содержали ртути намного меньше (88-135 мкг/кг), чем старые (1700-3500 мкг/кг). В связи с тем, что в умеренных

дозах соединения селена обладают детоксицирующим действием в отношении ртути, нами было проанализировано соотношение микроэлементов в свежих грибах, отобранных в Москве и Московской области. Массив данных был равен 50 с включением в список наиболее распространенных грибов, указанных в табл. 1. Оказалось, что между содержанием ртути и селена в макромицетах намечается гиперболическая зависимость – чем больше селена в грибах, тем

Таблица 1. Содержание общей ртути и алкилртути в грибах (мкг/кг сырого вещества).

Наименование гриба	ММХ	ЭМХ	Общая ртуть
Гриб белый – <i>Boletus edulis</i> (Fr.ex.Bull.) (3)	≤1,0	≤1,0	156-380
Подосиновик – <i>Krombholzia aurantica</i> (Bull.) Glib. (3)	≤1,0	≤1,0	60-85
Подберезовик – <i>Krombholzia scarab</i> (Bull) Karst. (3)	≤1,0	≤1,0	26-34
Гриб зонтик большой – <i>Lepiota procera</i> (Fr.ex.Seop.) Quel (5)	≤1,0	≤1,0	302-5400
Говорушка красноватая – <i>Clitocibe rivulosa</i> (Fr.ex.Pers.) Quel (2)	4,0-4,8	20,0-22,5	78-101
Мухомор красный – <i>Amanita muscaria</i> (L.ex.Bolt.) (5)	11,4-16,8	2,4-8,6	75-94
Опята луговые – <i>Marasmius oreades</i> (Fr.ex.Bolt.) (5)	≤1,0	≤1,0-1,6	202-450
Чесночник мелкий – <i>Marasmius scorodonius</i> Fr. (3)	1,2-1,8	1,4-1,6	540-720
Рядовка фиолетовая – <i>Phodopaxillus nudus</i> (Fr.ex Bull.) (5)	9,0-36,8	5,2-5,8	126-495
Сыроежка белая – <i>Russula delica</i> Fr. (3)	1,4-1,8	2,3-9,6	20-36
Груздь черный – <i>Lactarius lignyotus</i> (Fr.ex.Scop.) (2)	≤1,0	2,1-4,8	160-181
Энтолома ядовитая – <i>Entoloma rhodopolium</i> (Fr.) Quel	≤1,0	≤1,0	78
Дождевик шипастый – <i>Lycoperdom perlatum</i> Pers. (5)	≤1,0	≤1,0	317-1500
Трутовик серно-желтый – <i>Lactiporus sulphures</i> (Bull.ex.Fr.) Bond et Sing (2)	≤1,0-1,3	10,1-21,4	86-92
Шампиньон – <i>Agaricus sp</i> (10)	≤1,0	≤1,0	88-3500

Примечание. В скобках указано количество исследованных образцов, ММХ - метилртутихлорид, ЭМХ – этилртутихлорид.

меньше ртути (рис. 1). Отмеченный факт представляет определенный интерес с токсикологической точки зрения.

Оценивалось также содержание ртути в моллюсках *Unio pictorum*, собранных вблизи правого берега р. Десны перед ее впадением в р. Пахру (в районе поселка Дубровицы Подольского района Московской области).

Подготовку образцов к анализу вели следующим образом. Навески 1 г сухого веса раковин или мягких тканей моллюсков помещали в колбы на 100 мл и добавляли по 5 мл концентрированной азотной кислоты. Оставляли под тягой для растворения, накрыв стеклянными воронками. Затем к образцам с раковинами добавляли по 2,5 мл азотной кислоты, а к образцам с мягкими тканями – по 5 мл азотной кислоты. По завершении процесса выхода газа, в колбы добавили по 0,2 мл этилового спирта. После периода времени, в течение которого выходили бурые пары, образцы поставили на водяную баню (80-90°C) и добавили в горячие пробы дистиллированную воду (соотношение объемов воды и азотной кислоты 1:1). Затем добавили по 3 капли КМnO₄ (5%) и выдерживали на водяной бане еще 15 минут. Затем проводили определение общей ртути на анализаторе Юлия-2, соединенном с иономером И-135.

Содержание ртути в мягких тканях *Unio pictorum* приведено в табл. 2.

На основании данных табл. 2 среднее содержание ртути в мягких тканях исследованных моллюсков составило 181 нг/г сухого веса. Содержание ртути в раковинах моллюсков *Unio pictorum* приведено в табл. 3. По данным табл. 3 среднее содержание ртути в раковинах исследованных моллюсков составило 160 нг/г

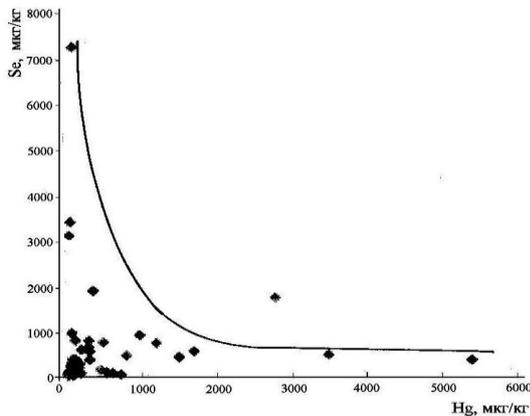


Рис. 1. Зависимость между концентрациями ртути и селена в макромицетах (n=50, данные на сырую биомассу).

сухого веса. Сравнивая среднее содержание ртути в мягких тканях и раковинах моллюсков *Unio pictorum*, можно отметить, что концентрации не превышают допустимый уровень (0,2 мг/кг) (МУК 4.1.1511-03, 2003).

Таблица 2. Ртуть в мягких тканях двустворчатых пресноводных моллюсков *Unio pictorum*.

Номер образца	Концентрация ртути, нг/г сухой массы	Вес мягких тканей моллюсков (сухой вес), г	Длина моллюсков, мм	Сырой вес цельных моллюсков (вместе с раковинами), г
1	157	1,3	75	30,7
2	133	0,9	65	20,4
3 (объединены мягкие ткани 2-х небольших моллюсков)	214	Суммарный вес тканей 2-х моллюсков 1,6	60 и 56	16,1 и 14,2
4 (объединены мягкие ткани 2-х небольших моллюсков)	185	Суммарный вес тканей 2-х моллюсков 1,4	55 и 56	13,9 и 13,6
5 (объединены мягкие ткани 6-ти небольших моллюсков)	217	Суммарный вес тканей 6-ти моллюсков 1,6	57, 45, 46, 39, 38, 37	12,5; 7,9; 7,8; 4,1; 3,7; 3,1
Среднее по образцам 1-5	181,2	-	см. выше	см. выше

Таблица 3. Ртуть в раковинах двустворчатых пресноводных моллюсков *Unio pictorum*

Номер образца	Концентрация ртути, нг/г сухой массы	Вес двух раковин моллюска (суммарный сухой вес), г	Длина моллюска, мм	Сырой вес цельного моллюска (вместе с раковинами), г
6	138	4,2	45	7,9
7	207	3,5	46	7,8
8	172	2,0	39	4,1
9	154	1,7	38	3,7
10	129	1,4	35	3,1
Среднее по образцам 6-10	160	-	см. выше	см. выше

Данные о содержании ртути в макромицетах и гидробионтах важны для оценки их роли в мониторинге среды, что, в свою очередь, необходимо для обеспечения санитарно-эпидемиологического благополучия населения

Литература

- ГОСТ 28612-90 Метионин кормовой. Атомно-абсорбционный метод определения ртути. М.: Стандартиформ, 2008. 7 с.
- Ермаков В.В. Флуориметрическое определение селена в продуктах животноводства, органах (тканях) животных и объектах окружающей среды// Методические указания по определению пестицидов в биологических объектах. М.: ВАСХНИЛ, 1985. С. 28-35.
- Ермаков В.В. Методические указания по определению ртутьорганических пестицидов в овощах, продуктах животноводства, кормах и патматериале хроматографическими методами// Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Справочник. Т.1. М.: Агропромиздат, 1992. С. 238-241.
- Ермаков В.В. Атомно-абсорбционный метод определения ртути в тканях животных, мясе и других продуктах животного происхождения// Методы ветеринарной клинической лабораторной диагностики. М.: Колос, 2004. С. 429-431.
- МУК 4.1.1511-03 Инверсионно-вольтамперметрическое измерение концентрации ртути в рыбе, рыбных и других продуктах моря.
- Хушвахтова С.Д., Данилова В.Н., Ермаков В.В. Применение ВЭЖХ для определения селена в породах и почвах// Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН». № 1(26). М.: ИФЗ РАН, 2008. URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/elaborate-11.pdf.

УДК 550.4.02

ВЗАИМОВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ РОСТА КАЛЬЦИТА И ИНКОРПОРИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ И БИОПОЛИМЕРОВ**Карасева О.Н., Лакштанов Л.З., Ахмеджанова Г.М.***Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка (olga@iem.ac.ru)***CROSS-COUPPLING BETWEEN CALCITE GROWTH RATE AND INCORPORATION OF METALS AND BIOPOLYMERS****Karaseva O.N., Lakshtanov L.Z., Akhmedzhanova G.M.***D.S.Korzinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district (olga@iem.ac.ru)*

Abstract. We carried out an experimental study of the cross-coupling between of calcite growth rate and incorporation of metal ions (Cd^{2+} and Sr^{2+}) in the presence of polyaspartate (pAsp), using the constant composition method for supersaturations ranging from 2.0 to 2.9, at $\text{pH} = 8.5$. Dependence of the distribution coefficients of Cd^{2+} and Sr^{2+} were calculated from the calcite growth rates. Our results show that D_{Sr} are 3 orders of magnitude lower than D_{Cd} . In the concentration range investigated (0.25-0.5 mg/L), pAsp inhibits calcite growth and decreases metal incorporation into calcite. Effect of Sr on calcite growth rate is negligible due to its weak incorporation into calcite. In contrast, surface precipitation of cadmium carbonate on calcite decreases calcite growth rate.

Keywords: calcite, crystal growth, precipitation, polyaspartate, strontium, cadmium

Процессы растворения-осаждения кальцита играют важную роль во многих природных системах, в значительной степени регулируя подвижность антропогенных металлов-токсикантов. Влияния скорости осаждения на инкорпорирование микроэлементов достаточно хорошо исследовано на многих системах (Tesoriero, Pankow, 1996). Однако влияние инкорпорирования металлов и биополимеров в кальцит на скорость его осаждения практически не изучено, так же как и совместное проявление этих двух эффектов. В предыдущих наших работах (Lakshtanov et al., 2015; Karaseva et al., 2018) был изучено осаждение кальцита в присутствии биополимеров – альгина и полиаспартата. Было показано, что биополимеры замедляют осаждение кальцита. И чем выше концентрация биополимера и меньше степень пересыщения раствора по отношению к кальциту, тем сильнее ингибирование осаждения. В настоящей работе были проведены экспериментальные исследования взаимовлияния скорости осаждения кальцита и инкорпорирования ионов металлов (Cd и Sr) в присутствии полиаспартата (pAsp).

Эксперименты по изучению скорости осаждения кальцита в присутствии микрокомпонентов и биополимеров были проведены методом «постоянного состава». Этот метод позволяет проводить эксперименты при постоянном пересыщении раствора. Опыты проводились в термостатируемой ячейке (25°C), которая закрывалась плотной крышкой с отверстиями для электрода, мешалки с электрическим приводом, капилляров для подачи растворов, поддерживающих постоянное пересыщение. В ячейку помещали 50 мл 0.1 М раствора NaCl и добавляли аликвоты (0.75 - 2 мл) 0.1 М растворов CaCl_2 и NaHCO_3 для обеспечения нужного пересыщения. Для контроля pH раствора использовался pH-контроллер, связанный с pH-электродом. При установлении pH 8.50 в ячейку вводилась затравка кальцита (150 мг) для инициирования его осаждения. Осаждение кальцита происходит в соответствии с реакцией: $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$. Осаждения кальцита вызывает уменьшение pH раствора. При снижении pH более чем на 0.001 ед. pH от заранее заданного значения (8.50), автоматически включается перистальтический насос, подавая в ячейку эквивалентные объемы растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 до тех пор, пока pH не возвратится к исходному значению. Таким образом, система позволяет поддерживать в ходе эксперимента постоянное значение pH, соответствующее заданному значению пересыщения по отношению к кальциту и, следовательно, постоянные значения активностей ионов кальция и карбоната. Пересыщение было рассчитано с помощью уравнения:

$$S = \left(\frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_{sp}} \right)^{1/2},$$

где $a_{Ca^{2+}}$ и $a_{CO_3^{2-}}$ - коэффициенты активности ионов кальция и карбонат ионов, соответственно, K_{sp} – произведение растворимости кальцита.

После установления постоянной скорости осаждения R_0 в ячейку были добавлены аликвоты растворов кадмия или стронция. При изучении влияния полиаспартата на инкорпорирование микроэлементов в ячейку был добавлен раствор рAsp, а затем после установление постоянной скорости осаждения кальцита в присутствии рAsp добавлялись аликвоты растворов микроэлементов Cd или Sr. Пробы для определения концентрации Cd и Sr в растворе отбирались через каждые 3-5 минут для системы без рAsp и через 10-20 минут для системы с добавленным рAsp. После центрифугирования полученные растворы анализировали с помощью AAS и ICP-MS.

В качестве исходного материала был использован порошок кальцита ($CaCO_3$, Sigma-Aldrich) с удельной поверхностью $0.2 \text{ м}^2/\text{г}$. В экспериментах были использованы 0.1 и 10 mM растворы Cd и Sr и 68 мг/л раствор полиаспартата.

Влияние скорости осаждения кальцита на инкорпорирование металлов

Типичный график зависимости скорости введения растворов $CaCl_2$ и Na_2CO_3 в реакционную ячейку представлен на рис. 1. Наклон на каждом участке кривой пропорционален скорости осаждения кальцита при различных условиях. На участке, соответствующем изменению объема от

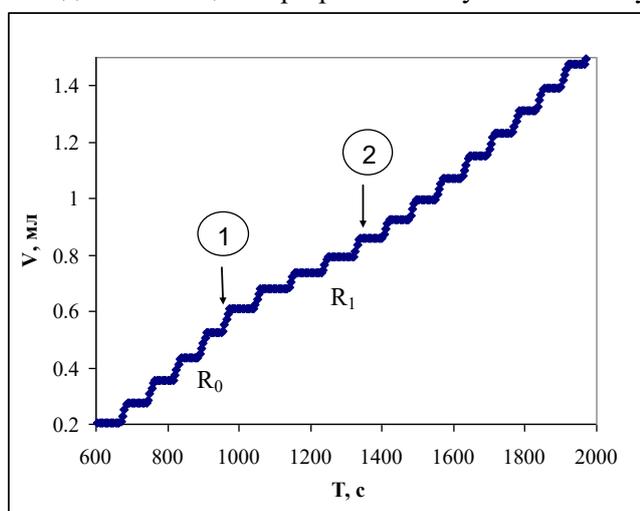


Рис. 1. Зависимость введения растворов $CaCl_2$ и Na_2CO_3 в реакционную ячейку от времени. Система кальцит/кадмий. Пересыщение 2.0. Концентрация кадмия 5 мМ .

0.2 мл до 0.6, наклон пропорционален скорости осаждения кальцита в чистой системе. При $V=0.6 \text{ мл}$ к растущему кальциту была добавлен раствор кадмия, и скорость осаждения кальцита заметно уменьшилась. После некоторого периода замедления скорость осаждения кальцита возрастает вновь и становится практически равной скорости роста в чистой системе. Для каждого опыта были рассчитаны R_0 и R_1 - скорости осаждения кальцита в чистой системе и в присутствии металлов и/или рAsp, соответственно. Общая формула для расчета скорости осаждения кальцита:

$$R = [Ca^{2+}] * \Delta V / \Delta t * S^{-1} * m^{-1},$$

где $[Ca^{2+}]$ – концентрация раствора $CaCl_2$, М, ΔV – объем добавленного раствора $CaCl_2$, Δt – период времени осаждения, с, S – удельная площадь поверхности кальцита, $\text{м}^2/\text{г}$, m – масса навески кальцита, г.

Для каждого эксперимента по соосаждению металлов с кальцитом был рассчитан коэффициент распределения:

$$D_{Me} = \frac{X_{MeCO_3} / [Me^{2+}]}{X_{CaCO_3} / [Ca^{2+}]},$$

где X_{MeCO_3} и X_{CaCO_3} – мольные доли соосаждаемых металлов и кальция в твердой фазе, соответственно, $[Me^{2+}]$ и $[Ca^{2+}]$ – концентрации металлов и кальция в растворе, М. Расчет X_{MeCO_3} и X_{CaCO_3} был произведен с помощью уравнений (1) и (2):

$$X_{MeCO_3} = \Delta C * (V_0 + \Delta V) / X_{CaCO_3}, \quad (1)$$

$$X_{CaCO_3} = \Delta V * [Ca^{2+}], \quad (2)$$

где ΔC – разность концентраций растворенного металла в пробах, отобранных в моменты времени, указанные точками (1) и (2), (Рис.1), V_0 – объем раствора в ячейке до включения перистальтического насоса, ΔV – добавленный объем раствора $CaCl_2$, $\Delta V = V(2) - V(1)$, (рис. 1).

Таким образом, с помощью экспериментальных данных, полученных методом «постоянного состава» с одновременным отбором проб для определения содержания металлов в растворе, мы можем не только оценить скорости осаждения кальцита, но и получить данные, необходимые для вычисления коэффициентов распределения Cd и Sr. В работе (Tesoriero, Pankow, 1996)

коэффициенты распределения этих же металлов были получены с помощью метода «постоянной добавки». Значения D_{Cd} и D_{Sr} , полученные двумя различными методами, довольно близки. На рис. 2 и 3 показана зависимость D_{Me} от скорости роста кальцита.

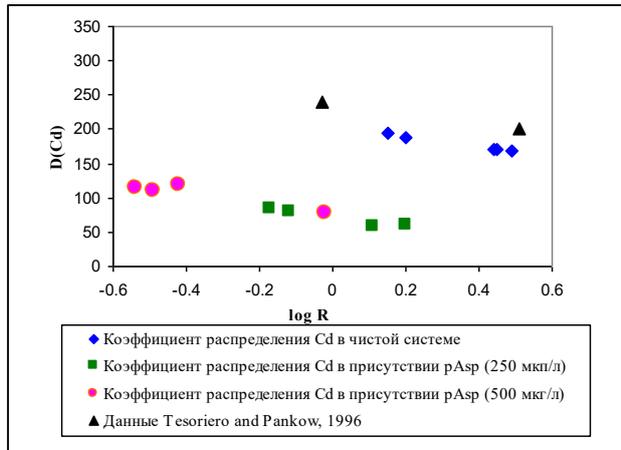


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения

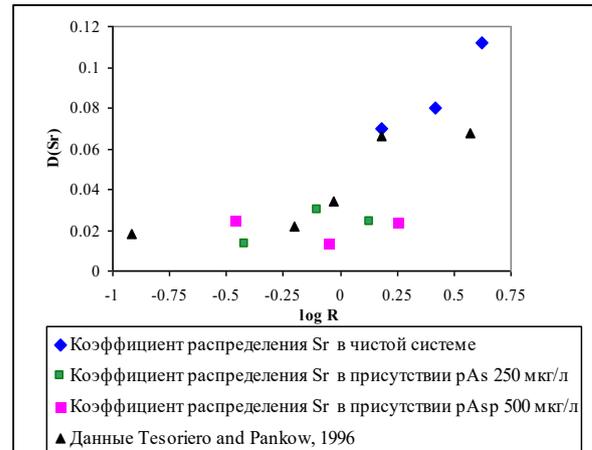


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения

Как отмечено выше, скорость роста кальцита контролировалась пересыщением раствора (2.0-2.9), а также различной концентрацией рAsp (0.25-0.5 мг/л), присутствие которого значительно замедляет рост кальцита (Karaseva et al., 2018). Поведение Cd и Sr контрастно различается при изменении скорости осаждения кальцита. Результаты экспериментов показали, что в «чистой» системе (без добавления растворов металлов или рAsp) D_{Cd} заметно уменьшается при увеличении скорости осаждения, в то время как D_{Sr} возрастает (рис. 2 и 3). Коэффициенты распределения кадмия на три порядка выше, чем стронция. Высокая степень инкорпорирования кадмия в кристаллическую структуру кальцита была отмечена во многих работах (Zachara et al., 1991, Tesoriero, Pankow, 1996). Этому способствует структурная близость кристаллических решеток отавита ($CdCO_3$) и кальцита; несоответствие параметров кристаллической решетки отавита по отношению к кальциту составляет всего 4%. Влияние рAsp на инкорпорирование микрокомпонентов достаточно велико (рис. 2 и 3). Добавление биополимера к растущему кальциту приводит к снижению его скорости осаждения, однако расчеты D_{Me} свидетельствуют о значительном уменьшении инкорпорирования как стронция, так и кадмия. Зависимость инкорпорирования металлов от концентрации рAsp оценить трудно (рис. 2 и 3), скорее всего, низкая концентрация полиаспартата уже достаточна для того, чтобы инактивировать все поверхностные центры кальцита.

Влияние инкорпорирования микрокомпонентов на скорость осаждения кальцита

Эксперименты по изучению обратной зависимости - скорости роста кальцита в присутствии микроэлементов – также были проведены методом «постоянного состава», но в этом случае отбор проб не проводился. Влияние инкорпорирования Cd и Sr на скорость осаждения кальцита оценивалась по изменению наклона линии (рис. 4). Как показывают результаты опытов, добавление растворов с низким содержанием кадмия (< 0.001 мМ) к кальциту в диапазоне пересыщений (2-2.9) не приводит к видимому изменению скорости осаждения кальцита. В опытах со стронцием скорость осаждения не изменялась и при добавлении растворов с высоким содержанием металла (рис.4.).

При добавлении более концентрированного раствора Cd (рис. 4, $V=6.5$ мл) наблюдается замедление скорости осаждения кальцита (R_1), но так как количество кадмия в системе ограничено, то через некоторый промежуток времени скорость осаждения кальцита возрастает (R_2) примерно до R_0 . Аналогичное замедление роста кальцита мы наблюдали в своих предыдущих работах (Lakshatanov et al., 2015; Karaseva et al., 2018), где в качестве ингибиторов были использованы биополимеры – альгин и полиаспартат. Было выяснено, что к уменьшению скорости роста кристаллов кальцита приводит смена механизма – от спирального роста в «чистой» системе, до поверхностного зародышеобразования в присутствии биополимеров. Результаты исследований поверхностного соосаждения кадмия с кальцитом с помощью AFM и XPS методов (Man Xu et al.,

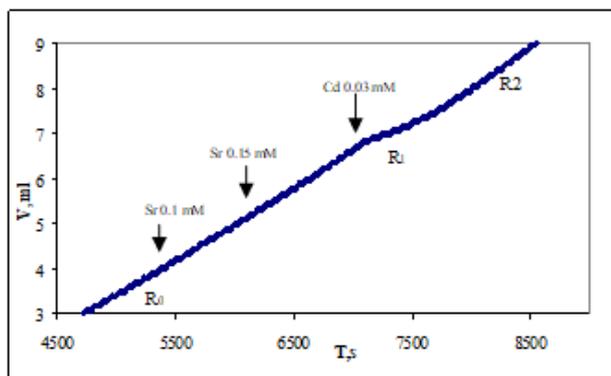


Рис.4. График зависимости введения растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 в реакционную ячейку. Пересыщение 2.0. Стрелками показано добавление растворов металлов. Приведена общая концентрация микроэлементов

Напротив, поверхностное осаждение карбоната кадмия на кальците способно снижать скорость роста кальцита.

Литература

- Karaseva, O.N.; Lakshtanov, L.Z.; Okhrimenko, D.V.; Belova, D.A.; Generosi, J.; Stipp, S.L.S. Biopolymer control on calcite precipitation. // *Cryst. Growth Des.* 2018. Vol. 18, № 5, P. 2972-2985.
- Lakshtanov, L. Z.; Bovet, N.; Stipp, S. L. S. Inhibition of calcite growth by alginate. // *Geochimica Cosmochimica Acta* 2011, Vol. 75, P. 3945–3955.
- Man Xu, Eugene S. Ilton, Mark H. Engelhard, Odeta Qafoku, Sebastien Kerisit. Heterogeneous growth of cadmium and cobalt carbonate phases at the (1014) calcite surface.// *Chemical Geology*. 2015. Vol.397, № 18, P. 24-36.
- Tesoriero A.J., Pankow J.F. Solid solution partitioning of Sr^{2+} , Ba^{2+} , and Cd^{2+} to calcite. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1996. Vol. 60, №6, P. 1053-1063.
- Zachara J.M., Cowan C.E., Resch C.T. Sorption of divalent metals on calcite.// *Geochimica Cosmochimica Acta* 1991, Vol. 55, № 6, P. 1549 – 1562.

2015) свидетельствуют об образовании твердых (Cd , Ca) CO_3 растворов и гетероэпитаксиальном росте карбоната кадмия на поверхности кальцита.

Полученные значения коэффициента распределения кадмия ($D_{\text{Cd}} \gg 1$) свидетельствует о том, что соосаждение может быть ведущим механизмом иммобилизации кадмия при перекристаллизации карбонатных пород. Однако, при значительном содержании на поверхности кальцита органического материала инкорпорирование металла в кристаллическую решетку минерала может быть существенно снижено. Влияние стронция на скорость осаждения кальцита в исследуемом диапазоне пересыщений ничтожно мало вследствие его слабого инкорпорирования в структуру кальцита.

УДК 550.4.02:550:46

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕФТЕОБРАЗОВАНИЯ ИЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА БИОТЫ В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМ**Коноплева И.В., Севастьянов В.С., Кузнецова О.В., Власова Л.Н., Галимов Э.М.***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (konopleva@geokhi.ru)***MODELING OF OIL PRODUCTION FROM BIOTA'S ORGANIC MATTER IN HYDROTHERM'S CONDITIONS****Konopleva I.V., Sevast'yanov V.S., Kuznetsova O.V., Vlasova L.N., Galimov E.M.***Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (konopleva@geokhi.ru)*

Abstract. An experiment on the thermohydrolysis of biota, which is considered as a source of oil in the Uzon volcano caldera (Kamchatka), was performed. Biota was sampled in a small thermal lake of the caldera. High-molecular n-alkanes C₂₀-C₃₃, resins and asphaltenes were detected in the biota's organic matter composition. The structure-group composition of biota's organic matter is typical for the early stages of diagenesis. As a result of biota's thermohydrolysis, medium-molecular n-alkanes C₁₇-C₁₉ were formed, the content of ПАН's and asphaltenes increased. The transformation of biota's organic matter as a result of biota's thermohydrolysis corresponds to deeper diagenesis and/or the initial stage of catagenesis.

Keywords: biota thermohydrolysis, hydrocarbons, oil seeps, Uzon caldera, Kamchatka

В зоне вулканической активности Камчатки, в районе гидротерм кальдеры влк. Узон вблизи горячих источников обнаружены нефтепроявления. В настоящее время большинство ученых считают наиболее обоснованными представления о биогенном происхождении узонской нефти, а ее образование рассматривают как процесс термолизной или термокаталитической переработки остатков растений и биомассы микроорганизмов, обитающих в водах кальдеры (Фурсенко и др., 2014; Галимов и др., 2015).

Среди современных исследователей нет единого мнения о длительности формирования нефтепроявлений. Время образования узонской нефти, по результатам разных измерений, варьирует от 50 до 1000 лет. Большинство ученых связывают ее происхождение с органическим веществом, захороненном в осадках кальдеры (Bazhenova et al., 1998; Simoneit et al., 2009; Конторович и др., 2011). Некоторые исследователи полагают, что узонские нефтепроявления формируются в результате интенсивной трансформации липидов живого вещества, которая проходит за достаточно короткое время в условиях агрессивной среды без погружения на значительные глубины (Варфоломеев и др., 2011; Марютина и др., 2013).

Для выявления закономерностей формирования углеводородов (УВ) гидротермальной нефти была отобрана биота из термального озера кальдеры и подвергнута термогидролизу. Использование высоких температур позволяет имитировать относительно низкие температуры и длительность геологического времени и широко используется в геохимии при моделировании природных процессов образования нефти. В настоящей работе были исследованы углеводороды органического вещества (ОВ) биоты, по составу и характеру распределения которых можно определить генезис и степень его преобразованности в диагенетических и катагенетических процессах.

Объекты и методы исследования

На территории кальдеры, в пределах Центрального гидротермального поля с поверхности воды термального озера был отобран образец биоты. Образец представлял собой смесь органического и минерального вещества. Биота была декарбонатизирована, промыта и высушена. Образец был помещен в платиновую ампулу и подвергнут термогидролизу при 300°C в течение 24 час.

Растворимая часть биоты (Б) и продуктов термогидролиза (Б э), извлеченная экстракцией в аппарате Сокслета смесью бензол-метанол (9:1), была подвергнута фракционированию на хроматографической колонке, заполненной силикагелем. Предварительное осаждение асфальтенов проводилось 40-кратным количеством пентана. В качестве элюентов применялись: для углеводородов – гексан и бензол-гексановая смесь (1:1), для смол - бензол и метанол-бензольная смесь (1:1). Анализ молекулярного состава проводили по данным хромато-масс-

спектрального анализа насыщенных фракций, который был выполнен на газовом хроматографе Thermo Fisher Scientific Trace GC, соединенным с хромато-масс-спектрометром Polaris Q с масс-анализатором типа ионная ловушка. В работе использовали составную капиллярную колонку длиной 60 м (30 м TR-1MS и 30 м TR-5MS), внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм, газ-носитель-гелий. Температурная программа: начало - 80°C, нагрев до 200°C со скоростью 4°C/мин, далее нагрев до 300°C со скоростью 3°C/мин и выдержкой при этой температуре 40 мин. Параметры работы масс-спектрометра: ионизирующее напряжение 70 эВ, температура ионного источника 250°C, интерфейса 300°C. Масс-фрагментограммы углеводородов получены по полному ионному току (TIC) и в режиме сканирования по характерным фрагментным ионам (SIM). Углеводороды насыщенной фракции идентифицировались по ионам m/z 71.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены данные о структурно-групповом составе спиртобензольных экстрактов образцов биоты и продуктов термогидролиза. В составе экстрактов были обнаружены несвойственные живому органическому веществу компоненты - смолы и асфальтены. Кроме них были обнаружены парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды. Углеводородов существенно меньше, чем смолисто-асфальтеновых компонентов (29,4 и 71,6% соответственно). Метано-нафтеновая фракция (МН) превышает нафтеново-ароматическую (НА) в 4,7 раза, а смолы вдвое превышают асфальтенов. Высокое содержание смолисто-асфальтеновых компонентов в структурно-групповом составе характерно для слабозрелого ОВ современных осадков на стадии раннего диагенеза.

В результате термобарического воздействия на биоту наблюдается снижение доли насыщенных УВ: содержание МН фракции уменьшилось в 2,8 раза, доля НА фракции снизилась в 1,7 раза. Суммарная доля смолистых компонентов уменьшилась незначительно, но отмечаются изменения в их структурно-групповом составе. Содержание бензольной фракции, состав которой представлен главным образом полиароматическими УВ, возросло в 1,8 раза. Доля спиртобензольных смол, представленных главным образом гетероароматными соединениями, снизилась в 1,2 раза. В целом, отношение спиртобензольных смол к бензольным уменьшилось почти втрое. Количество асфальтенов увеличилось в 1,8 раза. Эти изменения закономерны, так как при повышенных температурах протекают процессы деструкции нафтенов и дегидрирования циклогексановых УВ, в результате чего наблюдается обогащение продуктов термогидролиза ароматическими соединениями с последующим образованием конденсированных полициклических ароматических структур. Смолы представляют собой неустойчивые соединения и при их нагревании происходит агрегация крупных молекул, приводящая к росту выхода асфальтенов.

Таблица 1. Структурно-групповой состав спиртобензольного экстракта биоты и продуктов термогидролиза.

пробы	Групповой состав, %						асфальтены	МН/НА	смолы/асфальтены
	масла			смолы					
	метано-нафтеновые (МН)	нафтено-ароматические (НА)	сумма	бензольные	спиртобензольные	сумма			
Б	24,4	5,2	29,6	6,7	40,5	47,1	23,3	4,7	2,0
Б э	8,8	3,1	11,9	11,9	33,5	45,4	42,7	2,8	1,1

На масс-хроматограмме по TIC (рис. 1) насыщенной фракции растворимой части биоты наблюдается «нафтеновый горб». Заметно выражен гомологический ряд гопанов, что является признаком вклада ОВ бактериальной природы в состав биомассы. Среди алкановых УВ преобладают гомологи нормального строения.

Анализ распределения *n*-алканов в составе насыщенной фракции позволяет выявить некоторые специфические особенности ОВ, определяемые генезисом биопродуцентов. В насыщенной фракции растворимой части биоты обнаружены только высокомолекулярные (ВМ) *n*-алканы состава C₂₀-C₃₃, максимум приходится на *n*-C₂₇ (рис. 2). Наличие ВМ *n*-алканов может свидетельствовать о вкладе высших растений и/или бактерий в состав исходного ОВ. Наблюдается незначительное преобладание нечетных гомологов над четными (CPI₂₀₋₃₂ = 1,17).

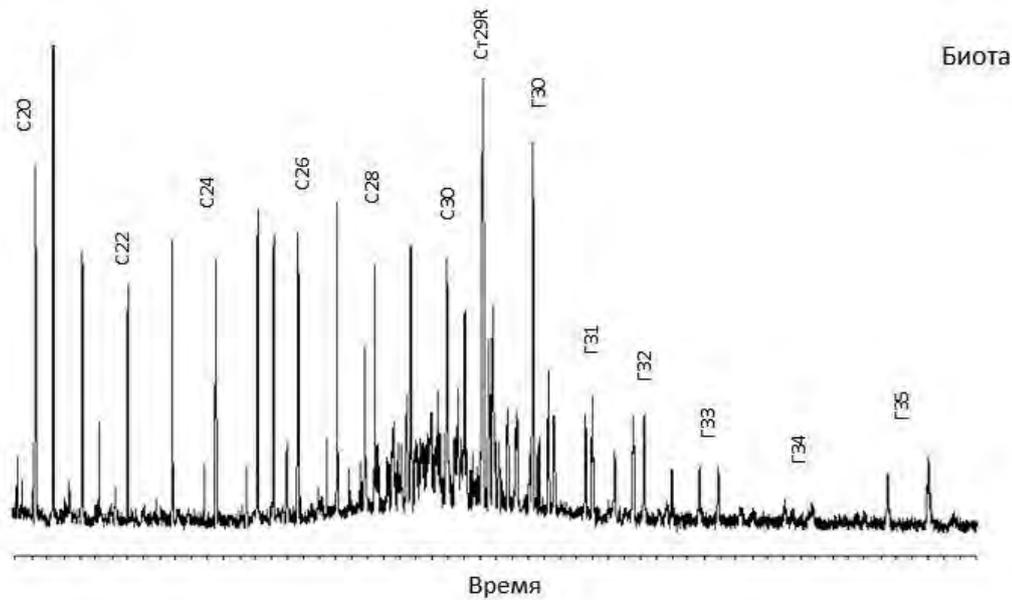


Рис. 1. Масс-хроматограмма по полному ионному току (TIC) насыщенной фракции биоты.

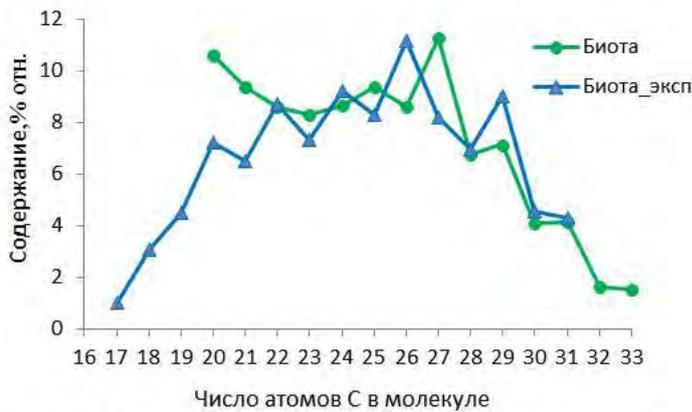


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение n-алканов

В продуктах термогидролиза биоты обнаружены n-алканы состава C₁₇-C₁₉, их доля составила 8,6%. Уменьшился индекс нечетности, CPI₂₀₋₃₂=0,94. (табл. 2). Произошел сдвиг максимума на четные n-алканы C₂₂, C₂₄, C₂₆, второй максимум приходится на n-C₂₉. Кривая распределения n-алканов приобрела «пилообразный» вид. Такое распределение характерно для ОВ осадков на ранней стадии диагенеза, фоссилизация которого проходила в восстановительных условиях. В липидах живого вещества в

составе сложных эфиров доминируют фрагменты жирных кислот с чётным числом атомов углерода в молекуле. Гидролиз липидов приводит к образованию жирных кислот, которые содержат неразветвленную цепь из четного числа атомов углерода. Последующее восстановление без отрыва атомов углерода приводит к образованию четных гомологов n-алканов, что обусловлено восстановительными условиями термогидролиза, где при температуре 300°C в результате деструкции УВ образуется молекулярный водород.

Таблица 2. Молекулярно-массовый и групповой состав n-алканов.

Проба	n-алканы, %			CPI ₂₀₋₃₀
	C ₁₇ -C ₁₉	C ₂₀ -C ₂₆	C ₂₇ -C ₃₃	
Биота	отсутствует.	63,4	36,6	1,17
Биота_э	8,6	58,4	33,0	0,94

Заключение

В результате проведенного исследования показано, что трансформация ОВ биоты, обитающей в термальных водах кальдеры, в условиях повышенных температур начинается уже в поверхностных слоях озера. Уже на стадии начального преобразования ОВ биоты мы имеем вторичные продукты несвойственные живому веществу – смолы и асфальтены, структура которых представляет собой полициклические, сильно конденсированные ароматические системы, соединенные с гетероциклами. Смолы и асфальтены входят в состав битумоидов осадков и накапливаются на стадии диагенеза. Это позволяет провести аналогию начального преобразования ОВ биоты в условиях гидротерм с процессом раннего диагенеза ОВ современных осадков.

На стадии раннего диагенеза большое значение имеют микробиальные процессы. Микробиальная активность термофильных бактерий, широко представленных в водах кальдеры, повышенные температуры и вовлечение минеральных веществ, присутствующих в составе гидротермальных вод, приводят к ускоренной трансформации биомассы микроорганизмов и остатков растений.

В результате термогидролиза биоты образовались n-алканы со средним числом атомов углерода в цепи, проявилось доминирование четных гомологов. В структурно-групповом составе продуктов термогидролиза возросло содержание бензольных смол и асфальтенов.

Проведенное лабораторное моделирование показало, что в результате термобарического воздействия произошла дальнейшая трансформация ОВ биоты, соответствующая более глубоким процессам диагенеза и/или начальной стадии катагенеза.

