

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Отделение наук о Земле

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

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

Российское минералогическое общество

ТРУДЫ
ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО
СЕМИНАРА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
(ВЕСЭМПГ-2025)



Москва

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

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

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

Russian mineralogical society

**PROCEEDINGS
OF RUSSIAN ANNUAL SEMINAR
ON EXPERIMENTAL MINERALOGY,
PETROLOGY AND GEOCHEMISTRY
(RASEMPG – 2025)**



Moscow

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
чл.-корр. дгмн Ю.Н. Пальянов
проф., дгмн А.А. Аriskин
проф., дгмн А.В. Бобров

проф., чл.-корр. дгмн А.Ф. Шацкий
проф., дгмн А.Р. Котельников
дхн Е.Г. Осадчий
кгмн О.И. Яковлев
кхн Е.В. Жаркова

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 2025. / Отв. редактор О.А. Луканин, – М: ГЕОХИ РАН, 2025, 247 с.

ISBN 978-5-905049-32-3

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2025 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
Corr.memb, Dr of Geol. – Min. Sci. Yu. N. Pal'yanov
Prof., Dr of Geol. – Min. Sci. A.A. Ariskin
Prof., Dr of Geol. – Min. Sci. A.V. Bobrov

Prof., Corr.memb, Dr of Geol. A.F. Shatskiy
Prof., Dr of Geol. – Min. Sci. A.R. Kotel'nikov
Dr of Chem. Sci. Eu. G. Osadchii
Cand.of Geol. – Min. Sci. O.I. Yakovlev
Cand.of Chem. Sci. E.V. Zharkova.

Proceedings of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Moscow 2025 / Ed. O.A. Lukanin, M.: GEOKHI RAS, 2025, 247 p.

ISBN 978-5-905049-32-3

The results of original research, new methods and idea focused on practicable decides of wide spectra of problems of modern experimental geochemistry are presented in short papers on materials of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry 2024.

ISBN 978-5-905049-32-3

© Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2025

УДК 550.4.02, 544.01

СИСТЕМА ДИОПСИД-ЖАДЕИТ-CO₂ ПРИ 3–6 ГПа

Виноградова Ю.Г., Шацкий А.Ф.

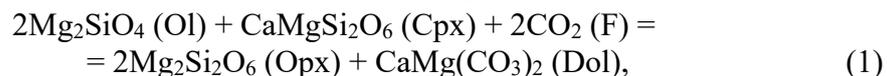
¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского,
Россия, Москва
vinogradova@geokhi.ru

Аннотация. Экспериментально изучены фазовые взаимоотношения в системе диопсид-жадеит-CO₂ (включая подсистему диопсид — CO₂) при 3–6 ГПа и 900–1500 °С. Эксперименты проведены на многопуансонном прессовом аппарате с использованием стартовых смесей двух типов: оксид-карбонатной смеси и пироксенового стекла с оксалатом серебра. Уточнено положение линии карбонатизации диопсида, установлена реакция карбонатизации для омфациита, которая приводит к образованию клинопироксена с высокой долей жадеитового минала (90–97 мол. %). Показано, что карбонатизация диопсида сопровождается резким снижением температуры солидуса в результате стабилизации Са-Мг карбоната аналогично системе лерцолит-CO₂. Субсолидусная ассоциация в системе диопсид-жадеит-CO₂ представлена жадеитом, коэзитом, доломитом и CO₂ флюидом. При повышении давления от 2.5 до 6.5 ГПа температура солидуса системы возрастает от 1000 до 1100 °С. Такая низкая температура солидуса связана с влиянием CO₂ флюида. Расплав вблизи линии солидуса содержит 1–5 масс. % SiO₂ и 1–5 масс. % Na₂O.

Ключевые слова: диопсид, жадеит, CO₂, карбонатизация, эксперименты на многопуансонном прессе, высокое давление

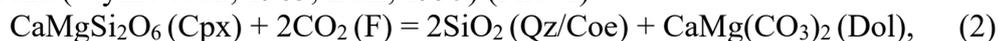
Введение

Относительная стабильность CO₂ флюида, карбонатов и их расплавов, контролируемая реакциями карбонатизации-декарбонатизации и плавления, имеет ключевое значение для понимания генезиса магм, богатых CO₂ (кимберлиты, карбонатиты), алмазообразующих флюидов и глубинного углеродного цикла. Система СаО-МгО-SiO₂-CO₂ (CMS-CO₂) является основой для изучения этих реакций (Wyllie, Huang, 1975). Карбонатизация перидотитов в системе CMS-CO₂ контролируется реакцией:



что снижает солидус с 1600 до 1200 °С при 2.5 ГПа (Wyllie, Huang, 1975). Уступы солидуса наблюдаются не только для модельной системы CMS-CO₂, но и характерны для сложных систем перидотит-CO₂ (Green, Wallace, 1988, Falloon, Green, 1989).

Карбонатизация эклогита, в свою очередь, контролируется реакцией клинопироксена (Wyllie et al., 1983, Luth, 1995) (Рис. 1):



которая происходит на 1.5–2 ГПа выше, чем реакция 1 (Wyllie et al., 1983, Luth, 1995, Luth, 2006). Однако влияние карбонатизации на солидус эклогита остается неясным. В исследовании Hammouda (2003) было обнаружено значительное падение (на ~250 °С) температуры солидуса при ~6 ГПа для системы эклогит+CO₂. В то время как по результатам исследования Luth (2006) при давлениях выше реакции карбонатизации в системе СаМгSi₂О₆+2СО₂ падение солидуса не происходит. Согласно этим экспериментам (Luth, 1995, Luth, 2006), реакция 2 стабилизирует доломит при температурах на 150–200 °С выше, чем плавление доломита, описанное в других исследованиях (Vuob et al., 2006, Müller et al., 2017, Shatskiy et al., 2018). Для прояснения этого несоответствия были проведены дополнительные эксперименты в системе СаМгSi₂О₆+2СО₂ при 4,5–6 ГПа.

Кроме того, карбонатизация эклогита изучена на примере модельной системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6+2\text{CO}_2$, в то время как эклогитовый клинопироксен (омфацит) содержит различные количества жадеита. В случае алмазов Эбелях с включениями CO_2 клинопироксен содержит 77–95 мол.% жадеита (Ragozin et al., 2009). Термодинамические расчеты предсказывают, что примесь жадеита расширяет поле устойчивости ассоциации клинопироксен + CO_2 флюид в сторону более высоких давлений (Knoche et al., 1999, Vinogradova et al., 2021). В данной работе представлены экспериментальные данные по фазовым отношениям в системе $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{--CaMgSi}_2\text{O}_6+2\text{CO}_2$ при 3–6.5 ГПа, демонстрирующие влияние жадеитовой составляющей на устойчивость CO_2 флюида в присутствии клинопироксена.

Во всех предыдущих исследованиях реакция карбонатизации исследовалась только со стороны декарбонатизации в экспериментах длительностью 24 ч и менее, что может быть недостаточно для достижения равновесия при температурах 800–1000 °С. Поэтому для более точных данных нами были проведены также обратные эксперименты по карбонатизации клинопироксена, а длительность увеличена до 260 ч.

Методика

В качестве исходных материалов использовались синтетические диопсидовые, диопсид-жадеитовые и жадеитовые стекла, химически чистые SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2CO_3 , CaCO_3 и природный магнезит (<0,1 % примесей) из Брумадо (Баия, Бразилия). Были приготовлены два типа стартовых смесей. Первый – это оксид-карбонатные смеси с составами, соответствующими $x\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + (1-x)\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 2\text{CO}_2$, где $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ и 1.0 . Эти смеси были получены путем перетирания реагентов со спиртом в агатовой ступке. Приготовленные смеси были высушены при 300 °С в течение 1 ч, а затем хранились при 150 °С до использования. Второй тип смесей был получен методом послойной загрузки пироксенового стекла и порошков $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Валовые составы этих образцов также соответствуют $x\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + (1-x)\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + n\text{CO}_2$, где $x = 0, 0.5, 0.6, 0.7$ и 1.0 , но количество CO_2 было меньше, чем в первом типе смесей. Большинство экспериментов проводилось в графитовых ампулах, а некоторые эксперименты – в запаянных Pt-ампулах. Эксперименты проводились на многопуансонном 1500-тонном прессе типа DIA «Discoverer». Экспериментальная процедура идентична описанной ранее (Shatskiy et al., 2018). Погрешность измерений температуры и давления в настоящем исследовании оценивается в < 25 °С и < 0.5 ГПа соответственно.

Результаты и обсуждение

Подсистема $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6+2\text{CO}_2$

При 3 ГПа 1000–1100 °С оксид-карбонатная смесь полностью переходит в ассоциацию $\text{Di} + \text{CO}_2$, однако этот переход занимает существенное время – до 1 недели. Образование коэсита и доломита в стартовом составе $4\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 6 ГПа и 1100 °С свидетельствует о том, что данные параметры соответствуют полю устойчивости $\text{Coe} + \text{Dol}$ (Рис. 1). При 6 ГПа система начинает плавиться при 1300 °С, появляется ассоциация $\text{Coe} + \text{Dol}(\text{Ca}\# 42) + \text{L}(\text{Ca}\# 58, 0.7 \text{ мас.}\% \text{ SiO}_2)$. Такой состав обусловлен сосуществованием субсолидусной ассоциации $\text{Coe} + \text{Dol}$ с супрасолидусной ассоциацией $\text{Coe} + \text{L}(\text{C})$. $\text{Ca}\#$ расплава аналогичен перитектике системы $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3$ (Shatskiy et al., 2018), которая расположена на 100 °С выше. Инвариантная точка $\text{I}_\text{в}$ расположена при 4.5 ГПа и 1200 °С, в ней сосуществуют Coe , Dol , Crх , $\text{L}(\text{C})$ и $\text{F}(\text{CO}_2)$. Таким образом, солидус коэсит-доломита с наклоном 15 МПа/°С расположен при 1200 °С/4.5 ГПа и 1300 °С/6 ГПа.

Положение инвариантной точки $\text{I}_\text{в}$ и линии солидуса в диапазоне 4.5–6 ГПа заметно отличается от того, о котором сообщал Luth (2006). Методы определения давления и температуры, используемые Luth (2006), аналогичны методам настоящего исследования, поэтому расхождение в температуре маловероятно из-за различий в межлабораторных

калибровках давления и температуры. С другой стороны, это расхождение может быть результатом неправильной интерпретации текстуры карбоната.

Полученная нами форма солидуса системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6+2\text{CO}_2$ напоминает форму солидуса лерцолита в системе $\text{CMS}-\text{CO}_2$ (Wyllie, Huang, 1975), но смещена на 2 ГПа в сторону более высокого давления. Таким образом, скачок солидуса, обусловленный реакциями карбонизации-декарбонизации, является фундаментальной особенностью как ультраосновных, так и основных систем. Согласно нашим результатам при давлении более 4.5 ГПа, солидус $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6+2\text{CO}_2$ резко уменьшается, на 350 °С, и плавление дает карбонатный расплав с ≤ 1 мас.% SiO_2 (Рис. 1). Этот расплав стабилен на глубинах, превышающих 160–170 км, как вдоль континентальной геотермы 45 мВт/м² (Hasterok, Chapman, 2011), так и мантийной адиабаты (Katsura, 2022). Недавнее экспериментальное исследование (Xu et al., 2020) показывает, что присутствие богатых карбонатом расплавов в глубокой верхней мантии согласуется с сейсмическими наблюдениями.