Литература

- Варфоломеев С.Д., Карпов Г.А., Синал Г.А., Ломакин С.М., Николаев Е.Н. (2011). Самая молодая нефть Земли. Докл. РАН, т.438, №3, с. 345-347.
- Галимов Э.М., Севастьянов В.С., Карпов Г.А., Камалеева А.И., Кузнецова О.И., Коноплева И.В., Власова Л.Н. (2015). Углеводороды из вулканического района. Нефтепроявления в кальдере вулкана Узон на Камчатке. Геохимия, №12, с. 1059-1069.
- Конторович А.Э., Бортникова С.Б., Карпов Г.А., Каширцев В.А., Костырева Е.А., Фомин А.Н. (2011). Кальдера вулкана Узон – уникальная природная лаборатория современного нефтидогенеза. Геология и геофизика, т. 52, №8, с. 986-990.
- Марютина Т.А., Карпов Г.А., Варфоломеев С.Д. (2013) Базовые углеводородные компоненты и химический состав среды накопления самой молодой нефти на Земле. Докл. РАН, т. 449, №1, с. 38-41.
- Фурсенко Е.А., Каширцев В.А., Конторович А.Э., Фомин А.Н. (2014). Геохимия нефтидов излокализованных на суше гидротермальных источников и вопросы их генезиса. Геология и геофизика, т. 55, №5-6, с. 918-930.
- Vazhenova O.K., Arefiev O.F., Frolov E.B. (1998). Oil of the volcano Uzon caldera, Kamchatka. Org.Geochem. v. 29, p. 421-428.
- Simoneit B.R., Deamer D.W., Kompanichenko V.N. (2009). Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka. Appl. Geochem. v. 24, p. 303-309.

УДК 621.039.736

СИНТЕЗ МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФИКСАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ РАО НА ОСНОВЕ ЖИДКОСТНОЙ НЕСМЕСИМОСТИ В РАСПЛАВАХ**Котельников А.Р., Сук Н.И., Мартынов К.В., Ахмеджанова Г.М.***Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (kotelnik@iem.ac.ru, sukni@iem.ac.ru)***SYNTHESIS OF MATRIX MATERIALS FOR FIXATION OF RADIONUCLIDES BASED ON LIQUID IMMISCIBILITY IN THE MELTS****Kotelnikov A.R., Suk N.I., Martynov K.V., Akhmedzhanova G.M.***Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (kotelnik@iem.ac.ru, sukni@iem.ac.ru)*

Abstract. To study the possibility of processing glass matrixes in stable mineral forms, a study of the interfacial distribution of elements (La, Ce, Sr, Cs) in the systems: aluminosilicate - fluoride melts, aluminophosphate - aluminum fluoride melts, aluminophosphate - phosphate melts, borosilicate - borate melts and others has been produced. The approach to the immiscibility area was carried out by the following methods: (1) by addition of salts; (2) by adding salting out components in the melt (SiO_2 - in aluminophosphate, Al_2O_3 - in borosilicate); (3) by a change in temperature. As a result of the appearance of areas of liquid immiscibility, the elements were redistributed between the phases of the liquidating system. It was observed the formation of very stable minerals - concentrators of RW elements, such as monazite, loparite, etc. This method can be used for industrial immobilization of radionuclides.

Keywords: experiment, radioactive waste, mineral matrix, borosilicate and aluminophosphate glasses

Проведенные ранее исследования показывают, что в результате возникновения жидкостной несмесимости в расслаивающихся силикатно-солевых системах происходит избирательная концентрация элементов расплавами различного состава (Сук, 1997, 2017; Граменицкий и др., 2005). Выявленные закономерности могут использоваться при разработке способов обогащения и извлечения некоторых рудных элементов из соответствующих пород и некондиционных руд, а также методов переработки боросиликатных и алюмофосфатных стекол, используемых в качестве матриц для иммобилизации радиоактивных отходов. Для исследований возможности переработки стекольных матриц в устойчивые минеральные формы проведено изучение межфазового распределения элементов – имитаторов РАО (La, Ce, Sr, Cs) в системах: боросиликатный – фосфатный расплавы, боросиликатный – алюмофторидный расплавы, алюмофосфатный – силикатный расплавы, боросиликатный – боратный расплавы и др.

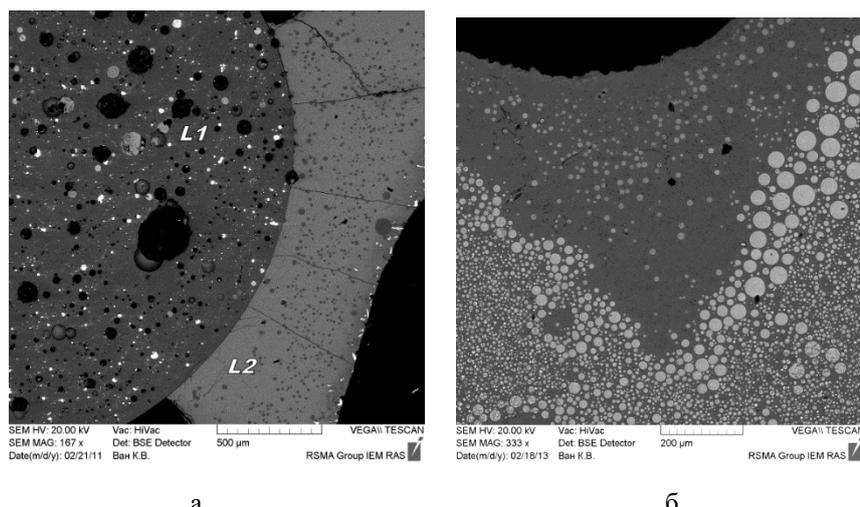
Методика экспериментов. Эксперименты проводились по ампульной методике на установке высокого газового давления, а также в муфельных печах КО-14. Исходным веществом служили модельные боросиликатные стекла, близкие по составу матричным материалам, содержащие REE (La, Ce), Sr, Cs, Li, Ti, предварительно наплавленные при $T=1200^\circ\text{C}$, $P=1$ кбар в течение 3 час. на установке высокого газового давления или в КО-14 при $T=1200^\circ\text{C}$, и реактивы SiO_2 , NaPO_3 и $(\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5})_3\text{AlF}_6$. Продукты опытов анализировались на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенный системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCAx-sight) рентгеновским спектрометром (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+.

Подход к области несмесимости осуществляли следующими способами: (1) добавлением солей; (2) добавлением высаливающих компонентов в расплав (SiO_2 – в алюмофосфатный, Na_2CO_3 – в боросиликатный); (3) изменением температуры опыта.

Были рассмотрены вопросы переработки стекольных матриц (боросиликатных и алюмофосфатных стекол) в устойчивые кристаллические минеральные материалы. В экспериментах с боросиликатными и алюмофосфатными стеклами в качестве расплавоконцентраторов использовали фосфатные и алюмофторидные фазы с содержанием элементов имитаторов РАО до 10 мас.%. Состав боросиликатного стекла (мас.%): SiO_2 – 51.54; B_2O_3 – 15.70; Al_2O_3 – 2.60; Li_2O – 3.64; Na_2O – 9.04; MgO – 1.97; CaO – 4.16; TiO_2 – 1.35; SrO – 1.02; Cs_2O –

3.65; La_2O_3 – 1.21; CeO_2 – 4.12. Состав алюмофосфатного стекла (мас.%): Na_2O – 40.23; Al_2O_3 – 16.48; P_2O_5 – 36.50; SrO – 1.06; Cs_2O – 3.77; La_2O_3 – 1.25; Ce_2O_3 – 4.48.

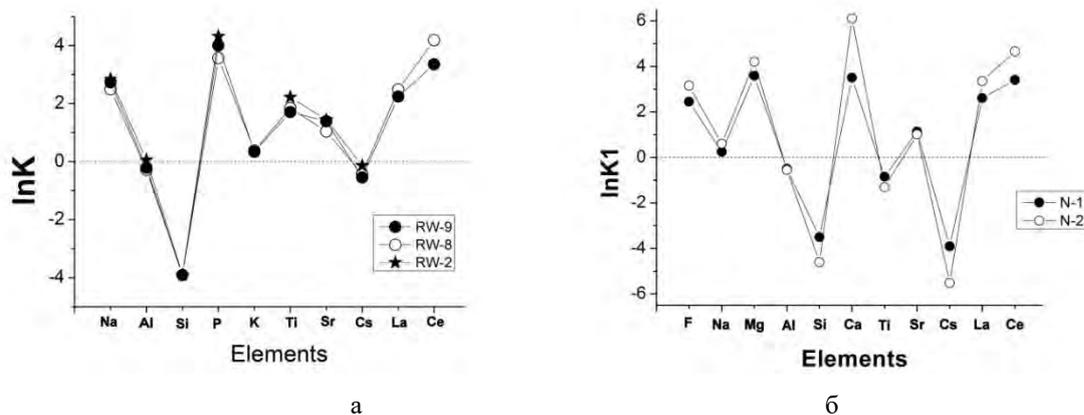
Добавление в боросиликатные стекла фосфата или алюмофторида натрия, а в алюмофосфатное стекло – SiO_2 приводило к достижению области ликвации. Таким образом, в процессе экспериментов возникала жидкостная несмесимость между боросиликатным и фосфатным (или алюмофторидным), а также между силикатным и алюмофосфатным расплавами (рис. 1). При этом происходило разделение элементов между фазами: Si и Al обогащали фазу боросиликатного стекла, а Mg, Ca, Na, P – фосфатную (или алюмофторидную) фазу. Из элементов-имитаторов PAO Sr, La и Ce обогащают фосфатную (или алюмофторидную) фазу, а Cs концентрируется в боросиликатном стекле (рис. 2, 3). В водосодержащей боросиликатно-фосфатной системе, а также в системе алюмофосфатное стекло – SiO_2 редкоземельные элементы концентрируются в фазе монацита, высокоустойчивой в природных процессах (рис. 4).



а

б

Рис. 1. Жидкостная несмесимость между боросиликатным и фосфатным (а) расплавами (L1 – боросиликатный расплав, L2 – фосфатный расплав) при $T=1200^\circ\text{C}$, $P=1$ кбар и между боросиликатным (темное) и алюмофторидным (светлое) расплавами (б) при $T=800^\circ\text{C}$, $P=1.5$ кбар.



а

б

Рис. 2. Коэффициенты разделения $K=C_{L2}/C_{L1}$ элементов ($\ln K$) между боросиликатным стеклом (L1) и фосфатной фазой (L2) в сухой системе (а) и коэффициенты разделения элементов между боросиликатным стеклом и алюмофторидной фазой ($\ln K_1$) в сухой (N-1) и водосодержащей системах (N-2) (б).

Экспериментально разработаны способы фиксации элементов PAO из стекол в твердые растворы минералов. Показано, что с помощью метода высаливания можно добиться кристаллизации расплава (с образованием ниобиевого рутила и эвксенита), используя в качестве высаливателя оксид алюминия (рис. 5). Добавка Al_2O_3 дестабилизировала расплав и при снижении температуры спровоцировала ликвацию. При достижении области несмесимости компоненты PAO (Sr, La, Ce) переходят в боратное стекло и образуют кристаллы лопарита (рис. 6), в то время как цезий остается в силикатном расплаве. Для фиксации цезия был предложен метод направленной кристаллизации. В остаточном боросиликатном расплаве присутствуют такие

элементы как Na, Al и Si в значимых количествах. Было сделано предположение, что при более низких температурах (600°C) начнётся кристаллизация собственной фазы Cs. Эксперименты были проведены в следующем режиме: 1300°C (выдержка 1 час.) → 850°C (выдержка 2 суток) → 600°C (выдержка 1 сутки) при атмосферном давлении. При указанных параметрах Cs фиксировался в форме цезиевого алюмосиликата ($\text{Na}_{0.58}\text{Cs}_{0.08}$)_{0.66} ($\text{B}_{1.34}\text{Si}_{0.45}\text{Al}_{0.31}$)_{2.1} O₄ (рис. 7).

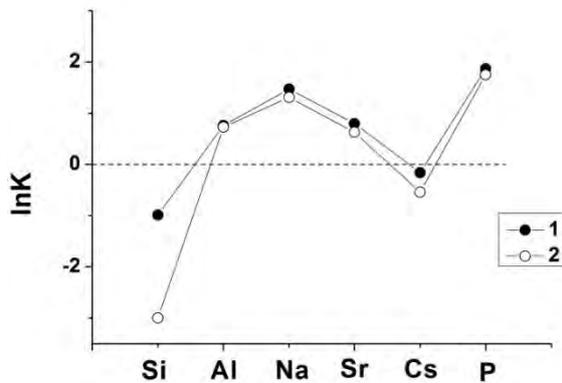


Рис. 3. Коэффициенты разделения элементов между силикатным и фосфатным расплавами (lnK) в сухой (1) и водосодержащей системах (2).

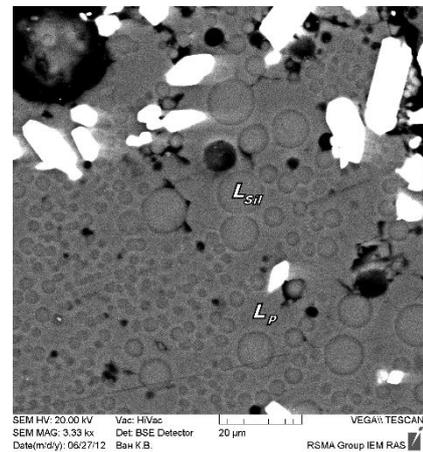


Рис. 4. Образование кристаллов монацита в системе алюмофосфатное стекло – SiO₂ при 1200°C, P=2 кбар в «сухих» условиях. L_P – фосфатный расплав, L_{Sil} – силикатный расплав.

Выводы

1. В результате возникновения жидкостной несмесимости между боросиликатным расплавом и фосфатной (или алюмофторидной) фазой происходит разделение элементов между фазами. При этом из элементов-имитаторов PAO Sr, La и Ce обогащают фосфатную (или алюмофторидную) фазу, а Cs концентрируется в боросиликатном стекле.

2. При добавлении кремнезема в алюмофосфатный расплав происходит гетерогенизация на две жидкости: силикатный расплав и фосфатный расплав. При этом такие элементы PAO как Sr и REE обогащают фосфатный расплав, в котором осуществляется кристаллизация минеральной фазы – концентратора элементов PAO – монацита.

3. Различными методами при температурах 1250 ÷ 650°C в «сухих» условиях из боросиликатного расплава с элементами – имитаторами PAO синтезирован лопарит – весьма устойчивая минеральная матрица для фиксации радионуклидов. Для иммобилизации цезия использовали метод направленной кристаллизации с концентрированием цезия в алюмосиликатную кристаллическую фазу.

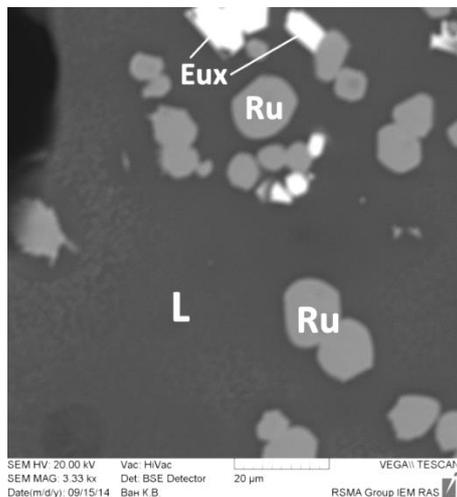


Рис. 5. Продукты опыта, полученные с помощью метода высаливания при 2 кбар и 1100°C. Ru – ниобиевый рутил, Eux – эвксенит, L – стекло. Фотография сделана в отраженных электронах.

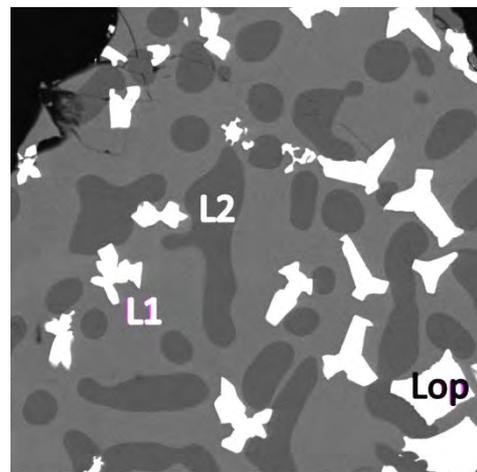


Рис. 6. Продукты опыта, полученные с помощью ликвационного метода (1300°C → 850°C). Lop – лопарит, L1, L2 – стекла ликвирующих расплавов. Фотография сделана в отраженных электронах.

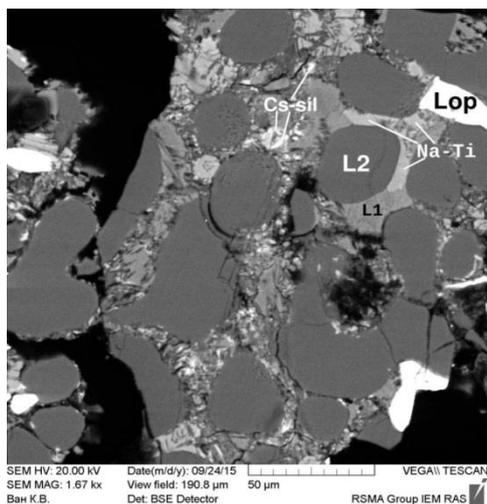


Рис. 7. Продукты опыта, полученные с помощью ливационного метода ($1300^{\circ}\text{C} \rightarrow 850^{\circ}\text{C} \rightarrow 600^{\circ}\text{C}$). Lop – лопарит, L1, L2 – стекла ликвидирующих расплавов, Na-Ti – титанат натрия, Cs-sil – Cs-силикат. Фотография сделана в отраженных электронах.

Литература

- Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами (экспериментальное исследование). М.: ГЕОС. 2005. 188 с.
- Сук Н.И. Поведение рудных элементов (W, Sn, Ti и Zr) в расслаивающихся силикатно-солевых системах. Петрология. 1997. Т. 5. N 1. С. 23-31.
- Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах. 2017. М.: «КДУ», «Университетская книга». 238 с.

УДК 574.45

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ СЕЛЕНИТА НАТРИЯ НА ЯЧМЕНЕ (HORDEUM VULGARE L.)**Кравец К.Ю.¹, Воронина Л.П.²**¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет почвоведения, Москва (Konstantin@kravets.ru)**BIOGEOCHEMICAL ASPECTS OF APPLICATION OF SODIUM SELENITE TO BARLEY (HORDEUM VULGARE L.)****Kravets K.Yu.¹, Voronina L.P.²**¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, ²Lomonosov Moscow State University, Department of Soil Science, Moscow (Konstantin@Kravets.ru)

Abstract. This paper presents the results of studies of foliar application of sodium selenite on barley (*Hordeum vulgare* L.) and biogeochemical features of the indirect effect of this treatment on the agroecosystem. A pot experiment showed that using of selenium fertilizers increase the biological carry-out of N, P, K from the agroecosystem. Held trial, also presented in this article, confirms these observations too.

Keywords: Selenium enrichment, foliar application, biogeochemistry, pot experiment, held trial

Эндемический характер заболеваний, связанных с недостатком селена в организме, в значительной степени обусловлен неоднородностью его распространения в земной коре (Ермаков, Ковальский, 1974). В свою очередь, свойства экотопа наследуются биоценозом. Так как основная часть питания населения поступает из наиболее близких к ним областей, вопрос обогащения селенодефицитных районов данным элементом является крайне актуальным. Решение данной проблемы не должно проходить при помощи прямого внесения в почву: опыт скандинавских стран по обогащению почвы минеральным селеном (Koivistoinen, 1986) показал, что несмотря на то, что мероприятия по внесению данного элемента в почву позволяют увеличить его содержание в крови проживающего на данной территории населения (Alfthan, 1991), в конечном итоге приводят к его избыточному содержанию в почве. Основной причиной этому служит крайне низкий коэффициент использования селеновых удобрений, внесенных в почву (около 0.2%) (Вихрева, 2011). В качестве альтернативных способов обогащения селеном растительной продукции было предложено внесение селена напрямую на лист растения в форме раствора минеральных солей. Данный способ обогащения характеризуется гораздо более высокой эффективностью и значительно меньшим накоплением селена в небιологической части экосистемы. Тем не менее, стоит учитывать, что биологическая роль селена всё еще не до конца изучена. Данное исследование направлено на изучение побочных аспектов влияния селена на биогеохимический круговорот основных питательных макроэлементов в биоценозе.

В рамках данного исследования представлено два эксперимента: вегетационный и полевой. Проведенный вегетационный опыт представляет собой двухфакторный эксперимент. В сосуды Митчерлиха, заполненные однородной по составу среднесуглинистой дерново-подзолистой почвой до одинакового веса, после предварительного внесения азотных удобрений высаживались семена ячменя (*Hordeum Vulgare* L. Сорт Раушан). Азотные удобрения предварительно вносились в почву в виде аммиачной селитры. Рассматривалось три уровня внесения азотных удобрений (контроль (N0), 100 мг д.в./кг почвы (N100), 200 мг д.в./кг почвы (N200)). Селенит натрия (Na_2SeO_3) вносился на лист в виде раствора с концентрацией 0,005% (50 ppm) по 2,5 мл раствора на сосуд (соответственно, 125 мкг на сосуд). Данная доза была выбрана, исходя из предварительных экспериментов, так как обеспечивала итоговое высокое содержание селена и не являлась чрезмерной для потребителя (от 570 до 615 мкг/кг зерна). Таким образом, схема вегетационного опыта (Табл.1) включала 6 вариантов, выполненных в трехкратной повторности.

Таблица 3. Схема вегетационного опыта.

Без внесения селенита натрия (Se-)	0 (N0)	100г д.в./кг почвы (N100)	200г д.в./кг почвы (N200)
С внесением селенита натрия (Se+)	0 (N0)	100г д.в./кг почвы (N100)	200г д.в./кг почвы (N200)

Микрополевой опыт акцентирует внимание на реакцию ячменя на различные дозы селенита натрия в условиях, приближенных к реальному агроценозу. Опыт заложен на участке УОПЕЦ «Чашниково» Солнечногорского района Московской области. В среднесуглинистую, дерново-подзолистую почву предварительно вносились комплексные минеральные удобрения в дозе N30P40K40 (N – 30 мг д.в./кг почвы (90 кг/га); P – 40 мг д.в./кг почвы (120 кг/га); K – 40 мг д.в./кг почвы (120 кг/га)), семена ярового ячменя сорта Раушан засеивались при помощи сеялки на глубину 3-5 см. Селенит натрия вносится на лист в фазу кущения в виде раствора в концентрациях 0,01 % и 0,05 %, по 20 мл на м² (из расчета – 200 л на га). Опыт включает три варианта в четырехкратной повторности. Площадь опытных делянок – 1 м².

Полученный в результате данных опытов растительный материал был проанализирован с использованием общепринятых химико-аналитических методов (Минеев В.Г., 2001): растительный материал был переведен в жидкую форму при помощи мокрого озоления по Гинзбург, азот определяется методом Кьельдаля, фосфор – колориметрическим методом с окраской по Дениже, калий – на пламенном фотометре (Практикум по агрохимии, 2001). Значимость отличий, описанных в данной статье подтверждена по статистическому критерию НСР (0,90). В результате химического исследования растительных материалов, полученных в результате вегетационного опыта, обнаружено, что при использовании селенита натрия вынос основных биогенных макроэлементов достоверно увеличивается. Данное увеличение обусловлено, главным образом, общим увеличением биомассы растительного материала. Также следует отметить, что степень различия варианта с внесением селена от контроля меняется на разных уровнях внесения азотных удобрений.

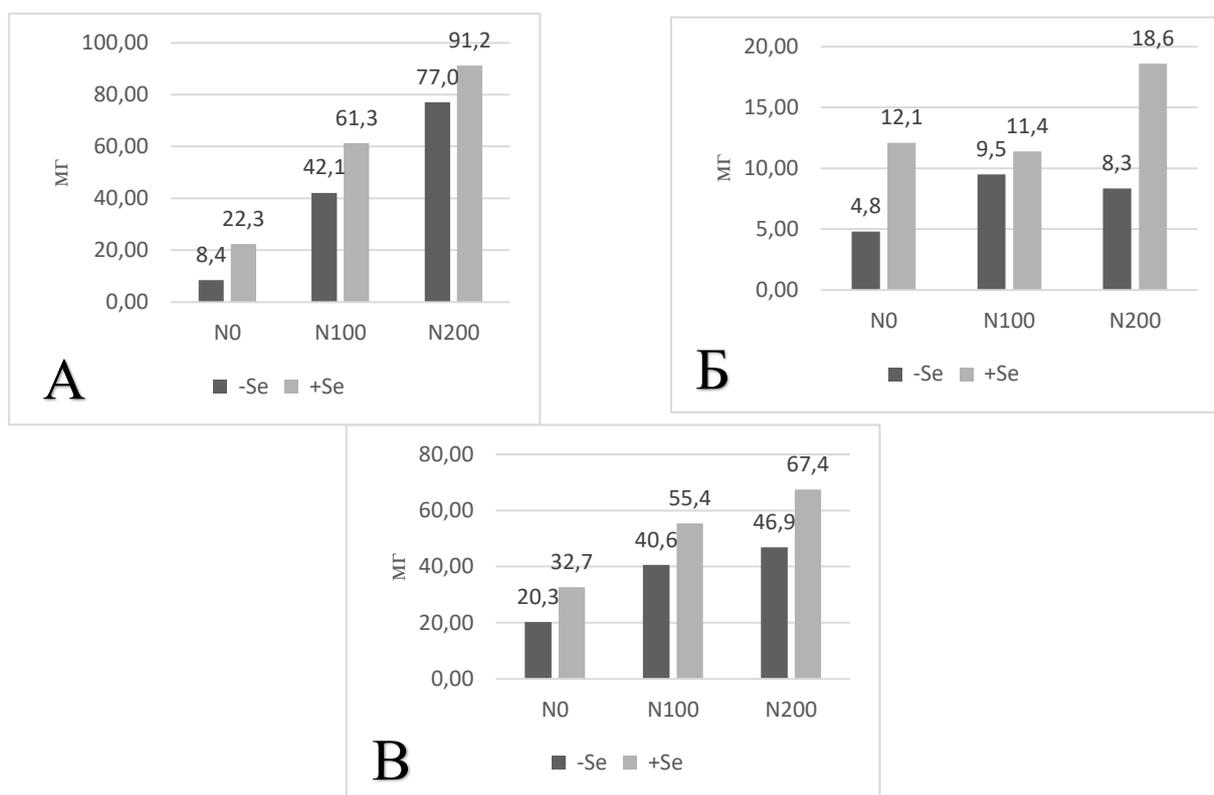


Рис. 1. Изменение выноса азота(А), фосфора(Б), калия(В) с надземной частью растения в зависимости от использования селенита натрия, на разных уровнях внесения азотных удобрений (мг на 10 растений), вегетационный опыт.

Эти аспекты влияния селена подтверждаются и результатами микрополевого опыта: по мере увеличения содержания селенита натрия в растворе обработки увеличивается и вынос определяемых биогенных макроэлементов. Как и в вегетационном опыте, данные изменения обусловлены увеличением растительной биомассы.

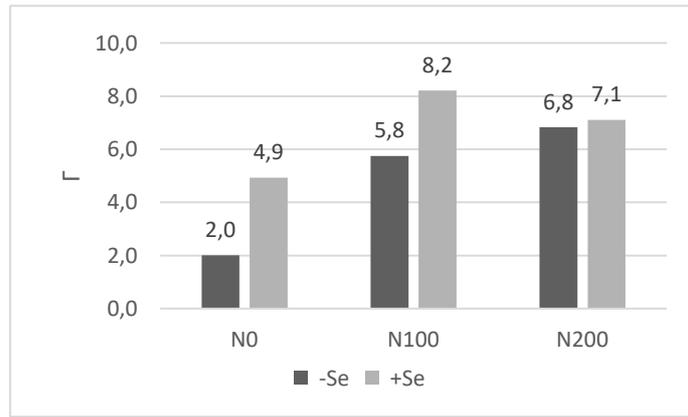


Рис. 2. Изменение наземной биомассы, в зависимости от использования селенита натрия на разных уровнях внесения азотных удобрений, мг на 10 растений, вегетационный опыт.

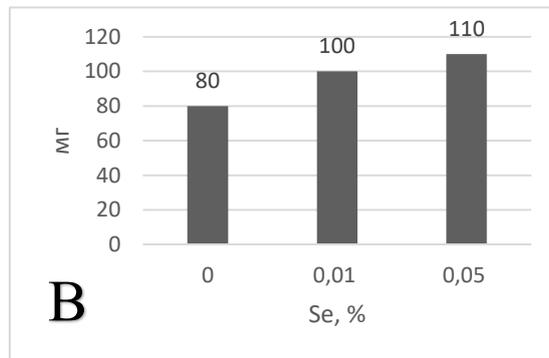
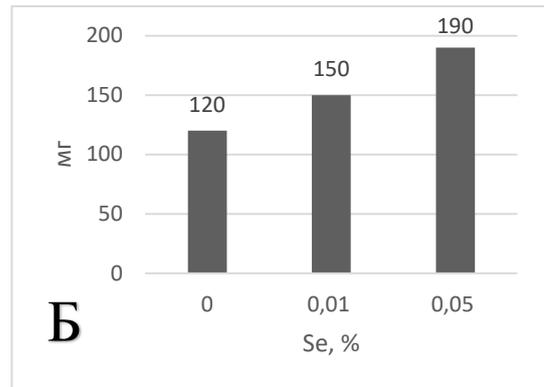
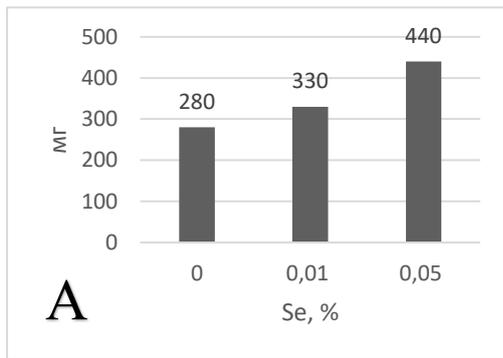


Рис. 3. Изменение выноса азота (А), фосфора (Б), калия (К) в зависимости от применяемой дозы селенита натрия, мг на сноп (делянку).

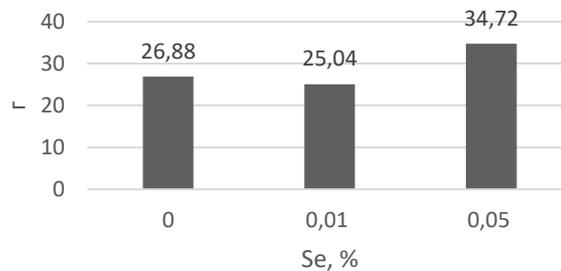


Рис. 4. Изменение наземной биомассы, в зависимости от применяемой дозы селенита натрия, мг на сноп (делянку), микрополевой опыт.

Усиление выноса ячменем минеральных элементов под действием селенита натрия хорошо отображают тот факт, что селен может служить не только элементом, влияющим на биохимические процессы внутри растений, но и интенсификатором биогеохимических циклов в биогеоценозе в целом. В естественных биогеоценозах увеличение интенсивности круговорота питательных элементов не обозначает однозначное обеднение почвы, так как большей частью компенсируется возвратом данных микро- и макроэлементов вместе с отмирающей растительной частью. С агробиогеоценозами ситуация иная: основная часть растительной биомассы покидает биогеоценоз и, в свою очередь, должна быть компенсирована извне. В данном случае, речь идет о законе «возврата», сформулированном Ю. Либихом: «Вещество и энергия, которые отчуждены из почвы вместе с урожаем, должны быть возвращены в почву с определенной степенью превышения». Закон этот, в определенной степени, подразумевает не только восполнение выноса, но и его прогнозирование. Влияние селена на вынос, таким образом, является фактором, этот прогноз затрудняющим. Обогащение пищевых растительных культур селеном следует рассматривать не только как способ введения его в питание человека, но и как регулятор интенсивности биологической аккумуляции необходимых растению макроэлементов. Это приводит нас к следующей задаче: для создания регулярных программ по обогащению селеном пищевой продукции необходимо не только изучить способы внесения данного элемента, но и провести ряд исследований, направленных на создание корректирующих коэффициентов для предсказания выноса с урожаем, зависящих не только от почвы и культуры, но и от изначального содержания в почве питательных элементов, а также от дозы вносимых селеновых удобрений.

Литература

- Вихрева В.А. Эколого-агрохимические аспекты применения селена под зерновые культуры и козлятник на черноземах лесостепи среднего Поволжья: дис. – автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора биологических наук/Владимир, 2011.
- Ермаков В.В. Ковальский В.В. Биологическое значение селена. М.: Наука, 1974. 298 с.
- Практикум по агрохимии, ред. В.Г. Минеев. М.: Изд-во МГУ, 2001. – 689 с.
- Alfthan, G. Selenium metabolism and platelet glutathione peroxidase activity in healthy Finnish men: effects of selenium yeast, selenite and selenate / G. Alfthan, A. Aro, H. Arvilommi, J.K. Huttunen // American Journal of Clinical Nutrition. 1991. V. 53. P. 120–125.
- Koivistoinen P., Huttunen J.K. Selenium in food and nutrition in Finland. An overview on research and action // Annals of Clinical Research. 1986. V. 18. I. 1. P. 13–17.

УДК 543:550:4

ПОВЕДЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДА-ПОРОДА В ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ

Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Силантьев С.А.

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

FATE OF PALLADIUM AND PLATINUM UNDER WATER-ROCK INTERACTION IN ACID MEDIA

Kubrakova I.V., Tyutyunnik O.A., Silantsev S.A.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow (kubrakova@geokhi.ru)

Abstract. A comparative study of the mobility of palladium and platinum in highly-salt acidic chloride media, similar in composition to the derivatives of sea water, was carried out. In dynamic conditions, the interaction of model solutions containing chloride forms of palladium and platinum with natural oceanic serpentinites is considered. Due to the high neutralizing potential of the serpentinites, the stability of the pH of a solution interacting with an ultrabasic substrate has been demonstrated for at least 6 months. The obtained data on the composition of the solutions formed and on the leaching kinetics of the components demonstrate the transfer of palladium and the complete retention of platinum by serpentinites. It is assumed that the transport of palladium through the rock is realized in the form of its strong complex with thiosulfate ion, formed during the oxidation of small amounts of sulfides contained in the rock. The results obtained are used to explain the increased mobility of palladium in the process of transformation of mantle peridotites under oceanic crust conditions.

Keywords: palladium, platinum, species and migration, experimental modeling, serpentinites, mid-oceanic ridges, underwater weathering, hydrothermal systems of mid-oceanic ridges

Проведено сравнительное исследование подвижности палладия и платины в высокосолевыми кислотных хлоридных средах, близких по составу к дериватам морской воды. В динамических условиях рассмотрено взаимодействие модельных растворов, содержащих хлоридные формы палладия и платины, с природными океаническими серпентинитами.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы серпентинитов были отобраны при драгировании океанического дна в районе подножья западного борта рифтовой долины Срединно-Атлантического хребта, на 12°58'с.ш., 44°52'з.д., в ходе экспедиции Serpentine на борту французского НИС «Пуркуа па?». Состав серпентинитов анализировали методами химического силикатного анализа и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) (Табл. 1).

Таблица 1. Состав гарцбургитовых серпентинитов, использованных в эксперименте.

Mac %	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ общ	FeO	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SiO ₂	NiO	LOI
SeDr 3-2-1	0.73	1.72	0.36	6.46	2.34	0.047	36.4	0.093	0.0808	0.010	0.013	36.0	0.34	15.2
SeDr 5-1-4	0.54	5.10	0.31	7.18	2.49	0.025	33.9	0.110	0.11	0.032	0.027	35.0	0.27	16.6

ppm	Ba	Sr	Pb	Co	Cu	Mo	S	Sc	V	Y	Zn
SeDr 3-2-1	40.0	188	45	133	10	0.89	764	9.7	42	1.7	60
SeDr 5-1-4	3.10	911	1.8	125	28	1.40	735	7.0	43	1.7	57

Поведение палладия и платины исследовали в процессе взаимодействия кислого раствора (C_{Cl}=1M), содержащего хлориды палладия и платины, с образцами гарцбургитовых серпентинитов при пропускании раствора через колонку, заполненную измельченной породой, в течение 180 сут. Полученный раствор методом ИСП-АЭС на содержание Al, Ca, Mg, Fe, Ti, P, Cu, Ni, Co, Cr, Ba, Sr,

Zn, Si, S. Платину, палладий определяли методом ЭТААС. Определение сульфанионов в растворах проводили методом анионообменной хроматографии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из факторов, контролирующим формы нахождения элементов в растворах и их поведение, является рН. В наших экспериментах кислотность раствора была практически постоянной на протяжении всего эксперимента рН (7–8) (рис. 1), что свидетельствует о высокой буферизирующей способности серпентинита. Элементный состав элюата также оставался достаточно стабильным на протяжении всего эксперимента. Значимые концентрации были отмечены для Ca, Mg, Si, Sr, Ni, Cu, S и Fe.

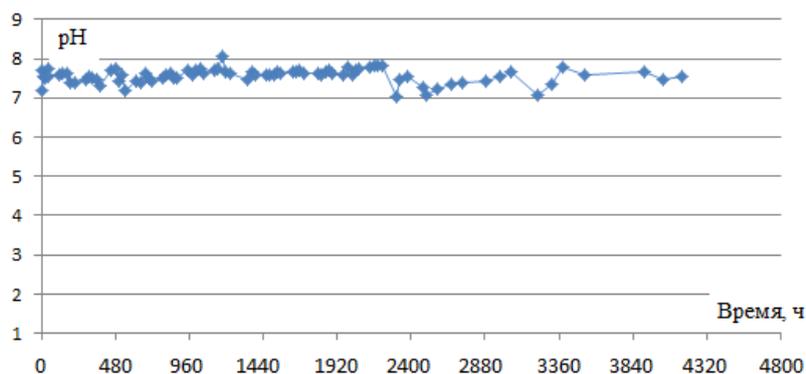


Рис.1. Изменение рН в ходе эксперимента раствор-серпентинит.

Установлено, что в ходе эксперимента имеет место перенос палладия, изначально поступающего к породам в виде хлорида. После 180 дней элюирования, что соответствовало соотношению раствор – порода (10:1500), в элюате было обнаружено 100 и 80 % палладия, помещенного в колонку. При этом для более карбонатизированного образца основной пик на выходных кривых наблюдался через 6-7 дней (для менее карбонатизированного – через 20).

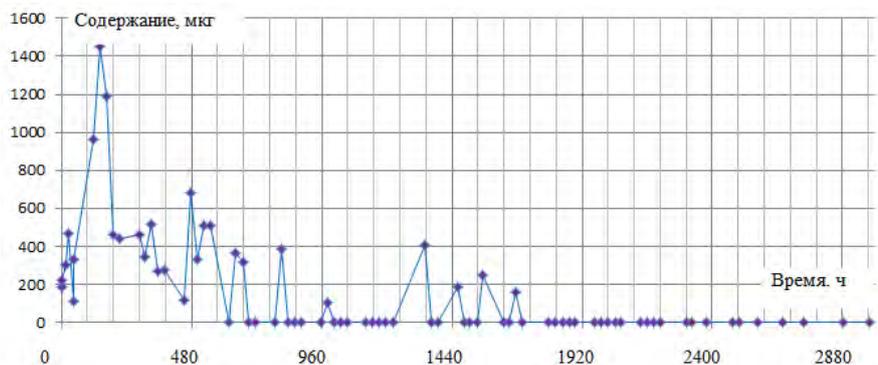


Рис.2. Изменение содержаний палладия в элюате в ходе эксперимента раствор-серпентинит.

Различное время выхода при повышении степени карбонатизации серпентинитов обусловлено, скорее всего, различной пористостью этих структур, увеличением проницаемости пород и более эффективной фильтрацией флюида через измененный субстрат. Еще одним фактором, влияющим на миграционную способность палладия и платины при контакте с серпентинитами, является количество сульфидов (Barnes, 2012). Мы полагаем, что перенос палладия в условиях эксперимента мог происходить в виде образовавшегося в процессе эксперимента соединения палладия с тиосульфат-ионом; этот ион появляется при прохождении раствора через породу за счет окисления содержащихся в породе сульфидов при их высвобождении из силикатной матрицы (Тютюнник и др., 2016). Например, в эксперименте зафиксировано растворение пентландита (рис. 3).