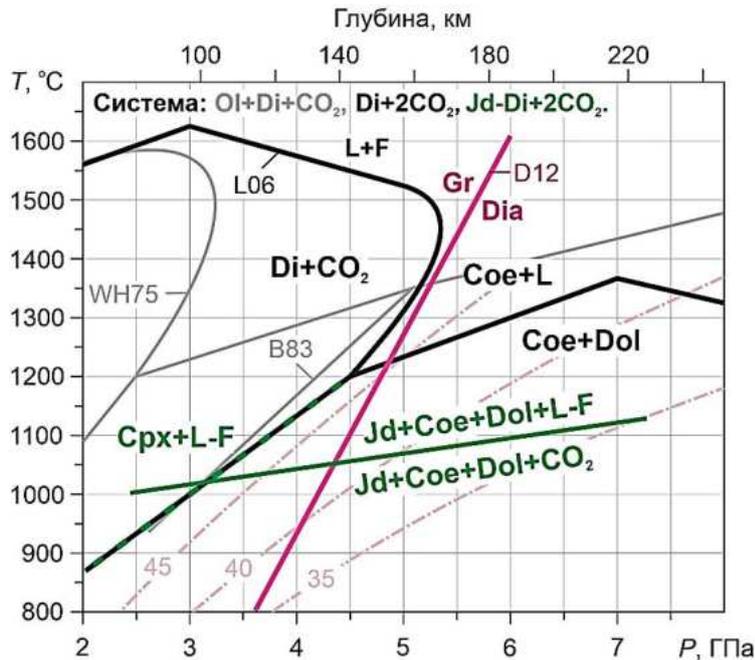
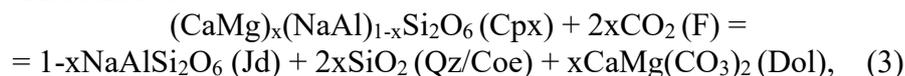


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6-\text{CaMgSi}_2\text{O}_6+2\text{CO}_2$ ($\text{Jd}-\text{Di}+2\text{CO}_2$, зеленые линии) и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6+2\text{CO}_2$ ($\text{Di}+2\text{CO}_2$, черные линии) в сравнении с системой $\text{Ol}+\text{Di}+\text{CO}_2$ по данным WH75 – (Wyllie, Huang, 1975), B83 – (Brey et al., 1983), L06 – солидус $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6+2\text{CO}_2$ при 3–5 ГПа (Luth, 2006), D12 – линия перехода графит / алмаз (Day, 2012).

Система $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6-\text{CaMgSi}_2\text{O}_6+2\text{CO}_2$

В поле ассоциации $\text{Di} + \text{CO}_2$ (3 ГПа, 1000–1100 °С) $\text{Jd}\#$ равновесного клинопироксена равен $\text{Jd}\#$ системы (Рис. 1). Независимо от этого, зародышеобразование начинается с термодинамически нестабильного клинопироксена с $\text{Jd}\#$ выше равновесного, состав которого затем эволюционирует к равновесному по мере протекания реакции. С другой стороны, в поле карбонизации диопсида $\text{Dol}+\text{Coe}$ (6 ГПа, 1000–1200 °С) стабилен клинопироксен с высоким $\text{Jd}\#$:



Здесь мы видим обратную ситуацию: сначала кристаллизуется клинопироксен с низким $\text{Jd}\#$, а по мере протекания реакции $\text{Jd}\#$ клинопироксена увеличивается до равновесного.

Солидус системы $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6-\text{CaMgSi}_2\text{O}_6+2\text{CO}_2$, определенный при 1015°С/3 ГПа и 1095°С/6 ГПа, имеет наклон 38 МПа/°С (Рис. 1). При 4.5–6.5 ГПа субсолидусная ассоциация представлена клинопироксеном, коэситом, доломитом и CO_2 флюидом. При снижении давления до области устойчивости ассоциации $\text{Di}+\text{CO}_2$ полностью исчезают коэсит и доломит. Увеличение $\text{Jd}\#$ системы не влияет на положение солидуса, но увеличивает $\text{Na}2\#$

околосолидусного расплава. С ростом температуры растворимость клинопироксена в карбонатном расплаве увеличивается, что отражается в увеличении $Na_2\#$ расплава, а также в содержании в нем кремнезема и глинозема.

При 4.5–6.5 ГПа солидус системы $NaAlSi_2O_6$ – $CaMgSi_2O_6$ + $2CO_2$ располагается на 150–200 °С ниже солидуса системы $CaMgSi_2O_6$ + $2CO_2$. В то же время солидус системы $CaMgSi_2O_6$ + $2CO_2$ примерно на 100 °С ниже солидуса системы $CaMgSi_2O_6$ + $2MgCO_3$ (Shatskiy et al., 2021). Совпадение в пределах экспериментальной неопределенности солидуса $CaMgSi_2O_6$ – $2MgCO_3$ с солидусом системы $CaCO_3$ – $MgCO_3$ (Shatskiy et al., 2018), а также низкие (≤ 1 мол. %) концентрации SiO_2 и Al_2O_3 в околосолидусном расплаве указывают на то, что начало плавления системы $CaMgSi_2O_6$ + $2MgCO_3$ в основном определяется карбонатным компонентом. Более низкие температуры солидуса системы $CaMgSi_2O_6$ + $2CO_2$, вероятно, обусловлены флюсующим эффектом CO_2 флюида на карбонаты. Еще более низкие температуры солидуса системы $NaAlSi_2O_6$ – $CaMgSi_2O_6$ + $2CO_2$ по сравнению с солидусом системы $CaMgSi_2O_6$ + $2CO_2$ также связаны с сохранением CO_2 флюида на низких температурах. О наличии избытка летучего компонента в расплаве косвенно свидетельствуют пустоты между карбонатными волокнами в продуктах закалки расплава.

Низкотемпературный расплав в системе $NaAlSi_2O_6$ – $CaMgSi_2O_6$ + $2CO_2$ является низкощелочным с $Na_2\#$ 5–9 и 2–3 при 3 и 6 ГПа соответственно. Согласно фазовым равновесиям в системе Na_2CO_3 – $CaCO_3$ – $MgCO_3$ (Podborodnikov et al., 2019, Podborodnikov et al., 2019), карбонатные расплавы с таким низким $Na_2\#$ не могут испытывать полного плавления при 1100 °С в диапазоне 3–6 ГПа. Кроме того, карбонаты в системе $NaAlSi_2O_6$ – $CaMgSi_2O_6$ + $2CO_2$ не содержат натрия, поэтому можно утверждать, что снижение температуры солидуса не связано с присутствием Na_2O в системе.

Полученные результаты указывают на то, что CO_2 флюид нестабилен в равновесии с большинством эклогитов в поле термодинамической устойчивости алмаза. При 1000–1200 °С и 4.5–6.5 ГПа, соответствующих континентальным геотермам 35–40 мВт/м² (Hasterok, Chapman, 2011), CO_2 флюид должен реагировать с клинопироксеном эклогитов групп А и В, смещая их состав в сторону эклогитов группы С. Группы А, В и С соответствуют классификации (Taylor, Neal, 1989). Мы ни в коем случае не хотим сказать, что эклогиты с высоким содержанием Al группы С образуются в результате реакции эклогитов групп А и В с CO_2 или другими метасоматическими агентами. Тем не менее, выявленные закономерности могут объяснить некоторые метасоматические процессы, локализованные внутри минеральных зерен и метасоматических жил, и сопровождающие образование алмазов. Среди таких наблюдений следует отметить алмазы V разновидности, содержащие CO_2 флюид с включениями пироксенов контрастного состава, в том числе практически чистого жадеита (Ragozin et al., 2009).

Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН (№ FMMZ-2024–0056).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brey G. et al. (1983). "Pyroxene-carbonate reactions in the upper mantle." *Earth and Planetary Science Letters* 62(1): 63–74.
2. Buob A. et al. (2006). "Experiments on $CaCO_3$ – $MgCO_3$ solid solutions at high pressure and temperature." *American Mineralogist* 91(2–3): 435–440.
3. Day H.W. (2012). "A revised diamond-graphite transition curve." *American Mineralogist* 97(1): 52–62.
4. Falloon T.J., Green D.H. (1989). "Solidus of carbonated fertile peridotite." *Earth and Planetary Science Letters* 94(3–4): 364–370.
5. Green D.H., Wallace M.E. (1988). "Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts." *Nature* 336(6198): 459–462.

6. Hammouda T. (2003). "High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle." *Earth and Planetary Science Letters* 214(1–2): 357–368.
7. Hasterok D., Chapman D.S. (2011). "Heat production and geotherms for the continental lithosphere." *Earth and Planetary Science Letters* 307(1–2): 59–70.
8. Katsura T. (2022). "A revised adiabatic temperature profile for the mantle." *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 127: e2021JB023562.
9. Knoche R. et al. (1999). "Carbonation and decarbonation of eclogites: the role of garnet." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 135(4): 332–339.
10. Luth R.W. (1995). "Experimental determination of the reaction dolomite + 2 coesite = diopside + 2 CO₂ to 6 GPa." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 122(1–2): 152–158.
11. Luth R.W. (2006). "Experimental study of the CaMgSi₂O₆-CO₂ system at 3–8 GPa." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 151(2): 141–157.
12. Müller J. et al. (2017). "Melting relations in the system CaCO₃-MgCO₃ at 6 GPa." *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 102(12): 2440–2449.
13. Podborodnikov I.V. et al. (2019). "New data on the system Na₂CO₃-CaCO₃-MgCO₃ at 6 GPa with implications to the composition and stability of carbonatite melts at the base of continental lithosphere." *Chemical Geology* 515: 50–60.
14. Podborodnikov I.V. et al. (2019). "Phase relations in the system Na₂CO₃-CaCO₃-MgCO₃ at 3 GPa with implications for carbonatite genesis and evolution." *Lithos* 330–331: 74–89.
15. Ragozin A.L. et al. (2009). "New data on the growth environment of diamonds of the variety V from placers of the Northeastern Siberian platform." *Doklady Earth Sciences* 425(2): 436–440.
16. Shatskiy A. et al. (2021). "Pyroxene-carbonate reactions in the CaMgSi₂O₆ ± NaAlSi₂O₆ + MgCO₃ ± Na₂CO₃ ± K₂CO₃ system at 3–6 GPa: Implications for partial melting of carbonated peridotite." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 176(5): 34.
17. Shatskiy A. et al. (2018). "Revision of the CaCO₃-MgCO₃ phase diagram at 3 and 6 GPa." *American Mineralogist* 103(3): 441–452.
18. Taylor L.A., Neal C.R. (1989). "Eclogites with oceanic crustal and mantle signatures from the Bellsbank kimberlite, South Africa, Part I: mineralogy, petrography, and whole rock chemistry." *The Journal of Geology* 97(5): 551–567.
19. Vinogradova Y.G. et al. (2021). "Thermodynamic analysis of the reactions of CO₂-fluid with garnets and clinopyroxenes at 3–6 GPa." *Geochemistry International* 59(9): 851–857.
20. Wyllie P. et al. (1983). "Carbonation of peridotites and decarbonation of siliceous dolomites represented in the system CaO-MgO-SiO₂-CO₂ to 30 kbar." *Tectonophysics* 100(1–3): 359–388.
21. Wyllie P.J., Huang W. (1975). "Peridotite, kimberlite, and carbonatite explained in the system CaO-MgO-SiO₂-CO₂." *Geology* 3: 621–624.
22. Wyllie P.J., Huang W.L. (1975). "Influence of mantle CO₂ ingeneration of carbonatites and kimberlites." *Nature* 257(5524): 297–299.
23. Xu M. et al. (2020). "High-pressure elastic properties of dolomite melt supporting carbonate-induced melting in deep upper mantle." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 117(31): 18285–18291.