Платина в этих условиях прочных координационных соединений с тиосульфатом не образует. Вероятно, поэтому в нашем эксперименте платина ни в одном из элюатов обнаружена не

была. Полученные данные свидетельствуют о возможности фракционирования палладия и платины в процессе гидротермального преобразования океанического ультраосновного субстрата, содержащего сульфиды.

Эксперименты подтверждают повышенную подвижность палладия (по сравнению с платиной) при взаимодействии пород с кислыми хлоридными растворами, сходными по составу с низкотемпературными водно-солевыми растворами морского происхождения, и возможность его переноса в процессе серпентинизации, т.е. возможность фракционирования палладия и платины в гидротермальном процессе. Таким образом, находит подтверждение вывод (Силантьев и др., 2016) о возможности использования данных о характере распределения ЭПГ и других сидерофильных элементов в абиссальных перидотитах для реконструкции геохимических трендов изменения состава протолита этих пород при его гидротермальном преобразовании и гальмиролизе.

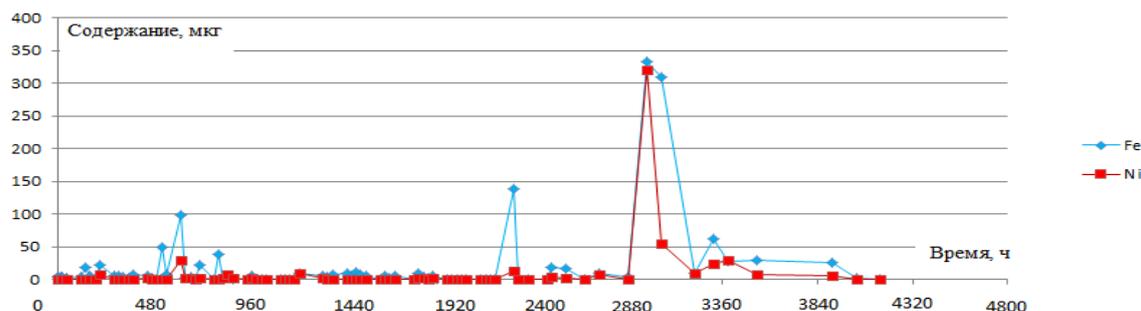


Рис. 3. Выходные кривые железа и никеля в эксперименте раствор – серпентинит.

ВЫВОДЫ

На примере ультраосновных пород океанической коры различного состава в динамических условиях выполнены эксперименты, моделирующие взаимодействие серпентинитов различной степени преобразованности с гидротермальным флюидом морского происхождения. Полученные данные о составе образующихся растворов и кинетике выщелачивания компонентов демонстрируют перенос палладия и полное удерживание платины серпентинитами. Предполагается, что транспорт палладия через породу реализуется в виде его прочного комплекса с тиосульфат-ионом, образующимся при окислении небольших количеств содержащихся в породе сульфидов. Проведенный эксперимент продемонстрировал стабильность pH раствора, взаимодействующего с ультраосновным субстратом, на протяжении по меньшей мере 6 мес, что определяется высоким нейтрализующим потенциалом серпентинитов. Таким образом, поровые растворы, циркулирующие в придонном слое с серпентинитами, должны обладать высоким pH, что является геохимическим индикатором присутствия протяженных подводных обнажений серпентинитов в пределах внутренних океанических комплексов. Полученные результаты применены для объяснения повышенной подвижности палладия в процессе преобразования мантийных перидотитов в условиях океанической коры.

Литература

- Кубракова И.В., О.А. Тютюнник, И.Я. Кощева, А.Ю. Садагов, С.Н. Набиуллина (2017) Миграционное поведение платиновых металлов в природно-техногенных системах. *Геохимия*. (1), 68–85.
- Силантьев С.А., Кубракова И.В., Тютюнник О.А. (2016) Характер распределения сидерофильных и халькофильных элементов в серпентинитах океанической литосферы как отражение магматической и внутрикоровой эволюции мантийного субстрата. *Геохимия*. (12), 1059–1075.
- Тютюнник О.А., Кубракова И.В., Пряжников Д.В. (2016) Образование и сорбционное поведение тиосульфатных комплексов палладия в природных условиях (модельные эксперименты). *Геохимия*. (1), 97-104.
- Barnes S.J., Liu W. (2012) Pt and Pd mobility in hydrothermal fluids: Evidence from komatiites and from thermodynamic modeling. *Ore Geology Reviews* **44**, 49–58.

УДК 550.47

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В РУЧЬЯХ ВОДОСБОРНОГО БАССЕЙНА ОЗЕРА ЦИПРИНГА (СЕВЕРНАЯ КАРЕЛИЯ): ЛИТОЛОГИЯ И ЛАНДШАФТ

Лапицкий С.А., Дроздова О.Ю.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва (lapitsky@geol.msu.ru)

MICROELEMENTS IN THE STREAMS OF THE CATCHMENT BASIN OF THE LAKE TSIPRINGA (NORTHERN KARELIA): LITHOLOGY AND LANDSCAPE

Lapitskiy S.A., Drozdova O.Yu.

Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (lapitsky@geol.msu.ru)

Abstract. 26 streams draining the Archean granites and early Proterozoic intrusions of the Tsipringa basin were investigated. Sampling was conducted for 4 years in the summer low-lying period. In the samples studied, the contents of the main cations and anions, microelements and dissolved organic carbon were determined. The obtained results were compared with the composition of bedrock, precipitation (meteoric water), groundwater and feeding bogs to assess their effect on the trace element composition of the studied watercourses.

Keywords: microelements, weathering, boreal zone, catchment basin, rocks, North Karelia

Бореальные регионы Российской Арктики играют решающую роль в переносе элементов с континентов в океан на высоких широтах (Zakharova et al., 2007; Vasyukova et al., 2010; Pina et al., 2016). Учитывая важность этих зон необходимо проводить подробные региональные исследования геохимии микроэлементов в бореальных ландшафтах.

Состав водотоков является функцией различных процессов и зависит от климата, биологической активности, топографии, составом материнских пород и времени взаимодействия с ними (Sayyed, 2014). Если все эти факторы взяты вместе, становится очень трудно понять их влияние на процессы выветривания, поскольку они проявляют очень сложные отношения.

Было исследовано 26 ручьев, дренирующих архейские граниты и ранние протерозойские интрузии бассейна озера Ципринга (рис. 1). Отбор образцов проводился в течение 4 лет в летний меженный период. В исследуемых пробах были определены содержания основных катионов и анионов, микроэлементов и растворенного органического углерода. Полученные результаты были сопоставлены с составом коренных пород, осадков (метеорных вод), подземных вод и питающих болот для оценки

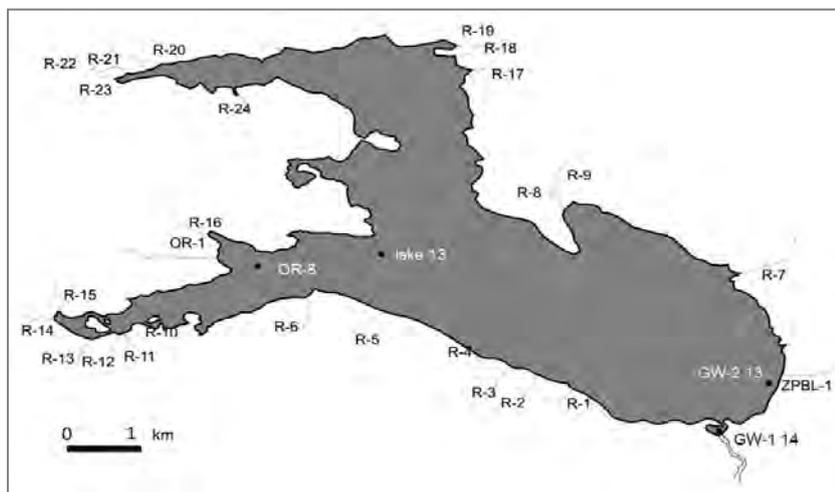


Рис. 1. Схема расположения исследованных ручьев и отбора проб.

их влияния на микроэлементный состав исследованных водотоков.

Для оценки влияния минерального и химического состава горных пород, сравнивались группы ручьев, протекающие по породам различной литологии:

- I группа: оливины, метаоливиниты, перидотиты, пироксениты, оливиновые габбро-нориты (14 ручьев);
- II группа: биотитовые гранито-гнейсы и подчиненные им биотитовые, амфиболовые гнейсы и амфиболиты (4 ручья);
- III группа: метагаббро (8 ручьев).

Между группами значимые различия по составу макро- и микрокомпонентов были выявлены только между I и III (рис. 2).

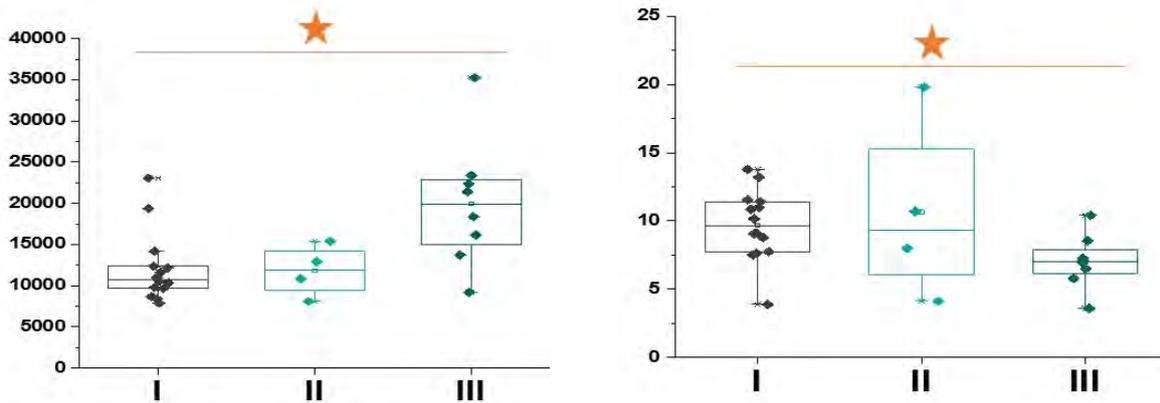


Рис. 2. Сравнение групп ручьев по составу: слева – по макросоставу, справа – по микросоставу.

Далее была проведена оценка состава ручьев внутри групп. Было установлено, что при однотипном литологическом составе подстилающих пород, климате и биологической активности состав водотоков зависит от местной топографии. Так, например, наибольшие содержания микроэлементов характерны для ручьев с болотным питанием (площадь болот более 50% от площади водосбора), а наименьшие – для ручьев с уклоном более 5% (рис. 3).

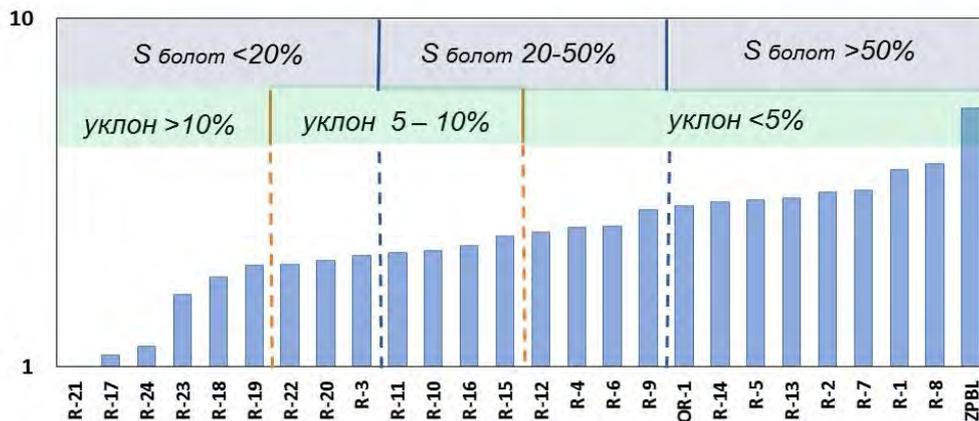


Рис. 3. Зависимость содержаний микроэлементов в ручьях от количества болот на водосборной площади и уклона.

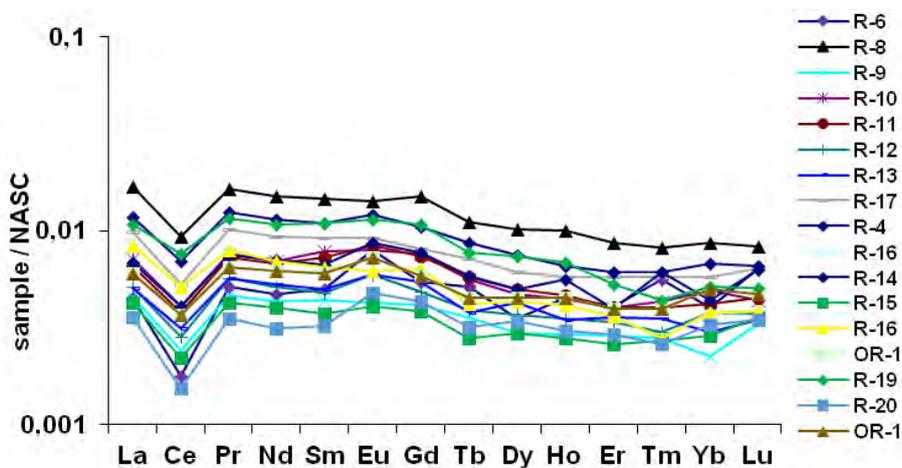


Рис. 4. Нормализованные на сланец (NASC) спектры РЗЭ ручьев водосборного бассейна оз. Ципринга.

Для всех ручьев и временных водотоков, разгружающихся в озеро Ципринга характерно наличие «щериевого минимума», связанного с характером питания инфильтрационными почвенными и поверхностными водами зоны аэрации (рис. 4).

Таким образом, получено, что в исследуемых бореальных ландшафтах транспорт микроэлементов в малых потоках во многом определяется местной топографией и ландшафтом (например, наличие питающих водотоки болот), а не только литологией коренных пород.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №№ 16-55-150002-НЦНИ_a, 18-05-00162_a.

Литература

- Ilina S.M., Lapitskiy S.A., Alekhin Y.V., Viers J., Benedetti M., Pokrovsky O.S. Speciation, Size Fractionation and Transport of Trace Elements in the Continuum Soil Water–Mire–Humic Lake–River–Large Oligotrophic Lake of a Subarctic Watershed. *Aquatic Geochemistry* (2016), 22(1), 65–95.
- Sayyed M.R.G. Lithological control on the mobility of elements during chemical weathering. *Comunicações Geológicas* (2014) 101, 1, 63–69
- Zakharova E.A., Pokrovsky O.S., Dupré B., Gaillardet J., Efimova L.E. Chemical weathering of silicate rocks in Karelia region and Kola peninsula, NW Russia: Assessing the effect of rock composition, wetlands and vegetation. *Chemical Geology* 242 (2007) 255–277
- Vasyukova E.V., Pokrovsky O.S., Viers J., Oliva P., Dupré B., Martin F., Candaudap F. Trace elements in organic- and iron-rich surficial fluids of the boreal zone: Assessing colloidal forms via dialysis and ultrafiltration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2010), 74, 449–468.

УДК 550.8.014:55211

УСТРОЙСТВО НА ОСНОВЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ЦЕНТРИФУГИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЯДРА ЛУНЫ

Лебедев Е.Б., Зевакин Е.А., Зевакин Д.Е.

*Институт Геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (leb@geokhi.ru)***EQUIPMENT ON THE BASIS OF SUPER-HIGH-SPEED CENTRIFUGE FOR MODELLING AND EXPERIMENTAL RESEARCHES OF FORMATION OF METALLIC NUCKLEANS OF MOON**

Lebedev E.B., Zevakin E.A., Zevakin D.E.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia (leb@geokhi.ru)

Abstract. In detail described the equipment, that building on the basis of super-high-speed centrifuge and that allowing to carry out scientific and experimental researches, that linking separation of liquids and crystals in zones of partial melting, accumulation and precipitation of metal phase in conditions of melting of initial planetary substance. By means of such equipment one can to create modern technologies in order to receive of super-clean metals and alloys, and also of materials with special properties.

Keywords: equipment, super-high-speed, centrifuge, partial melting, gravitation, rotation, formation of Moon, compression, system, collector, generation and transmission of ultrasonic oscillations, rectification of metals alloys, accumulation

Высокотемпературную центрифугу можно использовать для моделирования и исследования процесса образования металлических ядер Луны и планетных тел земного типа. Согласно самой распространённой гипотезе Луна образовалась в результате быстрого вращения и сильного гравитационного сжатия первичного пылевого облака (Виноградов, 1975; Галимов, 2004). При этом внутри сжимающегося облака повышается температура, происходят такие процессы, как частичное плавление первичного вещества, сегрегация металлической фазы в виде расплавленных капель и их аккумуляция в середине протоблака (Лебедев и др., 2016).

Таким образом, чтобы провести моделирование процесса формирования планет, их ядер, необходимо создать сильное гравитационное поле и обеспечить необходимую температуру для частичного плавления протовещества. Эти условия может обеспечить высокоскоростная, высокотемпературная центрифуга, т.к. поле центробежных сил, создаваемое центрифугой, является аналогом гравитационных сил, а температуру в объекте исследования можно создать с помощью электронагревателя.

Такое устройство на основе центрифуги было спроектировано, изготовлено и используется в настоящее время при экспериментальных исследованиях в ГЕОХИ РАН (Лебедев и др., 1997). Устройство представляет собой систему, позволяющую моделировать и исследовать множество природных явлений и процессов, связанных с формированием ядра Луны, магматической деятельности Земли, выявить закономерности разделения жидкостей и кристаллов в зонах частичного плавления (Кадик и др., 1989; Лебедев и др., 1996).

Для повышения эффективности моделирования таких процессов, как отделение металлических расплавов от кристаллов, аккумуляция и осаждение металлической фазы в условиях плавления исходного планетарного вещества, необходимо обеспечить одновременное воздействие на расплав как центробежной силы и высокой температуры, так и ударной пульсирующей нагрузки (низкочастотного ультразвукового колебания).

Поставленная задача решается модернизацией высокоскоростной, высокотемпературной центрифуги путём введения в её систему блока ультразвуковых колебаний (Лебедев и др., 2014).

На рис. 1 представлена схема описываемого устройства.

Работает устройство следующим образом. Вращение от электромотора 1 через ремённую передачу 2, установленную на ведущем 3 и ведомом 4 шкивах передается на вал 5, установленный на шарнирной опоре 7 с закреплённой на нём крестовине 10, на которой установлены печь 11 с исследуемыми породами и противовес 12. Центрифуга находится в защитной кабине 8, а шарнирная опора 7 закреплена на основании 6. Защитная кабина снабжена смотровым окном 9, через которое с помощью стробоскопа определяют визуально число оборотов центрифуги. Питание и регулирование температуры вращающейся печи осуществляется блоком 14 через

медно-графитовый коллектор 13. Конструкция медно-графитового коллектора (к вращающимся медным дискам прижимаются подпружиненные медно-графитовые щётки) широко распространена и поэтому здесь не приводится. Медно-графитовый коллектор подходит для передачи больших токов (в данном случае через такой коллектор передаётся ток для нагревания вращающейся печи до температуры 1430-1450⁰С). Для питания ультразвукового генератора в печи и для регистрации температуры печи (с помощью термопары) такой коллектор не подходит, т.к. он снижает величину передаваемых токов, а токи, снимаемые с термопары, как и токи, необходимые для управления ультразвуковым генератором, очень малы и их искажение недопустимо, т.к. в противном случае результаты исследования будут некорректны. Поэтому в данном случае наиболее подходящим является ртутно-платиновый коллектор 17, который практически не искажает передаваемые токи. Он соединяет стационарно расположенные блоки 15 (блок регистрации температуры во вращающейся печи) и 16 (блок питания и управления ультразвукового генератора, встроенного во вращающейся печи 11) соответственно с термопарой и ультразвуковым генератором, вращающимися с высокотемпературной печью.

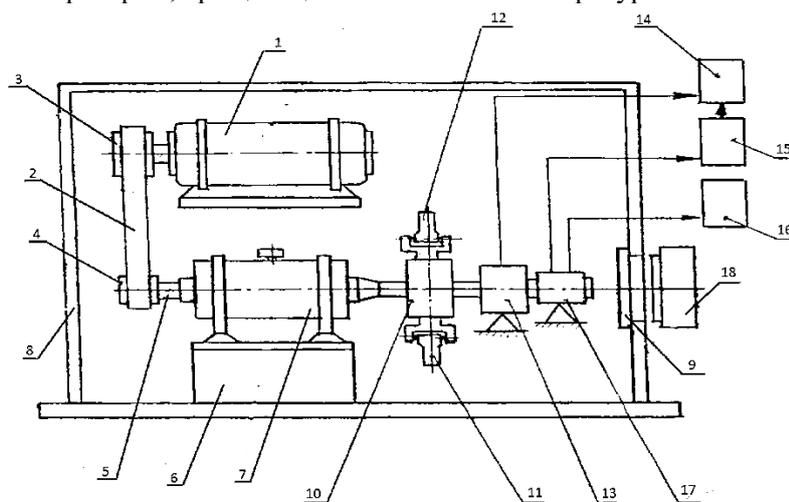


Рис.1. Схема устройства на основе высокотемпературной центрифуги для моделирования и экспериментального исследования процесса образования металлического ядра Луны.

1 – электродвигатель; 2 – ременная передача; 3,4 – шкивы; 5 – вал; 6 – основание; 7 – шарнирная опора; 8 – защитная кабина; 9 – смотровое окно; 10 – крестовина; 11 – высокотемпературная печь; 12 – противовес; 13 – медно-графитовый коллектор; 14 – блок питания и регулирования температуры печи; 15 – блок регистрации температуры печи; 16 – блок питания и управления ультразвукового генератора; 17 – ртутно-платиновый коллектор; 18 – стробоскоп.

Перспективы применения

С помощью устройства на основе высокоскоростной, высокотемпературной центрифуги с возможностью генерирования ультразвуковых колебаний и передачи их воздействия в рабочую зону можно значительно повысить эффективность решения ряда фундаментальных научных задач, а также создавать, обрабатывать и доводить до совершенства специальные прорывные ультрасовременные технологии, которые позволяют разделять высокотемпературные смеси, состоящие из кристаллических расплавных фаз, получать сверхчистые с высокой степенью однородности структуры материалы (например, сплавы, различного состава стекла) а также материалы со специальными свойствами для применения в устройствах и изделиях специального назначения.

Литература

- Виноградов А.П. Космохимия Луны и планет. М. Наука.1975.С.5-28.
 Галимов Э.М. 2004. Геохимия. №7. С.691-706.
 Лебедев Е.Б., Аверин В.В., Луканин О.А., Рощина И.А., Кононкова Н.Н., Зевакин Е.А. 2016. Геохимия. №7. С.1-10.
 Лебедев Е.Б., Кадик А.А. Патент РФ №2082786. Оpubл. 27.06.1997. Бюлл. изобр. №18.
 Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Дорфман А.М., Багдасаров Н.Ш. 1989. Геохимия. №1.С.43-53.
 Лебедев Е.Б, Кадик А.А. 1996. Геохимия.№8. С.775-781.
 Лебедев Е.Б, Кадик А.А., Зевакин. Е.А., Зебрин С.Р. Патент РФ на полезную модель №1425265. Оpubл.27.06.2014. Бюлл. изобр. №18.

УДК 550.4.02:550.424.4

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННОГО НАКОПЛЕНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ГОРИЗОНТАХ ЛАТЕРИТНЫХ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ**Макарова М.А.¹, Карасева О.Н.²**¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, ²Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН, Черногловка, (frolikovam@gmail.com)**INVESTIGATION OF ADSORPTION ACCUMULATION OF MICROCOMPONENTS IN VARIOUS HORIZONTS OF LATERITE BAUXITE-BEARING WEATHERING PROFILE****Makarova M.A.¹, Karaseva O.N.²**¹Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, ²D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district IEM RAS, (frolikovam@gmail.com)

Abstract. Experiments have been conducted on the adsorption of trace elements on various types of rocks of lateritic weathering cores under static conditions. Results were obtained on the adsorption of trace elements as a function of pH (3, 4.5, 5.5, and 7) and on the initial concentration of the solution of 1ppm-20ppb. As adsorbents, samples of rocks of the bauxite profile (from the top downwards along the section) were used: cuirass, bauxites, laterites of transition zone. It is determined that against a background of high Al content in the solution, as a result of partial dissolution of gibbsite at pH 3, an insignificant desorption of most trace elements is observed. Significant adsorption was revealed for Ga, Sc. Almost completely at pH 4.5-7 adsorbed Be, Y, As, U, Pb, REE. Partial adsorption is observed for Co, Ni, Cu and Cd. The absorption values of V, Th, and Bi by the solid phase, regardless of the rock and the pH, were 98-100%. The experimental data are in good agreement with the accumulation of trace elements in the profile of lateritic bauxite weathering crusts.

Keywords: bauxites, bauxite-bearing weathering profile, adsorption trace-elements

Изучение кор выветривания имеет большой теоретический и практический интерес, поскольку они играют огромную роль в формировании осадочной оболочки Земли и служат источником уникальной информации о составе и закономерностях эволюционных изменений литосферы, атмосферы и гидросферы. Многие полезные ископаемые мира связаны с корой выветривания и продуктами их переотложения. Было проведено большое количество исследований в данных областях (Гинзбург 1963, Слукин 1980, Новиков 2007, Мамедов 2010, Броневой 1975, Жуков, Богатырев 1989, Богатырев 1988, 2009, Бугельский 1979), но, несмотря на это, осталось много неясностей относительно перераспределения микроэлементов в латеритной бокситоносной коре выветривания. Актуальным остаётся вопрос о дифференциальной подвижности в отношении индивидуальных микроэлементов и предельной ёмкости латеритной коры выветривания как сложных геохимических барьеров. Решению этой проблемы и посвящено данное исследование.

Условно выделяемый нами район Сангареди находится на северо-западе Гвинеи, охватывая часть левобережья бассейна среднего-верхнего течения р. Когона. Рассматриваемая территория приурочена к приосевой части синклинали Бове, сложенной палеозойскими осадочными отложениями ордовика, силура и девона и основными магматическими породами мезозойской трапповой формации (Мамедов и др., 2016). Все коренные породы на дневной поверхности интенсивно переработаны латеритными процессами. Латеритные коры выветривания в рассматриваемом районе практически сплошным чехлом покрывают положительные формы рельефа и их пологие склоны. Только на крутых склонах и в днищах современных долин они отсутствуют. В генерализованном виде латеритные коры выветривания, независимо от материнского субстрата, по которому они сформированы, имеют двучленное строение. Нижний - сложен преимущественно глинами от полиминеральных в своей нижней части до существенно каолинитовых в верхней части. Верхний горизонт коры выветривания сложен в основном минералами свободных оксидов и гидроксидов железа и алюминия (латериты переходной зоны, бокситовый горизонт, кираса). Эту часть можно относить к собственно латеритному покрову. При этом зональное строение (литологическое и геохимическое) латеритной коры выветривания

находится в строгом соответствии с особенностями гидрогеологического режима и смены газового состава подземной атмосферы.

Проведены эксперименты по адсорбции микроэлементов в статических условиях, так называемым, batch-методом: в полипропиленовые пробирки 50 мл помещали 0.5 г адсорбента, добавляли аликвоту полиэлементного раствора (68B Solution A High-Purity Standards), затем с помощью шейкера суспензия перемешивалась в течение нескольких часов. Концентрации исходного раствора микроэлементов составили 0.395 – 1.2 мг/л, концентрация суспензии 20 г/л, pH 3. В качестве адсорбентов были использованы образцы пород бокситоносного профиля (сверху вниз по разрезу): железистой кирасы (содержание SiO₂ 6.12%, Al₂O₃ 38%, Fe₂O₃ 31.5 %), бокситы (содержание SiO₂ 0.79%, Al₂O₃ 43.2%, Fe₂O₃ 28.9%), железистые латериты переходной зоны (содержание SiO₂ 5.58%, Al₂O₃ 34.8%, Fe₂O₃ 37.9%). После отбора проб и их центрифугирования концентрации микроэлементов в растворе были измерены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе «ELEMENT 2» производства фирмы Thermo Finnigan в лаборатории экспериментальной геохимии (МГУ имени М.В. Ломоносова). Величины адсорбции для каждого микроэлемента были рассчитаны по разнице между исходной концентрацией микроэлемента в пробирке и измеренной концентрацией в растворе: $Адс = (С_{общ} - С_{р}) / С_{общ}$. Таким образом, были получены величины адсорбции микроэлементов в зависимости от начальной концентрации п/э раствора (1200, 800, 400 ppb) и различного соотношения основных компонентов латеритных бокситоносных кор выветривания – алюминия, железа и кремния.

Определено, что на фоне высокого содержания Al в растворе в результате частичного растворения гиббсита при pH 3 наблюдается незначительная десорбция большинства исследуемых микроэлементов. Адсорбция в пределах 5-10% обнаружена для металлов Re, Cs, U, Tl, Pb. Для элементов групп редких земель разница между исходной концентрацией и конечной в растворе была в пределах ошибки. Значительная адсорбция была выявлена для Ga, Sc, Th (рис. 1). Это может быть обусловлено как более низким содержанием железосодержащих минералов, которые являются основными адсорбентами микроэлементов в природной среде, так и растворением гиббсита при pH 3, который преобладает в данных образцах. Величины поглощения ванадия и висмута твердой фазой во всех образцах составили 98 – 100 %.

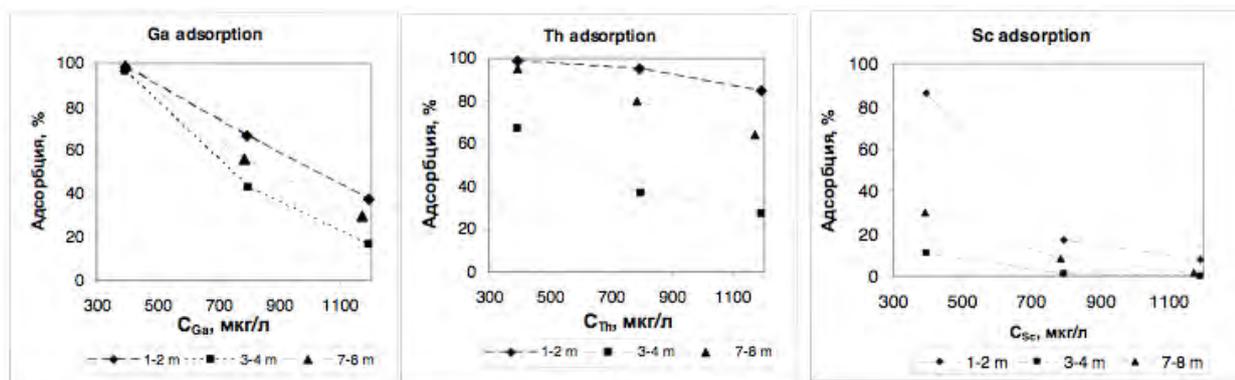


Рис. 1. Зависимость величины адсорбции микроэлемента от состава сорбента: 1-2 м – железистая кираса, 3-4 м – классический боксит, 7-8 м – железистый латерит переходной зоны.

Результаты эксперимента по сорбции микроэлементов бокситом хорошо воспроизводятся (рис. 2) в природном перераспределении микроэлементов в бокситовом горизонте латеритного профиля выветривания (Макарова, Шипилова, 2017): оценка произведена на основе коэффициентов концентрации, полученных на изоволюметрической основе отношением абсолютного содержания элемента в боксите к коренным породам.

Также были проведены статические эксперименты по влиянию кислотности раствора на сорбцию элементов бокситом: в пробирки с тонкодисперсной взвесью боксита (~5 г/л) добавляли аликвоту полиэлементного раствора определенного pH, закрывали, перемешивали в течение суток с помощью шейкера, затем раствор из каждой пробирки был отфильтрован, и проанализирован на ИСП-МС. Таким образом, были получены результаты адсорбции микроэлементов в зависимости от pH (4.5, 5.5 и 7) и от начальной концентрации п/э раствора: (1000, 500, 100, 50, 20 ppb).

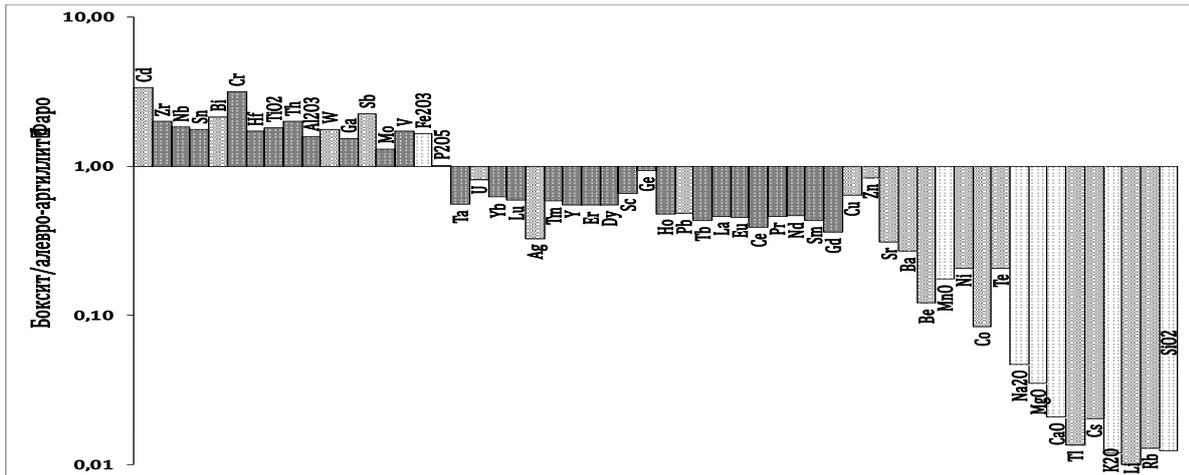


Рис. 2. Спайдердиаграмма для элементов-примесей и петрогенных элементов в бокситах, нормированных на материнскую породу (светлым цветом обозначены главные элементы, темным элементы-гидролизаты), величины выше 1 характеризуют накопление, а менее 1 – вынос.

Обнаружено, что практически полностью в исследуемом интервале pH адсорбируется микроэлементы: Be, Y, As, U, Pb и лантаноиды (рис. 3). Практически не были обнаружены в растворе даже при высокой начальной концентрации п/э р-ра Vi и Th (рис. 4). Частичная адсорбция наблюдается для Co, Ni, Cu и Cd. Хотя в природном профиле для кобальта и никеля характерен абсолютный вынос при латеритном выветривании (Mamedov et al., 2017).

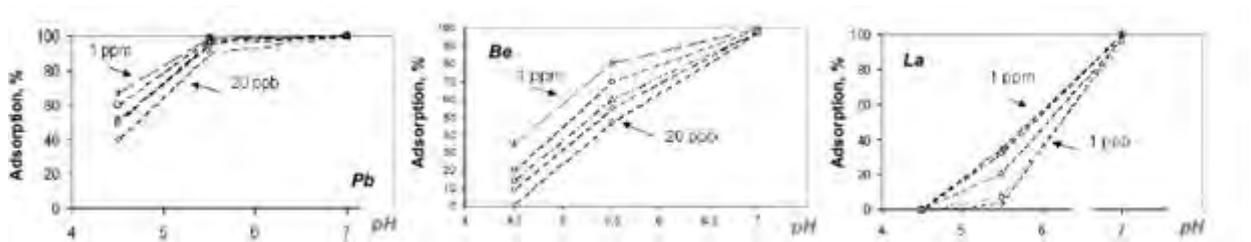


Рис. 3. Зависимость величины адсорбции микроэлементов на боксите от кислотности раствора.

	Th, г/м ³	U, г/м ³	Vi, г/м ³
Железистая кираса	83	15	1,0
Бокситы	41	5	0,8
Высокожелезистые латериты	41	12	0,9
Латериты переходной зоны	45	5	0,7
Каолинитовые глины	31	5	0,6
Полиминеральные глины	31	5	0,5
Коренные породы	11	2	0,3

Рис. 4. Абсолютные содержания элементов-примесей, для которых характерно накопление при латеритном выветривании.

Как и ожидалось, не наблюдается адсорбция щелочных и щелочно-земельных элементов: Li, Rb, Sr, Cs, а также Re и Tl, то есть при латеритном выветривании для этих элементов характерен абсолютный вынос. Что хорошо воспроизводится в природном распределении по профилю латеритного выветривания (рис. 5).

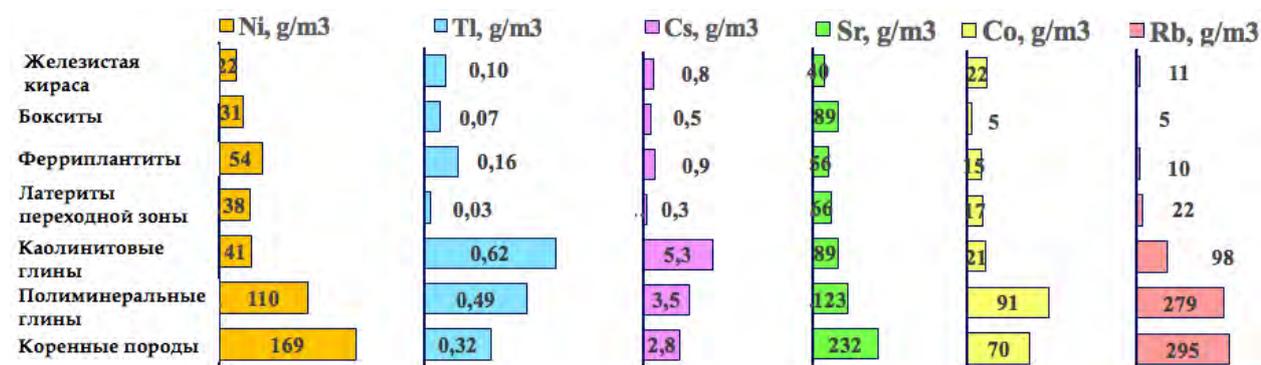


Рис. 5. Абсолютные содержания элементов-примесей, испытывающих вынос выше горизонта глин в профиле выветривания.

В результате полученных экспериментальных данных величин адсорбции на породах различных горизонтов латеритной коры выветривания получены группы элементов, испытывающие вынос при латеритном выветривании, и элементы для которых характерно накопление в латеритном покрове в целом. Полученные группы хорошо согласуются с природным распределением микроэлементов в профиле латеритного выветривания. Абсолютный вынос при латеритном выветривании характерен для Co, Ni, Sr, Tl, Rb, Cs, Li. Большинство элементов-примесей накапливаются в латеритном профиле выветривания. Начиная с горизонта латеритов переходной зоны начинается увеличение содержаний, в соответствии с интенсивностью близкой накоплению алюминия и железа, для Zr, Nb, Ta, Ga, Hf, V, Sc, Th, Bi, U, Zn, REE, Mo, Ag, Cr, Cd, Sb, Te.

Литература

- Макарова М.А., Шипилова Е.С. Геохимические закономерности при формировании бокситов по различным материнским породам (Гвинейская республика) // Геология в развивающемся мире: сб. науч. тр. (по материалам X Междунар. науч.-практ. конф. студ., асп. и молодых ученых): в 2 т. / отв. ред. Р. Р. Гильмутдинов; Перм. гос. нац. исслед. ун-т. – Пермь, 2017. – Т.1. – с. 92-94.
- Мамедов В.И., Макарова М.А., Гомеш Жалика Корреа и др. Особенности бокситоносных латеритных покровов района Сангареди (Гвинейская Республика) // Международный научно-исследовательский журнал. — 2016. — № 7 (49). — С. 114–135. DOI 10.18454/IRJ.2016.49.178.
- Mamedov V.I., Makarova M.A., Shipilova E.S. Behavior (output and accumulation) of chemical elements in bauxite-bearing weatherin profile at sangaredi deposit, Republic of Guinea // 17th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2017. Conference proceedings,. — Vol. 17 of Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining. — STEF92 Technology Ltd Sofia Bulgaria, 2017. — P. 35–48. DOI 10.5593 / sgem2017 / 11 / S01.005.