THE SYSTEM DIOPSIDE-JADEITE-CO₂ AT 3–6 GPa

Vinogradova Y.G., Shatskiy A.F.

Vernadsky Institute of Geochemistry and analytical Chemistry RAS, Moscow
vinogradova@geokhi.ru

Abstract. Phase relationships in the diopside-jadeite-CO₂ system (including the diopside-CO₂ subsystem) at 3–6 GPa and 900–1500 °C are experimentally studied. The experiments were carried out on a multianvil press apparatus using two types of starting mixtures: oxide-carbonate mixtures and pyroxene glasses with silver oxalate. The position of the diopside carbonation line was clarified, and the carbonation reaction for

omphacite was established, which leads to the formation of clinopyroxene with a high proportion of the jadeite endmember (90–97 mol. %). It is shown that diopside carbonation is accompanied by a sharp decrease in the solidus temperature due to stabilization of Ca-Mg carbonate, similarly to the lherzolite- CO_2 system. The subsolidus association in the diopside-jadeite- CO_2 system is represented by jadeite, coesite, dolomite and CO_2 fluid. With an increase in pressure from 2.5 to 6.5 GPa, the solidus temperature of the system increases from 1000 to 1100 °C. Such a low solidus temperature is associated with the influence of CO_2 fluid. The melt near the solidus line contains 1–5 wt. % SiO_2 and 1–5 wt. % Na_2O .

Keywords: diopside, jadeite, CO_2 , carbonation, multianvil experiments, high pressure

УДК 551.14

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ФЛОГОПИТА В МАНТИИ ЗЕМЛИ

Горнова Е.С.¹, Бенделиани А.А.^{1,2}, Бобров А.В.^{1,2}

¹Геол. ф-т МГУ, ²ГЕОХИ РАН, Москва
a.bendeliani@outlook.com

Аннотация. Проведены эксперименты, направленные на определение условий кристаллизации флогопита в ультраосновных алмазообразующих расплавах с разной долей участия корового материала в верхнемантийных условиях. Показано, что с увеличением доли коровой составляющей (базальта) в стартовой смеси состав слюд изменяется от триоктаэдрического флогопита к диоктаэдрическому алюмоселадониту, причем с возрастанием температуры отношение Al/Si в слюдах уменьшается. Установлено конкурирующее взаимоотношение примесей Ti^{4+} и Cr^{3+} в составе синтезированных слюд. Изменение состава слюд с ростом доли базальтового материала сопровождается эволюцией состава амфиболов в ряду КК-рихтерит → К-рихтерит → магнезио-катофорит → паргасит и пироксенов, для которых наблюдается рост содержания CaO и Na_2O . Показано, что с увеличением температуры концентрация K_2O в амфиболе растет, а отношение $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})$ уменьшается.

Ключевые слова: флогопит, высокие давления, мантийный метасоматоз, эксперимент при высоких PT -параметрах, слюда, парагенезисы алмаза

Роль примесей в составе твердых растворов слюд и их кристаллохимические особенности обсуждаются не только в рамках исследований процессов мантийного метасоматоза, но и в приложении к некоторым геотермометрам и петрогенезису метаморфических и магматических пород (например, Tajčmanová et al., 2016, Thu et al., 2016; Safonov et al., 2019; Ventruti et al., 2020). Несмотря на то, что примесный состав флогопита обсуждается в современных работах, целостная картина особенностей изоморфизма мантийных слюд по-прежнему остается неполной: кристаллографические исследования практически не учитывают парагенетические особенности минерала, а в экспериментальных работах, как правило, не рассматриваются возможные кристаллохимические ограничения. Серьезным аргументом в пользу проведения исследований, направленных на понимание условий кристаллизации флогопита в глобальном цикле летучих, является выявление индикаторной роли слюд в процессах метасоматических преобразований на начальных этапах генерации кимберлитовых расплавов. Ранее экспериментально были установлены индикаторные особенности флогопита по содержанию примесных элементов (Cr^{3+} и Ti^{4+}) в результате изучения систем перидотит / базальт + K_2CO_3 + H_2O (Bendeliani et al., 2022). Сделан вывод о том, что содержание примесей хрома и титана в высокобарических слюдах может указывать на присутствие корового вещества в областях развития мантийного метасоматоза, а

примесные компоненты являются индикаторами минеральных парагенезисов, что подтвердило идею академика Н.В. Соболева с соавторами (2009). Аргументирован выбор в пользу использования TiO_2 и Cr_2O_3 во флогопите вместо рассмотрения только лишь его магнезиальности при разграничении ассоциаций включений в алмазах на парагенезисы. Настоящее исследование посвящено уточнению химического состава среды, необходимой для образования слюд, соответствующих различным ассоциациям природных алмазов.

С целью определения условий кристаллизации флогопита в ультраосновных алмазообразующих расплавах с разной долей участия корового материала в верхнемантийных условиях, проведены серии экспериментов, направленные на синтез высокобарных слюд в карбонатно-силикатных водосодержащих системах перидотит+ K_2CO_3 + H_2O , базальт+ K_2CO_3 + H_2O . Эксперименты проводились с использованием высокобарной установки НЛ-13Т типа «наковальня с лункой» (тороид) в ГЕОХИ РАН при давлении 7 ГПа и температурах 900, 1000, 1100 °С. Стартовые составы представляли собой смеси оксидов, гидроксидов и карбонатов, процентное соотношение которых рассчитывалось следующим образом: перидотит / базальт (1 мас. % Cr_2O_3 / 1.63 мас.% TiO_2) + 1 % H_2O + 30 % K_2CO_3 . Подобранный состав смесей определен областью стабильности флогопита в водосодержащем карбонатизированном перидотите с учетом валового содержания K_2O и состава летучих компонентов в системе (H_2O/H_2O+CO_2) (Сокол и др., 2015), причем так, чтобы содержание CO_2 в системе достигало 10 мас.%. Высокие содержания CO_2 в системе оказываются существенными при генерации кимберлитовых магм и приближены концентрациям CO_2 в кимберлитах группы II (Becker and Le Roex, 2006). Проведено 33 индивидуальных опыта в исследуемом диапазоне температур для составов с разным соотношением компонентов базальтового и перидотитового материала с шагом в 10 мас.%.

Были получены минеральные ассоциации, включающие в себя слюду (mica), амфибол (Amp), гранат (Grt), пироксен (Px), карбонат (Cb) и закаленный расплав (L). С увеличением температуры наблюдается уменьшение объемного содержания водосодержащих фаз и увеличение доли L, Grt и Px. Увеличение доли базальтового материала в стартовой смеси определяет уменьшение объемного содержания амфибола, карбоната, увеличение содержания граната и слюды.

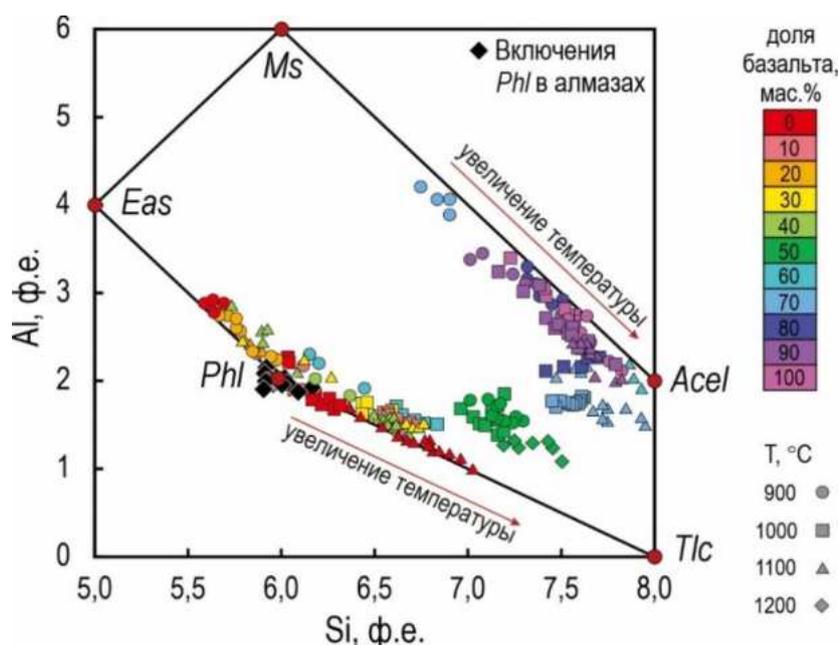


Рис. 1. Вариации содержаний Al и Si в слюдах, синтезированных в системах перидотит / базальт + K_2CO_3 + H_2O при 7 ГПа и 900–1200°С. Состав природных флогопитов из включений в алмазах представлен по данным (Giardini et al., 1974; Sobolev et al, 2009).

Показано, что с увеличением доли коровой составляющей состав слюд изменяется от триоктаэдрического флогопита к диоктаэдрическому алюмоселадониту, причем с увеличением температуры отношение Al/Si в слюдах уменьшается (Рис. 1). Установлено конкурирующее взаимоотношение примесей Ti^{4+} и Cr^{3+} в составе синтезированных слюд. При увеличении доли корового компонента до 40 % содержание титана во флогопитах возрастает согласно Чермаковому механизму замещения: $^{VI}(Mg^{2+}) + 2^{IV}(Si^{4+}) = ^{VI}(Ti^{4+}) + 2^{IV}(Al^{3+})$. При равном отношении материала базальта и перидотита в системе стехиометрическая схема становится нереализуемой из-за увеличения содержания титана и алюминия в слюде, что приводит к уменьшению ее магнезиальности и образованию вакансии в октаэдрической позиции. Содержание титана (до 1.8 мас.% TiO_2) в слюде при этом оказывается выше концентраций хрома (до 0.6 мас.% Cr_2O_3): $Ti/Cr > 1$. При повышении доли корового материала в системе до 70 % возможна лишь кристаллизация диоктаэдрических слюд мусковит-алюмоселадонитового состава. С увеличением температуры диоктаэдрические слюды изменяют состав в ряду мусковит–алюмоселадонит, а триоктаэдрические – в ряду истонит–флогопит. Изменение состава слюд с ростом доли базальтового материала сопровождается эволюцией состава амфиболов в ряду КК-рихтерит → К-рихтерит → магнезио-катофорит → паргасит) и пироксенов, для которых наблюдается рост CaO и Na_2O . Показано, что с увеличением температуры содержание K_2O в амфиболе растет, а отношение $Na/(Na+Ca)$ уменьшается (рис. 2).

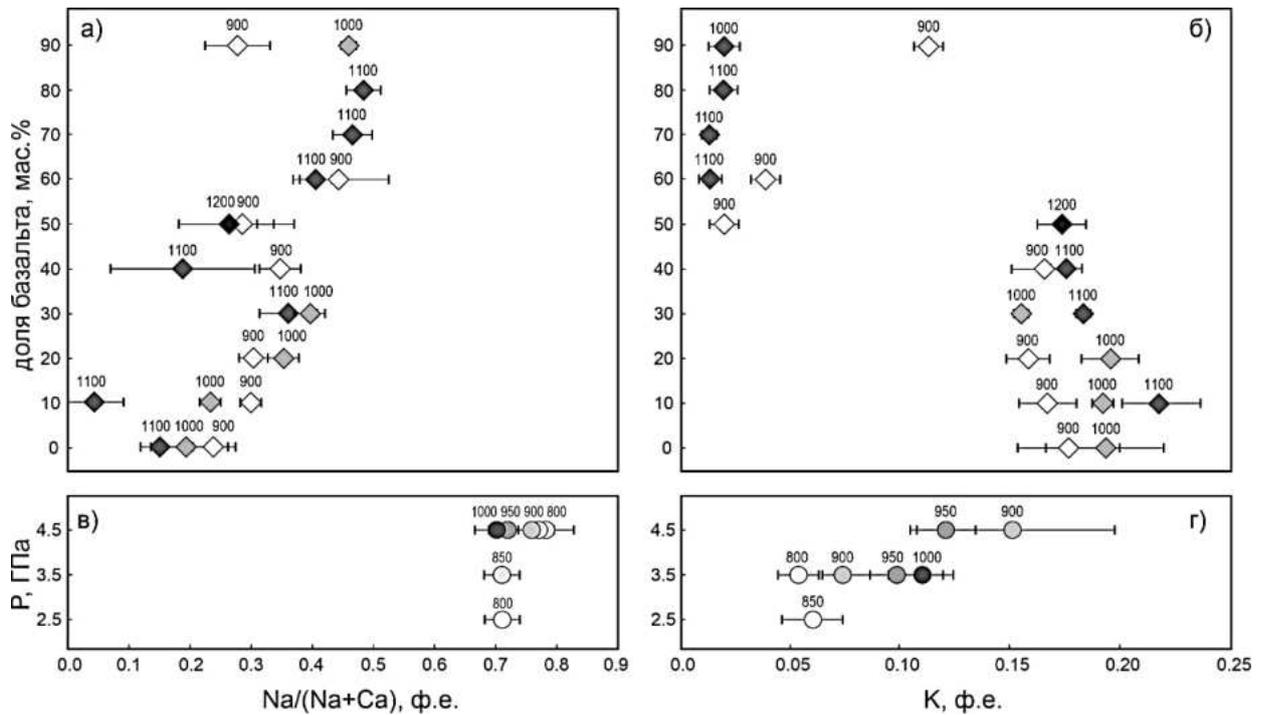


Рис. 2. Химический состав амфиболов, в зависимости от доли базальта в стартовых смесях в экспериментах перидотит / базальт + K_2CO_3 + H_2O при 7 ГПа и 900–1200 °С (а, б) и от давления в системе, моделирующей взаимодействие деплетированного перидотита и материала слэба по данным (Pirard and Hermann, 2015) (в, г). Светлая заливка соответствует низким температурам (значения приведены в °С). (а), (в) Отношение $Na/(Na+Ca)$ в амфиболах, контролируемое содержанием натрия, растет с увеличением температуры; (б), (г) содержание калия, возрастает с увеличением температуры и давления.

Таким образом, выполненные серии экспериментов впервые позволили систематически описать фазовые отношения и детально проследить изменение состава минералов-индикаторов модального мантийного метасоматоза (флогопита и К-рихтерита) в системах, моделирующих ультраосновную алмазообразующую ассоциацию с различной долей участия корового материала в верхнемантийных условиях.

Источники финансирования: работа выполнена по гранту РФФ № 24–77–00031.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сокол А.Г., Крук А.Н., Чеботарев Д.А., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. (2015) Условия образования флогопита при взаимодействии карбонатитовых расплавов с перидотитами субкратонной литосферы. *Геохимия* **462**, 696–700
2. Becker M., Le Roex A.P. (2006) Geochemistry of South African on – and off-craton, Group I and Group II kimberlites: petrogenesis and source region evolution. *Journal of Petrology* **47**(4), 673–703
3. Bendeliani A.A., Bobrov A.V., Bindi L., Eremin N.N. (2022) Ti and Cr in high-pressure mica: Experimental study and application to the mantle assemblages. *Petrology* **30**(1), S157-S173.
4. Giardini A.A., Hurst V.J., Melton C.E., Stormer J.C. Jr. (1974) Biotite as a primary inclusion in diamond: Its nature and significance. *American Mineralogist* **59**, 783–789.
5. Pirard C., Hermann J. (2015) Experimentally determined stability of alkali amphibole in metasomatized dunite at sub-arc pressures. *Contrib Mineral Petrol* **169**, 1
6. Safonov O., Butvina V., Limanov E. (2019) Phlogopite-forming reactions as indicators of metasomatism in the lithospheric mantle. *Minerals* **9**, 685.
7. Sobolev N.V., Logvinova A.M., Efimova E.S. (2009) Syngenetic phlogopite inclusions in kimberlite-hosted diamonds: implications for role of volatiles in diamond formation. *Russian Geology and Geophysics* **50**, 1234–1248

EXPERIMENTAL MODELING OF FORMATION OF PHLOGOPITE IN THE EARTH MANTLE

Gornova E.S.¹, Bendeliani A.A.^{1,2}, Bobrov A.V.^{1,2}

¹Geol Faculty, Moscow State University, ²Vernadsky Institute of Geochemistry and analytical Chemistry RAS, Moscow
a.bendeliani@outlook.com

Abstract. Here we report the results of experiments aimed at the study of the conditions of phlogopite crystallization in ultramafic diamond-forming melts with different proportions of crustal material under the upper-mantle conditions. It is shown that with increase in the proportion of the crustal component (basalt), the composition of micas changes from trioctahedral phlogopite to dioctahedral aluminoceladonite, while with increase in temperature, the Al/Si ratio in micas decreases. A competing relationship between Ti⁴⁺ and Cr³⁺ impurities in synthetic micas is detected. A change in the composition of micas with increasing proportion of basaltic material is accompanied by a change in the composition of associated amphiboles (KK-richterite → K-richterite → magnesiokathophorite → pargasite) and pyroxenes, for which increase in CaO and Na₂O contents is detected. It is shown that with increasing temperature the K₂O content in amphibole increases, while the Na/(Na+Ca) ratio decreases.

Keywords: phlogopite, high-pressure, mantle metasomatism, HPHT experiment, mica, diamond paragenesis

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДОЛОМИТА С КЛИНОПИРОКСЕНОМ В СИСТЕМАХ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \pm \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \pm \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ПРИ 3–6 ГПа

Степанов К.М., Шацкий А.Ф.

ГЕОХИ РАН (Москва)

stepanov.km@geokhi.ru

Аннотация. Транспорт углерода в мантию Земли осуществляется посредством субдукции карбонатов в составе гидротермально измененных океанических плит. Частичное плавление этих плит определяет количество и глубину погружения углерода и сопровождается образованием карбонатных расплавов. Предполагается, что эти расплавы играли важную роль в мантийном метасоматозе и генерации кимберлитовых магм, а также обеспечивали образование природных алмазов. Вместе с тем, существующие экспериментальные данные имеют значительные расхождения по температурам солидуса системы эклогит- CO_2 (Yaxley, Brey 2004; Dasgupta et al. 2004), достигающие нескольких сотен градусов при 3–7 ГПа. Возможно, что эти расхождения связаны с различием в концентрациях натрия в исследованных системах. Чтобы это выяснить в данной работе были изучены системы $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \pm \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \pm \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ при 3–6 ГПа, в диапазоне температур от 850 до 1700 °С (Рис. 1). В результате были определены реакции плавления, составы карбонатных расплавов и температуры их образования. На основании этих данных сделаны выводы о реакциях плавления в сложных эклогитовых системах и о влиянии натрия на эти реакции.

Ключевые слова: эксперимент, карбонат, клинопироксен, литосферная мантия, высокое давление, карбонатизация, расплав

В 1994 Yaxley и Green экспериментально изучили поведение гидротермально изменённых базальтов океанических плит при давлениях от 1,5 до 3,5 ГПа и температурах 700–1000 °С. В результате опытов было установлено, что карбонаты остаются стабильны до давлений 3,5 GPa (что соответствует 100 км) и температур 1000 °С, даже в присутствии силикатного расплава. Таким образом, было доказано, что одним из основных метасоматирующих агентов в верхней мантии являются карбонатные расплавы.

В работе (Shatskiy et.al., 2017) было исследовано влияние К и Na на температуры солидусов систем клинопироксен-магнезит при 6 ГПа. Авторы пришли к заключению, что реакция клинопироксена с Mg-карбонатами, контролирующая солидус карбонатизированного лерцолита, очень чувствительна к составу карбоната. Температура солидуса понижается на 350 °С, если солидусный расплав обогащён К, но в случае Na-содержащей системы, весь натрий (при $\text{Al/Na} > 1$) входит в состав клинопироксена в качестве жадеитового минала ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) и понижение температуры не превышает 50 °С.

В 2004 году, Yaxley и Brey экспериментально исследовали систему эклогит- CO_2 . Был установлен солидус системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ ($\text{NaCMAS}-\text{CO}_2$), который находится на 1175 °С при 3 ГПа и на 1310 °С при 5,0 ГПа (рис. 1). Близкие температуры солидусов системы $\text{NCMAS}-\text{CO}_2$ и $\text{CMAS}-\text{CO}_2$ (Dalton and Presnall, 1998) указывают на то, что присутствие натрия в виде жадеитового минала понижает температуру плавления не более чем на 50 °С, то есть не вносит существенного вклада в плавление. Однако в работе Dasgupta et.al., 2004 солидус системы карбонатизированный эклогит установлен на 300 °С ниже, образование карбонатного расплава при 3,0 и 5,5 ГПа было обнаружено уже при 1050 °С. Ключевым фактором, объясняющим различия с системой $\text{CMAS}-\text{CO}_2$ по мнению авторов, является влияние натрия в жадеите. Таким образом, предшествующие данные по сложным эклогитовым системам плохо согласуются, оставляя открытым вопрос об участии жадеита в солидусной реакции карбонатизированного эклогита. Остаются неясными температура протекания реакции, её продукты, а самое

главное, состав расплава. Чтобы установить принципиальную возможность участия жадеитового минала в солидусных реакциях, нами были изучены системы Jd-Dol, Di-Jd-Dol и Di-Dol при 3 и 6 ГПа. Эксперименты были проведены на одноосном гидравлическом прессе с усилием 1500 тонн DISCOVERER в ГЕОХИ РАН. Калибровку давления при комнатной температуре проводили путем мониторинга изменений сопротивления V_i при 2,5 и 7,7 ГПа (Decker et al. 1972). Калибровку давления при высокой температуре (1100 °C) проводили с использованием известных фазовых переходов в SiO_2 (кварц-коэсит) (Bohlen and Boettcher, 1982) и $CaGeO_3$ (Ono et.al., 2011). Отклонение давления от желаемых значений при нагреве до 900–1900 °C в ячейке и нагрузке пресса не превышало $\pm 0,5$ ГПа.