УДК 621.039.743; 552.523; 532.546.3

ФИЛЬТРАЦИЯ ВОДЫ ЧЕРЕЗ ГЛИНЯННЫЕ БАРЬЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПЗРО

Мартынов К.В., Жаркова В.О., Захарова Е.В.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва (mark0s@mail.ru)

FILTRATION OF WATER THROUGH CLAY SAFETY BARRIERS OF DFRW

Martynov K.V., Zharkova V.O., Zakharova E.V.

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow (mark0s@mail.ru)

Abstract. Parameters of deformation and pressure head filtration have been studied for samples of natural clays: kaolin, bentonite and their mixes which can be used for creation of safety barriers of Disposal Facility for Radioactive Waste (DFRW), as well as the clay mix used at preservation of the production uranium-graphite reactor (PUGR) EI-2, Seversk. Coefficients of filtration of the studied samples for bentonite containing 65-70 wt. % montmorillonite's, were 6 times lower than for kaolin containing 60-75 wt. % kaolinite's, and were 17 times lower than for PUGR EI-2 barrier mix. Coefficients of filtration of clay mixes, diverse in composition of clays, have no additivity, and the maximum of mixing effect is shifted towards mixes with high content of better filtering material. Compression characteristics of clay mixes, on the contrary, are additive, and knowing the density of a frame of barrier mix it is possible to predict the effective pressure, and on it – filtration coefficient of the barrier saturated with water.

Keywords: kaolin, bentonite, clay mixes, effective pressure, coefficient of filtration, mixing effect, compression characteristics

В процессе выполнения федеральной целевой программы «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016-2020 годы и на период до 2030 года» (ФЦП ЯРБ-2) (<http://фцп-ярб2030.рф>) будет нарастать потребность в глиняных материалах для создания противофильтрационных и противомиграционных инженерных барьеров безопасности (ИББ) на объектах изоляции радиоактивных отходов (РАО): пунктах захоронения РАО (ПЗРО) и пунктах консервации ядерно и радиационно опасных объектов (ПК ЯРОО). В 2010 г. были начаты исследования по разработке сухого мелкодисперсного глиняного материала для сооружения насыпных барьеров при выводе из эксплуатации промышленных уран-графитовых реакторов (ПУГР). В 2015 году мероприятия по реализации проекта консервации ПУГР ЭИ-2 АО «ОДЦ УГР», г. Северск по варианту «захоронение на месте расположения» были завершены (Павлюк и др., 2016). Работы по этому проекту заложили основу для создания сухих барьерных смесей для ИББ ПЗРО и ПК ЯРОО на основе природных глиняных материалов. Основными характеристиками барьерных материалов, на которых тогда было сфокусировано внимание, были: гранулометрический, минеральный и химический составы, насыпная плотность, влагоемкость, коллоидальность (набухание), водопроницаемость малоуплотненных материалов при низком гидравлическом градиенте, емкость катионного обмена (ЕКО) и коэффициенты сорбционного распределения радионуклидов.

В настоящее время запланировано и начато сооружение нескольких ПЗРО разного типа: приповерхностных для РАО классов 3 и 4 на АО «УЭХК», г. Новоуральск (действует с 2017 г.), АО «СХК», г. Северск, ФГУП ПО «Маяк», г. Озерск, подземной исследовательской лаборатории (ПИЛ) и глубинного ПЗРО классов 1 и 2 в Нижнеканском массиве, г. Железногорск с разнообразными типами глиняных барьеров и насыпок (для РАО классов 1 и 2, транспортных выработок и т.д.) (<http://www.norao.ru>) и семи пунктов консервации ПУГР на АО «СХК» и ФГУП «ГХК», г. Железногорск (<http://фцп-ярб2030.рф>). В результате многообразия типов объектов увеличилось количество факторов и диапазон физико-химических параметров, оказывающих влияние на барьерные свойства и устойчивость глиняных материалов к внешним воздействиям. Кроме характеристик, которые исследовались ранее, возникла необходимость изучения дополнительных характеристик барьерных материалов, прежде всего: деформация материалов и параметры напорной фильтрации под нагрузкой, диффузия компонентов в поровом растворе уплотненных глиняных материалов с учетом химического и сорбционного взаимодействия.

Изучению первого из этих вопросов посвящено настоящее исследование. Для его проведения использованы подготовленные (высушенные и измельченные) глины: каолин (К) – «КПО23» (Кампановское м-е, Красноярский край) и бентонит (Б) – «ХБГП» (м-е «10-й Хутор»,

Республика Хакасия), их смеси, а также барьерная смесь, использованная при засыпке ПУГР ЭИ-2 – «ПИК п.24». Характеристики глин были определены по ГОСТ 12536-2014: влажность – весовым методом с высушиванием при 105°C, грансостав – сухим просеиванием образцов, минеральный состав – методами фазового рентгенодифракционного, термогравиметрического и дифференциально-термического анализов и оптической микроскопии. Химический состав глин был определен методом рентгенофлуоресцентного анализа. Удельная поверхность образцов была определена методом низкотемпературной адсорбции азота по уравнению Брунауэра-Эммета-Теллера. Результаты определения гранулометрического, минерального и химического составов, влажности и удельной поверхности образцов подготовленных глин представлены в табл. 1-3.

Таблица 1. Гранулометрический состав и удельная поверхность подготовленных глин

Глина	Содержание по фракциям, мас. %					Удельная поверхность, м ² /г
	-0,5+0,5 мм	-0,5+0,25 мм	-0,25+0,1 мм	-0,1+0,05 мм	-0,05 мм	
КГПО23 (К)	13	25	29	15	17	14,68
ХБГП (Б)		15	37	19	29	32,82

Таблица 2. Минеральный состав и влажность подготовленных глин, мас. %

Глина	Монтмориллонит	Каолинит	Хлорит	Иллит	Кварц	Полевой шпат	Слюда	Влажность
КГПО23 (К)	–	60 – 75	–	15 – 25	10–15	–	1 – 5	2,6
ХБГП (Б)*	65 – 70	12 – 15	3 – 4	1 – 2	12 – 15	7 – 8	–	10,7

* – содержит единичные зерна кальцита и пирита

Таблица 3. Химический состав (главные элементы) подготовленных глин, мас. %

Глина	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S	ппп
КГПО23 (К)	0,30	0,53	21,90	61,85	2,72	0,30	0,57	0,04	2,06	0,06	0,02	9,46
ХБГП (Б)	0,91	2,73	16,94	56,25	0,85	2,05	0,69	0,03	3,36	0,12	0,04	15,84

Параметры деформации и напорной фильтрации образцов в водонасыщенном состоянии под нагрузкой были определены методом компрессионного сжатия по ГОСТ 12248-2010 и фильтрационных испытаний в условиях одномерной деформации на автоматизированном испытательном комплексе АСИС (НПП «Геотек») в составе:

- устройство осевого нагружения для создания статических сжимающих нагрузок величиной до 50 кН с датчиком силы для измерения нагрузки;
- нагнетатель для подачи жидкости и поддержания давления жидкости в одометре до 2 МПа с контролем объема жидкости;
- одометр фильтрационный для испытаний образцов размером 71,4/20 мм (площадь поперечного сечения 40 см²) в условиях одномерной деформации с возможностью измерения величины деформации и порового давления.

Фильтрационные и компрессионные параметры изучались в зависимости от эффективного давления (МПа) –

$$P_э = P_т - P_ж/2,$$

где P_m – давление на каркас образца, $P_ж$ – давление в нагнетателе. По объему V (см³) профильтрованной за время t (с) жидкости определялась скорость фильтрации Дарси (м/с) –

$$v = V/(t \cdot S),$$

где S – площадь сечения образца (см²). По скорости Дарси рассчитывался коэффициент фильтрации (м/с) –

$$K_ф = (v \cdot L \cdot \rho_ж) / \Delta P_ж = (K_п \cdot \rho_ж) / \eta,$$

где L – толщина образца (см), $\rho_ж$ – плотность жидкости (1 г/см³), $\Delta P_ж$ – перепад порового давления в образце, η – динамическая вязкость жидкости (1 · 10⁻³ Па·с). Проницаемость отличается от коэффициента фильтрации для единиц измерения в системе СИ только порядком величины –

$$K_п (м^2) = (v \cdot \eta \cdot L) / \Delta P_ж = (K_ф \cdot \eta) / \rho_ж \approx K_ф (м/с) \cdot 10^{-7}.$$

Компрессионную характеристику – линейную деформацию (ΔL , мм) образца, зная его «сухую» массу с учетом измеренной влажности, пересчитывали в ε – «сухую» пористость и ρ_t – плотность каркаса образца (г/см^3).

Объемы профильтрованной жидкости (рис. 1а) для каждого образца зависят от давления нагрузки и градиента порового давления – напора (показаны в кПа через дробь). Водонасыщение образцов осуществлялось при напоре 500 кПа. В случае заметной нелинейности зависимости профильтрованного объема от времени при водонасыщении результаты при напоре 500 кПа для расчета параметров фильтрации не использовались. Для водонасыщенных образцов линейный характер зависимости объемов от времени свидетельствовал о стационарной фильтрации. Такие данные были получены для трех напоров по каждому образцу. По ним рассчитывалась скорость фильтрации Дарси, которая зависит от напора и эффективного давления (рис. 1б). Все полученные результаты для каждого образца использовались для расчета коэффициентов фильтрации, описанных экспоненциальной зависимостью от эффективного давления (рис. 1в). Самые низкие значения коэффициента фильтрации имеет бентонит – максимум при $P_3 \rightarrow 0$ равен $8,4 \cdot 10^{-12}$ м/с. Для каолина это значение больше в 6 раз – $4,8 \cdot 10^{-11}$ м/с, а для смеси ПИК – в 17 раз ($1,4 \cdot 10^{-10}$ м/с).

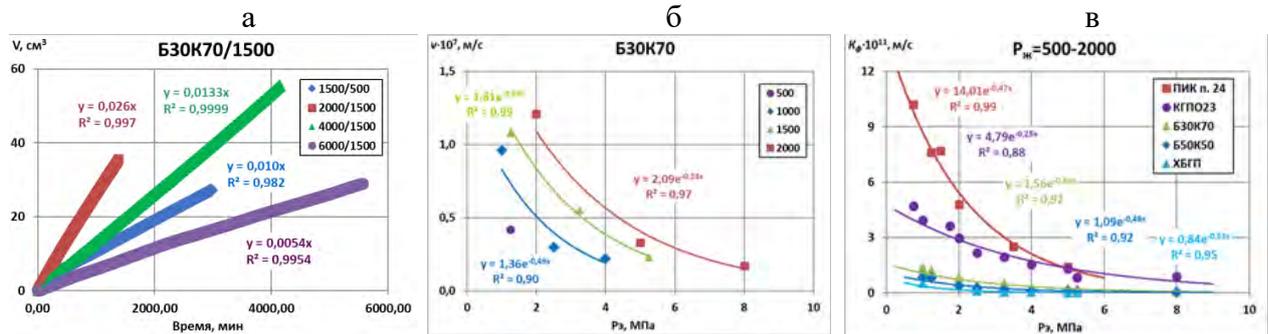


Рис. 1. Рабочие фильтрационные характеристики смеси Б30К70 (30 мас.% бентонита + 70 мас. % каолина) – (а) и (б) и коэффициенты фильтрации для всех изученных образцов – (в).

Коэффициенты фильтрации для смесей бентонита и каолина не обладают аддитивностью, а имеют отрицательный эффект смешения (рис. 2а) –

$$K_{\phi}^{BK} = K_{\phi}^{mix} + K_{\phi}^B \cdot X + K_{\phi}^K \cdot (1-X),$$

где K_{ϕ}^B , K_{ϕ}^K , K_{ϕ}^{BK} – коэффициенты фильтрации бентонита, каолина и их смеси с массовой долей бентонита X , K_{ϕ}^{mix} – эффект смешения, который был описан асимметричной моделью –

$$K_{\phi}^{mix} = X \cdot (1-X) \cdot [W_1 \cdot (1-X) + W_2 \cdot X],$$

где W_1 и W_2 – параметры модели. Параметр W_1 отвечает за величину эффекта смешения; он отрицательный и по абсолютной величине убывает с ростом P_3 (рис. 2б). Параметр W_2 отвечает за асимметричность и является практически постоянным. В соответствии с этим эффект смешения уменьшается с ростом P_3 , а его максимум достигается при постоянном соотношении: 30 мас.% бентонита + 70 мас. % каолина. Коэффициент фильтрации такой смеси в 1,9 раза уступает бентониту, но в 4,4 раза превосходит каолин.

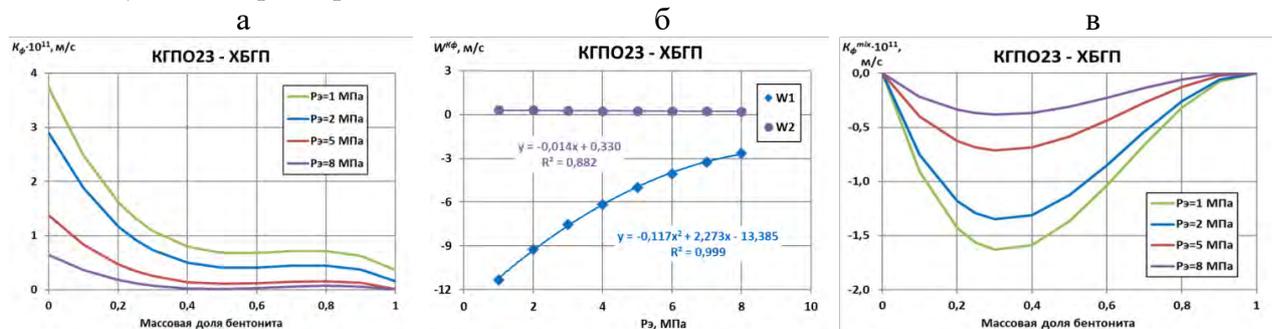


Рис. 2. Коэффициенты фильтрации смесей бентонита и каолина – (а), параметры функции смешения для разных P_3 – (б) и ее зависимость от массовой доли бентонита в смесях – (в).

Компрессионные характеристики водонасыщенных образцов глиняных материалов определялись по их одноосной деформации при фильтрационных испытаниях с длительными выдержками (до 1 недели на «точку»), необходимыми для фильтрации достаточного объема жидкости через плохо фильтрующие образцы (рис. 3а и 3в), или методом компрессионного сжатия по ГОСТ 12248-2010 при поровом давлении 1 атм со стабилизацией деформации в пределах 0,01 мм в течение ограниченного времени на каждой ступени нагрузки, указанного на рис. 3б, в результате чего вся серия для одного образца укладывалась максимум в 10 часов. Разницей в методике определяется и разброс точек для каждой из глин: если компрессионные испытания выполнены на одном образце (рис. 3б), то для фильтрационных каждая «точка» – отдельный образец (рис. 3а). Но есть и другое отличие: фильтрационные кривые (рис. 3а) идут круче, чем компрессионные (рис. 3б), и с увеличением эффективного давления разница между ними увеличивается. Это объясняется незавершенностью деформационных изменений за ограниченное время компрессионных испытаний. Поэтому для практических целей более близкими к реальным следует считать результаты, полученные при изучении фильтрации. С другой стороны, по данным компрессионных тестов лучше видно, что деформационные характеристики смеси разных глин демонстрируют аддитивность (рис. 3б) в отличие от описанного выше коэффициента фильтрации.

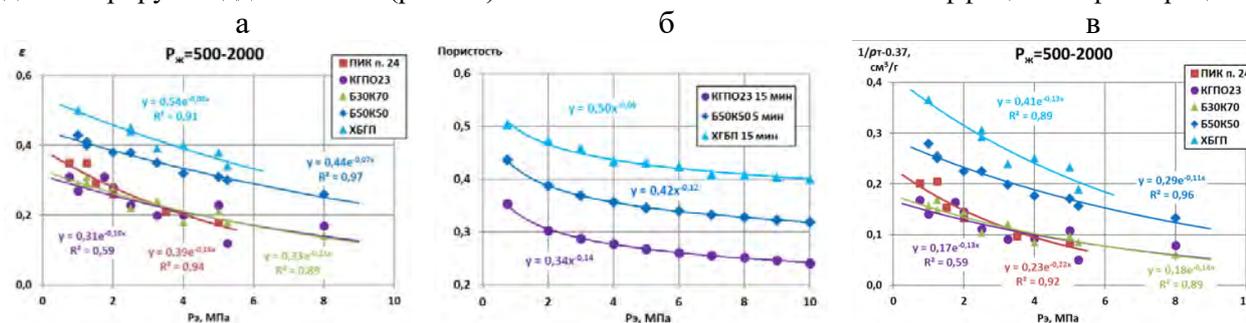


Рис. 3. Компрессионные параметры водонасыщенных образцов глин: зависимость «сухой» пористости по фильтрационным (а) и компрессионным (б) измерениям и параметра плотности каркаса (в) от эффективного давления.

Более понятный чем «сухая» пористость физический смысл имеет другая характеристика, отражающая деформацию под нагрузкой – плотность твердого каркаса материала. Зависимости производного параметра от плотности каркаса – $1/\rho_r - 0,37$ от эффективного давления для всех образцов показаны на рис. 3в. Замена функции сделана для того, чтобы экспоненциальные уравнения, которыми описаны экспериментальные результаты, сохраняли физический смысл при стремлении аргумента к нулю и бесконечности. Благодаря такой замене, функция приобретает экстраполяционные возможности. Поскольку плотность каркаса материала, засыпанного в известный объем, легко рассчитать, зная его массу и влажность, используя функции, показанные для разных материалов на рис. 3в с учетом аддитивности их смесей, можно определить значение эффективного давления в условиях водонасыщения, учитывающее, в том числе, набухание глин. Зная эффективное давление, по зависимостям, показанным для разных глин на рис. 1в с учетом при необходимости эффекта смешения в соответствии с параметрами рис. 2б, можно предсказать коэффициент фильтрации барьерного материала для конкретного сооружения.

В заключение отметим, что все численные характеристики, полученные в данной работе, касаются конкретных материалов и их смесей. В случае материалов с другими минеральным, химическим и гранулометрическим составами, даже если они относятся к бентонитовым или каолиновым глинам, значения фильтрационных и компрессионных параметров могут значительно отличаться. Но метод их оценки, предложенный здесь, будет тем же, и при условии выполнения описанных исследований их результат будет повышать расчетную оценку безопасности объекта, защищенного конкретным барьером.

Литература

Павлюк А.О., Котляревский С.Г., Беспала Е.В. и др. 2016. Опыт вывода из эксплуатации промышленного уран-графитового реактора ЭИ-2 АО «ОДЦ УГР». // В сборнике: Материалы V Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека», г. Томск, 13–16 сентября 2016 г. С. 508-512.

<http://фцп-ярб2030.рф> (электронный ресурс).

<http://www.norao.ru> (электронный ресурс).

УДК 621.039.736

ГРАФИТКОМПАУНД – МАТРИЦА ДЛЯ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА**Мартынов К.В.¹, Захарова Е.В.¹, Некрасов А.Н.², Котельников А.Р.²**¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, ²Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область (mark0s@mail.ru)**GRAPHITE COMPOUND – THE MATRIX FOR RADIOACTIVE GRAPHITE****Martynov K.V.¹, Zakharova E.V.¹, Nekrasov A.N.², Kotelnikov A.R.²**¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, ²D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (mark0s@mail.ru)

Abstract. During decommissioning uranium-graphite nuclear reactors a large amount of irradiated nuclear graphite waste is saved up and continues to collect. Part of this radioactive waste, as a rule, replaceable graphite elements of stack have the increased activity level at the expense of the fuel and fission radionuclides which have got into them as a result of various incidents. Safe isolation of such waste is possible only in deep geological disposal in the conditioned form along with other radioactive waste of the 1st and 2nd classes. As a form for conditioning of the irradiated nuclear graphite, the compound containing graphite (graphite compound) with binding substance (matrix) consisting from aluminosilicate glass is offered. As initial raw materials for aluminosilicate matrix, perlite has been used. Graphite compound has been synthesized using mix of the crushed nuclear graphite and perlite in a mass ratio 4:1 by method of hot isostatic pressing in the atmosphere of argon at a temperature of 1250°C and pressure of 2 Kbar. The received material doesn't increase the volume of graphite waste due to elimination of initial porosity of graphite (20-30 %). It provides reliable immobilization of radionuclides when leaching by water solutions due to minimization of a specific surface and physical isolation of fragments of the polluted graphite by aluminosilicate matrix.

Keywords: uranium-graphite reactor, irradiated nuclear graphite, conditioned waste form, hot isostatic pressing, aluminosilicate matrix, perlite, immobilization of radionuclides, leaching by water solutions

На территории РФ в настоящее время работают 15 энергоблоков с уран-графитовыми атомными реакторами (УГР): 11 РБМК (на Ленинградской, Курской и Смоленской АЭС) и 4 ЭГП-6 (на Билибинской АЭС), а также остановлены и находятся в процессе вывода из эксплуатации 3 реактора на Обнинской и Белоярской АЭС. В ближайшие 10-15 лет ресурс большинства действующих энергоблоков тоже будет исчерпан. Кроме того, из 13 остановленных промышленных УГР, расположенных на АО «СХК» (г. Северск), ФГУП ПО «Маяк» (г. Озерск) и ФГУП «ГХК» (г. Железнодорожск), являющихся объектами ядерного наследия, только один к настоящему времени законсервирован по варианту «захоронение на месте расположения» [Павлюк и др., 2017].

В облученном графите УГР основную радиационную опасность представляют продукты активации: ³H, ¹⁴C, ³⁶Cl, ⁵⁵Fe, ⁶⁰Co, ⁵⁹Ni. Как правило, они формируют объемное загрязнение, устойчивое к выщелачиванию водными растворами. Активность более 90% облученного графита определяет ¹⁴C (до 10⁴-10⁶ Бк/г), что относит такие радиоактивные отходы (РАО) к 2-3-му классам. В результате инцидентов облученный графит локально загрязнен топливными и осколочными радионуклидами (⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, изотопы U, Np, Pu, Am, Cm и др.). Это загрязнение локализовано в основном на небольшой глубине от поверхности элементов графитовой кладки реакторов и трещин в ней и менее устойчиво к выщелачиванию водными растворами. Для такого графита класс РАО зависит от активности долгоживущих актинидов и может быть 2-ым и даже 1-ым при высоком тепловыделении (Павлюк и др., 2016).

Оба типа загрязнения, особенно второй, распространены неравномерно, что позволяет благодаря частичной разборке кладки и сортировке графитовых РАО отделять наиболее опасные отходы класса 2 для кондиционирования и изоляции в глубинных пунктах захоронения РАО (ПГЗРО). Часть таких РАО может быть подвергнута частичной дезактивации с целью понижения радиационной опасности до 3-его класса (Павлюк и др., 2017) и размещена вместе с основной массой облученного графита энергетических УГР в приповерхностных ППЗРО, а для промышленных УГР – законсервирована на месте расположения.

Для варианта изоляции графитовых РАО класса 2 в ПГЗРО отходы должны быть переведены в форму, удовлетворяющую критериям приемлемости для захоронения, то есть – кондиционированы. Сам по себе графит – это радиационно и химически устойчивый материал. Но для обеспечения безопасности при захоронении он имеет два недостатка: низкую прочность и высокую открытую пористость – 20-30 %. Пористость значительно увеличивает удельную реакционную поверхность (около 5 м²/г) при выщелачивании радиоактивного загрязнения подземными водами. Поэтому основные задачи кондиционирования это: повышение прочности материала и минимизация его пористости, а также защита фаз-носителей радионуклидов, от выщелачивания дополнительным барьером. Все эти функции может выполнить графиткомпаунд – композитный материал, в котором макрочастицы графита с минимизированной пористостью связаны в монолитный блок матрицей из алюмосиликатного стекла, выполняющей также защитную барьерную функцию от выщелачивающего раствора.

Синтез графиткомпаунда осуществлялся методом горячего изостатического прессования (ГИП) в атмосфере аргона в герметичных металлических контейнерах, которые предотвращают унос всех летучих радионуклидов кроме трития. Подобная технология применялась для получения Impermeable Graphite Matrix – непроницаемой графитовой матрицы, но для нее в качестве связки использовалось боросиликатное стекло (Fachinger J. et al., 2013). Синтетическая боросиликатная фритта готовилась заранее, измельчалась и смешивалась с графитом. Для графиткомпаунда был подобран природный исходный алюмосиликатный материал – вспученный перлит, производящийся в большом количестве для агротехнических целей. Перлит представляет собой вулканической стекло алюмосиликатного состава (табл. 1), имеющее скорлуповатую текстуру. Удельная поверхность вспученного перлита, измеренная по адсорбции молекулярного азота и рассчитанная по методу БЭТ – 4,5 м²/г. Он хорошо измельчается и смешивается с графитом, легко плавится, благодаря содержанию небольшого количества щелочей и воды, а его расплав обладает высокой адгезией к графиту. После охлаждения из расплава образуется алюмосиликатное стекло, химически равновесное (в отличие от боросиликатного стекла) с гнейсами и долеритами – вмещающими породами ПГЗРО. 20-ти мас. % перлита в смеси с графитом было достаточно, чтобы получить методом ГИП высокопрочный композитный материал. При этом объем графитовых РАО не увеличивается за счет устранения пористости реакторного графита.

Таблица 1. Валовой химический состав перлита по данным рентгенофлуоресцентного анализа (главные компоненты), мас. %

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S	П.п.п.*	Сумма
3,29	0,22	13,38	74,05	5,28	0,80	0,11	0,049	0,81	0,03	<0,02	1,66	99,68

* Потеря массы при прокаливании

Образцы графиткомпаунда размером до 5x15 мм с имитаторами радионуклидов (S, Br, Cs, Sr, Fe, Co, Ni, La, Ce, Nd, U, Th) были синтезированы при температуре 1250°C и давлении 2000 кг/см² в платиновых заваренных ампулах в течение 3 часов. Исходными материалами были измельченный (<0,2 мм) реакторный графит, в который были предварительно введены элементы-имитаторы, и агротехнический перлит, смешанные в массовом соотношении 4:1. Открытая пористость образцов была измерена методом жидкостного насыщения и составила не более 3 %, объемная плотность – не менее 2,2 г/см³, механическая прочность на осевое сжатие – не менее 500 кг/см². Фазовый состав и структура образцов графиткомпаунда изучались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), элементный состав – методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на энергодисперсионном спектрометре. В образцах графиткомпаунда кроме алюмосиликатного стекла (матрицы) и графита присутствовали фазы элементов-имитаторов: пирротин (FeS с примесями Co и Ni) и оксид РЗЭ, U и Th с примесью Sr и Ca (рис. 1). Алюмосиликатное стекло также включало элементы-имитаторы (табл. 2). Кроме составов индивидуальных фаз и матричного стекла были определены валовые составы образцов компаунда сканированием максимально возможных участков, размером примерно 0,3x0,3 мм (табл. 3). Суммы этих анализов были небольшими, так как углерод графита в сумме не учитывался, но при этом они были пропорциональны доле площади матрицы от образца графиткомпаунда. По средним составам алюмосиликатной матрицы и средним валовым составам образцов графиткомпаунда с учетом соотношения матрица:графит были рассчитаны коэффициенты распределения элементов между матрицей и графитом с фазами элементов-имитаторов:

$$K_d^{\text{мат/гр}} = (C_{\text{мат}} \cdot S_{\text{мат}}) / (C_{\text{обр}} \cdot 100 - C_{\text{мат}} \cdot S_{\text{мат}}),$$

где $C_{\text{мат}}$ и $C_{\text{обр}}$ – содержание элемента в матрице и образце, $S_{\text{мат}}$ – доля площади матрицы от образца в %. Средние значения $\lg(K_d^{\text{мат/гр}})$ показаны на рис. 2. Из элементов-имитаторов РАО матрица (алюмосиликатное стекло) включало Br, Sr и Cs. В графите оставались S, Fe, Co, Ni, РЗЭ, Th и U, которые образовывали собственные фазы: пирротин и оксид РЗЭ, Th и U.

Таблица 2. Средний элементный состав алюмосиликатного стекла (матрицы) образцов графиткомпаундов, приведенный к 100 мас. %.

Na	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Co	Ni
3,4±0,2	5,3±0,4	33,2±0,5	0,10±0,03	4,0±0,2	0,52±0,04	0,30±0,8	0,10±0,04	0,12±0,04
Br	Sr	Cs	La	Ce	Nd	Th	U	O
2,5±0,5	1,5±0,3	2,0±0,4	0,2±0,1	0,5±0,2	0,20±0,08	0,3±0,1	0,2±0,1	45,6±0,5

Таблица 3. Средний валовый элементный состав (мас. %) и средняя площадь матрицы (%) образцов графиткомпаундов.

Na	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Co	Ni	Br
0,7±0,2	1,2±0,3	7±1	0,2±0,1	0,8±0,1	0,11±0,03	0,2±0,2	0,08±0,05	0,10±0,05	0,6±0,3
Sr	Cs	La	Ce	Nd	Th	U	O	Сумма	Площ. matr.
0,5±0,1	0,4±0,1	0,2±0,1	0,2±0,1	0,11±0,05	0,3±0,1	0,2±0,1	10±2	23±4	18±3

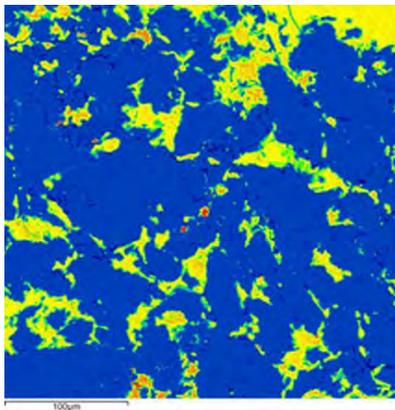


Рис. 1. СЭМ-изображение аншлифа графиткомпаунда в обратнорассеянных электронах: желто-зеленый с оранжевым оттенком – алюмосиликатная матрица, синий – графит, темно-синий – поры, оранжевый – пирротин, красный – оксид РЗЭ, U и Th.

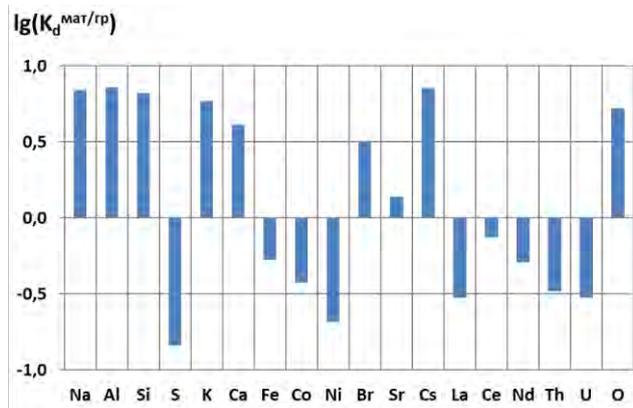


Рис. 2. Коэффициенты распределения элементов между алюмосиликатной матрицей и графитом с фазами элементов-имитаторов для образцов графиткомпаундов.

Выщелачивание графиткомпаунда подземной водой, как главный процесс, приводящий к миграции радионуклидов из пункта окончательной изоляции РАО в биосферу, было изучено в физико-химических условиях типичных для ПГЗРО. Главным условием была моделирование отсутствия водообмена (застойный режим) при выщелачивании. Вторым – вероятный диапазон температур с учетом присутствия в ПГЗРО тепловыделяющих РАО (от 25 до 70°C). Третьим – составы выщелачивающих растворов, приготовленных при взаимодействии модельной подземной воды при соответствующей температуре с бентонитом месторождения «10-й Хутор» (Хакасия), как основным потенциальным материалом противомиграционных защитных барьеров ПГЗРО. По анионному составу выщелачивающие растворы были сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатными (30 мг/л SO_4^{2-} , 50 мг/л Cl, 200 мг/л HCO_3^-). Катионные составы, определенные методами атомно-эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП АЭС/МС), представлены в табл. 4.

Таблица 4. Катионные составы (мг/л) и значения pH выщелачивающих растворов

Модельный раствор	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Sr	pH
БВ-25	223,8	7,39	0,016	5,96	44,2	5,88	16,1	0,009	0,15	8,2
БВ-70	220,4	7,64	0,12	13,6	43,7	7,21	18,5	0,042	0,18	8,8

Результаты выщелачивания графиткомпаунда показаны в виде интегральных скоростей выщелачивания (рис. 3), обработанных в рамках кинетической модели (Мартынов и др., 2014). Параметры модели, рассчитанные по экспериментальным данным, а также дифференциальные скорости выщелачивания графиткомпаунда через 100 суток представлены в табл. 5. Разброс скоростей выщелачивания по разным элементам связан с инконгруэнтным растворением разных фаз графиткомпаунда (алюмосиликатного стекла, пирротина, РЗЭ-Th-U оксида). Тем не менее, усредненные значения скоростей выщелачивания для графиткомпаунда могут быть использованы для его сравнения с другими матричными материалами.

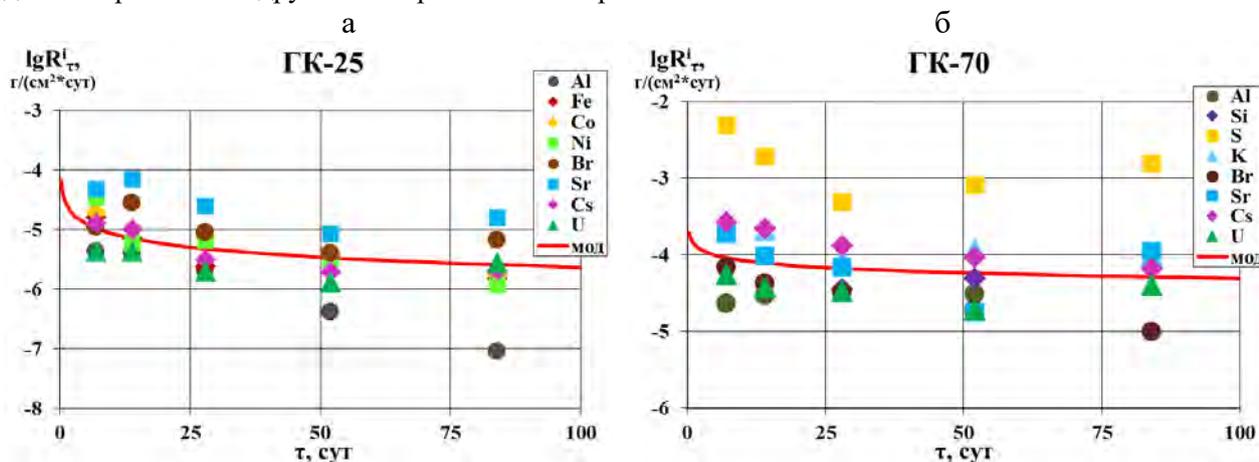


Рис. 3. Интегральные скорости выщелачивания графиткомпаунда модельными растворами в застойном режиме водообмена при температурах 25°C (а) и 70°C (б), определенные по разным элементам и рассчитанные по кинетической модели.

Таблица 5. Усредненные коэффициенты кинетической модели выщелачивания графиткомпаунда и дифференциальные скорости выщелачивания на 100-е сутки от начала выщелачивания в модельных растворах для застойного режима водообмена.

Температура	ω , мкм	k	n	R^2	$-\lg R_n^{100}$, $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$
25°C	$0,14 \pm 0,08$	$0,44 \pm 0,15$	31	0,23	6,0
70°C	$0,65 \pm 0,59$	$0,77 \pm 0,23$	31	0,34	4,4

Значения дифференциальной скорости выщелачивания графиткомпаунда на 100-е сутки от начала процесса, приведенные в табл. 5, свидетельствуют о том, что этот материал удовлетворяет критериям приемлемости по устойчивости к длительному выщелачиванию для матричных материалов РАО класса $1 - 10^{-6}$ $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$ при выщелачивании модельными растворами при температуре 25°C . Для повышенной температуры 70°C , так же, как другие существующие матрицы (фосфатные и боросиликатные стекла), графиткомпаунд превышает эту норму на полтора порядка.

Литература

- Мартынов К.В., Константинова Л.И., Коневник Ю.В., Захарова Е.В. 2014. Моделирование выщелачивания алюмофосфатного стекла подземными водами после их взаимодействия с инженерными барьерами из глины. // Вопросы радиационной безопасности. № 2. С. 43-50.
- Павлюк А.О., Котляревский С.Г., Беспала Е.В. и др. 2016. Опыт вывода из эксплуатации промышленного уран-графитового реактора ЭИ-2 АО «ОДЦ УГР». // В сборнике: Материалы V Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека», г. Томск, 13–16 сентября 2016 г. С. 508-512.
- Павлюк А.О., Котляревский С.Г., Беспала Е.В. и др. 2017. Анализ возможности снижения потенциальной опасности графитовых радиоактивных отходов при термической обработке. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. Т. 328. № 8. С. 24–32.
- Fachinger J., Müller W., Marsat E. et al. 2013. Production of an impermeable composite of irradiated graphite and glass by hot isostatic pressing as a long term leach resistant waste form. // Icem 15 Conference. September 8-12, Brussels, Belgium. doi:10.1115/ICEM2013-96228.

УДК 553.22+551.2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ СХЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ (СТРАТЕГИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ, ОСОБО ЧИСТОГО ГРАФИТА И УГЛЕРОДИСТЫХ НАНОСТРУКТУР) ИЗ ГРАФИТОНОСНЫХ ПОРОД МЕТОДАМИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ И ПЛАЗМОХИМИИ**Молчанов В.П.¹, Медков М.А.², Достовалов В.А.³**¹Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия, ²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия, ³Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия (vpmol@mail.ru)**AN EXPERIMENTAL SCHEME OF EXTRACTION OF USEFUL COMPONENTS (STRATEGIC METALS, EXTRA PURE GRAPHITE AND CARBON NANOSTRUCTURES) FROM THE GRAPHITE-BEARING ROCKS USING HYDROMETALLURGICAL AND PLASMACHEMICAL METHODS****Molchanov V.P.¹, Medkov M.A.², Dostovalov V.A.³**¹Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia, ²Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia, ³Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia (vpmol@mail.ru)

Abstract. A new promising source of minerals has been discovered in the south of the Far East. The metalliferous high-carbon rocks of the Ruzhinskaya area are found to contain significant reserves of graphite, gold, platinum, and carbon nanostructures (fullerenes, nanotubes, and diamond-like carbon). To extract the strategic metals from these rocks, a hydrometallurgical method was tested. The developed scheme has enabled also the extraction of extra pure graphite (99.7%) which served as an initial material for plasmachemical study. The test has yielded carbon nanoparticles, some possibly inherited from native graphite rocks. The information obtained is going to be used for the development of a resource-saving technology of useful components extraction.