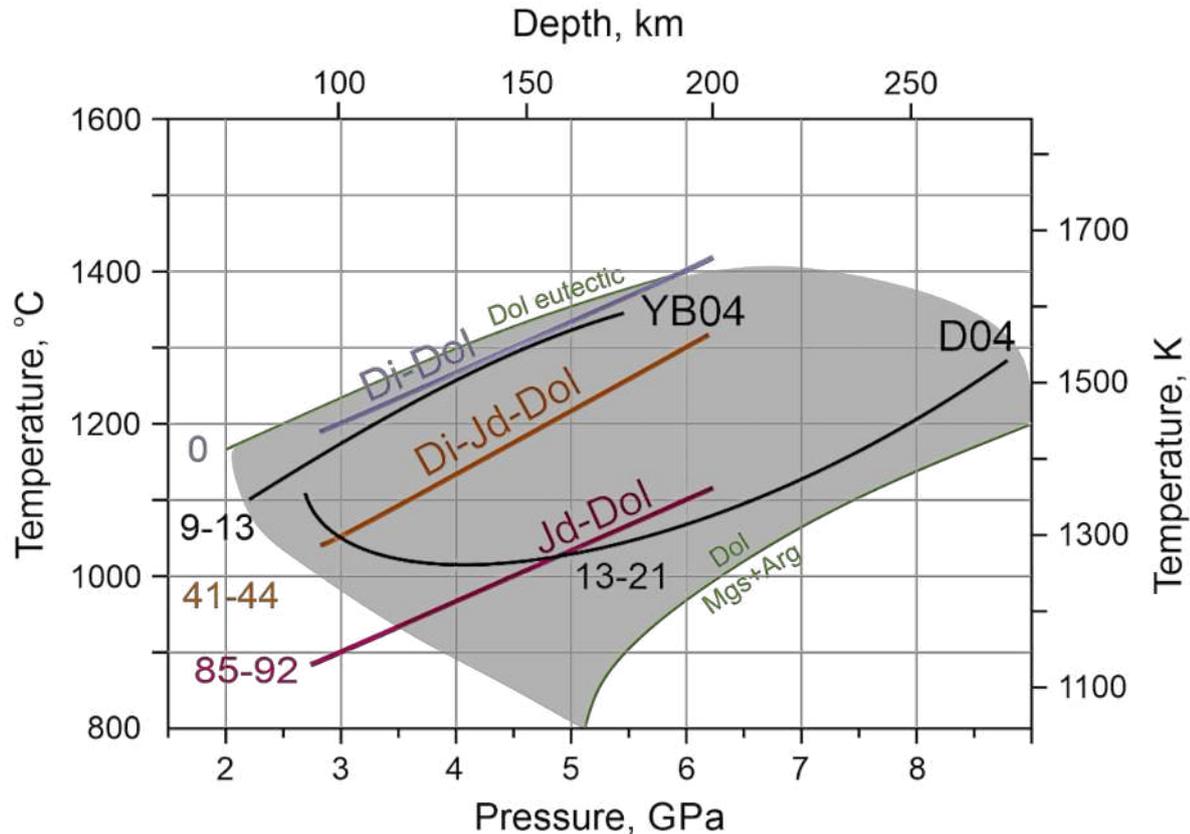


Рис. 1. Солидусы системы карбонатизированного эклогита из работ [Yaxley, Brey, 2004] (YB04) и (Dasgupta et.al., 2004) (D04) в сравнении с солидусами данной работы (Di-Dol, Di-Jd-Dol, Jd-Dol). Зелёным обозначена область устойчивости доломита (Byob et.al., 2006; Shatskiy et.al., 2018). Цифрами обозначены концентрации жадеитового минала в солидусном клинопироксене, мол %.

После завершения экспериментов графитовые кассеты были разрезаны с использованием низкоскоростной алмазной пилы, толщиной 300 микрон, для получения вертикальных сечений образцов. Полученные образцы помещали в эпоксидную смолу и полировали под маловязким спреем WD-40 с использованием наждачной бумаги с зернистостью 400, 1000 и 1500 меш, и алмазной пастой с зернистостью 3 мкм. Поверхность образца очищалась на каждом этапе полировки. Для удаления масла после полировки использовался бензин. Чистые образцы хранили в бензине до нанесения углеродного покрытия и загрузки в сканирующий электронный микроскоп. Результаты опытов были исследованы с помощью электронной микроскопии в ИГМ СО РАН. Для химического анализа представленных фаз использовались растровая электронная сканирующая микроскопия (SEM) совместно с энергодисперсионной спектроскопией (EDS). Образцы исследовали на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding) с системой микроанализа Inca – Energy 450 XMax 80 Oxford Instruments. Принцип действия аппарата: образцы облучаются сфокусированным пучком электронов в вакууме, в

результате чего происходит возбуждение атомов поверхностного слоя. Переход в нормальное состояние атомов сопровождается эмиссией специфичного для каждого элемента рентгеновского излучения, которое улавливается волнодисперсионными спектрометрами, сортирующими его по длинам волн для качественного определения элементов. Количественный анализ происходит путём сравнения интенсивности рентгеновских линий образца и эталона. При 3 ГПа система Di-Dol была исследована в работе Lee et.al., 2000, где наблюдалось эвтектическое плавление системы аналогичного состава при 1300 °С. В результате наших исследований, температура солидуса была установлена на 100 °С ниже, при 1200 °С. Солидус данной системы контролируется плавлением доломита, а близость составов солидусного расплава к эвтектике бинарной системы CaCO₃-MgCO₃ свидетельствует о незначительном влиянии кремнезёма на солидус системы. При 6 ГПа система CMS-CO₂ была экспериментально изучена в работах (Canil and Scarfe, 1990) и (Shatskiy et.al., 2017), где солидус был установлен при 1300 и 1400 °С соответственно. Результаты нашей работы свидетельствуют, что температура плавления системы Di-Dol составляет 1400 °С при 6 ГПа. При параметрах экспериментов, проведённых в рамках данной работы, жадеит находится вне поля стабильности и образует с диопсидом клинопироксен промежуточного состава – омфациит. В системе Jd-Dol температура солидуса при 3 ГПа установлена при 900 °С на основании литературных данных, потому что экспериментально это неосуществимо из-за низких степеней плавления. В образцах первые капли расплава удалось проанализировать только при 1000 °С, но, согласно фазовым взаимоотношениям в системе Na₂CO₃-CaCO₃-MgCO₃ (Podborodnikov et.al., 2019), плавление должно происходить при 900 °С, а в субсолидусной ассоциации присутствуют шортит (Na₂Ca₂(CO₃)₃) и эйтелит (Na₂Mg(CO₃)₂). Также об этом свидетельствуют находки корунда при 925 °С. В системах, моделирующих природный карбонатизированный эклогит, концентрация жадеита в солидусном клинопироксене оценивается на уровне 9–13 мол % (Yaxley and Brey, 2004) и 13–25 мол % (Dasgupta et.al., 2004). При таких концентрациях солидус системы эклогит-CO₂ близок к солидусам системы CMAS-CO₂ (Dalton and Presnall, 1998) и более простой CM-CO₂ (Buob et.al., 2006, Shatskiy et.al., 2018). Вместе с тем, повышение концентраций жадеитового минала должно приводить к понижению температуры солидуса системы. Эти данные не согласуются с данными (Dasgupta, 2004), в их работе положение солидуса варьирует в пределах 1000–1050 °С, при тех же параметрах. В работе (Dasgupta et.al., 2004) было предположено, что понижение солидуса системы карбонатизированного эклогита связано с присутствием натрия в Срх. Однако, согласно нашим данным, концентрации жадеитового минала, установленные в субсолидусном клинопироксене в работе (Dasgupta et.al., 2004), не могут объяснять столь значительное понижение солидуса системы. Вместе с тем, наши данные хорошо согласуются с работой (Yaxley and Brey, 2004), где низкие концентрации жадеитового минала не приводят к существенному понижению температуры солидуса. При 3 и 6 ГПа натрий концентрируется преимущественно в виде жадеитового минала в клинопироксене, поэтому система карбонатизированного эклогита ведёт себя как бесщелочная, из-за чего солидус в работе (Yaxley and Brey, 2004) близок к солидусам системы CaMgSi₂O₆+CaMg(CO₃)₂ и CaCO₃-MgCO₃.

Максимальное содержание жадеитового минала в клинопироксене, сосуществующем с доломитом составляет 85 мол % при 3 ГПа и 92 мол % при 6 ГПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buob A., Luth R.W., Schmidt M.W., Ulmer P. (2006) Experiments on CaCO₃-MgCO₃ solid solutions at high pressure and temperature. *American Mineralogist* 91(2–3):435–440.
2. Dasgupta R., Hirschmann M.M., Withers A.C. Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions // *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, Vol. 227, No. 1–2, P. 73–85.

3. Lee W.J., Huang W.L., Wyllie P. Melts in the mantle modeled in the system CaO-MgO-SiO₂-CO₂ at 2.7 GPa //Contributions to Mineralogy and Petrology, 2000, Vol. 138, No. 3, P. 199–213.
4. Liu L.G. Phase relations in the system diopside-jadeite at high pressures and high temperatures //Earth and Planetary Science Letters, 1980, Vol. 47, No. 3, P. 398–402.
5. Podborodnikov I.V., Shatskiy A., Arefiev A.V., Litasov K.D. Phase relations in the system Na₂CO₃-CaCO₃-MgCO₃ at 3 GPa with implications for carbonatite genesis and evolution //Lithos, 2019, Vols. 330–331, P. 74–89.
6. Shatskiy A., Litasov K.D., Sharygin I.S., Egonin I.A., Mironov A.M., Palyanov Y.N., Ohtani E. The system Na₂CO₃-CaCO₃-MgCO₃ at 6 GPa and 900–1250°C and its relation to the partial melting of carbonated mantle //High Pressure Research, 2016, Vol. 36, No. 1, P. 23–41.
7. Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Arefiev A.V., Litasov K.D., Chanyshev A.D., Sharygin I.S., Karmanov N.S., Ohtani E. Effect of alkalis on the reaction of clinopyroxene with Mg-carbonate at 6 GPa: Implications for partial melting of carbonated lherzolite //American Mineralogist, 2017, Vol. 102, No. 9, P. 1934–1946.
8. Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Arefiev A.V., Minin D.A., Chanyshev A.D., Litasov K.D. Revision of the CaCO₃-MgCO₃ phase diagram at 3 and 6 GPa //American Mineralogist, 2018, Vol. 103, No. 3, P. 441–452.
9. Yaxley G.M., Brey G.P. Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites //Contributions to Mineralogy and Petrology, 2004, Vol. 146, No. 5, P. 606–619.
10. Yaxley G.M., Green D.H. Experimental demonstration of refractory carbonate-bearing eclogite and siliceous melt in the subduction regime //Earth and Planetary Science Letters, 1994, Vol. 128, No. 3–4, P. 313–325.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE DOLOMITE-CLINOPYROXENE REACTION IN THE CaMg(CO₃)₂±NaAlSi₂O₆±CaMgSi₂O₆ SYSTEMS AT PRESSURES OF 3–6 GPa

Stepanov K.M., Shatskiy A.F.

*Vernadsky Institute of Geochemistry and analytical Chemistry RAS, Moscow,
stepanov.km@geokhi.ru*

Abstract. Carbon is transported into the Earth's mantle by subduction of carbonates within hydrothermally altered oceanic plates. Partial melting of these plates determines the amount and depth of carbon subsidence and is accompanied by the formation of carbonate melts. It is assumed that these melts played an important role in mantle metasomatism and the generation of kimberlite magmas, and also provided the formation of natural diamonds. However, existing experimental data have significant discrepancies in the solidus temperatures of the eclogite-CO₂ system (Yaxley, Brey 2004; Dasgupta et al. 2004), reaching several hundred degrees at 3–7 GPa. It can be assumed that these discrepancies are associated with differences in sodium concentrations in the studied systems. To find this out, in this work the systems CaMg(CO₃)₂±NaAlSi₂O₆±CaMgSi₂O₆ were studied at 3–6 GPa, in the temperature range from 850 to 1700°C (Figure 1). As a result of this work, the melting reactions, compositions of carbonate melts and temperatures of their formation were determined. Based on these data, conclusions were made about the melting reactions in complex eclogite systems and the effect of sodium on these reactions.

Keywords: experiment, carbonate, clinopyroxene, lithospheric mantle, high pressure, carbonatization, melt.

СУБДУКЦИЯ МАКСЮТОВСКОГО ЭКЛОГИТ-ГЛАУКОФАНСЛАНЦЕВОГО КОМПЛЕКСА: ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ВОПРОСЫ

Федькин В.В.

Институт экспериментальной минералогии имени ак. Д.С. Коржинского РАН

vfedkin@iem.ac.ru

Аннотация. На примере Максютовского эклогит-глаукофансланцевого комплекса (МК) на Южном Урале проведена апробация новых модельных представлений возникновения и развития субдукции коровых эклогитов. Новейшая геодинамическая концепция «Правило инициации субдукции» (ИС) (Whattam, Stern, 2011) рассматривается в совокупности с недавними исследованиями геохимии океанических базальтов применительно к решению геодинамических задач (Pearce, 2008). В свете этих новаторских разработок и новых аналитических данных о составе пород и минералов МК (Fedkin et al., 2021) проведена адаптация предлагаемой концепции к конкретному комплексу с целью создания универсальной модели зарождения и развития субдукционных процессов в сопоставлении с традиционными представлениями образования коровых эклогитов. Основные критерии и признаки инициации субдукции отчетливо проявлены в МК и могут быть использованы в качестве универсальной схемы формирования подобных систем. Однако пересмотр и интерпретация имеющихся данных в рамках новых закономерностей обнажает ряд спорных вопросов в истории развития МК, осложняющих восприятие установленных правил в качестве универсальной модели. Они затрагивают принципиальные моменты формирования террейна и требуют уточнения. Это – вопросы начала формирования и длительности существования Максютовского комплекса, субдукционной полярности его развития, особенностей проградного и ретроградного метаморфизма, источника и происхождения НР/УНР индекс минералов – алмаза, коэсита и др.

Ключевые слова: Максютовский комплекс, инициация субдукции, высокобарный метаморфизм, минеральные равновесия, геодинамика, тренды развития, эксгумация коровых эклогитов

«Правило инициации субдукции» (ИС) (Whattam, Stern, 2011) рассматривает процессы зарождения субдукции в преддуговых бассейнах во взаимосвязи с образованием офиолитовых комплексов, и формированием в них диагностической магматической хеостратиграфической последовательности. Основные критерии ИС: временное и пространственное сочетание эклогитовой и офиолитовой частей комплекса, четкая хеостратиграфическая последовательность пород, наличие восстановленного НР/УНР канала субдукции четко выражены в МК, что позволяет считать **Максютовский комплекс уникальным объектом для апробации** новых разработок в качестве общей модели образования и развития процессов субдукции. Тем не менее, некоторые особенности строения и развития комплекса (геохимические, петрологические, геодинамические) затрудняют восприятие выдвинутых Правил ИС в качестве универсальной схемы их развития. Даже «уникальные условия» МК вызывают ряд спорных вопросов, связанных, скорее всего, с особенностями орогена, чем с общими критериями ИС.

Геохимические исследования высокобарных пород МК, проведенные по широкому спектру химических элементов (включая HFSE и LILE) (Fedkin et al., 2021), и их интерпретация в соответствии с «Правилами ИС» и геодинамической принадлежностью (Pearce, 2008) позволяют уточнить некоторые спорные устройства террейна и выявить новые моменты его строения и развития. Имеющиеся геохимические данные о составе НР/УНР пород МК достаточно традиционны. Они дополняют основные признаки ИС, характеризуют условия субдукции и создают некие предпосылки для ее возникновения. Характерной чертой пород МК является широкий разброс их состава как по основным элементам (в частности, по SiO₂: от 41,8 до 61,12 вес. %), так и по редким и рассеянным

элементам (от базальтов океанических островов (OIT, OIA) до островодужных толеитов (IAT) и N-MORB и E-MORB базальтов), Базальты образуют непрерывный эволюционный ряд от толеитового до известково-щелочного состава. Такой разброс составов эцлогитовых пород комплекса и геодинамическое разнообразие их происхождения требуют, по крайней мере, трехкомпонентный источник исходного материала: обогащенной мантии OIB, деплетированной мантии N-MORB и E-MORB типа и некоего вклада субдукционной компоненты (коровой контаминации). В связи с этим возникает вопрос и о времени начала его накопления (начала субдукции) и длительности существования Максютковского комплекса, возможно, с раннего палеозоя по девон (Dobretsov et al., 1996).

Важнейшей особенностью состава высокобарных пород МК является их обогащение ниобием с образованием, так называемых, Nb-обогащенных базальтов (NEB), что является показателем субдукции океанических хребтов. На этой основе возникает идея пересмотра полярности субдукции МК с восточной на западную (Ryazantsev, Tolmacheva, 2016). Главным событием геодинамической эволюции МК в этом случае становится поддвигание палеоазиатской океанической коры под континент, а не субдукция окраины Восточно-Европейского кратона под Магнитогорскую островную дугу (Пучков, 2010).

Параллельно встает **вопрос участия в ИС коровой контаминации**. Геохимические данные о составе HP/UHP пород МК по редким и рассеянным элементам (Fedkin et al., 2021) в соответствии с модельными расчетами (Pearce, 2008) определяют вклад субдукционной компоненты в породах МК от 1 до 4 %. Пока не ясно, была ли эта компонента в составе пород МК в начале субдукционного процесса или она появилась в процессе развития комплекса. Но расчеты однозначно показывают на ее участие в субдукции. Возможно, ее присутствие связано с надсубдукционными изменениями океанической литосферы при формировании раннедевонского P-MORB хребта на Южном Урале в ордовикское время (Ryazantsev et al., 2008). На это указывает также и пространственная близость бонинитовых офиолитов на западе Магнитогорской зоны.

Одним из самых сложных вопросов формирования Максютковского комплекса остается **вопрос эволюции метаморфизма в процессе субдукции и эксгумации террейна**. Существуют две точки зрения по поводу основного этапа эцлогитового метаморфизма МК – раннепалеозойский – 533 ± 4.6 млн. лет (Dobretsov et al., 1996), и позднепалеозойский – 375–390 млн. лет. Некоторые исследователи видят в этом двухэтапное развитие комплекса. (Shatsky et al., 1997, Вализер и др., 2015). Впрочем, в последнее время по этому поводу был заключен своеобразный консенсус – 390 млн. лет.

Максимальные параметры метаморфизма, полученные методами фазового соответствия и минералогической термобарометрии, достигают $T=800-910$ °C и $P \sim 3,5-4,0$ ГПа (Вализер и др., 2015; Fedkin et al., 2021), Однако главной особенностью метаморфизма МК является ни экстремально высокие параметры, а его циклический возвратно-пульсационный характер, когда явления проградного и ретроградного этапов неоднократно повторяются, а PT тренды, построенные по составам Grt-Cpx-Pl-Qtz парагенезиса, образуют сопряженные пары, характеризующие режимы отдельных циклов развития террейна (Федькин, 2020). По крайней мере, четыре таких цикла зафиксированы по данным микрозондовых исследований состава сосуществующих фаз в парагенезисе Grt+Cpx+Pl+Qtz (Таблица 1).

PT треки 4х этапов в совокупности образуют общий тренд проградно-ретроградной эволюции комплекса, характеризующий основные события его развития (Рис. 1). Интервалы PT параметров проградных и ретроградных трендов на каждом этапе практически совпадают, фиксируя смену направления эволюции метаморфизма. Временной интервал инверсии, как правило, не превышает 20 млн. лет, что говорит о быстротечности пульсационного процесса. Характерно, что сопряженные тренды этапов метаморфизма повторяются почти на каждом из пяти изученных участках комплекса, иногда одновременно фиксируя несколько циклов в одном обнажении и даже в одном образце. При этом геохимический спектр эцлогитов по редким и рассеянным элементам на

Таблица 1. Обобщенные РТ тренды проградно-ретроградных этапов (циклов) развития Максютовского эклогит-глаукофансланцевого комплекса (Федькин, 2020).

№	Проградные тренды	Ретроградные тренды	Возраст, Ма*
1.	T=800→900 °C, P=3,5 ГПа	T=910→730 °C, P=3,5 ГПа	515–533 [1] 385 [2]
2.	T=500→790 °C, P=2,5→3,0 ГПа	T=740→610 °C, P=2,5→1,4 ГПа	360 [1, 2] 360–380 [3]
3.	T=460→680 °C, P=1,1→1,5 ГПа	T=690→430 °C, P=1,3→1,0 ГПа	335 [2]
4.	T=310→515 °C, P=0,9→1,2 ГПа	T=545→310 °C, P=1,0→0,6 ГПа	310–315 [2]

*) Возрастные определения приведены по данным: 1. Вализер и др., 2013; 2. Beane, Leech, 2007; 3. Dobretsov et al., 1996.