Keywords: Primorye, high-carbon rocks, technologies for extraction of useful components, hydrometallurgy, plasma chemistry, ultrapure graphite, diamond-like carbon

На юге Дальнего Востока открыт новый перспективный источник полезных ископаемых – высокоуглеродистые породы Ружинской площади (Ханчук и др., 2007; Ханчук и др., 2010). Они вмещают не только значительные ресурсы кристаллического графита, но и углеродистых наноструктур, золота, платины, редких земель. Количество и качество полезных компонентов, сосредоточенных в графитовых рудах ружинского типа, свидетельствуют о том, что в ближайшем будущем они будут определять перспективы развития минерально-сырьевой базы Дальневосточного региона России. Основной целью, определившей направление исследований, являлось изучение воздействия различных факторов на графитоносную породу для создания физико-химических основ рентабельной, экологически приемлемой технологии извлечения полезных компонентов. Ружинский графит, как известно (Ханчук и др., 2013), включает несколько разновидностей. Одна из них представлена графитом, скорее всего, образовавшимся в результате газоконденсатной кристаллизации из глубинного восстановительного флюида, другая – крупночешуйчатым графитом, продуктом метаморфической перекристаллизации осадочного протолита. В тесной ассоциации с первой разновидностью присутствует алмазоподобный углерод, с второй – фуллерены, нанотрубки. С учетом этого факта были выполнены эксперименты по синтезу углеродистых наноиндивидов из высокочистого графита, выделенного из ружинских рудных образований, под воздействием плазмы.

Обычно исходным материалом для плазмохимического синтеза углеродных наноструктур является кристаллический графит (Dubrovsky, Bezmelnitsyn, 2004). Данная модификация углерода соответствует состоянию термодинамического равновесия, поэтому получение термодинамически неравновесных (метастабильных модификаций углерода возможно лишь в условиях существенного отклонения от термодинамического равновесия. Такие условия легко создаются при воздействии на кристаллический графит интенсивного

источника энергии, результатом которого является распыление и атомизация конденсированного углерода. Последующий разлет паров углерода в атмосфере буферного газа сопровождается их охлаждением, что приводит к формированию химически неравновесного состояния паров углерода, в котором содержание свободных атомов углерода на много порядков превышает равновесное значение, определяемое величиной газовой температуры. Дальнейшая конденсация паров углерода в атмосфере буферного газа в рассматриваемых неравновесных условиях может приводить не только к формированию термодинамически равновесной графитовой структуры, но также к образованию множества наноструктур.

Исходным материалом для проведения эксперимента послужило проба ружинской высокоуглеродистой породы с содержанием золота 0,1-0,2 г/т и суммарной концентрацией редкоземельных элементов до 100 г/т, разделенная методом флотации на силикатную и графитовую составляющие. В качестве вспенивателя использовалось сосновое масло. Основной реагент - терпиновые спирты, а в качестве собирателя – длинноцепочечные амины. Основная масса графита, а также соединения редкоземельных элементов, кремния, алюминия, железа, магния, кальция, натрия и титана в условиях флотации концентрировалась в пенном продукте, рудные минералы (золото, платина) – в камерном (Khanchuk et al., 2015). Результаты рентгено-флуоресцентного анализа убеждают в том, что в результате флотации получен технический графит с зольностью 4-7%, соответствующий ГОСТу 829-73 (графит для изготовления смазок, покрытий из электропроводящей резины марки «П» и др.) В то же время для графита, используемого в качестве исходного сырья в плазмохимии требуется меньшая зольность. Для снижения зольности, как правило, применяют либо обработку графита кислотами, либо сплавление с содой. В нашем случае, как было показано выше, высокая зольность графита обусловлена присутствием, главным образом, редких земель, кремния, алюминия, железа, магния и кальция. В этой связи для удаления примесей из графита представлялось наиболее целесообразным обработка пенного продукта гидрофторидом аммония с последующим кислотным выщелачиванием профторированного продукта.

Физико-химическая основа процесса фторирования гидрофторидом аммония заключается в способности кислородсодержащих соединений переходных и многих непереходных элементов при взаимодействии с NH_4HF_2 образовывать очень удобные для переработки фторометаллаты аммония.

При фторировании 25 г графитового концентрата перемешивали с 5 г NH_4HF_2 , растворенными в 5 мл воды. Полученную густую массу медленно нагревали до температуры 190-200°C, затем повышали температуру до 400°C. После выдерживания образца при этой температуре в течение двух часов в никелевом конденсаторе было собрано 2,8 г десублимата $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, а во фторопластовом конденсаторе – 0,8 г смеси NH_4HF_2 и NH_4F , которая в дальнейшем может быть использована для возврата фторирующего реагента в оборот. Сублимированный гексафторосиликат аммония имел высокую чистоту, содержание примесей в нем не превышало 10-4 мас. %. Нелетучий остаток в реакционном контейнере повторно перемешивали с 5 г NH_4HF_2 , растворенными в 5 мл воды. Полученную массу нагревали до температуры 190-200°C и выдерживали при этой температуре в течение 2 часов. Вес профторированного продукта составил 24,7 г.

Судя по данным рентгенофазового анализа, примеси в профторированном в две стадии продукте были представлены растворимыми в воде фтораммониевыми солями алюминия, титана и железа и нерастворимым флюоритом. Процесс выщелачивания проводили путем 2-кратного растворения профторированного продукта в воде при Т:Ж=1:10. Взвесь отстаивали, прозрачный раствор сливали. Последнюю порцию фильтровали, полученный объединенный фильтрат упаривали до сухих солей. Масса полученного продукта составила 1,44 г. По данным рентгенофазового анализа он представлял собой смесь комплексных фтораммониевых солей алюминия, железа и титана. Зольность очищенного таким способом графита составила 0,56 %.

Повысить чистоту графита можно путем использования кислотного выщелачивания, поскольку в данном случае основными примесями являются нерастворимые в воде фториды кальция и магния. Полученный на этой стадии после водного выщелачивания графит обрабатывали 10%-ным раствором соляной кислоты при Т: Ж=1:8 или 15%-ным раствором

азотной кислоты при Т: Ж=1:5 в течение одного часа при температуре 700С. Далее смесь фильтровали, промывали водой и высушивали. При этом чистота полученного графита составила 99,98% (Ханчук и др., 2016).

Сверхчистый графит найдет широкое применение в качестве конструкционного материала в атомной энергетике, теплотехнике, а также как исходное сырье для получения коллоидного графита, окиси графита и расширенного графита, микроэлектронике (производство электронных компонентов), авиастроении, автомобилестроении (детали топливной системы, топливopроводы), оборонной промышленности.

Из полученного сверхчистого графита были изготовлены графитовые стержни и шихта, которые использовались для создания электродуговой плазмы. Шихта представляет собой смесь графитового порошка с коллектором в виде стружки низкоуглеродистой стали.

Для проведения эксперимента была создана плазменная установка, представляющая собой герметичную камеру прямоугольной формы и внутренними размерами 1000x800x80 мм. Камера оснащена системой подачи и откачки буферного газа, а при необходимости и охлаждающего, кварцевыми окнами для оптических наблюдений и измерений. Там же смонтированы термоводы подачи напряжения на плазматрон, который находится внутри камеры. Этот ламинарный плазматрон использовался в эксперименте как генератор низкотемпературной плазмы. Коэффициент сжатия плазмообразующего газа (аргона) составил $n = 0,5-0,8$. В качестве электродов использовались графитовые стержни из природного материала. В результате горения электрической дуги происходило плавление шихты.

Применение плазмохимического метода позволило выделить дисперсные материалы. Для изучения полученных образцов применялись установка Дрон, микрозондовый анализатор, атомно-силовой и сканирующие электронные микроскопы. В результате проведенных исследований в порошке установлено наличие высоких содержаний фуллеренов, углеродистых нанотрубок и алмазоподобного графита.

Сопоставление природных углеродистых наноструктур обнаруженных в ружинском графите и искусственных наночастиц, синтезированных из него же, показывает их удивительное внешнее и внутреннее сходство. Возможно это связано с тем, что часть наноразмерных углеродистых индивидов унаследовано от природных графитоносных пород (в первую очередь, алмазоподобный углерод). Представляется что, изучение процесса генерирования природных и искусственных углеродных нанообъектов должно развиваться по двум взаимодополняемым направлениям. Разработанные на этой основе технология получения углеродных наноматериалов с заданными свойствами будет востребована в различных областях науки и техники. При этом перспективными становятся создание новых методик массового производства алмазоподобного углерода, углеродистых нанотрубок, например, для применения в композитах (Раков, 2003), либо нанотрубок с заданными параметрами для электроники и метрологии (Soh et al., 1999).

Выполненные исследования позволили создать принципиально новую комплексную технологию извлечения полезных компонентов. На первой стадии методами флотации извлекаются благородные металлы и технический графит, на второй стадии из технического графита гидрофторида аммония удаляются примеси, в первую очередь редкоземельные элементы. Из полученного сверхчистого графита приемами плазмохимии выделены углеродистые наноструктуры (фуллерены, нанотрубки, алмазоподобный углерод).

Применение плазмохимического метода в сочетании с приемами гидрометаллургии позволило получить первые данные по образованию углеродистых наноиндивидов из природного кристаллического графита. Реализация высоких потенциальных возможностей прикладного использования углеродистых наноструктур зависит от дальнейшего развития методов получения таких структур в промышленных количествах из природного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-05-00910.

Литература

- Раков Э.Г. Методы непрерывного производства углеродных нановолокон и нанотрубок // Химическая технология. 2003. №10. С. 2-7.
- Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. и др. Благородные металлы в высокоуглеродистых породах Ханкайского террейна, Приморье// Тихоокеанская геология. 2007. Т.26. № 1. С. 70-80.
- Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. и др. Углеродизация и геохимическая специализация графитоносных пород северной части Ханкайского террейна, Приморье// Геохимия. 2010. № 2. С. 115-125.
- Ханчук А.И., Молчанов В.П., Медков М.А., Гордиенко П.С и Достовалов В.А. Получение углеродистых наноструктур из природного графита // Доклады академии наук. 2013, Т. 452, №2, с.202-204.
- Ханчук А.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Войт А.В., Молчанов В.П., Медков М.А. Получение малозольного кристаллического графита из высокоуглеродистых пород юга Дальнего Востока // Химическая технология. 2016. № 7. С. 293-297.
- Dubrovsky R, Bezmelnitsyn V.N. // Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures 2004. – Vol. 101. – P. 712.
- Khanchuk A.I., Molchanov V.P., Blokhin M.G., Elovsky E.V., Medkov M.A., Eпов D.G., Krysenko G.F. DISTRIBUTION OF LANTHANIDES DURING TREATMENT OF HIGH-CARBON ROCKS WITH AMMONIUM HYDROGEN DIFLUORIDE.// Doklady Chemistry. 2015. Т. 460. № 1. С. 29-32.
- Soh H.T., Morpurgo A., Kong J. et. al. Integrated Nanotube Circuits: Controlled Growth and Ohmic Contacts to Single-Walled Carbon Nanotubes // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 627-629.

УДК 553.2: 549.08

СОВРЕМЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ХРАНИЛИЩЕ ТЕКУЩИХ ХВОСТОВ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАЮЩЕЙ ФАБРИКИ

Попова Н.А.¹, Лобастов Б.М.², Макаров В.А.²

¹Институт цветных металлов и материаловедения СФУ, Красноярск, ²Институт горного дела, геологии и геотехнологий СФУ, Красноярск (lbm02@ya.ru)

PROCESSES OF MINERAL FORMATION IN WASTE DUMP OF THE GOLD ORE PROCESSING PLANT

Popova N.A.¹, Lobastov B.M.², Makarov V.A.²

¹Institute of non-ferrous metals and material science SibFU, Krasnoyarsk, ²Institute of mining, geology and geotechnology SibFU, Krasnoyarsk (lbm02@ya.ru)

Abstract. The features of the mineral composition of the gold-bearing factory waste are considered. Also studied the composition of recycled water and sludge of the waste dump. Experiments on studying mineral formation process have been performed.

Keywords: experimental mineralogy, gold mine, waste dump, technogenic deposits, gold ore processing plant

В статье представлены результаты изучения минерального состава хвостов одного из действующих хвостохранилищ золотоизвлекающей фабрики расположенной в Северо-Енисейском районе Красноярского края, а также охарактеризованы протекающие в нем процессы современного минералообразования. Актуальность исследования определяется тем, что масштабы переработки золотых руд в данном регионе, чрезвычайно велики (более ста лет активно ведётся добыча россыпного и коренного золота) и, соответственно накоплен большой объем отходов горного производства. Последние, наряду с тем, что являются объектами определенной экологической опасности, нередко содержат благородные металлы и другие полезные компоненты в концентрациях близких к промышленным. Повторное извлечение их невозможно без знания минеральных форм и понимания процессов современного минералообразования в хвостохранилище.

Для исследования минерального состава намывных отложений хвостохранилища, илов, оборотных вод и продуктов экспериментов авторами использовался широкий комплекс методов: оптическое изучение минералов тяжелой фракции хвостов, сканирующая электронная микроскопия и энерго-дисперсионная рентгеновская спектрометрия, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ, пробирный анализ, анализ проб методами ICP-MS и атомной абсорбции, химические анализы оборотных вод.

Материал хвостов, полученный из керна 5 скважин, пробуренных на полную мощность хвостохранилища, представлен преимущественно тонкодисперсной, пылевой фракцией. По своему строению толща накопленных хвостов напоминает слоёный пирог: выделяется три горизонта разного состава, образовавшихся при переработке в различные годы окисленных, смешанных и коренных (сульфидных) руд. Цвет варьирует от светло-серого, зеленовато-серого (продукты переработки неокисленных руд) до светлого бурого (хвосты обогащения окисленных руд). Как удалось

Распространённость	Минеральный состав хвостов	
	Хвосты переработки первичных руд	Хвосты переработки окисленных руд
Главные	Кварц (75,9-36,0/54,3)*, мусковит+биотит (29,1-8,57/18,3), кальцит (14,8-6,6/9,93), хлорит (16,3-2,38/10,1)	Кварц (90,4-60,0/81,2) мусковит+биотит (17,7-5,25/11,83)
Второстепенные	Доломит (3,76-0/2,05), альбит (6,7-0/2,89), гипс (4,4-0,16/1,52),	Кальцит (4,8-0/1,15), доломит (0,96-0/0,36), хлорит (19,3-0/4,1), альбит (3,76-0/0,65)
Редкие	Рутил (0,9-0,11/0,2),	Шеелит (0,16-0/0,01), рутил (0,79-0/0,23), гипс (1,6-0/0,16)
* в скобках указаны интервал содержания от максимального до минимального и среднее содержание, %.		

установить, минеральный состав отложений хвостохранилища хорошо согласуется с минеральным составом вмещающих пород и руд месторождения – кварц-сланцевых и гранатовых сланцев. Среди нерудных минералов, как видно в таблице, наиболее распространены кварц, слюды (мусковит, биотит) и хлорит. В подчинённом количестве отмечаются карбонаты, амфиболы тремолит-актинолитового ряда, турмалин, циркон, рутил и анатаз, монацит, гипс. Из рудных минералов в отложениях хвостохранилища чаще всего встречаются пирротин, арсенопирит, пирит, стибнит, магнетит и гидроксиды железа. Кроме того, отмечаются и самородный висмут, самородное золото, сульфиды висмута и теллура, шеелит, вторичные минералы сурьмы и мышьяка (валентинит, трипутиит, скородит). Всего удалось идентифицировать в отложениях хвостохранилища около 40 минеральных видов. Среднее содержание золота составляет 0,3 у.е. в хвостах переработки окисленных руд 0,6 у.е. в хвостах переработки первичных руд.

Минеральный и химический состав илов хвостохранилища, отобранных методом драгирования по профилю в пределах обводненной части хвостохранилища существенно отличен от хвостов, изученных по керновым пробам. В них фиксируется повышенное содержание гипса (максимально до 14%). Также характерно повышенное содержание железа (до 7,12% относительно среднего по хвостам 3,52%), мышьяка (1,14/0,13 %), серы (2,73/0,44 %), цинка (0,033/0,009 %), калия (2,80/2,42 %) и пониженное – кремния (19,55/29,58%). Содержание золота с глубиной также увеличивается: от 0,3 у.е. в пляжной зоне до 1,5 у.е. на глубинах больше 8 метров. Это хорошо увязывается как со снижением в иловой фракции доли кварца и соответствующим возрастанием количества слюд, так и с накоплением, кроме гипса, новообразованных рентгеноаморфных тонкодисперсных фаз железа, мышьяка, сорбирующих на активную поверхность менее распространённые компоненты (Zn, Se и др). На рентгеноаморфный характер новообразованных фаз указывает отсутствие диагностированных рентгенофазовым анализом минералов железа и мышьяка, но высокие содержания данных элементов, диагностированные методом ICP-MS.

Установлена изменчивость химизма оборотных вод хвостохранилища, наиболее отчётливая граница в составе вод отмечается на глубине 6 – 8 метров. Отмечено изменение pH от 7,5 (у поверхности) до 6,6; значительно увеличивается содержание CNS от примерно 1400 мг/л у поверхности до 1600 мг/л; железо в приповерхностном слое вод не обнаруживается (<0,1 мг/л), однако его содержание с глубиной составляет в среднем 0,88 мг/л; также увеличиваются содержания меди (от 6 до 8 мг/л), кальция (от 650 до 750 мг/л).

Для изучения проходящих в хвостохранилище процессов (растворение-осаждение вещества), проведено два натуральных эксперимента по закладке в надхвостовые оборотные воды различных веществ. В экспериментах были использованы образцы минералов и техногенных образований, в первом эксперименте: резина, сера, ртутная амальгама на меди, медь, сталь, графит, самородное золото в кварце, пирит и пирротин, арсенопирит.

В первом эксперименте было подготовлено 3 набора образцов, образцы были закреплены на изолированный алюминиевый провод при помощи алюминиевой проволоки и капроновых кабельных стяжек и погружены на глубину 9 – 10 м, запланированная экспозиция составляла 1; 2 и 3 месяца соответственно. Точка закладки образцов выбиралась с учётом движения оборотных вод – это не должна была быть застойная зона – поэтому установлены образцы были примерно между точками сброса пульпы и водозабором. Однако из-за раннего таяния льдов вовремя удалось извлечь только первую партию образцов. Вторая была извлечена уже после полного таяния льдов с началом «навигации» на хвостохранилище. Третья партия, увы, несмотря на все предосторожности, затонула полностью. Предпринять попытку её извлечения планируется летом 2018 года.

В 2018 эксперимент был поставлен повторно. Несколько изменился состав образцов: было взято химически чистое золото (фрагменты небольшого банковского слитка), медь, ртутная амальгама на меди, сталь, сера, графит. Во втором эксперименте образцы были установлены в непосредственной близости от насосной станции на глубине около 2-3 метров, что также позволило обеспечить интенсивный водообмен вокруг образцов. Как оказалось, такое решение позволило пронаблюдать очень высокую скорость процессов минералообразования.

Частица золота из первого эксперимента за месяц практически не изменилась. Несмотря на достаточно высокое содержание остаточных цианидов в оборотных водах хвостохранилища, явных следов травления золота не обнаружено. Однако при детальном исследовании поверхности золотины были обнаружены кристаллы новообразованного гипса (рис. 1а).

Во втором эксперименте, когда использовался фрагмент банковского слитка, даже за месяц удалось проследить некоторые изменения. Так на рисунке 1б отчётливо видны следы травления.

Арсенопирит, который использовался нами только в первом эксперименте, подвергся большим изменениям, нежели золото. На его поверхности также отмечены кристаллы гипса, обычно хорошо оформленные, нередко – с трещинками, образовавшимися, предположительно, при потере гипсом воды. Встречены небольшие островки (пятна) агрегата вторичных минералов: главным образом скородита (продукт окисления арсенопирита, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и гипса. Как хорошо видно на рисунке 2а, новообразованные кристаллы имеют кубический облик.

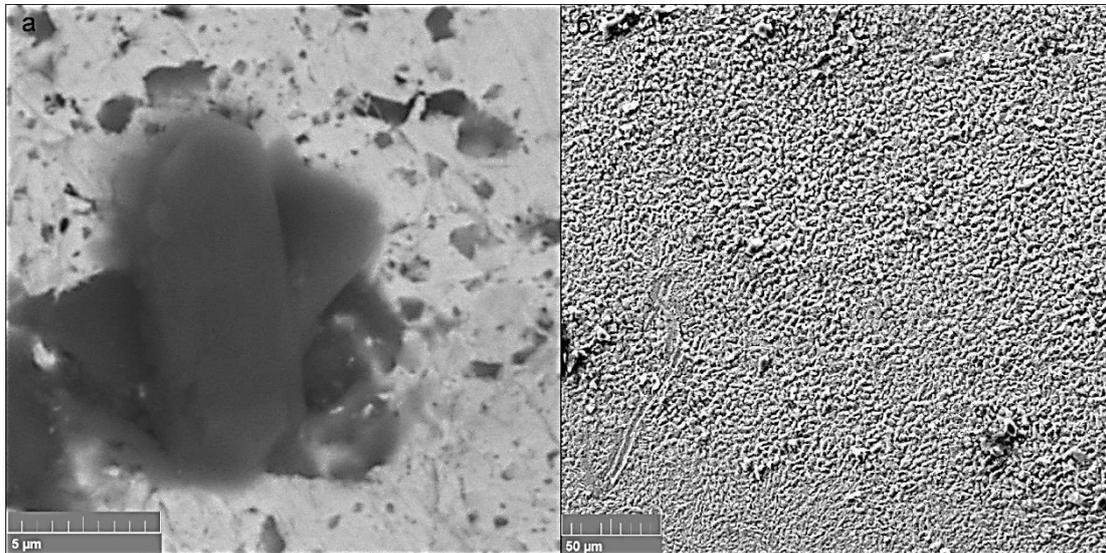


Рис. 1. а – кристаллы гипса на природном золоте, б – следы травления золотой пластины.

Подобные кристаллы образовались и во втором эксперименте, но уже на поверхности образца серы (рис. 2б). Размеры кристаллов как в первом, так и во втором эксперименте – первые микроны, до 5, реже до 10 микрон в поперечнике. Предположительно, это цианид железа и марганца. Однозначная диагностика его затруднена, однако это удаётся сделать по ряду признаков. К сожалению, из-за неровной поверхности образца, не удалось выйти на стехиометрию, но по большому количеству анализов накоплена следующая статистика: N – 15-20%, O – 18-22%, S – 0.5-1.5%. Fe – 8-14%, Mn – 5-10% и неизвестное количество углерода.

Количество углерода невозможно точно диагностировать из-за напыления токопроводящим слоем углерода исследуемых образцов. По косвенным признакам – резкое большее количество углерода в реальном спектре, нежели в теоретическом – можно говорить о значительном содержании углерода в образце.

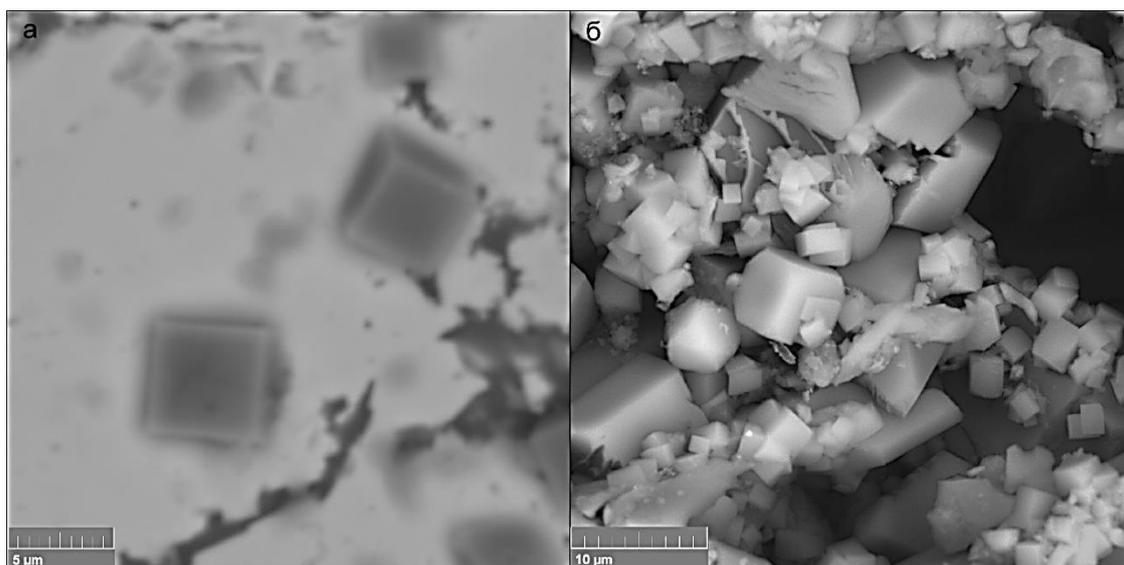


Рис. 2. а – кристаллы цианида железа на арсенопирите, б – агрегат кристаллов цианида железа и марганца на сере.

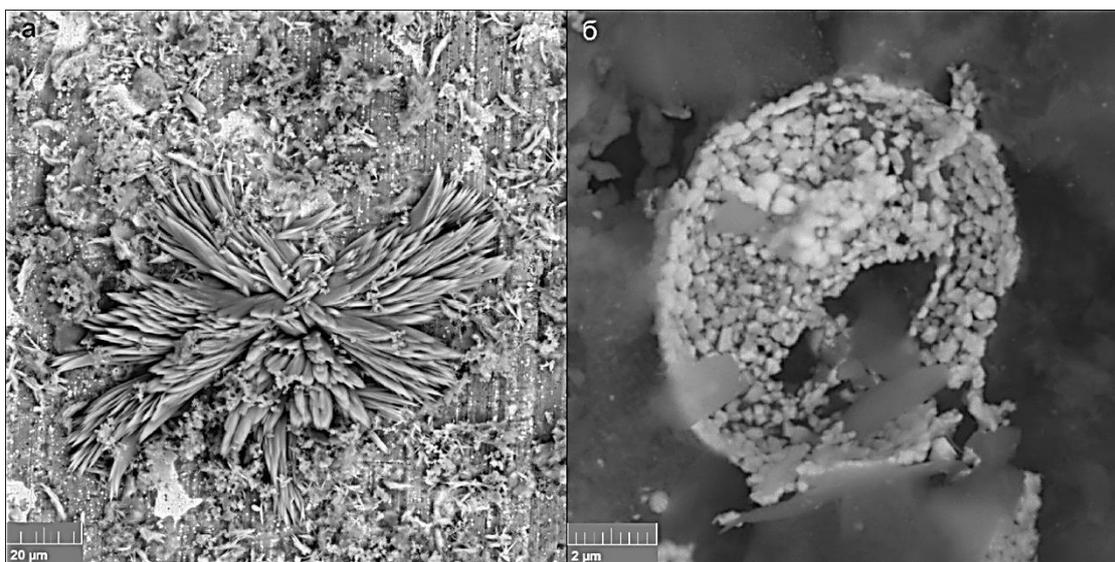


Рис. 3. а – розетка кристаллов тиоцианата меди, окружённая сульфатом и оксидами меди, б – агрегат кристаллов CuHg с гипсом и оксидами меди.

На медной пластине образовалось достаточно большое количество тиоцианата меди (рис. 3а). Определение его состава, как и в случае с цианидом железа, было затруднено некоторыми особенностями метода. Примерный состав следующий: N – 23-24%, O – 5-10%, S – 12-13%, Cu – 41-45%, C – неизвестно. Как и в случае с цианидом железа значительно превышающее теоретические значения количество импульсов углерода позволяет говорить о значительном его содержании в образце. Кроме того, на поверхности меди наблюдаются крупные скопления мельчайших (от сотен нанометров до первых микрон в поперечнике) глобул гидроксидов железа. Особенностью последних является постоянное присутствие мышьяка – 2.5-2.8% мас. Это же, как сказано выше, отмечалось и в агрегатах гидроксидов железа, сформировавшихся на железной пластине. Всё это может говорить как о высоких сорбционных свойствах гидроксидов железа, так и о значительном количестве мышьяка, растворённого в оборотных водах хвостохранилища. Сульфат меди, неоднократно встреченный в образце, не формирует хороших кристаллов, только тонкие плёнки, встреченные в агрегатах с другими фазами.

Новые минеральные фазы были обнаружены на ртутной амальгаме на медной пластине, а точнее, уже собственно на медной пластине. Изучен образец, который в первом эксперименте пробыл в оборотных водах около 4 месяцев. Ртути там практически не осталось – единичные крошечные (размером в первые десятки микрон) ртутьсодержащие фазы (близки к CuHg) в ажурных агрегатах, сложенных оксидами и сульфатом меди (рис. 3б). Изредка отмечаются незначительные (до 1%) содержания кислорода (тонкие оксидные плёнки на поверхности) и серы.

На данный момент изучение новообразованных минеральных форм в хвостохранилище продолжается. В ПК «Селектор» выполнено физико-химическое моделирование формирования шламовых вод. Рассчитано несколько вариантов развития системы: в первом варианте не образовались вторичные (гипергенные и техногенные) минералы – их элементы ушли в раствор; во втором эти вторичные минералы из раствора выпадают. Результаты, полученные в экспериментах, позволяют качественно интерпретировать данные компьютерного моделирования.

Литература

- Алексеев В.А. Экологическая геохимия: учебник / В.А. Алексеев. – М.: Логос, 2000. – 627с.
 Зарецкий М.В. Оценка минерально-сырьевого потенциала техногенного сырья / М.В. Зарецкий, Горбатова Е.А., Ожогина Е.Г., Тез. докл. Сборник статей IX Российского семинара по технологической минералогии; Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2015 – С 30-35.
 Меркутов М.А. Геотехнологические исследования для извлечения золота из минерального и техногенного сырья / Меркутов М.А., Рудаков В.В., Злобин М.Н.; – М.: издательство «Горная книга», 2011. – 438 с.: ил.
 Наумов В.А. Особенности формирования и распределения благородных металлов в техногенных россыпях и отвалах Урала / Наумов В.А. // Горный журнал – 1994. – № 8 – с. 39-50.

УДК 543.4:550.4

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД**Тютюнник О.А., Аносова М.О., Кубракова И.В., Силантьев С.А.***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, (NMlab@geokhi.ru)***METHODS OF THE STUDY OF MICROELEMENT COMPOSITION OF ULTRABASIC ROCKS****Tyutyunnik O.A., Anosova M.O., Kubrakova I.V., Silant'ev S.A.***Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, (NMlab@geokhi.ru)*

Abstract. For a complete characterization of different types of abyssal peridotites, a set of analytical methods was used, including the determination of the content of rock-forming elements by spectrophotometry and ICP-AES, as well as the determination of trace elements by ICP-AES, ETAAS and HR-ICP-MS. Parameters of the total composition of peridotites were used for qualitative assessment of the relative contribution of magmatic and hydrothermal processes in the existing picture of the distribution of their siderophile and chalcophilic elements.

Keywords: analytical techniques, determination of microcomponents, siderophile elements, chalcophile elements, oceanic lithosphere, hydrothermal process

Вещественный состав геохимических объектов и характер распределения в них различных групп элементов являются основой для классификации геологического материала и выводов о его происхождении и эволюции.

Одним из наиболее полных источников информации о главных трендах эволюции мантийного вещества Земли являются ультраосновные породы океанического дна, несущие геохимические признаки коровых и мантийных процессов. Особенно важна при этом картина распределения в породах сидерофильных (Au, Pt, Pd, Co, Ni, Cr) и халькофильных (Ag, Cd, Sb, Pb, Zn, Cu, As, S) элементов, которая позволяет оценить характер вариаций содержаний элементов и на этой основе - вклад магматических и гидротермальных процессов.

В данной работе для полной характеристики различных типов абиссальных перидотитов использован комплекс аналитических методов, включающий определение содержаний породообразующих элементов методами спектрофотометрии и ИСП-АЭС, а также определение микроэлементов методами ИСП-АЭС, ЭТААС и ИСП-МС высокого разрешения.

Методика

Навеску пробы массой 1 г растворяли в HF, HCl и HNO₃ ос.ч и обрабатывали хлороводородной кислотой для получения хлоридных форм элементов. Нерастворимый остаток доплавливали с пероксидом натрия и после обработки HCl объединяли с раствором пробы. В полученном растворе методом ИСП-АЭС определяли Co, Cr, Cu, Ni, S, Sr, Zn, методом ЭТААС – Ag, As, Cd, Pb, Sb. Благородные металлы (Pt, Pd, Au) определяли методом ЭТААС после концентрирования на порошкообразном комплексообразующем сорбенте ПОЛИОРГС-IV, который дозировали в атоизатор в виде водной суспензии (ПрО: Au, Pd - 1 нг/г, Pt – 2,5 нг/г). Для определения кремния навеску пробы массой 0,1 г сплавляли с бурой и содой, выщелачивали 1М HCl и определяли спектрофотометрическим методом (КФК-3, Россия). В качестве образцов сравнения использовали стандартные образцы состава силикатных пород после аналогичной пробоподготовки. Определение макрокомпонентов проводили методом АЭС-ИСП после кислотного разложения с использованием HF, HClO₄, HCl, навески массой 0,1 г, также с использованием стандартных образцов состава силикатных пород.

Для определения Pt, Pd, Rh, Ir, Ru и Au и снижения пределов обнаружения разрабатывали методику их определения методом HR-ICP-MS (Element 2, Finnigan MAT, Германия) после отделения матричных элементов на катионообменной смоле AG50W (Bio Rad) с внешней градуировкой. Аликвоту разложенной пробы (10 мл) выпаривали в стеклянном стакане, обрабатывали «царской водкой», затем конц. HCl и переводили в 5 мл 0,3 М HCl. Раствор пропускали через предварительно подготовленную колонку с катионитом AG-X8 (5 мл), элюируя

0,3М HCl. Отбирали 15-20 мл элюата, выпаривали до влажных солей и переводили в азотнокислую среду (5-10 мл) для ИСП-МС.

Результаты

Правильность определения элементов проверяли, анализируя образец ультраосновной породы ОРУ-1 (GeoPT 20) (Webb, 2007). Полученные данные представлены в табл.1. Можно видеть, что эти результаты достаточно хорошо согласуются со статистически обработанными данными, полученными в 74 лабораториях.

Таблица 1. Результаты определения элементов в образце ультраосновной породы ОРУ-1.

ОРУ-1	Наши данные	[GeoPT 20] (2007)	Метод определения
	%	%	
SiO ₂	44.1	44.05	СФМ
TiO ₂	0.38	0.38	АЭС-ИСП
Al ₂ O ₃	8.10	7.95	АЭС-ИСП
Fe ₂ O ₃	11.90	11.84	АЭС-ИСП
MnO	0.18	0.18	АЭС-ИСП
MgO	21.64	21.43	АЭС-ИСП
CaO	7.9	7.80	АЭС-ИСП
Na ₂ O	1.10	1.11	АЭС-ИСП
K ₂ O	0.05	(0.049)	АЭС-ИСП
P ₂ O ₅	0.030	(0.029)	АЭС-ИСП
ППП	4.71	4.65	Гравиметрия
	ppm	ppm	
Ag	0.031		ЭТААС
As	2.05	(2)	ЭТААС
Cd	0.063	0.06	ЭТААС
Co	92.9	86.46	АЭС-ИСП
Cr	2421	2421	АЭС-ИСП
Cu	43.6	43.65	АЭС-ИСП
Ni	876	871	АЭС-ИСП
S	0.028	(0.025)	АЭС-ИСП
Sb	<0.1	(0.1)	ЭТААС
Sr	16	15.99	АЭС-ИСП
Pb	0.62	(0.5)	ЭТААС
Zn	61.9	61.81	АЭС-ИСП

Таблица 2. Состав раствора до и после отделения матрицы.

Элемент	ОРУ-1 мкг/мл, (1 г/100 мл)	ОРУ-1, мкг/мл после пропускания через катионит
Al	359	35.78
As	0.005	<0.005
Ba	0.058	0.014
Be	0.0008	<0.0005
Ca	79.6	0.08
Co	0.865	0.003
Cr	24.2	11.4
Cu	0.43	0.002
Fe	124	0.05
Hf	<0.01	0.02
K	86.1	0.5
Li	0.44	0.038
Mg	216	0.1
Mn	0.002	0.001
Mo	<0.001	0.007
Na	574	10.8
Ni	8.71	<0.005
P	3.00	<0.01
Pb	<0.005	<0.005
Rb	<0.01	<0.01
S	0.039	0.035
Sc	0.28	0.001
Sr	0.16	0.009
Ti	4.04	3.7
V	1.67	0.005
W	<0.01	<0.01
Y	0.094	0.005
Zn	0.62	0.01
Zr	0.17	0.12

Надежно зарекомендовавшая себя при определении Pt, Pd и Au сорбционно-атомно-абсорбционная методика не дает возможности определять Ir, Rh, Ru в образцах ультраосновных пород. С целью расширения круга определяемых ЭПГ в качестве метода детектирования использовали масс-спектрометрию высокого разрешения с отделением матричных компонентов на катионообменных смолах. Этот подход часто используется с сочетанием с изотопным разбавлением, обеспечивающим наиболее высокую правильность и точность определения Ir, Ru, Pt, Pd. Мы разрабатывали метод определения ЭПГ (кроме осмия) с внешней градуировкой, для чего необходимо количественное выделение всех платиновых элементов из раствора.

В модельных экспериментах найдены условия, позволяющие получить практически количественный выход из колонки Pt, Pd, Rh и Au и 80%-ный выход Ir. Методом АЭС-ИСП показано, что после отделения матричных компонентов на катионите (табл. 2) в растворе могут

оставаться анионообразующие элементы, такие как Cr, Ti, Hf, W, Zr, создающие масс-спектральные наложения при определении ЭПГ (табл. 3). После измерения ЭПГ и золота по всем изотопам проанализированы полученные данные и с учетом наших результатов и литературных данных (Меньшиков, 2016) выбраны изотопы, наиболее свободные от наложений: ^{101}Ru , ^{105}Pd , ^{197}Au , ^{103}Rh , ^{191}Ir , ^{198}Pt . Полученные нами результаты, а также пределы обнаружения, рассчитанные с учетом величины холостого опыта и его стандартного отклонения, приведены в табл. 4. Из таблицы видно, что получена хорошая сходимость результатов по всем элементам, кроме рутения. Результаты определения рутения занижены, вероятно, из-за потерь летучего тетраоксида рутения при кислотном разложении в открытой системе. Таких потерь можно избежать, используя на начальной стадии разложение в закрытых автоклавных или микроволновых системах. Несколько заниженные значения для Ir и Rh, связаны, по-видимому, с неполным извлечением с катионита, но полученные отличия не превышают погрешности определения (25%) для такого уровня концентраций.

Таблица 3. Изотопы благородных металлов и возможные интерференции от оксидных и аргидных ионов.

Изотоп	Возможные спектральные наложения
^{99}Ru	$^{59}\text{Co}^{40}\text{Ar}$
^{101}Ru (17.07%)	$^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}$, $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$
^{102}Ru (31.61%)	$^{62}\text{Ni}^{40}\text{Ar}$, $^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}$, ^{102}Pd (0.96%)
^{103}Rh (100%)	$^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}$, $^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}$, $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$
^{105}Pd (22.23%)	$^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$
^{106}Pd (27.33%)	$^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$, $^{88}\text{Sr}^{18}\text{O}$, $^{66}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$
^{191}Ir (37.3%)	
^{193}Ir (62.7%)	$^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}$
^{194}Pt (32.9%)	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}$
^{195}Pt (33.8%)	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$
^{196}Pt (25.3%)	$^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}$, $^{180}\text{W}^{16}\text{O}$
^{198}Pt (7.2%)	
^{197}Au (100%)	$^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}$

Сравнение с сорбционно-атомно-абсорбционным определением Pt, Pd, Au также показывает хорошую сходимость результатов.

Таким образом, разработана методика определения ЭПГ, расширяющая анализируемый круг элементов. Сходимость результатов позволяет рассматривать наши данные как достаточно надежные для этого уровня содержаний и полагать, что дальнейшие геохимические выводы не обусловлены возможными систематическими отклонениями.

Таблица 4. Результаты определения БМ в образце ОРУ-1, нг/г.

	^{101}Ru	^{105}Pd	^{197}Au	^{103}Rh	^{191}Ir	^{198}Pt
ОРУ-1(1)	2,4	11,7	1,09	1,48	0,88	13,3
ОРУ-1(2)	2,5	12,8	1,01	1,80	0,98	12,0
ОРУ-1(3)	3,6	12,8	1,04	0,86	0,83	11,3
Среднее значение, наши результаты (HR-ICP-MS)	2,82	12,4	1,05	1,38	0,89	12,2
S	0,65	0,63	0,04	0,48	0,08	0,99
RSD, %	23	0,05	3,8	35	8,5	8,1
Предел обнаружения (GeoPT 20) (2007)	0,5	1,0	0,2	0,5	0,1	0,5
	4,89	12,2	1,0	1,53	1,06	12,9
Среднее значение, наши результаты (ЭТААС)		10	5			11

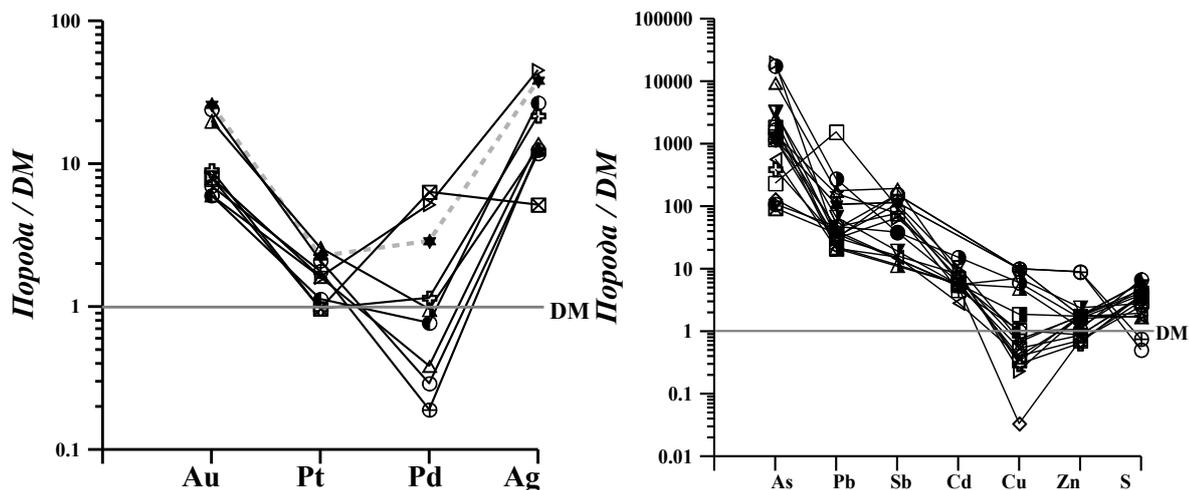


Рис. 1. Распределение нормированных к DM (по *Salters, Stracke, 2004*) величин содержания сидерофильных (а) и халькофильных (б) элементов в изученных абиссальных перидотитах.

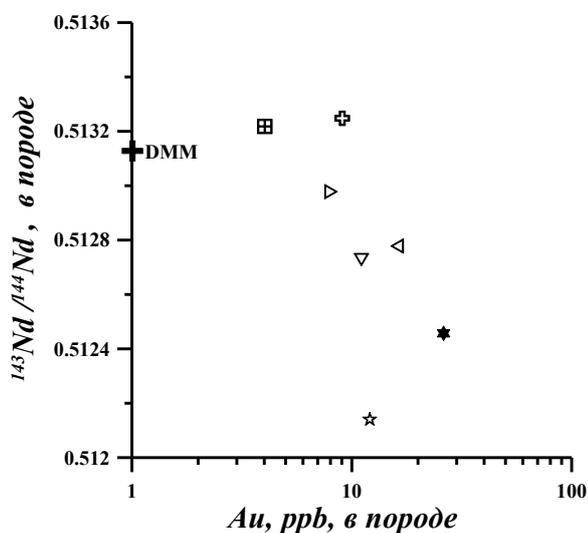


Рис. 2. Ковариации содержаний Au и величины $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в изученных абиссальных перидотитах.

Проведенное исследование осуществлялось в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий на 2013-2020 годы (Номер проекта в государственном задании 0137-2016-0010) при поддержке РФФИ (гранты № 15-05-00021а и № 18-05-00001а).

Литература

- Peter C. Webb, Michael Thompson, Philip J. Potts, Marcus Burnham GEOPT20 – AN INTERNATIONAL PROFICIENCY TEST FOR ANALYTICAL GEOCHEMISTRY LABORATORIES – REPORT ON ROUND 20 / January 2007 (Ultramafic rock, OPY-1) GeoPT20 Report. <http://www.geoanalyst.org/wp-content/uploads/2017/10/GeoPT20Report.pdf>
- Силантьев С.А., Кубракова И.В., Тютюнник О.А. (2016) Характер распределения сидерофильных и халькофильных элементов в серпентинитах океанической литосферы как отражение магматической и внутрикоровой эволюции мантийного субстрата. *Геохимия*. (12), 1059–1075.

УДК 504: 543

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ТЕРРИТОРИЙ
РАЗРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ****Тютюнник О.А., Киселева М.С., Кубракова И.В.***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
(NMLab@geokhi.ru)***ANALYTICAL SOLUTIONS FOR THE ENVIRONMENTAL CONTROL OF SULFIDE ORE
DEPOSIT AREAS****Tyutyunnik O.A., Kiseleva M.S., Kubrakova I.V.***Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (NMLab@geokhi.ru)*

Abstract. To improve the efficiency of monitoring of natural systems at risk of technogene pollution, a set of methods based on the use of microwave systems for sample preparation and analysis of samples by instrumental methods (ISP-AES, ETAAS) has been developed. Metrological characteristics of the determination of sulfur and its forms, as well as the toxic elements (including mercury), are confirmed by analysis of standard reference materials of soils and rocks.

It is shown that the high efficiency of modern methods of sample preparation combined with an express determination of a wide range of elements in the samples with complex composition provides the possibility to obtain large volumes of analytical information necessary for solving environmental problems.

Keywords: analysis of environmental objects, microwave sample preparation, atomic spectrometry methods, toxic elements

Для прогноза экологической опасности техногенных процессов необходимо массовое исследование разнообразных образцов: руд, вскрышных пород, природных вод, техногенных растворов, организмов, подвергающихся техногенному воздействию. При разработке сульфидных месторождений оценка антропогенной нагрузки базируется в первую очередь на данных о серосодержащих минералах, присутствующих во вскрышных и отвальных породах и определяющих степень возможного подкисления, и о содержании в них токсичных микрокомпонентов (ртути, мышьяка, селена, свинца, кадмия, и др.), способных к высвобождению. Для полной характеристики степени техногенного воздействия на экосистему необходимы также данные о содержании токсичных элементов в почвах и биологических компонентах. Таким образом, для аналитического обеспечения экомониторинга необходимы надежные и экспрессные методики определения токсичных элементов в различных природных материалах. Данная работа посвящена разработке таких методик, основанных на применении микроволновых систем для подготовки проб и анализе проб инструментальными методами. Общие вопросы и современное состояние микроволновой подготовки проб в геохимических и экологических исследованиях описаны в работе (Кубракова И.В., 2013)

Микроволновое разложение проб проводили с использованием лабораторных систем MARS6 и MarsXpress (CEM Corp., USA) с сосудами EasyPrepPlus и XP-1500Plus при температуре 180-200 °С. Одновременно загружали 10 образцов. Полученные растворы анализировали методами АЭС – ИСП (атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой Iris Intrepid II XDL, Thermo Electron Corp., США) или ЭТААС (атомно-абсорбционный спектрометр AA-7000 (Shimadzu Corp., Япония). Ртуть определяли методом «холодного пара».

Определение общего содержания и форм серы

Определение общего содержания серы, а также ее сульфатной, сульфидной и органической форм в породах, проводили после химического выделения путем обработки соответствующими реакционными смесями (индивидуальными кислотами или смесью кислот).

Во избежание потерь серы в виде летучих соединений использовали нагрев проб в герметично закрытых сосудах. В условиях микроволнового нагрева такие сосуды позволяют не только исключить потери летучих компонентов, но и сократить расход реагентов, снизить риск перекрестного загрязнения пробы, а также минимизировать время получения заданного компонента в удобной для определения форме.

Контроль правильности результатов проводили путем анализа сульфидсодержащих силикатных пород и стандартных образцов состава (табл. 1). Достоверность полученных результатов подтверждается совпадением полученных и аттестованных значений, а также данными прямого CHNS-анализа.

Таблица 1. Результаты определения общего содержания серы (%) в стандартных образцах состава.

Образец	ИСП-АЭС	CHNS-анализ	Аттестовано
SdAR-H1	0,45±0,04	0,48±0,04	(0,46)
СДО-5	0,11±0,02	-	0,1

SdAR-H1 – речной осадок, SBC-1 – сланец; СДО-5 – донные отложения.

Помимо серы, геоэкологические тесты подразумевают определение широкого круга контролируемых макро- и микроэлементов, в том числе потенциально опасных. Предлагаемый подход позволяет использовать получаемые растворы для полной характеристики элементного состава пород, руд, техногенных растворов, почв и т.д.. Примеры определения некоторых сопутствующих микроэлементов (на примере анализа стандартных образцов состава) приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты АЭС-ИСП определения некоторых микроэлементов (мкг/г) в стандартных образцах состава.

Элемент		SdAR-H1	DBC-1	SdAR-1
Be	найдено	22,4	3,90	2,65
	аттестовано	22,07±0,61	3,87±0,25	2,52±0,17
Cd	найдено	25,8	0,075	5,16
	аттестовано	25,2±0,42	(0,08)	5,27±0,33
Cu	найдено	1100	20,4	298
	аттестовано	1159±8,1	21,35±1,08	302±10,227
Mo	найдено	61,5	2,5	12,09
	аттестовано	64 ±2,74	2,51±0,175	12,6±0,7
Pb	найдено	4212	55	997
	аттестовано	3893±89,73	53,5±2,35	979,3±27,8
S	найдено	4450	238	1185
	аттестовано	(4550)	(200)	(1200)
Zn	найдено	3820	23,1	953
	аттестовано	3684±85,61	21±1,06	932±26,6

SdAR-H1 – речной осадок; DBC-1 – глина; SdAR-1 – модифицированный речной осадок.

Определение ртути и других токсичных элементов

Сульфидные руды богаты не только серой, но и тяжелыми металлами, которые также относятся к приоритетным, мутагенным и токсичным загрязняющим веществам окружающей среды. Ионы металлов в зависимости от условий среды существуют в разных степенях окисления и входят в состав неорганических и металлоорганических соединений, могут присутствовать в виде истинных растворов, коллоидно-дисперсном состоянии или входить в состав минеральных и органических взвесей. Поэтому поведение и превращения тяжелых металлов в природе находятся под пристальным экологическим контролем, особое внимание уделяется ртути.

В работе (Тютюнник О.А., 2013) нами разработаны способы подготовки природных объектов к определению ртути и других токсичных элементов (As, Cd, Pb, Se и др.) с использованием различных вариантов микроволнового разложения проб в условиях повышенного давления. Разложение образцов различной природы (природных высокоцветных вод, почв, донных отложений, биологических объектов) проводили в сосудах EasyPrep с частичным удалением газовой фазы. Использование таких сосудов позволяет увеличить массу разлагаемых проб до 2 г (что повышает представительность разлагаемого образца и дает возможность снизить пределы обнаружения элементов) и исключить потерю летучих элементов. Продолжительность подготовки серии образцов около 30-40 минут. Водные растворы, получаемые после кислотного разложения можно анализировать различными инструментальными методами (ЭТААС, АЭС-

ИСП, МС-ИСП). По этой схеме проводили анализ руд и сульфидсодержащих пород; правильность результатов подтверждали анализом стандартных образцов состава (табл. 3).

Возможность определения токсичных элементов в тканях гидробионтов по разработанным методикам подтверждена в работе (Тютюнник О.А., 2013) методом добавок (табл. 4).

Таблица 3. Определение ртути (мкг/г) в стандартных образцах состава почв, пород, донных отложений методом «холодного пара» после микроволновой подготовки.

Образец	Найдено	Аттестовано
СДПС-2	0,122±0,007	0,130±0,020
СЧТ-2	0,355±0,014	0,420±0,100
БИЛ-1	0,030±0,004	(0,030)
ДВС-1	0,72±0,08	0,712±0,014

СДПС-2 – почва дерново-подзолистая супесчаная; СЧТ-2 – почва чернозема типичного; БИЛ-1 – ил байкальский; ДВС-1 – глина.

Таблица 4. Результаты ААС определения элементов в растворах после микроволнового разложения тканей гидробионтов методом «введено-найдено» (n=3, P=0.95).

Элемент	Введено, нг/мл	Найдено, нг/мл	RSD, %
Hg	0	0,24	7,2
	0,25	0,49	5,1
As	0	34,8	3,5
	10	45,3	5,2
Cd	0	0,084	1,6
	0,05	0,14	1,4
Pb	0	1,8	2,8
	1,0	3,1	3,0
Se	0	6,19	1,3
	5,0	11,3	2,6

В работе (Киселева М.С., 2014) экспериментально изучены и представлены новые технические решения, перспективные для микроволновой подготовки сложных природных объектов: разложение трудно вскрываемых минеральных веществ при T=270°C; подготовка проб к определению компонентов в виде летучих соединений (на примере определения осмия); разложение в условиях частичного удаления газообразных продуктов реакции; одновременное разложение различных по составу и массе проб. Эффективность реализации этих решений при определении токсичных элементов, образующих при подготовке летучие соединения, подтверждается данными по анализу почв, приведенными в табл. 5.

Таблица 5. Результаты определения элементов в СОС после кислотного экстрагирования с частичным удалением газообразных продуктов реакции (n=3, P=0,95), мкг/г. m_{навески} =1,0 г, t⁰ =180 °С.

Образец		As	Cu	Pb	Zn
СЧТ-2	Найдено	22,6±0,7	106,0±3,5	93,3±4,3	183±3
	Аттестовано	21±5	110±10	90±10	180±20
БИЛ-1	Найдено	17,9±1,2	44,2±1,7	18,3±3,2	90,4±3,5
	Аттестовано	18±3	52±7	21±3	96±14
ДВС-1	Найдено	10,6±1,6	21,87±0,93	51,8±2,8	20,7±1
	Аттестовано	9,0±0,3	21,35±0,24	53,5±2,3	21,0±0,6

Образец		Cd	S	Ce	Se	Hg
СЧТ-2	Найдено	1,6±0,1	409±11	66,9±2,5	-	0,170±0,008
	Аттестовано	1,8±0,4	500±100	70±20	-	0,180±0,090
БИЛ-1	Найдено	0,4±0,1	1597±38	75,0±2,0	1,05±0,1	0,045±0,014
	Аттестовано	-	1650±130	80±5	(0,97)	(0,030)
ДВС-1	Найдено	0,02±0,01	231±5	110,7±3,5	2,9±0,1	0,638±0,074
	Аттестовано	(0,09)	(200)	119,9±4,7	3,0±0,2	0,712±0,014

СЧТ-2 - стандартный образец состава (СОС) почвы чернозема типичного; БИЛ-1 - СОС ила байкальского; ДВС-1 - ОС глины; В скобках даны ориентировочные значения.

Предложенный комплекс аналитических методов повышает эффективность мониторинга природных систем, подвергающихся риску техногенного загрязнения. Высокая производительность современных способов подготовки проб в сочетании с экспрессным инструментальным определением широкого круга микроэлементов в образцах сложного состава обеспечивают возможность получения больших объемов аналитической информации, необходимой при решении экологических задач.

Литература

- Киселева М.С., Тютюнник О.А., Никулин А.Н., Кубракова И.В. Микроволновая подготовка природных объектов с использованием новых технических решений. //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. №6. С. 7–11.
- Кубракова И.В., Торопченова Е.С. Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях. //Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68. № 6. С. 524–534.
- Тютюнник О.А., Гецина М.Л., Торопченова Е.С., Кубракова И.В. Микроволновая пробоподготовка природных объектов к атомно-абсорбционному определению ртути и других токсичных элементов. // Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68. №5. С. 1–10.

УДК 543:546.711+546.23

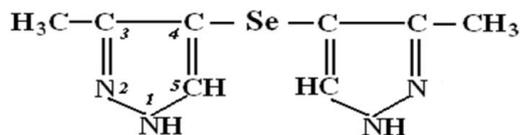
МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ СЕЛЕНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДОБАВКАХ**Хушвахтова С.Д., Данилова В.Н., Ермаков В.В.***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (bakhor43@mail.ru)***METHOD OF DETERMINATION OF CONCENTRATIONS OF SELENOORGANIC COMPOUNDS IN BIOLOGICALLY ACTIVE ADDITIVES****Khushvakhtova S.D., Danilova V.N., Ermakov V.V.***Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (bakhor43@mail.ru)*

Abstract. A method for selectively determining the concentrations of dimethyldipirazolylselenide (preparations of the group "Selekor") in biologically active additives without preliminary decomposition by means of HPLC with UV detection was developed.

Keywords: biologically active additive, dimethyldipirazolylselenide, selekor, method, determination, extraction, HPLC, UV-detection

Селен – жизненно важный, необходимый микроэлемент с уникальными биологическими функциями и широким спектром биологического действия его соединений. Он играет важную антиоксидантную роль в биосфере. Недостаток селена не только снижает иммунитет и работоспособность, но и приводит к развитию сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний, накоплению тяжёлых металлов и преждевременному старению, сахарному диабету, болезням суставов, мужскому бесплодию и родовой слабости у женщин.

В настоящее время большое распространение получили БАДы на основе диметилдипиразоллилселенида (препараты группы «Селекор»), вводимые, в частности, в состав поваренной соли приведенной ниже формулы с содержанием селена до 32-33%.



Существует проблема контроля содержания «Селекора» в поваренной соли как на стадии производства и сертификации на соответствие заявленным показателям качества БАД, так и в процессе их хранения. Кроме того, в настоящее время реализуются через аптечную сеть несколько препаратов, содержащих селекор (например, «Селекор-макси» - таблетки массой 200 мг, сертификат № 004287.Р.643.05.2002, и питьевая вода «Богатырь», выпускаемая в республике Беларусь). Однако, контроль содержания активно действующего вещества практически отсутствует. Количество селекора в БАД и препаратах на его основе контролируют косвенно по общему содержанию микроэлемента, что не позволяет определять собственно концентрации диметилдипиразоллилселенида.

В известной методике (Ермаков В.В. и др., 2010) материал разлагается смесью азотной и хлорной кислот, и все соединения селена окисляются до селенит-ион с последующим комплексобразованием его с 2,3-диаминонафталином (ДАН). Концентрацию образовавшегося комплекса (пиазоселенола) измеряют спектрофлуориметрически после отделения его от продуктов окисления посредством ВЭЖХ на колонке С 18. В качестве элюента используют смесь гексана и этанола (1:1, по объему) с расходом 1 мл/мин.

Критическими стадиями анализа биоматериалов с использованием ДАН являются подготовка образца, переводение его в раствор, стадия восстановления Se (VI) до Se (IV) и pH раствора при комплексобразовании селенита с ДАН (образование пиазоселенола). Образцы (0,1-1,0 г), как правило, выдерживают с концентрированной азотной кислотой не менее 12 часов. После этого вводят хлорную кислоту (или в сочетании с фтористоводородной кислотой) и концентрируют минерализат при температуре испарения азотной кислоты. Затем температуру смеси повышают и нагревают до появления паров хлорного ангидрида. После охлаждения смеси

вносят 1 мл бидистиллированной воды и вновь нагревают раствор до паров хлорного ангидрида. На этой стадии процесс «дымления» в полужакрытых системах длится до 15 мин. В этом случае остатки азотной кислоты удаляются полностью. Затем полученный бесцветный минерализат обрабатывают разбавленной хлороводородной кислотой для восстановления Se (VI) до Se (IV). И, наконец, минерализат разбавляют бидистиллированной водой, добавляют маскирующие реагенты и устанавливают значение pH около 2,5-3,0, используя индикаторы (метиловый оранжевый, феноловый красный, тимоловый синий), а затем вносят раствор ДАН в 0,1 М HCl. В этом случае pH раствора становится оптимальным, составляя 1,8-2,0.

Несмотря на селективность данного метода, он достаточно трудоемок, продолжителен по времени (три дня), требует больших материальных затрат и позволяет определять только валовое содержание селена.

Нами разработана методика определения концентрации селеноорганических соединений в биологически активных добавках методом ВЭЖХ с УФ – детектированием, заключающаяся в том, что анализируемую пробу предварительно растворяют в смеси ацетонитрил-вода, взятой в объемном соотношении 1:2,0-2,3, в качестве подвижной фазы используют бинарную смесь на основе ацетонитрила-воды в соотношении 90-10 об.% при скорости пропускания ее 0,6-0,8 мл/мин, а детектирование осуществляют при длине волны 200-250 нм.

Методика отработана на примере определения микроколичеств селеноорганических соединений - препаратов группы «Селекор», используемых для обогащения БАДов. При хроматографическом определении селекора используют прибор, состоящий из двух насосов (Клауер), инжектора, УФ-спектрофотометра 320 (Hitachi) с жидкостной кюветой объемом 7 мкл и объемом петли 20 мкл.

Для выбора оптимальных условий определения «селекора» посредством ВЭЖХ с УФ-детектором были получены спектры поглощения вещества в различных системах растворителей, представленных на рис. 1., где:

- 1 - ацетонитрил-ацетатный буфер pH 4,7 (80%-20%);
- 2 - ацетонитрил-ацетатный буфер pH 4,7 (92,5%-7,5%);
- 3 - ацетонитрил-ацетатный буфер pH 4,7 (97,5%-2,5%);
- 4 - ацетонитрил-метанол (80%-20%);
- 5 - ацетонитрил-вода (76%-24%);
- 6 - ацетонитрил-вода (60%-40%);
- 7 - ацетонитрил-вода (90%-10%).

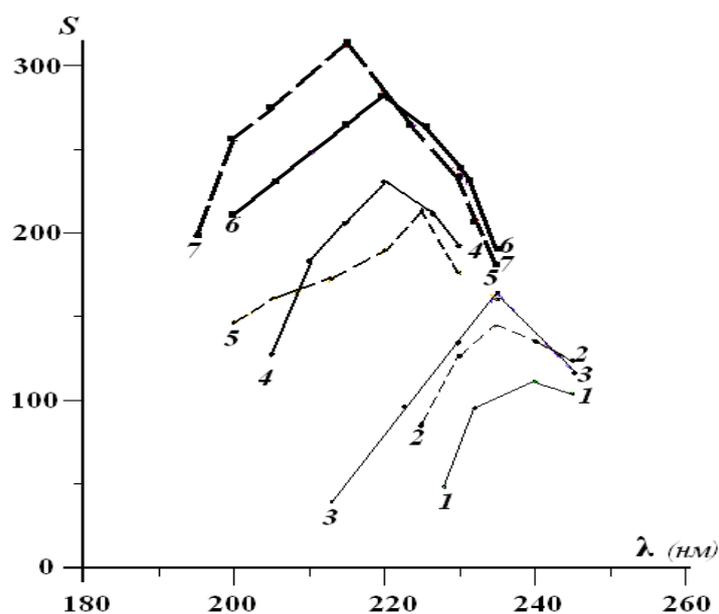


Рис. 1. Спектры поглощения вещества в различных системах растворителей.

Анализ спектров поглощения (рис. 1) показывает сдвиг максимальной абсорбции вещества в более длинноволновую область при использовании нейтральных растворителей в смеси с бидистиллированной водой. Наиболее оптимальной является смесь с содержанием воды 10%, увеличение или уменьшение количества ацетонитрила в бинарной смеси приводит к снижению предела обнаружения анализируемого вещества.

Основным компонентом бинарной смеси элюента был выбран ацетонитрил с целью:

- а) сохранения гомогенности системы (экстрагент – ацетонитрил, элюент – ацетонитрил);
- б) повышения чувствительности определения селекора (слабое поглощение элюента);
- в) снижение межмолекулярных взаимодействий в системе: селекор-растворитель при поглощении квантов облучаемого света.

Анализ осуществляли посредством ВЭЖХ с УФ-детектором. Условия анализа: аналитическая колонка С18 (Диасфер-200, 5 мкм, 150 мм × 4,6 мм в диаметре), детектор УФ-спектрофотометр 320 (Hitachi) с жидкостной кюветой 7 мкл. Измерения осуществляли при длине волны 215 нм. Элюент - ацетонитрил (для ВЭЖХ)–вода бидистиллированная в соотношении 9:1 (об.%). Скорость элюирования - 0,75 мл/мин. Давление в колонке 40-45 бар.

Для построения калибровочной кривой использовали БАД «Селекор» (ТУ 9291-007-59582032) с концентрациями (мкг): 1.25; 2.5; 3.75; 5. Данные по содержанию пищевой добавки «Селекор» в солях представлены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание пищевой добавки «Селекор» в солях

Наименование соли	Общий селен, мг/кг	«Селекор», мг/кг
Соль 1 (изготовитель ООО «В-МИН»)	2,45±0,16	7,5±0,09
	2,6±0,19	7,9±0,05
	2,5±0,19	7,6±0,06
Соль 2 (изготовитель НП ООО «Биосан»)	5,13±0,17	15,7±0,03
	5,22±0,18	15,9±0,04
	5,10±0,11	15,6±0,03
Соль 3 (изготовитель НП ООО «Биосан»)	2,42±0,19	6,86±0,11
	2,14±0,28	6,01±0,09
	2,40±0,21	6,76±0,10
Биологическая активная добавка к пище. Селекор макси Производитель ООО «СЕЛЕКОР»	67,5±0,29	206,5±0,12
	69±0,21	210±0,19
	66,5±0,19	203,5±0,36

Метод позволяет проводить селективное определение концентрации диметилдипиразолиселенида в поваренной соли, в биологически активной добавке к пище «Селекор макси» и, тем самым, получать непосредственно данные о концентрации селенида.

Литература

Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Хушвахтова С.Д., Данилова В.Н., Боев В.А., Барабанщикова Л.Н., Чудинова Е.А. Особенности количественного определения селена в биоматериалах//Вестник Тюменского государственного университета, 2010. № 3. С. 206-214.

УДК 550.34.016

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И АКУСТОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД.

Шихова Н.М., Цельмович В.А., Патонин А.В.

Геофизическая обсерватория «Борок» Института физики Земли, п. Борок Ярославской обл. (extern@borok.yar.ru)

INTERRELATION OF STRUCTURE AND ACOUSTOMECHANICAL PROPERTIES OF ROCKS.

Shikhova N.M., Tselmovich V.A., Patonin A.V.

Borok Geophysical Observatory Schmidt Institute of Physics of the Earth, RAS, Borok, Yaroslavl' Region (extern@borok.yar.ru)

Abstract. Analysis of polished sections of sandstones with the use of digital micrographs was carried out. The indices of connectivity and self-similarity of structure of various types of sandstones, including kerogen-containing rock, are estimated. Examples of the distributions of acoustic activity arising during laboratory tests of these materials under conditions of one-axis deformation are considered. It is shown that the character of the distributions of acoustic activity is related to the structural features of the samples, the parameters of which are characterized by the results of microphotographic analyzes. This makes it possible to evaluate the change in the structure of the test sample at various stages of its stress-strain state.

Keywords: rock, acoustic emission, image analysis, self-similarity, porosity, grain circularity

Образование горной породы обусловлено процессами осаждения, сжатия, разрушения, цементации. При этом образуются частицы и поры различного размера. Самоподобие структуры горных пород может быть охарактеризовано степенной зависимостью количества частиц данного размера от их размера. Причем зависимость эта справедлива в диапазоне нескольких порядков величин. Вместе с тем известны степенные зависимости, проявляющиеся в акустических свойствах горных пород. При проведении лабораторных испытаний образцов горных пород на управляемом прессе INOVA в условиях одноосной и трехосной деформации регистрируется непрерывный поток акустической эмиссии (АЭ), излучаемой образцом. Данный поток несет в себе информацию о внутренней структуре образца, однородности его зернистости, характере пористости, наполненности флюидом. Так как условия формирования породы (температура, давление, влияние глубины) различны, то для разных пород получаются разное значение индексов самоподобия. При этом ряд горных пород не обладает выраженными свойствами самоподобной (фрактальной) структуры.

Цель данной работы - проанализировать структурные характеристики образцов песчаников различных типов и выявить их связь со степенными параметрами АЭ.

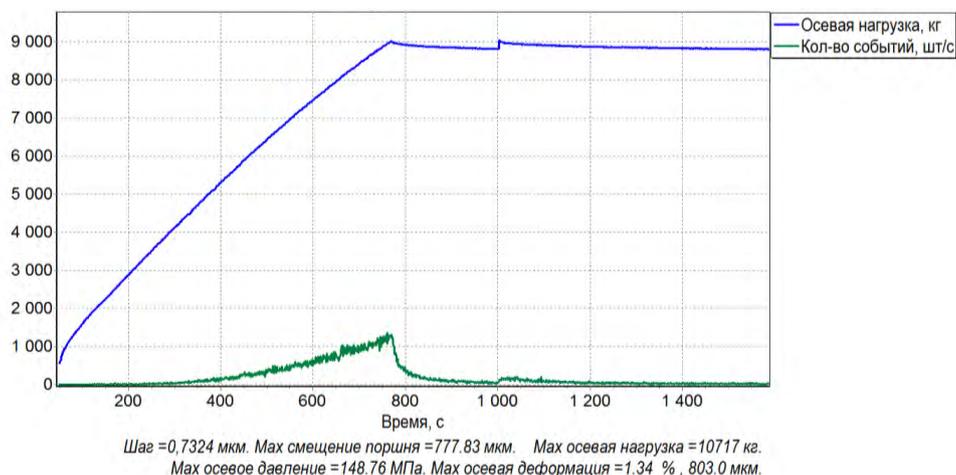


Рис. 1. Типичная нагрузочная характеристика при проведении испытания на прессе INOVA.

Материал и методика анализа

В качестве материала использовали цилиндрические ($h=60\text{мм}$, $r=15\text{мм}$) образцы трех типов песчаников, отличающихся величиной пористости и характерными размерами зерен (таблица 1). Один из песчаников содержал кероген. Эксперименты на выбранных типах песчаников проводились в условиях нагружения с постоянной скоростью деформации равной $10^{-6}/\text{с}$ (Патонин, 2006). Фрагмент нагрузочной кривой одного из экспериментов представлен на рис.1. В результате обработки потока АЭ формируется бюллетень акустических событий, который содержит амплитуду, энергию и время каждого идентифицированного события. Общее количество акустических событий, регистрируемых при проведении эксперимента, может достигать 15×10^6 при разрешении по времени до 5000 событий в секунду. Статистическая обработка бюллетеня предполагала расчет показателей самоподобия потока акустических событий в скользящем временном окне 120 – 500 с.

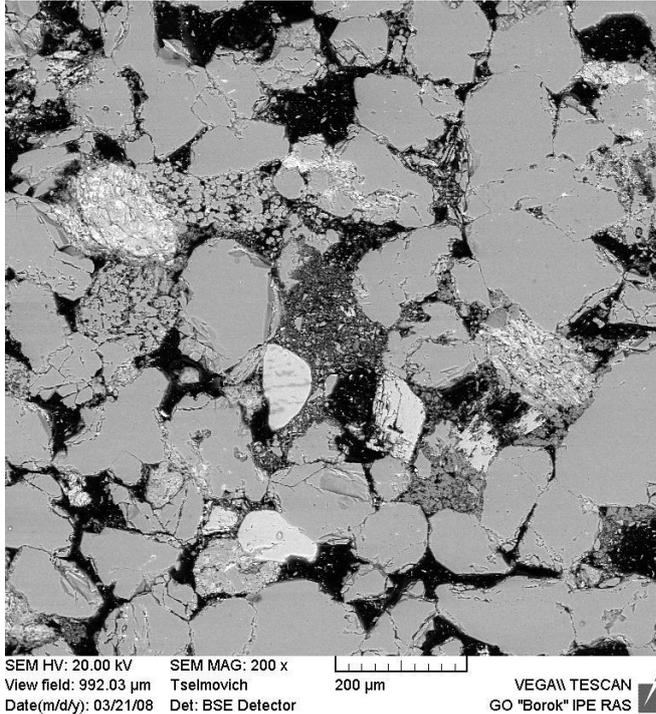


Рис. 2. Микрофотография аншлифа песчаника *Berea*.

Для анализа бюллетеня сигналов АЭ выбирался начальный участок нагружения до момента образования магистрального разлома. На этом этапе происходит схлопывание изначально имеющихся в образце пор, частичное уплотнение материала, без дилатансии и взаимного проскальзывания отдельных зерен. Данный этап можно характеризовать как упругий с небольшой пластикой. По мере увеличения деформации интенсивность потока акустической эмиссии возрастает до 1000 событий в секунду.

Аншлифы исходных материалов анализировались с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA II. Обработка полученных микрофотографий проводилась в пакете ImageJ (<https://imagej.net>). Рассчитывалось отношение площади пор к общей площади изображения, полученное значение принималось за пористость образца (Кадыров, Закиров 2016). Фрактальная Хаусдорфова размерность (D) порового пространства вычислялась методом

клеточного покрытия (Федер,1991). Степень округлости зерен оценивали показателем $Circ=4*\pi*S/p^2$, где S - площадь, а p - периметр зерна. Зависимость числа зерен (N) от их линейных размеров (L) аппроксимировали степенной функцией вида $N \sim L^{-c}$, зависимость числа событий АЭ от их энергии - степенной функцией $N \sim E^{-b}$. Методом наименьших квадратов оценивались коэффициенты c, b для аппроксимаций с достоверностью не менее 0.9.

Результаты и обсуждение

Результаты анализа аншлифов и потока акустической эмиссии сведены в таблицу 1. На рис. 2 представлена фотография аншлифа песчаника *Berea*. Серым цветом показаны зерна, составляющие структуру материала, черным - поровое пространство. Распределения зерен *Berea* по размерам показаны на рис. 3а. Достоверность аппроксимации этого распределения степенной функцией $N \sim L^{-c}$ может быть охарактеризована как коэффициентом детерминации, значение которого близко к 1, так и стандартной погрешностью Δc , причем $c/\Delta c \ll 3$. Отметим, что для песчаников двух других типов степенное распределение зерен по размерам статистически менее достоверно. Анализ распределений акустических событий по амплитудам (рис. 3б) показал, что наибольшее значение величины показателя b на начальных стадиях эксперимента выявлено для песчаника *Berea* (таблица 1), то есть вклад акустических событий с меньшей амплитудой у песчаника этого типа достоверно больше, чем у двух других. При этом точность аппроксимации акустических распределений степенной зависимостью у всех песчаников одинаково высока.

Структура трех типов песчаника различна: показатель распределения зерен по размеру (c) у *Berea* наименьший, что свидетельствует о большей выровненности в распределении долей зерен разных линейных размеров, при этом из трех представленных типов песчаников степень округлости зерен у *Berea* - наибольшая. Можно предположить, что при нагружении *Berea* в процессе разрушения одиночного зерна образуется несколько мелких, в то время как при аналогичном процессе в *CastleGate* при разрушении одного зерна чаще всего образуется только два более мелких зерна, близких по размеру.

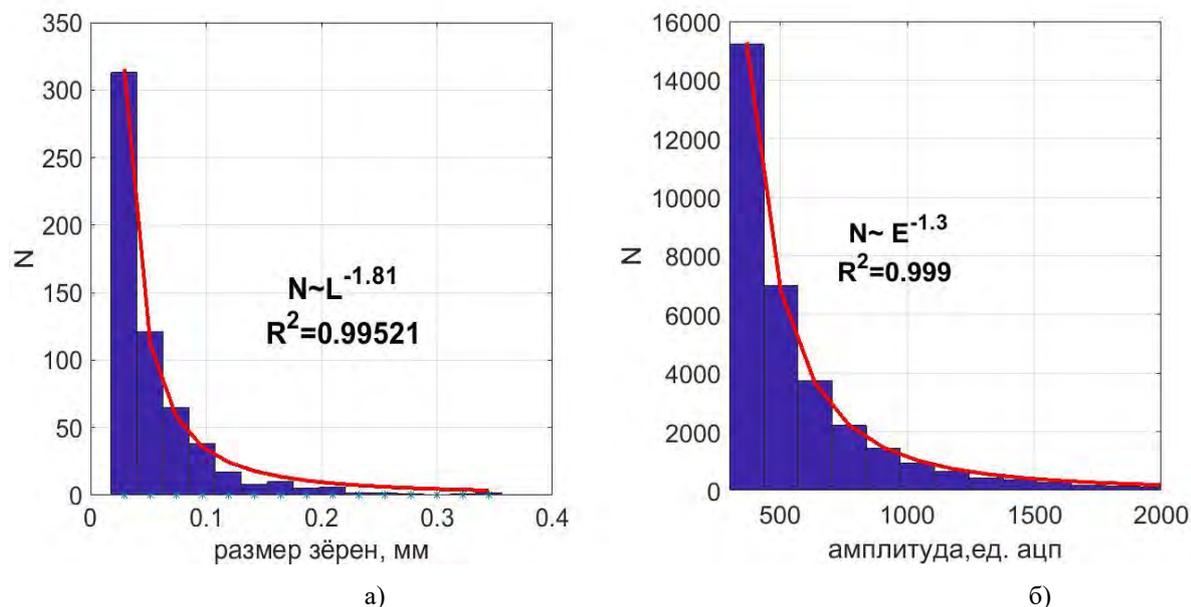


Рис.3. Песчаник *Berea*. а- распределение по размерам зерен, б- распределение по амплитудам акустических событий.

Таблица 1. Характеристики структуры и акустических свойств песчаников.

Тип образца	Пористость расчетная	Окатанность зёрен	$c \pm \Delta c$	$b \pm \Delta b$	$D \pm \Delta D$
<i>Berea</i>	23.37%	0.63 ± 0.006	1.81 ± 0.07	1.3 ± 0.03	1.67 ± 0.12
<i>Kerogen</i>	8.31 %	0.3 ± 0.004	2.23 ± 0.6	1.17 ± 0.06	1.29 ± 0.16
<i>CastleGate</i>	19.53%	0.49 ± 0.008	1.94 ± 0.25	1.09 ± 0.07	1.61 ± 0.12

Микрофотографии аншлифов песчаников *CastleGate* и *Kerogen* показаны на рис. 4а и рис. 4б соответственно. Расчет пористости материала, сделанный по микрофотографиям, показал, что полученные значения коэффициентов общей пористости для этих типов песчаников отличаются от полученных по инструментальным измерениям не более чем в 1,15 раз. Величины фрактальной размерности порового пространства песчаников *Berea* и *CastleGate* близки, что является показателем одинаковой величины положительной связности их порового пространства (Филатов, 2006). Связность же песчаника *Kerogen*, рассчитанная с помощью фрактальной размерности, отрицательна, что обусловлено наличием изолированных пор.