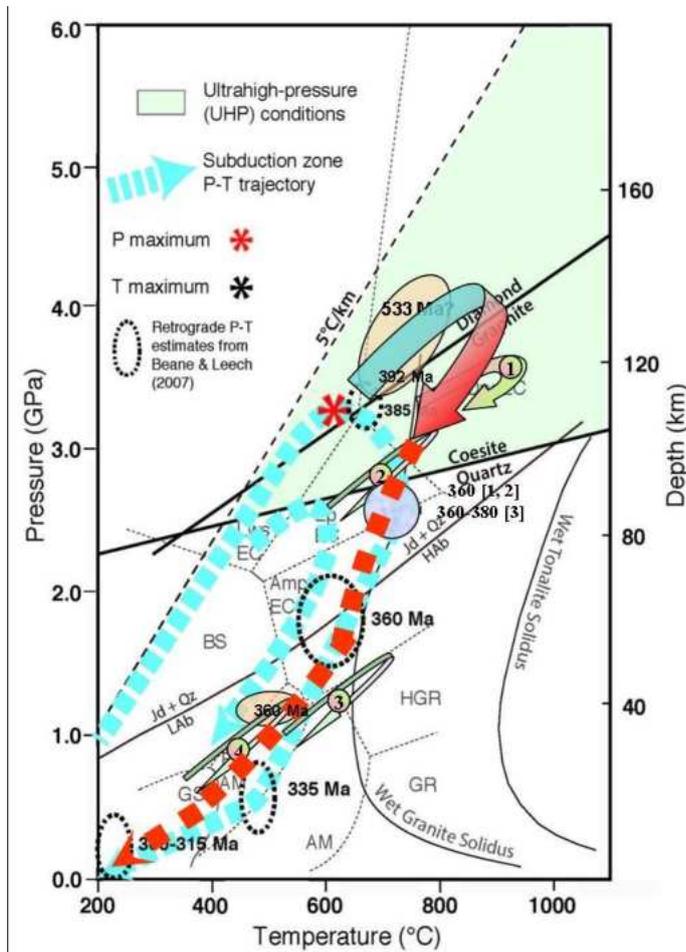


Рис. 1. Физико-химические условия формирования Максютовского комплекса (Федькин, 2020)

всех участках показывает постоянное соотношение деплетированных и обогащенных составов (в пропорции ~1:2), не зависимо от степени метаморфизма, что говорит о едином процессе формирования комплекса по времени и в пространстве. Проградная термальность граната в Grt-Crx парагенезисе статистически отмечается в 4 раза чаще, чем ретроградная, что отражает основную тенденцию проградного погружения слэба на фоне менее значимых моментов поэтапного всплытия. Следы этих температурных трансформаций записаны в составе зонального граната в парагенезисе Grt+Cp+Pl+Qtz. Проградные этапы 4-го, 3-го и 2-го циклов (Табл. 1, Рис. 1) образуют обобщающий РТ тренд субдукционного проградного погружения, который заканчивается параметрами 1-го цикла, при которых образуются включения ультрамафитовых (Ol-En) и эклогитовых (Jd-Gros) УНР пород в нижней единице МК. Их древний возраст (~533 Ma) и максимальные параметры образования при T>700 °C и P>3,5–4,0 ГПа, (Вализер и др., 2013, 2015) стоят особняком и резко выделяются из общей линейки предыдущих событий. Поскольку в МК нет адакитов – продуктов начального плавления слэба, происхождение ультрамафитовых включений, скорее всего, связано с **мантийно-коровым взаимодействием на пике субдукции и тектоническим выбросом в составе мантийного плюма.**

Мантийно-коровое взаимодействие хорошо интерпретируется соотношением редких и рассеянных элементов в составе пород МК. Расчеты с помощью диаграмм Пирса (Pearce, 2008) показывают, что взаимодействие мантийного плюма с деплетированной мантией для пород МК начинается при P от 3,5 ГПа (Shchipansky et al., 2012). В интервале P от 3,5 до 2,0 ГПа в ОИВ источнике происходит увеличение степени частичного плавления

от 5 % до 20 %, где формируются N-MORB и E-MORB расплавы. Т.о., максимальные параметры субдукции при $P \sim 3,5$ ГПа ограничивают область стабильности HP пород комплекса, снижая вероятность появления в них алмаза – главного признака UHP условий МК. Находки алмаза в породах МК, которые обычно связывают с ультрамафитовыми включениями и высокими параметрами их образования, т.о. не могут быть признаком UHP уровня субдукции МК, поскольку его происхождение не является итогом проградной эволюции метаморфизма.

Что же касается алмаза, то случаи его находок в породах МК достаточно редки и не всегда подтверждены инструментально. Всего 2–3 нано размерных зерна в двух образцах эклогита в виде включений в гранате были изучены методом рамановской спектроскопии (Bostick et al., 2003). Наши повторные попытки расширить такой поиск в том же университете, на аналогичной аппаратуре не увенчались успехом. **Упоминания о единичных находках алмаза в шлихах** не могут быть достоверным доказательством его происхождения в результате проградного метаморфизма. **Кубоидные образования графита** (Leech, Ernst, 1998) обычно образуются при низких температурах и не связаны с графитизацией алмаза (Korsakov et al., 2019). В итоге, происхождение алмаза в породах МК – метаморфическое, возникшее в процессе субдукции, или захваченное мантийным плюмом в ультрамафитовых включениях, остается под вопросом. Коэсит в эклогитах встречается весьма редко и **предполагаемые псевдоморфозы кварца по нему** (Chesnokov, Pоров, 1965) также не убедительны. Таким образом, **ультравысокобарные (UHP) условия образования Максютковского комплекса достоверно не доказаны и требуют уточнения** (Dobretsov et al., 1996; Korsakov et al., 2019).

Причины возникновения и развития циклического возвратно-пульсационного метаморфизма пока не совсем ясны. Наличие в породах комплекса зональности минералов и РТ трендов разной направленности, температурного уровня и масштаба (от отдельного образца до локального участка и комплекса в целом) говорит о незавершенности процессов метаморфизма в силу частой смены и кратковременных условий **локального** (мозаичного) равновесия. Возможно, причиной этого явления послужили периодические столкновения плит разной полярности и статуса (погружаемых или всплывающих) с кратковременной и частой сменой направления их движения, что позволило предложить идею глобальной смены полярности субдукции комплекса с восточной на западную (Ryazantsev, Tolmacheva, 2016). Геохимические и петрологические особенности МК: совместное присутствие деплетированных и обогащенных составов эклогитов, Nb-обогащенных и Nb-недосыщенных пород, образцов с проградной и ретроградной зональностью минералов на каждом этапе развития комплекса, подкрепляет такую возможность. Но в целом идея принципиальной смены направления субдукции всего террейна требует уточнения и анализа более общих причин этого процесса. Ими могли быть скорость субдукции и всплытия слэба, малая мощность поднимающейся пластины, ее флюидная насыщенность или высокая плавучесть пород (Beane, Sorensen, 2007).

Выводы и заключения

1. Основные критерии и признаки инициации субдукции – временное и пространственное сочетание образования эклогитов и офиолитовой части комплекса, четкая хемотратиграфическая последовательность, наличие восстановленного UP/UHP канала субдукции, в породах МК проявлены достаточно четко, предлагая Правила ИС в качестве универсальной модели образования коровых эклогитов.
2. Геохимические, петрологические и геодинамические особенности комплекса усложняют восприятие Правил ИС, оставляя ряд спорных вопросов, связанных с особенностями развития и строения орогена.
3. Для образования HP/UHP пород МК требуется, по крайней мере, трехкомпонентный источник исходного материала: обогащенной мантии OIB, деплетированной мантии

N-MORB и E-MORB и некоего вклада субдукционной компоненты (коровой контаминации). Новые геохимические данные о составе НР/УНР пород МК по редким и рассеянным элементам позволили оценить вклад субдукционной компоненты в породах МК от 1 до 4 %.

4. Широкий диапазон составов эклогитов МК из разных мантийных источников требует длительного (возможно, с раннего палеозоя) накопления исходного материала протолита, и вопрос о времени начала субдукции и длительности существования Максютковского комплекса остается открытым.
5. Высокое содержание ниобия в породах МК является показателем субдукции океанической коры, на основе чего возникает идея пересмотра полярности субдукции комплекса с восточной на западную. Главным событием геодинамической эволюции МК становится подвигание палеоазиатской океанической коры под континент, а не субдукция окраины Восточно-Европейского кратона под Магнитогорскую островную дугу. Вопрос требует уточнения, поскольку характер эволюции метаморфизма указывает на возможную периодичность и кратковременность таких событий.
6. Соотношение редких и рассеянных элементов в высокобарных породах МК позволяет определить параметры мантийно-корового взаимодействия и магма-генерации в мантийном плюме и деплетированной мантии, определяя максимальные параметры формирования МК в интервале давления от 3,5 до 1,5 ГПа.
7. Высокие параметры образования ультрабазит-эклогитовых включений ($T > 750$ °C и $P > 4.0-4.4$ ГПа) и циклический возвратно-пульсационный характер метаморфизма МК определяет природу УНР индекс минералов (алмаза и коэсита) в породах МК как захваченных мантийным плюмом при мантийно-коровом взаимодействии, и их метаморфическая природа достоверно не доказана. На этом основании ультравысокобарные (УНР) условия формирования Максютковского комплекса следует считать достоверно не доказанными.

Источники финансирования: Работа выполнена в рамках Госзадания ИЭМ РАН FMUF-2022–0004, при поддержке программы Фулбрайт Международного института высшего образования (научный грант 2011 г. и малый грант 2015 г.).

Благодарности. Автор благодарит сотрудников Стэнфордского университета проф. Гэри Эрнста (prof. W.G. Ernst) и Университета Сан-Франциско проф. Мэри Лич (prof. M. Leech) за инициирование данного исследования, поддержку и помощь в работе. Автор глубоко признателен д.г.-м.н. А.А. Щипанскому (Геологический институт РАН) за предоставленный материал по геологии Урала, помощь и полезные дискуссии по теме работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вализер П.М., Краснобаев А.А., Русин А.И. (2013) Жадеит-гроссуляровый эклогит Максютковского комплекса, Южный Урал: Литосфера, т. 4, с. 50–61.
2. Вализер П.М., Краснобаев А.А., Русин А.И. (2015) УНРМ эклогит Максютковского комплекса (Южный Урал): Докл. РАН, т. 461, № 3, с. 316–321.
3. Пучков В.Н. Геология Урала и Предуралья (актуальные проблемы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении) // Уфа: Дизайн Полиграф Сервис, 2010. 280 с.
4. Федькин, В.В. Четыре эпизода термальной эволюции эклогитов Максютковского комплекса (Южный Урал). // Геология и Геофизика, 2020. т. 61. с. 666–684.
5. Beane R.J., Leech, M.L., 2007/ The Maksyutov Complex: The first UHP terrane 40 years later, in Cloos, M., Carlson, W.D., Gilbert, M.C., Liou, J.G., and Sorensen, S.S., eds., Convergent Margin Terranes and Associated Regions. // Geological Society of America Special Paper no. 419, p. 153–169,