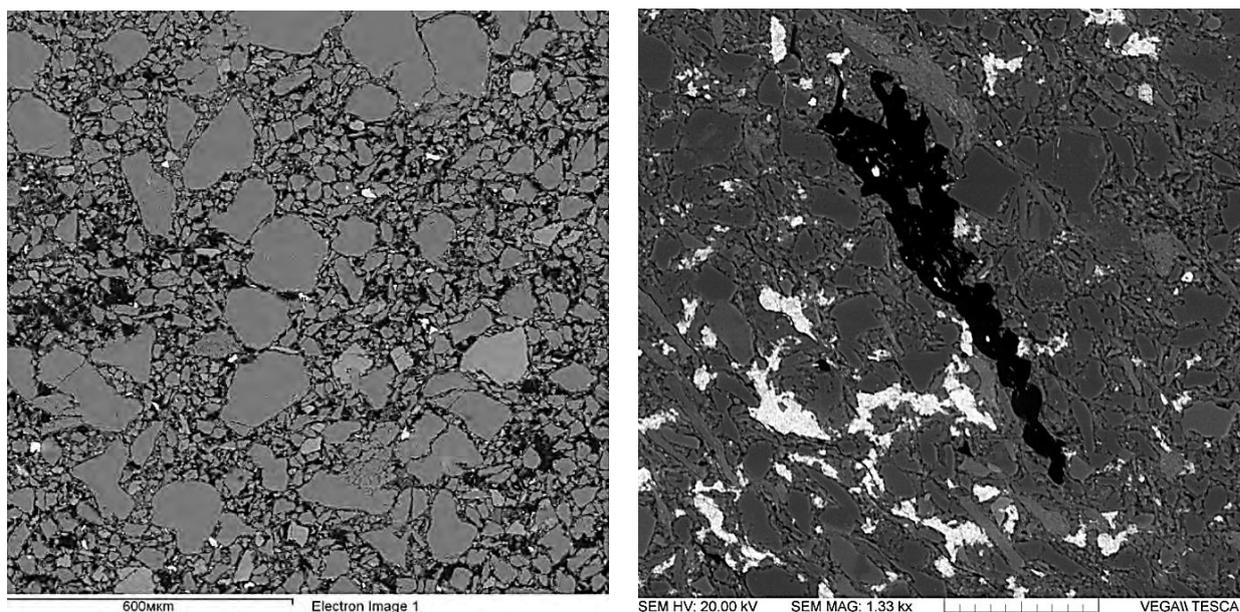


Рис.4. Микрофотографии аншлифов а-CastleGate, б- кероген.

Заключение

На основе цифровых изображений проведен анализ аншлифов образцов горных пород с целью расчетов параметров пористости. Оценены показатели связности и самоподобия разных по структуре материалов, включая керогеносодержащие породы. Проанализированы показатели распределений акустической активности, возникающей в ходе лабораторных испытаний различных по структуре образцов горных пород в условиях одноосной деформации. Выявлено, что характер распределений акустической активности связан с особенностями структуры песчаников, обнаруженными в результате анализа аншлифов. Это позволяет прогнозировать динамику разрушения испытываемого образца на различных стадиях его напряженно-деформационного состояния. Показано, что характеристики песчаника *Berea* (наибольшие значения пористости, статистически достоверное степенное распределение зерен по размерам, большая округлость зерен, положительная величина связности порового пространства) определяют и более высокие, чем для других песчаников, значения показателя степенного распределения акустических событий на начальной стадии нагружения. Предполагается, что особенности структуры порового пространства песчаника, содержащего кероген (низкая пористость, отрицательные значения связности порового пространства - изолированность пор, слабая окатанность зерен и др.), обуславливают широкий диапазон изменений показателей ν и σ и их слабую взаимосвязь.

Работа выполнена в рамках гос. заданий № 0144-2014-0096 "Физика переходных и триггерных процессов в сейсмичности: лабораторное моделирование, полевые наблюдения, петрофизический анализ", № АААА-А17-117040610183-6 "Пространственно-временная структура древнего геомагнитного поля и петрофизика магнитных минералов как индикаторов геологических и геофизических процессов" и при поддержке гранта РФФ 16-47-02-003.

Литература

- Кадыров Р. И., Закиров Т. Р. 2D фрактальный и мультифрактальный анализ пустотно-пористого пространства карбонатных коллекторов нефти // Нефтяное хозяйство. 2016. № 11. С. 72-74.
- Патонин А.В. Геофизический комплекс INOVA : методика и техника лабораторного эксперимента // Сейсмические приборы, 2006, вып. 42, с. 3–14.
- Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с.
- Филатов В. В. О связи физических параметров горных пород с процессами аномальной диффузии// Материалы междунар. конгресса "Интерэкспо Гео-Сибирь". 2006. Т.5 С. 63-67.

УДК 550.42

ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ ФУГИТИВНОСТИ КИСЛОРОДА (f_{O_2}) В ЭКСПЕРИМЕНТАХ НА УСТАНОВКЕ ВЫСОКОГО ГАЗОВОГО ДАВЛЕНИЯ С ВНУТРЕННИМ НАГРЕВОМ (ИHPV)**Чевычелов В.Ю., Корнеева А.А.***Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (chev@iem.ac.ru)***EVALUATION OF THE OXYGEN FUGACITY (f_{O_2}) IN EXPERIMENTS IN INTERNALLY HEATED PRESSURE VESSEL (IHPV)****Chevychelov V.Yu., Korneeva A.A.***Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district (chev@iem.ac.ru)*

Abstract. Experimental method of buffer associations is used to evaluate the gas regime of complex reactions occurring at elevated P and T . Two-capsule technique, first proposed by G. Eyster, is usually used for monitoring f_{O_2} . The oxygen fugacity (f_{O_2}) in experiments in internally heated pressure vessel ("gas bomb") was evaluated at $T=1000^\circ\text{C}$ and $P=200\text{ MPa}$ using various solid oxygen buffers (Co-CoO, Ni-NiO, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Cu-Cu₂O). These buffers were chosen according with paper (Chou, 1987), and the f_{O_2} values for these P - T parameters were calculated using the formula $\log(f_{O_2})_{P,T} = A/T + B + C(P-1)/T$. The calculated $\log(f_{O_2})_{P,T}$ were equal (in atm.): -11.86 for Co-CoO; -10.23 for Ni-NiO; -5.48 for $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and -6.02 for Cu-Cu₂O. The experiments were carried out in sealed double Pt capsules. A buffer mixture was placed in the inner capsule, and H₂O was poured into the external capsule to increase the work period of the buffer. The initial buffer mixtures were composed in such proportions as: 85 wt.% Co (Ni) and 15 wt.% CoO (NiO); 15 wt.% Fe_3O_4 (Cu) and 85 wt.% Fe_2O_3 (Cu₂O). The duration of the experiments was 1 day. After the experiments X-ray phase studies of buffer mixtures were carried out. It was found that in both experiments, both components of the buffer were retained, but their ratios changed significantly. In the experiments with Co-CoO and Ni-NiO, the quantity of oxidized phases increased due to more reduced ones. In experiments with $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Cu-Cu₂O, in contrast, the quantity of more reduced phases increased. Thus the value of $\log(f_{O_2})$ is in the range $\approx -10 \div -6$ or Ni-NiO + $\approx 2\text{-}3$ in experiments in our "gas bomb" at $T=1000^\circ\text{C}$ and $P=200\text{ MPa}$. Our results coincide with the data, $\log f_{O_2} \approx \text{Ni-NiO} + 3.5$, reported in (Berndt et al., 2005).

Keywords: oxygen buffer, oxygen fugacity, experiment, internally heated pressure vessel (IHPV), buffer association

Для оценки газового режима сложных реакций, протекающих при повышенных P и T , применяют экспериментальный метод буферных ассоциаций (Некрасов и др., 1982). Для контроля f_{O_2} обычно используется двухампульная методика, впервые предложенная Г. Эйстером (Eugster, 1957).

С использованием различных твердых кислородных буферов (Co-CoO, Ni-NiO, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Cu-Cu₂O) была оценена фугитивность кислорода (f_{O_2}) в экспериментах на установке высокого газового давления с внутренним нагревом («газовая бомба») при $T=1000^\circ\text{C}$ и $P=200\text{ MPa}$. Данные буферы были выбраны, и по формуле $\log(f_{O_2})_{P,T} = A/T + B + C(P-1)/T$ были рассчитаны величины f_{O_2} для этих P - T параметров в соответствии с работой (Chou, 1987). Рассчитанные $\log(f_{O_2})_{P,T}$ составили (в atm.): -11.86 для Co-CoO; -10.23 для Ni-NiO; -5.48 для $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и -6.02 для Cu-Cu₂O.

Эксперименты были проведены в двойных заваренных Pt ампулах. Во внутреннюю ампулу помещалась буферная смесь, а во внешнюю заливали H₂O для увеличения длительности работы буфера. Исходные буферные смеси были составлены в таких пропорциях: 85 мас.% Co (Ni) и 15 мас.% CoO (NiO); 15 мас.% Fe_3O_4 (Cu) и 85 мас.% Fe_2O_3 (Cu₂O). Длительность опытов была 1 сут. После опытов были проведены рентгенофазовые исследования буферных смесей.

Установлено, что во всех проведенных экспериментах сохранялись оба компонента буфера, но их соотношения существенно изменялись. В опытах с Co-CoO и Ni-NiO количество окисленных фаз увеличилось за счет более восстановленных. В опытах с $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Cu-Cu₂O в

противоположность этому возросло количество более восстановленных фаз. Таким образом, в экспериментах на «газовой бомбе» при $T = 1000^\circ\text{C}$ и $P = 200$ МПа величина $\log(f_{\text{O}_2})$ находится в диапазоне $\approx -10 \div -6$ или $\text{Ni-NiO} + \approx 2-3$. Наши результаты совпадают с данными, $\log f_{\text{O}_2} \approx \text{Ni-NiO} + 3.5$, приведенными в работе (Berndt et al., 2005).

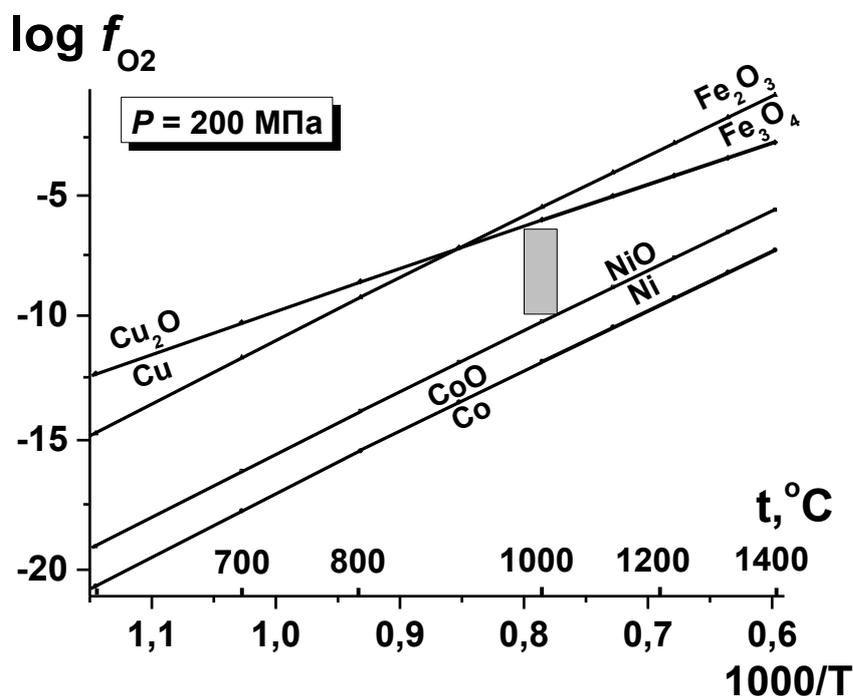


Рис. 1. Оценка величины фугитивности кислорода (f_{O_2}) в экспериментах на установке высокого газового давления с внутренним нагревом (ИРВ).

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-05-01001А.

Литература

- Некрасов И.Я., Горбачев Н.С., Соболев В.П., Бокша С.С. Контроль f_{S_2} и f_{O_2} при изучении равновесий в рудных системах // В кн.: Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления. 1982. М.: Наука. С. 180-187.
- Berndt J., Коепке J., Holtz F. An experimental investigation of the influence of water and oxygen fugacity on differentiation of MORB at 200 МПа // J. Petrol. 2005. V. 46. P. 135-167.
- Chou I.M. Oxygen buffer and hydrogen sensor techniques at elevated pressures and temperatures // In: Hydrothermal experimental techniques. 1987. A Wiley-Interscience Publication. P. 61-99.
- Eugster H.P. Heterogenous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 1760-1761.

Авторский указатель

Аверин А.А.	356	Бычков А.Ю.	136, 199, 203, 236	Жариков А.В.	267
Азарова Н.С.	89	Бычков Д.А.	114, 117, 257	Жаркова В.О.	425
Аксенов С.М.	247	Варламов Д.А.	13, 207	Жаркова Е.В.	133
Алексеев В.А., кфмн	286, 329	Векслер И.В.	97	Зайцев М.А.	365
Алексеев В.А., дхн	180, 185	Верховский А.Б.	145	Захарова Е.В.	425, 429
Аленина М.В.	221	Витовтова В.М.	267	Захарченко Е.С.	64, 68
Алехин Ю.В.	257	Власова Л.Н.	401	Здрокоев Е.В.	24
Алферьева Я.О.	93, 136, 140, 143, 153	Волков А.Е.	286	Зевакин Д.Е.	419
Аносова М.О.	97, 441	Волков А.С.	247	Зевакин Е.А.	419
Арефьев А.В.	5, 57	Воронина Л.П.	409	Зинин П.В.	64
Асавин А.М.	97, 102, 145, 189	Воропаев С.А.	318	Зиновьева Н.Г.	136, 299, 356
Ахмеджанова Г.М.	136, 214, 397, 405	Вудланд А.	149	Иванов А.А.	318
Багуля А.В.	286	Габитов Р.И.	168	Иванов М.В.	156
Бадеха К.А.	302	Галимов Э.М.	318, 401	Игнатъев Ю.А.	121
Бадюков Д.Д.	290, 337, 341	Гаранин В.К.	31, 89	Ирифуне Т.	45
Балашов В.Н.	185	Герасимов М.В.	365	Искрина А.В.	28
Балицкая Л.В.	243	Гердес А.	149	Исмаилова Л.С.	42, 64
Балицкий В.С.	243, 383	Гирнис А.В.	149	Каги Х.	341
Баранов А.В.	261	Гоневчук В.Г.	195	Казанский А.Ю.	352
Баранов Г.В.	238	Гончаров А.	77	Калинин Г.М.	207
Баренбаум А.А.	294	Гончарова Л.А.	286	Калинина Г.В.	286
Баталева Ю.В.	9, 24, 53	Горбачев Н.С.	16, 20	Калмыков А.Г.	199
Безаева Н.С.	290	Горбачев П.Н.	299	Калмыков Г.А.	199
Безмен Н.И.	299	Горбунов А.А.	97	Карасева О.Н.	397
Бинди Л.	45	Горбунов С.А.	286	Карасева О.Н.	421
Бобров А.В.	28, 42, 45	Гореликова Н.В.	195	Киселева М.С.	445
Бовкун А.В.	89	Граменицкий Е.Н.	136, 140, 143, 153, 214	Князев М.И.	238
Борздов Ю.М.	9, 24, 254	Громяк И.Н.	185	Ковальская Т.Н.	207
Бортников Н.С.	195	Гурбанова О.А.	247	Когарко Л.Н.	110
Брай Г.П.	149	Данилова В.Н.	394, 449	Коновалова Н.С.	286
Бричкина Е.А.	261	Девина О.А.	306	Коногорова Д.В.	31
Бубликова Т.М.	243, 383	Демидова С.И.	302	Кононкова Н.Н.	121, 302
Бугаев И.А.	199	Димитрова О.В.	247	Коноплева И.В.	401
Буйкин А.И.	145	Дмитриева А.С.	93	Коптев-Дворников Е.В.	114, 117, 133
Булатов В.К.	149	Днестровский А.Ю.	318	Корепанов Я.И.	271, 274
Булатов К.М.	64	Дорогокупец П.И.	277	Коржинская В.С.	160, 211
Бурмистров А.А.	185	Дорофеева В.А.	306, 310	Корнеева А.А.	456
Бурнакова Ю.В.	226	Достовалов В.А.	433	Коротченкова А.Ю.	348
Бутвина В.Г.	13	Дроздова О.Ю.	416	Костюк А.В.	16, 20
Бухтияров П.Г.	164	Дубинина Е.О.	195		125, 129, 136, 160, 207, 214, 405, 429
Бушмин С.А.	156	Дубровинский Л.С.	28, 68	Котельников А.Р.	
Быков А.А.	64	Дунаева А.Н.	314, 322	Котельникова З.А.	160, 214
Быстров И.Г.	365	Еремин Н.Н.	28, 42	Котова Н.П.	217, 219, 229
		Еремин О.В.	263	Кравец К.Ю.	409
		Ермаков В.В.	394, 449	Криулина Г.Ю.	31
		Ермина О.С.	203		

Кронрод В.А.	314, 322, 326	Новикова А.С.	93	Сорокин Е.М.	360, 365
Кронрод Е.В.	326	Новоселов И. Д.	53	Спивак А.В.	28, 64, 6 8
Крук А.Н.	34, 61	Носова А.А.	89	Старков Н.И.	286
Крюкова Е.Б.	121	Окатышева Н.М.	286	Стенников А.В.	203
Кряжев С.Г.	195	Ополченцев А.М.	185	Столярова Т.А.	261
Кубракова И.В.	413, 441, 445	Осадчий Е.Г.	261, 271, 274		125, 129, 160, 214, 405
Кузин А.М.	386, 390	Остроумов С.А.	394	Сук Н.И.	
Кузнецова О.В.	401	Офудзи Х.	341	Султанов Д.М.	16, 20
Куровская Н.А.	121	Павлова Т.А.	286	Тан Найнг Со	286
Кусков О.Л.	314, 326		9, 24, 53, 254	Тарнопольская М.Е.	236
Куюнко Н.С.	329	Пальянов Ю.Н.		Таусон В.Л.	238
Лаврентьева З.А.	333, 344	Панкрушина Е.А.	356		168, 189, 413, 441, 445
Лакштанов Л.З.	397	Патонин А.В.	452	Тютюнник О.А.	
Лапицкий С.А.	416	Перегякко И.С.	125, 129	Устинова Г.К.	369
Лебедев Е.Б.	267, 419	Персииков Э.С.	164	Федькин В.В.	72
Лиманов Е.В.	13, 64	Печерский Д.М.	352	Фяйзуллина Р.В.	257
Липко С.В.	238	Подбородников И.В.	5, 57	Ханин В.А.	348
	5, 38, 49, 57, 77, 85, 337, 341	Полухина Н.Г.	286	Хисина Н.Р.	356
Литасов К.Д.		Польской П.Ф.	214	Ходоревская Л.И.	171
		Поляков В.Б.	221	Хохряков А.Ф.	254
Литвин Ю.А.	64, 68	Попова Н.А.	437	Хушвахтова С.Д.	394, 449
Лобастов Б.М.	437	Попович А.А.	238	Цельмович В.А.	373, 452
Логинов Б.А.	238	Похиленко Н.П.	337	Чаньшев А.Д.	38, 77
Луканин О.А.	121	Ращенко С.В.	5, 57		175, 177, 456
Люль А.Ю.	333, 344	Редькин А.Ф.	229, 251	Чевычелов В.Ю.	
Люхин А.М.	373	Родкин М.В.	267	Чепуров А.А.	81
Макалкин А.Б.	310, 322	Румачик М.М.	348	Чернявский М.М.	286
Макаров В.А.	437	Русак А.А.	136, 143	Чесалова Е.И.	102
Макарова М.А.	421	Рязанцев К.М.	365	Шаповалов Ю.Б.	160, 207
Марков Г.П.	352	Савина Е.А.	125, 129		5, 38, 49, 57, 85
Мартиросян Н.С.	38	Салова Т.П.	168	Шацкий А.Ф.	
	405, 425, 429	Сафонов О.Г.	13, 64	Шеремет В.А.	373
Мартынов К.В.		Севастьянов В.С.	318, 401	Шихова Н.М.	452
Марченко Е.И.	28, 42	Семеняк Б.И.	195	Шорников С.И.	281, 375, 379
Матросова (Сироткина) Е.А.	45	Сенин В.Г.	133, 356	Шубин И.И.	133
Медведева Л.С.	185	Сеткова Т.В.	243, 383	Щедрина Т.В.	286
Медков М.А.	433	Сидкина Е.С.	199		136, 140, 143, 153, 214
Минин Д.А.	49	Силантьев С.А.	413, 441	Щекина Т.И.	
Мироненко М.В.	221	Сильянов С.А.	226, 232	Щербаков В.Д.	365
Молчанов В.П.	433	Симакин А.Г.	168	Эпова Е.С.	263
	16, 20, 164, 243, 251, 383, 429	Скрипник А.Я.	329, 348		365, 376, 379
Некрасов А.Н.		Слюта Е.Н.	365	Яковлев О.И.	
		Смагунов Н.В.	238	Ямнова Н.А.	247
Некрасова Н.А.	226, 232	Смирнов С.З.	195		
Нефедьев Ю.А.	326	Сокол А.Г.	34, 61		
Никитин С.М.	348	Соколова Е.Н.	195		
		Соколова Т.С.	277		

СОДЕРЖАНИЕ

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ РТ ПАРАМЕТРАХ	5
ВЛИЯНИЕ КАЛИЯ НА РЕАКЦИЮ, КОНТРОЛИРУЮЩУЮ СОЛИДУС КАРБОНАТИЗИРОВАННОГО ПЕРИДОТИТА ПРИ 6 ГПа. Арефьев А.В., Подбородников И.В., Рашенко С.В., Шацкий А.Ф., Литасов К.Д. <i>EFFECT OF POTASSIUM ON THE REACTION CONTROLLING SOLIDUS OF CARBONATED PERIDOTITE AT 6 GPa. Arefyev A.V., Podborodnikov I.V., Shatskiy A.F., Litasov K.D.</i>	5
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБИДА ЖЕЛЕЗА С СУЛЬФИДАМИ, ОКСИДАМИ И СИЛИКАТАМИ ПРИ Р,Т-ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ. Баталева Ю.В., Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М. <i>EXPERIMENTAL MODELING OF INTERACTION OF IRON CARBIDE WITH SULFIDES, OXIDES AND SILICATES UNDER LITHOSPHERIC MANTLE CONDITIONS. Bataleva Yu.V., Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M.</i>	9
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ФЛОГОПИТИЗАЦИИ: ПИРОП + ЭНСТАТИТ = ФЛОГОПИТ В ПРИСУТСТВИИ ФЛЮИДА H ₂ O-KCL ПРИ 5 ГПА. Бутвина В.Г., Лиманов Е.В., Сафонов О.Г., Варламов Д.А. <i>EXPERIMENTAL STUDY OF THE REACTION OF FLOGOPITIZATION: PYROPE + ENSTATITE = PHLOGOPITE IN THE PRESENCE OF THE H₂O-KCL FLUID AT 5 GPa. Butvina V.G., Limanov E.V., Safonov O.G., Varlamov D.A.</i>	13
ПЛАВЛЕНИЕ H ₂ O-СОДЕРЖАЩЕГО ПЕРИДОТИТА И ЭКЛОГИТА ПРИ Т=1000-1400°C, Р=4 ГПА: ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КРИТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ. Горбачев Н.С., Костюк А.В., Султанов Д.М., Некрасов А.Н. <i>MELTING OF H₂O-CONTAINING PERIDOTITE AND ECLOGITE AT T=1000-1400°C, P=4 GPa: PHASE COMPOSITION AND CRITICAL RELATIONS. Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Soultanov D.M., Nekrasov A.N.</i>	16
ЭКЛОГИТИЗАЦИЯ ПЕРИДОТИТА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С НАДКРИТИЧЕСКИМИ ФЛЮИДОРАСПЛАВАМИ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ). Горбачев Н.С., Костюк А.В., Султанов Д.М., Некрасов А.Н. <i>ECOLOGIZATION OF PERIDOTITE AT INTERACTION WITH SUPERCRITICAL FLUID MELTS (FOR EXPERIMENTAL DATA). Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Soultanov D.M., Nekrasov A.N.</i>	20
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ ОЛИВИН – АНКЕРИТ – СЕРА И ОЛИВИН – СИДЕРИТ – СЕРА ПРИ Р,Т-ПАРАМЕТРАХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ. Здрокров Е.В., Баталева Ю.В., Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М. <i>EXPERIMENTAL STUDY OF PHASE FORMATION IN THE OLIVIN – ANKERITE – SULFUR AND OLIVINE – SIDERITE – SULFUR SYSTEMS UNDER P,T-PARAMETERS OF THE LITHOSPHERIC MANTLE. Zdrokov E.V., Bataleva Yu.V., Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M.</i>	24
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ФАЗ СИСТЕМЫ Ca–Al–O В УСЛОВИЯХ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ ЗЕМЛИ. Искрина А.В., Спивак А.В., Бобров А.В., Дубровинский Л.С., Ерёмин Н.Н., Марченко Е.И. <i>SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF PHASES IN THE SYSTEM Ca–Al–O IN THE TRANSITION ZONE OF THE EARTH. Iskrina A.V., Spivak A.V., Bobrov A.V., Dubrovinsky L.S., Eremin N.N., Marchenko E.I.</i>	28
ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ УНИКАЛЬНЫХ АЛМАЗОВ РОССИИ. Коногорова Д.В., Криулина Г.Ю., Гаранин В.К. <i>PECULIAR PROPERTIES OF THE FORMATION OF UNIQUE RUSSIAN DIAMONDS. Konogorova D.V., Kriulina G.Yu., Garanin V.K.</i>	31
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ МАГНЕЗИТА В СИСТЕМЕ ГАРЦБУРГИТ-ВОДОСОДЕРЖАЩИЙ КАРБОНАТНЫЙ РАСПЛАВ ПРИ 5.5 ГПА И 1200-1350 °С. Крук А.Н., Сокол А.Г. <i>EXPERIMENTAL STUDY OF MAGNESITE STABILITY IN THE GARTSBURGITE-WATER-CONTAINING CARBONATE MELT SYSTEM AT 5.5 GPa AND 1200-1350°C. Kruk A.N., Sokol A.G.</i>	34

РЕАКЦИЯ МАГНЕЗИТ-ЖЕЛЕЗО В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 6-16 ГПа. Мартirosян Н.С., Шацкий А.Ф., Литасов К.Д., Чанышев А.Д.	
<i>MAGNESITE-IRON INTERACTION IN THE PRESENCE OF WATER AT 6-16 GPa. Martirosyan N.S., Shatskiy A., Litasov K.D., Chanyshv A.D.</i>	38
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭФФЕКТОВ КАТИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА СКИАГИТ- Fe-МЭЙДЖОРИТ. Марченко Е.И., Исмаилова Л.С., Еремин Н.Н., Бобров А.В.	
<i>COMPUTER MODELING OF THE INFLUENCE OF CATION ORDERING EFFECTS ON STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF SKIAGITE-Fe-MAJORITE SOLID SOLUTION. Marchenko E.I., Ismailova L.S., Eremin N.N., Bobrov A.V.</i>	42
НАТРИЙ- И ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ ФАЗЫ В МАНТИИ ЗЕМЛИ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В СИСТЕМЕ Na ₂ O-MgO-SiO ₂ -TiO ₂ ПРИ ДАВЛЕНИИ 7–24 ГПа. Матросова (Сироткина) Е.А., Бобров А.В., Бинди Л., Ирифуне Т.	
<i>SODIUM- AND TITANIUM-RICH PHASES IN THE EARTH'S MANTLE (EVIDENCE FROM EXPERIMENTS IN THE Na₂O-MgO-SiO₂-TiO₂ SYSTEM AT 7–24 GPa). Matrosova (Sirotkina) E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Irifune T.</i>	45
ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА Fe-Ni-P ПРИ 6 ГПа. Минин Д.А., Шацкий А.Ф., Литасов К.Д.	
<i>THE PHASE DIAGRAM Fe-Ni-P AT 6 GPa. Minin D.A., Shatskiy A.F., Litasov K. D.</i>	49
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМАХ АНКЕРИТ-ПИРИТ И АНКЕРИТ-ОЛИВИН-ПИРИТ ПРИ РТ-ПАРАМЕТРАХ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ. Новоселов И. Д., Баталева Ю.В., Пальянов Ю.Н.	
<i>EXPERIMENTAL STUDY OF THE INTERACTIONS IN THE ANKERITE-PYRITE AND ANKERITE-OLIVINE-PYRITE SYSTEMS UNDER UPPER MANTLE PT-PARAMETERS.</i> <i>Novoselov I.D., Bataleva Yu.V., Palyanov Yu.N.</i>	53
ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТЕХИОМЕТРИЮ Na-Ca САРБОНАТОВ. Подбородников И.В., Ращенко С.В., Арефьев А.В., Шацкий А.Ф., Литасов К.Д.	
<i>STOICHIOMETRY OF Na-Ca DOUBLE CARBONATES VERSUS PRESSURE AND TEMPERATURE.</i> <i>Podborodnikov I.V., Rashchenko S.V., Arefiev A.V., Shatskiy A.F., Litasov K.D.</i>	57
УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ФЛОГОПИТА ПРИ КАРБОНАТИТОВОМ МЕТАСОМАТОЗЕ ПЕРИДОТИТОВ СУБКРАТОННОЙ ЛИТОСФЕРЫ. Сокол А.Г., Крук А.Н.	
<i>CONDITIONS OF THE PHLOGOPITE FORMSTION AT CARBONATITIC METASOMATISM OF SUBRCATONIC LITHOSPHERE. Sokol A.G., Kruk A.N.</i>	61
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИ 25 - 45 ГПА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИЖНЕМАНТИЙНОГО ФЕРРОБРИДЖМЕНИТА (Mg,Fe)SiO ₃ В АЛМАЗНОЙ ЯЧЕЙКЕ С ЛАЗЕРНЫМ НАГРЕВОМ. Спивак А.В., Захарченко Е.С., Лиманов Е.В., Булатов К.М., Быков А.А., Исмаилова Л.С., Зинин П.В., Сафонов О.Г., Литвин Ю.А.	
<i>INVESTIGATION AT 25 - 45 GPa OF SOLID SOLUTIONS OF THE LOWERMANTLE FERROBRIDGMANITE (Mg,Fe)SiO₃ IN A DIAMOND ANVIL CELL WITH LASER HEATING. Spivak A.V., Zakharchenko E.S., Limanov E.V., Bulatov K.M., Bykov A.A., Ismailova L.S., Zinin P.V., Safonov O.G., Litvin Yu.A.</i>	64
ПЕРИТЕКТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ РИНГВУДИТА (Mg,Fe) ₂ SiO ₄ С ОБРАЗОВАНИЕМ СТИШОВИТА ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЕ МАНТИИ (ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ 20 ГПа). Спивак А.В., Литвин Ю.А., Захарченко Е.С., Дубровинский Л.С.	
<i>PERITECTIC DECOMPOSITION OF RINGWOODITE (Mg, Fe)₂SiO₄ WITH THE FORMATION OF STISHOVITE IN THE TRANSITOTZONE OF THE MANTLE (EXPERIMENT AT 20 GPa).</i> <i>Spivak A.V., Litvin Yu.A., Zakharchenko E.S., Dubrovinsky L.C.</i>	68
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕНОСТИ ЭКЛОГИТОВ МАКСЮТОВСКОГО КОМПЛЕКСА (ЮЖНЫЙ УРАЛ). Федькин В.В.	
<i>GEOCHEMICAL FEATURES OF THE MAKSYUTOV ECLOGITES (SOUTH URAL). Fedkin V.V.</i>	72

КР-СПЕКТРОСКОПИЯ <i>n</i> -ДОКОЗАНА (C ₂₂ H ₄₆) ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ. Чанышев А.Д., Литасов К.Д., Гончаров А.	
<i>RAMAN SPECTROSCOPIC STUDY OF n-DOCOSANE (C₂₂H₄₆) AT HIGH PRESSURES. Chanyshev A.D., Litasov K.D., Goncharov A.</i>	77
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ХРОМИСТЫХ ГРАНАТОВ С ШИРОКИМИ ВАРИАЦИЯМИ СОДЕРЖАНИЯ CaO В СИСТЕМЕ СЕРПЕНТИН-ХРОМИТ-КОРУНД-CaO. Чепуров А.А.	
<i>CRYSTALLIZATION OF Cr-RICH GARNETS WITH WIDE VARIATIONS OF CaO IN THE SYSTEM SERPENTINE-CHROMITE-CORUNDUM-CaO. Chepurov A.A.</i>	81
О ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ АЛМАЗОВ “СМЕШАННОГО” ПАРАГЕНЕЗИСА. Шацкий А.Ф., Литасов К.Д.	
<i>EXPERIMENTAL VIEW ON MINERAL INCLUSIONS OF “MIXED” PARAGENESIS IN DIAMONDS. Shatskiy A.F., Litasov K.D.</i>	85

ОБРАЗОВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГМ 89

КЛИНОПИРОКСЕНЫ И ХРОМШПИНЕЛИДЫ ИЗ ТЯЖЕЛОЙ ФРАКЦИИ КИМБЕРЛИТОВ КИМОЗЕРА (КАРЕЛИЯ). Азарова Н.С., Бовкун А.В., Носова А.А., Гаранин В.К.	
<i>CLINOPYROXENES AND CHROMSPHINELIDES FROM THE HEAVY FRACTION OF KIMBERLITE ROCKS OF KIMOZERO (KARELIA). Azarova N.S., Bovkun A.V., Nosova A.A., Garanin V.K.</i>	89
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ОТНОШЕНИЙ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОНГОНИТОВОГО РАСПЛАВА МАССИВА АРЫ-БУЛАК. Алферьева Я.О., Новикова А.С., Дмитриева А.С.	
<i>EXPERIMENTAL STUDY OF PHASE RELATIONS IN CRYSTALLIZATION OF ONGONITE MELTS FROM THE ARY-BULAK INTRUSION. Alferyeva Ya.O., Novikova A.S., Dmitrieva A.S.</i>	93
ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ОЦЕНКА РАВНОВЕСНОСТИ ИНТЕРСТИЦИАЛЬНОГО РАСПЛАВА С КУМУЛУСНЫМИ МИНЕРАЛАМИ В РАССЛОЕННЫХ КОМПЛЕКСАХ ВОСТОЧНО ПАНСКОГО МАССИВА. Асавин А.М., Аносова М.О., Горбунов А.А., Векслер И.В.	
<i>CONDITIONS FOR CRYSTALLIZATION AND EVALUATION OF THE EQUILIBRIUM OF INTERSTITIAL LIQUID WITH CUMULUS MINERALS IN THE EASTERN PANSKY MASSIVE LAYERED COMPLEX. Asavin A.M., Anosova M.O., Gorbunov A.A., Veksler I.V.</i>	97
ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ГУЛИНСКОГО МАССИВА ПРИ ФРАКЦИОНИРОВАНИИ ЕДИНОГО ПЕРВИЧНОГО РАСПЛАВА. Асавин А.М., Чесалова Е.И.	
<i>NUMERICAL MODEL FOR GENESIS OF MAGMATIC COMPLEXES OF THE GULI PLUTON AS EVIDENCE OF DIFFERENTIATION PROCESS OF A UNIQUE PRIMARY MELT. Asavin A.M., Chesalova E.I.</i>	102
ЭВОЛЮЦИЯ РАСПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВЫХ ЛАРНИТ-НОРМАТИВНЫХ РАСПЛАВОВ, БЛИЗКИХ ПО СОСТАВУ К КИМБЕРЛИТАМ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ). Когарко Л.Н.	
<i>MELT EVOLUTION IN the PROCESS of DIFFERENTIATION of HIGH-CALCIUM LARNIT-NORMATIVE MAGMAS CLOSE IN COMPOSITION TO KIMBERLITES (EXPERIMENTAL DATA). Kogarko L. N.</i>	110
УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЁТА СОДЕРЖАНИЙ МАЛЫХ КОМПОНЕНТОВ (Fe, Mg, K) В ПЛАГИОКЛАЗАХ, РАВНОВЕСНЫХ С РАСПЛАВОМ. Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А.	
<i>EQUATIONS FOR THE CALCULATION OF THE CONTENTS OF SMALL COMPONENTS (Fe, Mg, K) IN PLAGIOCLASE IN EQUILIBRIUM WITH MELT. Koptev-Dvornikov E.V., Bychkov D.A.</i>	114
УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЁТА СОДЕРЖАНИЙ МАЛЫХ КОМПОНЕНТОВ (Mn, Ca, Cr) В ОЛИВИНАХ, РАВНОВЕСНЫХ С РАСПЛАВОМ. Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А.	
<i>EQUATIONS FOR THE CALCULATION OF THE CONTENTS OF SMALL COMPONENTS (Mn, Ca, Cr) IN OLIVINE IN EQUILIBRIUM WITH MELT. Koptev-Dvornikov E.V., Bychkov D.A.</i>	117

ВЛИЯНИЕ ЛЕТУЧЕСТИ ВОДОРОДА НА РАСТВОРИМОСТЬ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ N–C–H–O ЛЕТУЧИХ В БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВАХ ПРИ 1.5 ГПа И 1400°С. Куровская Н.А., Луканин О.А., Игнатъев Ю.А., Кононкова Н.Н., Крюкова Е.Б.

THE INFLUENCE OF HYDROGEN FUGACITY ON THE SOLUBILITY AND SPECIATION OF N–C–H–O VOLATILES IN BASALTIC MELTS AT 1.5 GPa AND 1400°C. Kurovskaya N.A., Lukanin O.A., Ignatjev Yu.A., Kononkova N.N., Kryukova E.B. 121

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ МЕЖДУ ФТОРИДНО-КАЛЬЦИЕВЫМ И ТРАХИРИОЛИТОВЫМ НЕСМЕСИМЫМИ РАСПЛАВАМИ. Перетяжко И.С., Савина Е.А., Котельников А.Р., Сук Н.И.

FEATURES OF DISTRIBUTION OF ELEMENTS-IMPURITIES BETWEEN FLUORIDE-CALCIUM AND TRACHYRHYOLITIC IMMISCIBILITY MELTS. Peretyazhko I.S., Savina E.A., Kotelnikov A.R., Suk N.I. 125

ЭВОЛЮЦИЯ РАСПЛАВОВ ТРАХИРИОЛИТОВ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ. Сук Н.И., Котельников А.Р., Перетяжко И.С., Савина Е.А.

EVOLUTION OF TRACHYRHYOLITE MELTS BASED ON EXPERIMENTAL DATA. Suk N.I., Kotelnikov A.R., Peretyazhko I.S., Savina E.A. 129

СОБСТВЕННАЯ ЛЕТУЧЕСТЬ КИСЛОРОДА МИНЕРАЛОВ В ХОДЕ ФОРМИРОВАНИЯ КИВАККСКОГО ИНТРУЗИВА: РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ. Шубин И.И., Жаркова Е.В., Коптев-Дворников Е.В., Сенин В.Г.

INTRINSIC OXYGEN FUGACITY MINERALS IN THE FORMATION OF KIWAKK INTRUSIVE: RESULTS OF MODELING AND EXPERIMENTAL DATA. Shubin I.I., Zharkova E.V., Koptev-Dvornikov E.V., Senin V.G. 133

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ЛИТИЯ МЕЖДУ ФАЗАМИ ВО ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ. Щекина Т.И., Русак А.А., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Зиновьева Н.Г., Бычков А.Ю., Ахмеджанова Г.М.

DISTRIBUTION FEATURES OF RARE-METAL ELEMENTS AND LITHIUM BETWEEN PHASES IN THE FLUORINE-BEARING GRANITE SYSTEM. Shchekina T.I., Rusak A.A., Alferyeva Ya.O., Gramenitskiy E.N., Kotelnikov A.R., Zinovieva N.G., Bychkov A. Yu., Akhmedzhanova G.M. 136

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ФЛЮИД-РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ 140

РОСТ ОТНОШЕНИЯ Ta/Nb В ОСТАТОЧНЫХ ГРАНИТНЫХ РАСПЛАВАХ (РАСЧЕТЫ НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ).

Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И.

GROWTH OF Ta/Nb RELATION IN RESIDUAL GRANITE MELTS (CALCULATIONS BASED ON EXPERIMENTAL DATA FROM VARIOUS SOURCES). Alferyeva Ya.O., Shchekina T.I., Gramenitskiy E.N. ... 140

РАСТВОРИМОСТЬ ВОДЫ В ГРАНИТНЫХ ГЛУБОКО ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ ВЫСОКОФТОРИСТЫХ РАСПЛАВАХ. Алферьева Я.О., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Русак А.А.

SOLUBILITY OF WATER IN GRANITE HIGHLY EVOLVED HIGH-FLUORINE MELTS. Alferyeva Ya.O., Shchekina T.I., Gramenitskiy E.N., Rusak A.A. 143

ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ ПО ИЗОТОПНОМУ СОСТАВУ ВЫСОКОЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ (N₂, CO₂, Ar) В КАРБОНАТИТАХ МАССИВА ЕССЕЙ (ЮЖНАЯ ГРАНИЦА МАЙМЕЧА КОТУЙСКОЙ ПРОВИНЦИИ). Буйкин А.И., Асавин А.М., Верховский А.Б.

THE FIRST DATA ON ISOTOPE COMPOSITIONS OF HIGHLY VOLATILE COMPONENTS (N₂, CO₂, Ar) IN ESSEY MASSIF CARBONATITES (THE SOUTH BOUNDARY OF MAIMECHA-KOTUI PROVINCE). Buikin A.I., Asavin A.M., Verchovsky A.B. 145

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ РАСПЛАВАМИ И МИНЕРАЛАМИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОСАДОК-ПЕРИДОТИТ В УСЛОВИЯХ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА. Булатов В.К., Гирнис А.В., Вудланд А., Брай Г.П., Гердес А.

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF TRACE-ELEMENT DISTRIBUTION DURING SEDIMENT-PERIDOTITE INTERACTION UNDER TEMPERATURE GRADIENT CONDITIONS. Bulatov V.K., Girniss A.V., Woodland A., Brey G.P., Gerdess A. 149

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА И КОНТРАСТНОГО ПО СОСТАВУ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА. Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О., Щекина Т.И.	
<i>MECHANISM OF INTERACTION OF SILICATE MELT AND CONTRAST CRYSTALLINE MATERIAL. Gramenitsky E.N., Alferyeva Ya.O., Shchekina T.I.</i>	153
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ H ₂ O-CO ₂ -CaCl ₂ ПРИ ВЫСОКИХ РТ ПАРАМЕТРАХ. Иванов М.В., Бушмин С.А.	
<i>THERMODYNAMIC MODEL OF THE SYSTEM H₂O-CO₂-CaCl₂ AT HIGH PT PARAMETERS. Ivanov M.V., Bushmin S.A.</i>	156
РАСТВОРИМОСТЬ ТАНТАЛИТА И ПИРОХЛОРА ВО ФТОРИДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ T = 550-850°С и P=1 КБАР В ПРИСУТСТВИИ СИЛИКАТНОГО ВЕЩЕСТВА. Котельников А.Р., Коржинская В.С., Котельникова З.А., Сук Н.И., Шаповалов Ю.Б.	
<i>PYROCHLORE AND TANTALITE SOLUBILITY IN FLUORIDE SOLUTIONS AT T=550-850°C, P=1 KBAR IN PRESENCE OF SILICATE MATERIAL. Kotelnikov A.R., Korzinskaya V.S., Kotelnikova Z.A., Suk N.I., Shapovalov Yu.B.</i>	160
КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С БАЗАЛЬТОВЫМ РАСПЛАВОМ. Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Некрасов А.Н.	
<i>KINETICS OF INTERACTION OF HYDROGEN WITH BASALT MELT. Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Nekrasov A.N.</i>	164
РАСТВОРИМОСТЬ ЗОЛОТА В ВОССТАНОВЛЕННОМ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩЕМ ФЛЮИДЕ. Симакин А.Г., Салова Т.П., Габитов Р.И., Тютюнник О.А.	
<i>SOLUBILITY OF Au IN THE REDUCED CARBONIC FLUID. Simakin A.G., Salova T.P., Gabitov R.I., Tutunnik O.A.</i>	168
СОСТАВЫ РАСТВОРОВ И МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ АМФИБОЛ-ФЛЮИД: ПРИЛОЖЕНИЕ К КИСЛОТНОМУ МЕТАСОМАТОЗУ. Ходоревская Л.И.	
<i>COMPOSITIONS OF SOLUTIONS AND PHASES MINERALS IN THE AMPHIBOL-FLUID SYSTEM: APPLICATION TO THE ACID METASOMATISM. Khodorevskaya L.I.</i>	171
ВЛИЯНИЕ ФТОРА НА РАСТВОРИМОСТЬ ВОДНОГО ХЛОРИДНОГО ФЛЮИДА В РИОДАЦИТОВОМ РАСПЛАВЕ. Чевычелов В.Ю.	
<i>INFLUENCE OF FLUORINE ON SOLUBILITY OF AQUEOUS CHLORIDE FLUID IN RHYODACITE MELT. Chevychelov V.Yu.</i>	175
ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПРИРОДНОГО ПИРОХЛОРА В ГРАНИТОИДНЫХ РАСПЛАВАХ. ПЕРВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ. Чевычелов В.Ю.	
<i>STUDY OF SOLUBILITY OF NATURAL PYROCHLORE IN GRANITOID MELTS. FIRST EXPERIMENTAL RESULTS. Chevychelov V.Yu.</i>	177
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РУДООБРАЗОВАНИЕ 180	
НАНОЧАСТИЦЫ И НАНОФЛЮИДЫ В ГЕОХИМИИ. Алексеев В.А.	
<i>NANOPARTICLES AND NANOFUIDS IN GEOCHEMISTRY. Alekseyev V.A.</i>	180
ШЕРОХОВАТОСТЬ СТЕНОК НАРУШАЕТ РАВНОВЕСИЕ SiO ₂ -ВОДА-ПАР. Алексеев В.А., Медведева Л.С., Балашов В.Н., Бурмистров А.А., Громьяк И.Н., Ополченцев А.М.	
<i>WALL ROUGHNESS DISTURBS SiO₂-WATER-VAPOR EQUILIBRIUM. Alekseyev V.A., Medvedeva L.S., Balashov V.N., Burmistrov A.A., Gromiak I.N., Opolchentsev A.M.</i>	185
РОЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДА-ПОРОДА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ РУДНЫХ СЛОЕВ В РАССЛОЕННЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ (ПО ДАННЫМ МОДЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА). Асавин А.М., Тютюнник О.А.	
<i>THE WATER-ROCK INTERACTION AS THE MECHANISM OF THE ORE LAYERS GENESIS IN THE BASIC MAGMATIC COMPLEXES (BY THE EXPERIMENTAL DATA). Asavin A.M., Tyutyunnik O.A.</i>	189

- ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БАДЖАЛЬСКОГО РАЙОНА (ПРИМОРЬЕ, РОССИЯ). Бортников Н.С., Кряжев С.Г., Гореликова Н.В., Смирнов С.З., Гоневчук В.Г., Семеняк Б.И., Дубинина Е.О., Соколова Е.Н.
- THE PHYSICOCHEMICAL CONDITIONS OF TIN DEPOSITS FORMATION FROM THE BADZHAL ORE DISTRICT (PRIMORYE, RUSSIA). Bortnikov N.S., Kryazhev S.G., Gorelikova N.V., Smirnov S.Z., Gonevchuk V.G., Semenyak B.I., Dubinina E.O., Sokolova E.N.*..... 195
- ГЕОХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОЙ НЕФТИ. Бугаев И.А., Бычков А.Ю., Сидкина Е.С., Калмыков Г.А., Калмыков А.Г.
- GEOCHEMICAL STRUCTURE OF BAZHENOV FORMATION AND PROSPECTS OF SYNTHETIC OIL PRODUCTION. Bugaev I.A., Bychkov A.Y., Sidkina E.S., Kalmykov G.A., Kalmykov A.G.*..... 199
- ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ БИОМАССЫ CHLORELLA SP. И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ ВОДНЫМ РАСТВОРОМ И УГЛЕВОДОРОДНОЙ ФАЗОЙ. Ермина О.С., Стенников А.В., Бычков А.Ю.
- HYDROTHERMAL TRANSFORMATION OF CHLORELLA SP. BIOMASS AND THE DISTRIBUTION OF THE ELEMENTS BETWEEN THE AQUEOUS SOLUTION AND THE HYDROCARBON PHASE. Ermina O.S., Stennikov A.V., Bychkov A.Yu.*..... 203
- ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСТМАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ТИКШЕОЗЕРСКОГО МАССИВА. Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Шаповалов Ю.Б., Калинин Г.М., Котельников А.Р.
- EXPERIMENTAL STUDY OF POSTMAGMATIC PROCESSES IN TIKSHEOZERSKIY MASSIF. Kovalskaya T.N., Varlamov D.A., Shapovalov Yu.B., Kalinin G.M., Kotelnikov A.R.*..... 207
- ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФЛЮИДА (HF+HCl) НА ПОВЕДЕНИЕ Ta, Nb ПРИ РАСТВОРЕНИИ ПИРОХЛОРА И ТАНТАЛИТА ПРИ T = 400, 500 И 550°C, P = 1000 БАР (БУФЕР Co-CoO). Коржинская В.С.
- EFFECT OF THE FLUID COMPOSITION (HF + HCl) ON THE BEHAVIOR OF Ta, Nb AT DISSOLUTION OF PYROCHLOR AND TANTALITE AT T = 400, 500 and 550°C, P = 1000 BAR (BUFFER Co-CoO). Korzhinskaya V.S.*..... 211
- РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА И ХЛОРА МЕЖДУ СОДАЛИТОМ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ ФЛЮИДОМ. Котельников А.Р., Сук Н.И., Ахмеджанова Г.М., Котельникова З.А., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Польской П.Ф.
- FLUORINE AND CHLORINE DISTRIBUTION BETWEEN SODALITE AND HYDROTHERMAL FLUID. Kotelnikov A.R., Suk N.I., Akhmedzhanova G.M., Kotelnikova Z.A., Gramenitskiy E.N., Schekina T.I., Polskoy P.F.*..... 214
- ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ФЛЮИДА (HF+HCl) НА РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА ТАНТАЛА ПРИ T = 400 - 500°C, P = 100 МПа. Котова Н.П.
- EXPERIMENTAL STUDY OF EFFECT OF FLUID (HF + HCl) COMPOSITION ON THE SOLUBILITY OF TANTAL OXIDE AT T = 400 - 500° C, P = 100 MPa. Kotova N.P.*..... 217
- ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА НИОБИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ HCl И KCl. Котова Н.П.
- EXPERIMENTAL STUDY OF TEMPERATURE INFLUENCE ON NIOBIUM OXIDE SOLUBILITY IN CHLORIDE HCl AND KCl SOLUTIONS. Kotova N.P.*..... 219
- ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСА GEOSCHEQ_ ISOTOPRE ДЛЯ СОВМЕСТНОГО РАСЧЕТА ХИМИЧЕСКИХ И ИЗОТОПНЫХ РАВНОВЕСИЙ НА ПРИМЕРЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА. Мироненко М.В., Поляков В.Б., Аленина М.В.
- SIMULTANEOUS CALCULATION OF CHEMICAL AND ISOTOPIC EQUILIBRIA WITH THE COMPLEX GEOSCHEQ_ ISOTOPE. CARBON ISOTOPES. Mironenko M.V., Polyakov V.B., Alenina M.V.*..... 221
- ОСОБЕННОСТИ УСЛОВИЙ РУДООБРАЗОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДОБРОЕ (ЕНИСЕЙСКИЙ КРЯЖ) ПО ДАННЫМ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ. Некрасова Н.А., Сильянов С.А., Бурнакова Ю.В.
- ORE FORMATION FEATURES AT THE DOBROYE DEPOSIT (YENISEI RIDGE) AS PER THERMOBARIC GEOCHEMISTRY DATA. Nekrasova N.A., Silyanov S.A., Burnakova Yu.V.*..... 226

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПИРОХЛОРА В РАСТВОРАХ NaF ПРИ 800°C, 170 – 230 МПа. Редькин А.Ф., Котова Н.С.

EXPERIMENTAL STUDY OF PYROCHLORE SOLUBILITY IN NaF SOLUTIONS AT 800 °C, 170 – 230 MPa. Redkin A.F., Kotova N.P. 229

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОБСТАНОВКИ РУДООБРАЗОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗОЛОТА ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА. Сильянов С.А., Некрасова Н.А.

THERMODYNAMIC CONDITIONS OF ORE FORMATION AT GOLD DEPOSITS OF THE YENISEI RIDGE. Silyanov S.A., Nekrasova N.A. 232

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ. Тарнопольская М.Е., Бычков А.Ю.

EXPERIMENTAL STUDY OF FLUORIDE COMPLEXES OF ZIRCONIUM IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS. Tarnopolskaia M.E., Bychkov A.Yu. 236

КОЭФФИЦИЕНТЫ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ Fe И Al В МАГНЕТИТЕ И ГЕМАТИТЕ И ВЛИЯНИЕ НА НИХ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ. Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Липко С.В., Логинов Б.А., Попович А.А., Баранов Г.В., Князев М.И.

COCRYSTALLIZATION COEFFICIENTS OF ELEMENTS OF Fe GROUP AND Al IN MAGNETITE AND HEMATITE AND THE EFFECT OF SUPERFICIAL SEGREGATION. Tauson V.L., Smagunov N.V., Lipko S.V., Loginov B.A., Popovich A.A., Baranov G.V., Knyazev M.I. 238

СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ 243

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ВЫСОКОГЕРМАНИЕВОГО КВАРЦА (ВГК), ВЫРАЩЕННЫХ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 240–720°C И ДАВЛЕНИЯХ 5–150 МПа. Балицкий В.С., Сеткова Т.В., Балицкая Л.В., Некрасов А.Н., Бубликова Т.М..

GERMANIUM DISTRIBUTION IN HIGH-GERMANIUM QUARTZ CRYSTALS (HGQ), GROWN IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS AT TEMPERATURES OF 240–720 °C AND PRESSURES OF 5–150 MPa. Balitsky V.S., Setkova T.V., Balitskaya L.V., Nekrasov A.N., Bublikova T.M. 243

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ФОСФАТОВ МЕДИ. Волков А.С., Димитрова О.В., Ямнова Н.А., Гурбанова О.А., Аксенов С.М.

HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF A NEW COPPER PHOSPHATES. Volkov A.S., Dimitrova O.V., Yamnova N.A., Gurbanova O.A., Aksenov S.M. 247

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ Ва-СОДЕРЖАЩИХ РОМЕИТОВ. Редькин А.Ф., Некрасов А.Н.

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF Va-BEARING ROMEITES. Redkin A.F., Nekrasov A.N. 251

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ РОСТА НА ОБРАЗОВАНИЕ ПРОТЯЖЁННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА. Хохряков А.Ф., Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М.

INFLUENCE OF THE GROWTH RATE ON THE FORMATION OF THE DETECTED DEFECTS IN DIAMOND CRYSTALS. Khokhryakov A.F., Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M. 254

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ, РАСПЛАВОВ И ФЛЮИДОВ 257

РЕАЛЬНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ Hg₂O в Hg(ж) И ГАЗОГИДРАТА РТУТИ ПО ДАННЫМ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ СКРЕЙНЕНМАКЕРС.

Алехин Ю.В., Фяйзуллина Р.В., Бычков Д.А.

REALITY OF FORMATION OF Hg₂O SOLUTION IN LIQUID MERCURY AND MERCURY GASHYDRATE ACCORDING TO TOPOLOGICAL ANALYSIS DATA BY THE SKRAINEMAKERS METHOD. Alekhin Yu.V., Fiaizullina R.V., Bychkov D.A. 257

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЧЕРНИИТА (Cu₂CdSnS₄). Баранов А.В., Столярова Т.А., Осадчий Е.Г., Бричкина Е.А.

CALORIMETRIC DETERMINATION OF THE STANDARD ENTHALPY OF FORMATION OF ČHERNYITE (Cu₂CdSnS₄). Baranov A.V., Stolyarova T.A., Osadchii E.G, Brichkina E.A. 261

СИСТЕМА ИНКРЕМЕНТОВ ДЛЯ РАСЧЁТА СТАНДАРТНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ГИББСА МИНЕРАЛОВ КЛАССА УРАНОВАНАДАТОВ. Еремин О.В., Эпова Е.С.

THE SYSTEM OF INCREMENTS FOR CALCULATION OF STANDARD GIBBS POTENTIALS OF URANOVANADATES MINERALS. Eremin O.V., Epova E.S...... 263

ПРОНИЦАЕМОСТЬ КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ КОРЫ: СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ, ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И СЕЙСМОЛОГИЧЕСКИХ ДАННЫХ. Жариков А.В., Витовтова В.М., Лебедев Е.Б., Родкин М.В.

PERMEABILITY OF CONTINENTAL CRUST: A COMPARISON OF EXPERIMENTAL, GEOLOGICAL AND SEISMOLOGICAL DATA. Zharikov A.V., Vitovtova V.M., Lebedev E.B., Rodkin M.V...... 267

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СПЛАВА Ag_xAu_{1-x} В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ 323 – 673 К И АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ МЕТОДОМ ЭДС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ $Ag-\beta$ ALUMINA В КАЧЕСТВЕ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА. Корепанов Я.И., Осадчий Е.Г.

DETERMINATION OF THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF ALLOY Ag_xAu_{1-x} IN TEMPERATURE RANGE OF 323 – 673 K AND ATMOSPHERIC PRESSURE BY EMF METHOD USING $Ag-\beta$ Alumina AS A SOLID STATE ELECTROLYTE, Korepanov Ya.I., Osadchii E.G. 271

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СЕРЕБРО – ЗОЛОТО – СЕРА ПРИ ДАВЛЕНИИ 10^5 Па. Корепанов Я.И., Осадчий Е.Г.

THERMODYNAMICAL MODEL OF PHASE DIAGRAMM $Ag-Au-S$ IN ATMOSPHERIC PRESSURE. Korepanov Ya.I., Osadchii E.G. 274

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ НИЗКОБАРНЫХ ФАЗ $MgSiO_3$. Соколова Т.С., Дорогокупец П.И.

EQUATIONS OF STATE OF LOW-PRESSURE PHASES OF $MgSiO_3$. Sokolova T.S., Dorogokupets P.I. 277

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ШПИНЕЛИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ЭФФУЗИОННЫМ МЕТОДОМ КНУДСЕНА. Шорников С.И.

INVESTIGATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SPINEL SOLID SOLUTIONS BY KNUDSEN EFFUSION MASS-SPECTROMETRIC METHOD. Shornikov S.I...... 281

ПЛАНЕТОЛОГИЯ, МЕТЕОРИТИКА И КОСМОХИМИЯ 286

ТРЕКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ОЛИВИНА В ПАЛЛАСИТАХ. Алексеев В.А., Багуля А.В., Волков А.Е., Гончарова Л.А., Горбунов С.А., 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.

THE TRACK STUDIES OF OLIVINE CRYSTALS IN THE PALLASITES. Alexeev V.A., Bagulya A.V., Volkov A.E., Goncharova L.A., Gorbunov S.A., Kalinina G.V., Konovalova N.S., Okateva N.M., Pavlova T.A., Polukhina N.G., Starkov N.I., Than Naing Soe, Chernyavsky M.M., Shchedrina T.V...... 286

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УДАРНОГО МЕТАМОРФИЗМА ЖЕЛЕЗНОГО МЕТЕОРИТА ЧИНГЕ. Бадюков Д.Д., Безаева Н.С.

EXPERIMENTAL SHOCK METAMORPHISM OF THE CHINGA IRON METEORITE. Badyukov D.D., Bezaeva N.S...... 290

ДАННЫЕ ГЕОЛОГИИ И МЕТЕОРИТИКИ КАК НЕОБХОДИМЫЙ ИНСТРУМЕНТ РАЗРАБОТКИ АДЕКВАТНОЙ СПИРАЛЬНОЙ МОДЕЛИ ГАЛАКТИКИ. Баренбаум А.А.

DATA OF GEOLOGY AND METEORITECS AS NECESSARY TOOL OF ELABORATION OF ADEQUATE SPIRAL MODEL OF GALAXY. Varenbaum A.A...... 294

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХОНДРИТОВОЙ СТРУКТУРЫ. Безмен Н.И., Горбачев П.Н. Зиновьева Н.Г.

EXPERIMENTAL MODELING OF THE CHONDRITIC STRUCTURE. Bezmen N.I., Gorbachev P.N., Zinovieva N.G. 299

МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОСФОР-СОДЕРЖАЩИХ ФАЯЛИТОВ ЛУННЫХ МОРСКИХ БАЗАЛЬТОВ. Демидова С.И., Бадеха К.А., Кононкова Н.Н.

MODELLING OF P-BEARING FAYALITE CRYSTALLIZATION CONDITIONS IN LUNAR MARE BASALTS. Demidova S.I., Badekha K.A., Kononkova N.N. 302

ОЦЕНКА МАССОВОЙ ДОЛИ ЛЬДА ВОДЫ В КАМЕННО-ЛЕДЯНЫХ ПЛАНЕТЕЗИМАЛЯХ ПО КОСМОХИМИЧЕСКИМ ДАННЫМ. Дорофеева В.А., Девина О.А.	
<i>EVALUATION OF THE MASS FRACTION OF WATER ICE IN THE ROCK-ICE PLANETESIMALS FOR COSMOCHEMICAL DATA. Dorofeeva V.A., Devina O.A.</i>	306
ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБЕДНЕНИЯ ВОДОЙ АТМОСФЕР ЮПИТЕРА И САТУРНА. Дорофеева В.А., Макалкин А.Б.	
<i>POSSIBLE MECHANISM OF DEPLETION OF WATER ATMOSPHERES OF JUPITER AND SATURN. Dorofeeva V.A., Makalkin A.B.</i>	310
ОСНОВНЫЕ ОГРАНИЧЕНИЯ НА СОСТАВ ХОНДРИТОВОЙ КОМПОНЕНТЫ В ЧАСТИЧНО ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОМ ТИТАНЕ. Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л.	
<i>MAIN CONSTRAINTS ON THE CHONDRITIC COMPONENT COMPOSITION IN PARTIALLY DIFFERENTIATED TITAN. Dunaeva A.N., Kronrod V.A., Kuskov O.L.</i>	314
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОСФЕР В ОРГАНИЧЕСКОМ БУЛЬОНЕ ПРИ ПНЕВМОУДАРЕ. Иванов А.А., Севастьянов В.С., Воропаев С.А., Днестровский А.Ю., Галимов Э.М.	
<i>EXPERIMENTAL MODELING OF MICROSPHERE FORMATION PROCESS IN ORGANIC BROTH DURING PNEUMATIC IMPACT. Ivanov A.A., Sevastyanov V.S., Voropaev S.A., Dnestrovskiy A.Y., Galimov E.M.</i>	318
АБЛЯЦИЯ И ЗАХВАТ ПЛАНЕТЕЗИМАЛЕЙ В АККРЕЦИОННЫХ ДИСКАХ ПЛАНЕТ-ГИГАНТОВ. Кронрод В.А., Макалкин А.Б., Дунаева А.Н.	
<i>ABLATION AND MASS CAPTURE OF PLANETESIMALS IN THE ACCRETION DISKS OF THE GIANT PLANETS. Kronrod V.A., Makalkin A.B., Dunaeva A.N.</i>	322
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛОВОГО СОСТАВА СИЛИКАТНОЙ ЛУНЫ НА ОСНОВЕ ИНВЕРСИИ ГРАВИТАЦИОННЫХ И СЕЙСМИЧЕСКИХ ДАННЫХ. Кронрод Е.В., Кусков О.Л., Кронрод В.А., Нефедьев Ю.А.	
<i>CALCULATION OF BULK SILICATE MOON COMPOSITION ON THE BASIS OF SELENOIDIC AND SEISMIC DATA. Kronrod E.V., Kuskov O.L., Kronrod E.V., Nefedyev Yu.A.</i>	326
ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ-НАХОДОК НЕОПРЕДЕЛЕННОГО ГЕНЕЗИСА. Куюнко Н.С., Скрипник А.Я., Алексеев В.А.	
<i>THERMOLUMINESCENT RESEARCH OF SAMPLES-FINDING UNCERTAINTY GENESIS. Kuyunko N.S., Skripnik A.Ya., Alexeev V.A.</i>	329
НЕРАВНОВЕСНЫЙ ЭНСТАТИТОВЫЙ ХОНДРИТ АДН1 КОТ ЕН4: ОСОБЕННОСТИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА. Лаврентьева З.А., Люль А.Ю.	
<i>THE UNEQUILIBRATED ADH1 KOT EN4 ENSTATITE CHONDRITE: THE PECULIARITIES OF TRACE ELEMENT COMPOSITION. Lavrentjeva Z.A., Lyul A.Yu.</i>	333
РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В L6 ХОНДРИТАХ. Литасов К.Д., Бадюков Д.Д., Похиленко Н.П.	
<i>RAMAN SPECTROSCOPY OF HIGH-PRESSURE MINERALS IN L6 CHONDRITES. Litasov K.D., Badyukov D.D., Pokhilenko N.P.</i>	337
МИКРОСТРУКТУРА И МИНЕРАЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В УГЛЕРОДИСТЫХ АГРЕГАТАХ УРЕЙЛИТОВ НОВЫЙ УРЕЙ И JAN 054. Литасов К.Д., Офудзи Х., Каги Х., Бадюков Д.Д.	
<i>MICROSTRUCTURE AND MINERAL INCLUSIONS OF CARBON AGGREGATES IN UREILITES NOVO UREI AND JAN 054. Litasov K.D., Ohfuji H., Kagi H., Badyukov D.D.</i>	341
ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ЛИТОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТОНКОЗЕРНИСТОЙ ФРАКЦИИ ЭНСТАТИТОВЫХ ХОНДРИТОВ. Люль А.Ю., Лаврентьева З.А.	
<i>LITHOPHILE ELEMENT FRACTIONATIONS IN THE FINE-GRAINED FRACTION OF ENSTATITE CHONDRITES. Lyul A.Yu., Lavrentjeva Z.A.</i>	344

ПРОЧНОСТЬ И СТРУКТУРА РАЗРУШЕНИЯ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ. Никитин С.М., Скрипник А.Я., Коротченкова А.Ю., Румачик М.М., Ханин В.А. <i>THE STRENGTH OF CRACKS STRUCTURE IN ORDINARY CHONDRITES. Nikitin S.M., Skripnik A.Y., Korotchenkova A.Yu., Rumachik M.M., Hanin W.A.</i>	348
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА В РАЗРЕЗЕ БАЗАЛЬТОВОЙ ЛАВЫ. Печерский Д.М., Казанский А.Ю., Марков Г.П. <i>DISTRIBUTION OF METALLIC IRON PARTICLES INSIDE BASALTIC LAVA FLOWS. Pechersky D.M., Kazansky A.Yu., Markov G.P.</i>	352
ИДЕНТИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ В ОБЛАСТЯХ УДАРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ В МЕТЕОРИТЕ ЭЛЬГА. Сенин В.Г., Зиновьева Н.Г., Панкрушина Е.А., Аверин А.А., Хисина Н.Р. <i>IDENTIFICATION OF MINERALS IN SHOCK MELTED REGIONS IN METEORITE ELGA. Senin V.G., Zinovieva N.G., Pankrushina E.A., Averin A.A., Khisina N.R.</i>	356
ВЛИЯНИЕ НАНОФАЗНОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА НА ОТРАЖЁННЫЕ СПЕКТРЫ ПОВЕРХНОСТИ БЕЗАТМОСФЕРНЫХ ТЕЛ (обзор). Сорокин Е.М. <i>INFLUENCE OF NANOPHASE METALLIC IRON ON THE REFLECTED SPECTRA OF THE SURFACE OF THE AIRLESS BODIES (review). Sorokin E.M.</i>	360
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРОМЕТЕОРИТНОГО УДАРА НА ЛУНЕ. Сорокин Е.М., Герасимов М.В., Зайцев М.А., Щербачков В.Д., Рязанцев К.М., Быстров И.Г., Яковлев О.И., Слюта Е.Н. <i>EXPERIMENTAL SIMULATING OF A MICROMETEORITE IMPACT ON THE MOON. Sorokin E.M., Gerasimov M.V., Zaitsev M.A., Shcherbakov V.D., Ryazantsev K.M., Bystrov I.G., Yakovlev O.I., Sluta E.H.</i>	365
ЭФФЕКТЫ СОЛНЕЧНЫХ ПРОТОНОВ В ХОНДРИТАХ С НИЗКОЙ СТЕПЕНЬЮ АБЛЯЦИИ. Устинова Г.К. <i>SOLAR PROTON EFFECTS IN CHONDRITES OF LOW LEVEL ABLATION. Ustinova G.K.</i>	369
СЛЕДЫ УДАРНОГО ПРОЦЕССА НА МИНЕРАЛАХ ИЗ КРАТЕРОВ CAROLINA BAYS (ВОСТОЧНОЕ ПОБЕРЕЖЬЕ США). Цельмович В.А., Люхин А.М., Шеремет В.А. <i>EVIDENCE OF A IMPACT PROCESS ON MINERALS FROM CAROLINA BAYS CRATERS (EASTERN COAST OF THE USA). Tselmovich V.A., Lyukhin A.M., Sheremet V.A.</i>	373
ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНОЙ ИНВЕРСИИ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЛЕТУЧЕСТИ MgO / SiO ₂ ПРИ ИСПАРЕНИИ РАСПЛАВОВ CAIs. Шорников С.И., Яковлев О.И. <i>STUDY OF DOUBLE INVERSION OF MgO / SiO₂ RELATIVE FUGACITY AT THE MELT'S EVAPORATION. Shornikov S.I., Yakovlev O.I.</i>	376
ЗАВИСИМОСТЬ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ МАГНИЯ И КРЕМНИЯ ОТ КИСЛОТНОСТИ-ОСНОВНОСТИ CAIs-РАСПЛАВОВ. Яковлев О.И., Шорников С.И. <i>Mg AND Si ISOTOPE FRACTIONATION IN DEPENDENCE ON ACIDITY-BASICITY OF CAIs MELTS. Yakovlev O.I., Shornikov S.I.</i>	379
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОМАТЕРИАЛОВ	383
МАКРО- И МИКРОДЕФЕКТЫ В СИНТЕТИЧЕСКОМ МАЛАХИТЕ, ПРИЧИНЫ ИХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ. Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Сеткова Т.В., Некрасов А.Н. <i>MACRO- AND MICRODEFECTS IN SYNTHETIC MALACHITE, THE CAUSES OF THEIR FORMATION. Bublikova T.M., Balitsky V.S., Setkova T.V., Nekrasov A.N.</i>	383
ОТОБРАЖЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ФЛЮИДА В ДАННЫХ СЕЙСМИЧЕСКИХ НАБЛЮДЕНИЙ. Кузин А.М. <i>IMAGING OF THE FLUID CONTENT IN SEISMIC DATA. Kouzin A.M.</i>	386

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОСРЕДЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ
СЕЙСМИЧЕСКИХ ДАННЫХ (ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЯ, МЕСТОРОЖДЕНИЯ
ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ). Кузин А.М.

*PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF GEOLOGICAL ENVIRONMENT AND METHODOLOGY OF
SEISMIC DATA INTERPRETATION (EARTHQUAKE, MINERAL DEPOSITS). Kouzin A.M. 390*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОЭКОЛОГИЯ 394

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АККУМУЛИРОВАНИЯ РТУТИ В БИОСФЕРЕ.

Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Ермаков В.В., Остроумов С.А.

BIOGEOCHEMICAL ASPECTS OF MERCURY ACCUMULATION IN THE BIOSPHERE.

Danilova V.N., Khushvakhtova S.D., Ermakov V.V., Ostroumov S.A. 394

ВЗАИМОВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ РОСТА КАЛЬЦИТА И ИНКОРПОРИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ И
БИОПОЛИМЕРОВ. Карасева О.Н., Лакштанов Л.З., Ахмеджанова Г.М.

CROSS-COUPPLING BETWEEN CALCITE GROWTH RATE AND INCORPORATION OF METALS AND

BIOPOLYMERS. Karaseva O.N., Lakshtanov L.Z., Akhmedzhanova G.M. 397

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕФТЕОБРАЗОВАНИЯ ИЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА БИОТЫ В
УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМ. Коноплева И.В., Севастьянов В.С., Кузнецова О.В.,
Власова Л.Н., Галимов Э.М.

*MODELING OF OIL PRODUCTION FROM BIOTA'S ORGANIC MATTER IN HYDROTHERM'S
CONDITIONS. Konopleva I.V., Sevast'yanov V.S., Kuznetsova O.V., Vlasova L.N., Galimov E.M. 401*

СИНТЕЗ МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФИКСАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ РАО НА ОСНОВЕ
ЖИДКОСТНОЙ НЕСМЕСИМОСТИ В РАСПЛАВАХ. Котельников А.Р., Сук Н.И.,
Мартынов К.В., Ахмеджанова Г.М.

SYNTHESIS OF MATRIX MATERIALS FOR FIXATION OF RADIONUCLIDES BASED ON LIQUID

IMMISCIBILITY IN THE MELTS. Kotelnikov A.R., Suk N.I., Martynov K.V., Akhmedzhanova G.M. 405

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ СЕЛЕНИТА НАТРИЯ НА ЯЧМЕНЕ (HORDEUM
VULGARE L.). Кравец К.Ю., Воронина Л.П.

BIOGEOCHEMICAL ASPECTS OF APPLICATION OF SODIUM SELENITE TO BARLEY (HORDEUM

VULGARE L.). Kravets K.Yu., Voronina L.P. 409

ПОВЕДЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДА-ПОРОДА В ХЛОРИДНЫХ
СРЕДАХ. Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Силантьев С.А.

FATE OF PALLADIUM AND PLATINUM UNDER WATER-ROCK INTERACTION IN ACID MEDIA.

Kubrakova I.V., Tyutyunnik O.A., Silant'yev S.A. 413

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В РУЧЬЯХ ВОДОСБОРНОГО БАССЕЙНА ОЗЕРА ЦИПРИНГА (СЕВЕРНАЯ
КАРЕЛИЯ): ЛИТОЛОГИЯ И ЛАНДШАФТ. Лапицкий С.А., Дроздова О.Ю.

*MICROELEMENTS IN THE STREAMS OF THE CATCHMENT BASIN OF THE LAKE TSIPRINGA
(NORTHERN KARELIA): LITHOLOGY AND LANDSCAPE. Lapitskiy S.A., Drozdova O.Yu. 416*

УСТРОЙСТВО НА ОСНОВЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ЦЕНТРИФУГИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ И
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЯДРА ЛУНЫ.

Лебедев Е.Б., Зевакин Е.А., Зевакин Д.Е.

*EQUIPMENT ON THE BASIS OF SUPER-HIGH-SPEED CENTRIFUGE FOR MODELLING AND
EXPERIMENTAL RESEARCHES OF FORMATION OF METALLIC NUCKLEANS OF MOON.*

Lebedev E.B., Zevakin E.A., Zevakin D.E. 419

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННОГО НАКОПЛЕНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТОВ В РАЗЛИЧНЫХ
ГОРИЗОНТАХ ЛАТЕРИТНЫХ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ Макарова М.А., Карасева О.Н.

*INVESTIGATION OF ADSORPTION ACCUMULATION OF MICROCOMPONENTS IN VARIOUS
HORIZONTS OF LATERITE BAUXITE-BEARING WEATHERIN PROFILE*

Makarova M.A., Karaseva O.N. 421

ФИЛЬТРАЦИЯ ВОДЫ ЧЕРЕЗ ГЛИНЯННЫЕ БАРЬЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПЗРО. Мартынов К.В., Жаркова В.О., Захарова Е.В.	
<i>FILTRATION OF WATER THROUGH CLAY SAFETY BARRIERS OF DFRW.</i> <i>Martynov K.V., Zharkova V.O., Zakharova E.V.</i>	425
ГРАФИТКОМПАУНД – МАТРИЦА ДЛЯ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА. Мартынов К.В., Захарова Е.В., Некрасов А.Н., Котельников А.Р.	
<i>GRAPHITE COMPOUND – THE MATRIX FOR RADIOACTIVE GRAPHITE.</i> <i>Martynov K.V., Zakharova E.V., Nekrasov A.N., Kotelnikov A.R.</i>	429
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ СХЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ (СТРАТЕГИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ, ОСОБО ЧИСТОГО ГРАФИТА И УГЛЕРОДИСТЫХ НАНОСТРУКТУР) ИЗ ГРАФИТОНОСНЫХ ПОРОД МЕТОДАМИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ И ПЛАЗМОХИМИИ. Молчанов В.П., Медков М.А., <u>Достовалов В.А.</u>	
<i>AN EXPERIMENTAL SCHEME OF EXTRACTION OF USEFUL COMPONENTS (STRATEGIC METALS, EXTRA PURE GRAPHITE AND CARBON NANOSTRUCTURES) FROM THE GRAPHITE-BEARING ROCKS USING HYDROMETALLURGICAL AND PLASMACHEMICAL METHODS.</i> <i>Molchanov V.P., Medkov M.A., <u>Dostovalov V.A.</u></i>	433
СОВРЕМЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ХРАНИЛИЩЕ ТЕКУЩИХ ХВОСТОВ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАЮЩЕЙ ФАБРИКИ. Попова Н.А., Лобастов Б.М., Макаров В.А.	
<i>PROCESSES OF MINERAL FORMATION IN WASTE DUMP OF THE GOLD ORE PROCESSING PLANT.</i> <i>Popova N.A., Lobastov B.M., Makarov V.A.</i>	437
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД. Тютюнник О.А., Аносова М.О., Кубракова И.В., Силантьев С.А.	
<i>METHODS OF THE STUDY OF MICROELEMENT COMPOSITION OF ULTRABASIC ROCKS.</i> <i>Tutyunnik O.A., Anosova M.O., Kubrakova I.V., Silant'ev S.A.</i>	441
АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ТЕРРИТОРИЙ РАЗРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ. Тютюнник О.А., Киселева М.С., Кубракова И.В.	
<i>ANALYTICAL SOLUTIONS FOR THE ENVIRONMENTAL CONTROL OF SULFIDE ORE DEPOSIT AREAS.</i> <i>Tutyunnik O.A., Kiseleva M.S., Kubrakova I.V.</i>	445
МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ СЕЛЕНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДОБАВКАХ. <u>Хушвахтова С.Д.</u> , Данилова В.Н., Ермаков В.В.	
<i>METHOD OF DETERMINATION OF CONCENTRATIONS OF SELENOORGANIC COMPOUNDS IN BIOLOGICALLY ACTIVE ADDITIVES.</i> <u><i>Khushvaktova S.D.</i></u> , <i>Danilova V.N., Ermakov V.V.</i>	449
ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И АКУСТОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД. Шихова Н.М., Цельмович В.А., Патонин А.В.	
<i>INTERRELATION OF STRUCTURE AND ACOUSTOMECHANICAL PROPERTIES OF ROCKS.</i> <i>Shikhova N.M., Tselmovich V.A., Patonin A.V.</i>	452
МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	456
ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ ФУГИТИВНОСТИ КИСЛОРОДА (f_{O_2}) В ЭКСПЕРИМЕНТАХ НА УСТАНОВКЕ ВЫСОКОГО ГАЗОВОГО ДАВЛЕНИЯ С ВНУТРЕННИМ НАГРЕВОМ (ИПВ). Чевычелов В.Ю., Корнеева А.А.	
<i>EVALUATION OF THE OXYGEN FUGACITY (f_{O_2}) IN EXPERIMENTS IN INTERNALLY HEATED PRESSURE VESSEL (IHPV).</i> <i>Chevychelov V.Yu., Korneeva A.A.</i>	456
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	459

Научное издание

**ТРУДЫ ВСЕРОССИЙСКОГО
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
ВЕСЭМПГ-2018
Москва, 18–19 апреля 2018 г.**

Ответственный редактор д.г.-м.н., проф. О.А. Луканин
Доклады печатаются, в основном, в авторской редакции

Художественный 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 15.10 2018 г. Формат 60x84/8
Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Усл печ. л. 54,9.
Тираж 100 экз. Заказ № 18-2.
Полиграфическая база ГЕОХИ РАН
Москва 119991, ул. Косыгина, 19