6. Beane R.J., Sorensen S.S. Protolith signatures and element mobility of the Maksyutov subducted slab, Southern Ural Mountains, Russia. – *Inter. Geol. Review*, 2007, v. 49, p. 52–72.
7. Bostick B. et al. (2003) Positive identification of microdiamond from the Maksyutov Complex, south Urals, Russia. // *American Mineralogist* v. 88, p. 1709–1717.
8. Chesnokov B.V., Popov V.A. // Increasing volume of quartz grains in eclogites of the South Urals: *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1965, v. 162, p. 176–178.
9. Dobretsov N.L., Shatsky V.S., Coleman R.G. et al., Tectonic setting of ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Maksutov Complex, Ural Mountains, Russia. // *International Geology Review*, 1996, v. 38, p. 136–160.
10. Fedkin V.V., et al. Petrotectonic origin of mafic eclogites from the Maksyutov subduction complex, south Ural Mountains, Russia. // *Geological Society of America Special Paper*, 2021, v. 552, p. 177–195.
11. Korsakov A.V., Rezvukhina O.V., Jaszczak J.A., Rezvukhin D.I. and Mikhailenko D.S. Natural Graphite Cuboids. // *Minerals* 2019, 9(2), 110; doi:10.3390/min9020110
12. Leech M.L., Ernst W.G. (1998) Graphite Pseudomorphs after Diamond? A Carbon Isotope and Spectroscopic Study of Graphite Cuboids from the Maksyutov Complex, South Ural Mountains, Russia. // *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2143–2154.
13. Pearce J.A. Geochemical fingerprinting of oceanic basalts with applications to ophiolite classification and the search for Archean oceanic crust. // *Lithos*, 2008, v. 100, p. 14–48.
14. Ryazantsev A.V., Tolmacheva T. Yu. Ordovician volcanic and plutonic complex of the Sakmara allochthons in the Southern Urals. // *Geotectonics*, 2016, v. 50(6), p. 23–51.
15. Ryazantsev A.V., Dubinin S.V., Kuznetsov N.B. and Belov A.A., Ordovician structural-formational complexes in the Southern Urals allochthon. // *Geotectonics*, 2008, v. 5, p. 49–78 (in Russian).
16. Shchipansky A.A., Fedkin V.V., Ernst W.G., Leech M.L. (2012) Petrochemical and geochemical characteristic of eclogites of the Maksyutov complex (preliminary data). // *Mineralogy in a whole space of the word. RMS Annual Session and Fedorov Session 2012. Conf. proceed. St. Petersburg.* p. 271–273.
17. Whattam S.A., Stern R.J. The subduction initiation rule’: a key for linking ophiolite, intra-oceanic forearcs, and subduction initiation // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2011, v. 162(5), p. 1031–1045.

SUBDUCTION OF THE MAKSUTOV ECLOGITE-BLUESCHIST COMPLEX: REGULARITIES AND QUESTIONS

Fedkin V.V.

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences,
vfedkin@iem.ac.ru*

Abstract. The Maksyutov eclogite-blueschist complex (MK), Southern Urals, was used as an example to test new model concepts of crustal eclogite subduction origin and development: “Subduction Initiation Rules” (Whattam, Stern, 2011) and a pioneering study of oceanic basalt geochemistry as applied to solving geodynamic problems (Pearce, 2008). The proposed concept was adapted to create a universal model of subduction processes origin and development in comparison with traditional concepts of crustal eclogite formation. The main criteria and signs of subduction initiation are clearly manifested in the MC. However, revision and interpretation of the available data within the framework of new patterns reveals a number of controversial issues in the history of the MC development, complicating the perception of the established rules as a universal model. They affect fundamental issues of terrane formation and require clarification.

Keywords: Maksyutov Complex, eclogite, subduction initiation, HP/UHP metamorphism, mineral equilibria, geodynamics, PT development trend

СТРУКТУРА ДИГИДРАТА ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ: СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ В ЯЧЕЙКЕ С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЯМИ

Черткова Н.В., Спивак А.В., Захарченко Е.С., Сафонов О.Г.

ИЭМ РАН, г. Черногоровка

nadezda@iem.ac.ru

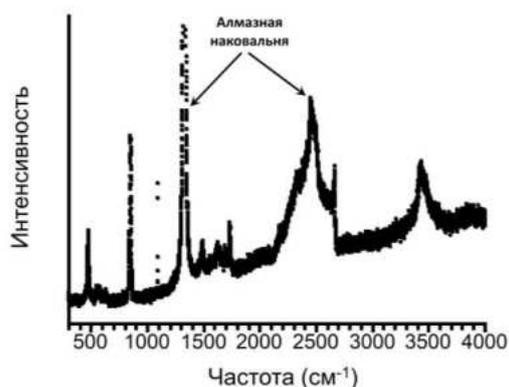
Аннотация. Дигидрат щавелевой кислоты $((\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ широко применяется в петрологических исследованиях в качестве источника флюида в экспериментах, моделирующих взаимодействие горных пород и минералов с глубинным С-О-Н флюидом. В данной работе проведено изучение фазовых переходов дигидрата щавелевой кислоты при давлениях выше 10 ГПа до температуры 250 °С в ячейке с алмазными наковальнями с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния. Согласно полученным данным, при высоких давлениях в этой системе происходит расширение полей стабильности твердых фаз в область повышенных температур.

Ключевые слова: эксперимент, высокие давления, С-О-Н флюид, дигидрат щавелевой кислоты, фазовые переходы

Благодаря своим уникальным химическим и физическим свойствам дигидрат щавелевой кислоты нашел широкое применение в опытах, направленных на изучение геохимических реакций с участием горных пород и минералов, в качестве источника флюидов, богатых углеродом, кислородом и водородом. Однако в настоящее время существует недостаток экспериментальных данных об изменении структуры и порядке диссоциации этого соединения в условиях, отвечающих глубинам земной коры и мантии.

Целью данной работы стало изучение структуры и полей стабильности высокобарных фаз дигидрата щавелевой кислоты при повышенных температурах.

Эксперименты проводились в ячейке с алмазными наковальнями типа поршень-цилиндр с внешним нагревом в лаборатории мантии Института экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН. В качестве исходного материала для экспериментов использовался кристаллический дигидрат щавелевой кислоты (чистота 99 %, $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Во время экспериментов ячейка помещается в охлаждаемый блок с циркулирующей водой, через который пропускается газовая смесь (98 % Ar + 2 % H₂), и устанавливается под оптический микроскоп, оснащенный цифровой камерой и подключенный к спектрометру комбинационного рассеяния света. Во время нагрева под высоким давлением состояние образца отслеживается визуально, а также проводится спектроскопический анализ. Спектры комбинационного рассеяния собираются в геометрии обратного рассеяния с использованием твердотельного лазера непрерывного действия с длиной волны 532 нм.



1. Спектр комбинационного рассеяния дигидрата щавелевой кислоты при атмосферных условиях.

КР спектр образца, помещенного в ячейку с алмазными наковальнями при комнатной температуре и атмосферном давлении, представлен на рисунке 1. В спектре фазы I наблюдаются интенсивные полосы вблизи $\sim 480\text{ см}^{-1}$ и $\sim 850\text{ см}^{-1}$, а также в диапазоне $3420\text{--}3460\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют колебаниям С–С и модам растяжения H_2O соответственно (Ebisuzaki and Angel, 1981; Mohaček-Grošev et al., 2009). При увеличении давления в ячейке до 10 ГПа происходит фазовый переход в фазу IV, сопровождающийся отчетливыми изменениями в спектре комбинационного рассеяния (Рис. 2). Появляются новые интенсивные полосы вблизи $\sim 950\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1580\text{ см}^{-1}$, связанные с колебаниями С–СОО и CO_2 (Bhatt et al., 2016), в то время как интенсивность полос H_2O в области $3420\text{--}3460\text{ см}^{-1}$ значительно снижается. При нагревании образца до 250 °C новых фазовых переходов не наблюдалось, как и выделения флюидной фазы. Спектр комбинационного рассеяния, снятый при этой температуре, соответствует спектру фазы IV. После охлаждения образца до комнатной температуры и сброса давления был зарегистрирован обратный фазовый переход в твердую фазу I (Рис. 2).

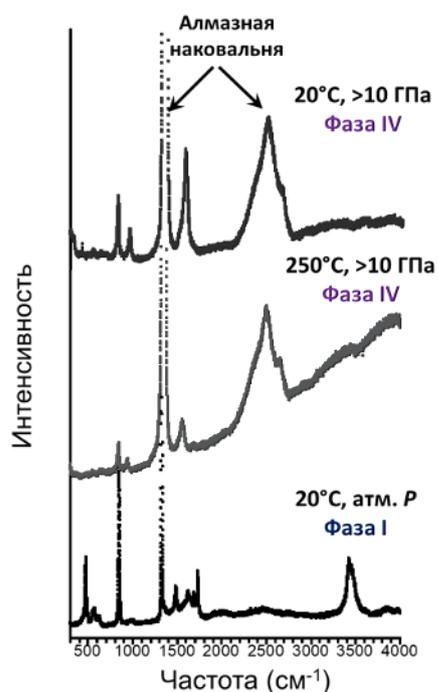


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния образца, снятые во время эксперимента в ячейке с алмазными наковальнями с внешним нагревом.

Предыдущие исследования, проведенные при атмосферном давлении, показали, что нагрев дигидрата щавелевой кислоты приводит к потере кристаллически связанной воды с образованием щавелевой кислоты. При более высоких температурах щавелевая кислота термически разлагается с выделением CO_2 в окислительных условиях (буфер FMQ) (Holloway et al., 1968; Morgan et al., 1992), CH_4 и H_2 в восстановительных условиях (буфер Mo–MoO₂) (McCubbin et al., 2014).

В настоящем исследовании, проведенном при давлениях, превышающих 10 ГПа, не наблюдалось выделения флюидной фазы в интервале температур до 250 °C . Это указывает на то, что при повышенных давлениях поля стабильности твердых фаз дигидрата щавелевой кислоты расширяются в область более высоких температур. Структурный переход к фазе IV характеризуется переориентацией водородных связей, приводящей к усилению водородной связи между CO_2 оксалатной группы и H_2O , что имеет важное значение для стабильности этой фазы в экстремальных условиях (Bhatt et al., 2016).

Поскольку дигидрат щавелевой кислоты служит модельным соединением для изучения фазовых переходов, взаимодействий флюидов, пород и минералов в различных окислительно-восстановительных условиях, полученные экспериментальные результаты следует учитывать при проведении высокобарных петрологических исследований,

направленных на изучение круговорота углерода и поведения летучих веществ в глубинных геологических системах.

Источники финансирования: тема НИР ИЭМ РАН (FMUF-2022–0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhatt H., Mishra A.K., Murli C., Verma A.K., Garg N., Deo M.N. and Sharma S.M. (2016) Proton transfer aiding phase transitions in oxalic acid dihydrate under pressure // *Physical Chemistry Chemical Physics*, V. 18, P. 8065–8074.
2. Ebisuzaki Y., Angel S.M. (1981) Raman study of hydrogen bonding in α and β -oxalic acid dihydrate // *Journal of Raman Spectroscopy*, V. 11, P. 306–311.
3. Holloway J.R., Burnham C.W., and Millhollen G.L. (1968) Generation of H₂O-CO₂ mixtures for use in hydrothermal experimentation // *Journal of Geophysical Research*, V. 73, P. 6598–6600.
4. McCubbin F.M., Sverjensky D.A., Steele A. and Mysen B.O. (2014) In-situ characterization of oxalic acid breakdown at elevated P and T: Implications for organic COH fluid sources in petrologic experiments // *American Mineralogist*, V. 99, P. 2258–2271.
5. Mohaček-Grošev V., Grdadolnik J., Stare J. and Hadži D. (2009) Identification of hydrogen bond modes in polarized Raman spectra of single crystals of α -oxalic acid dihydrate // *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, V. 40, P. 1605–1614.
6. Morgan G.B., Chou I.M., and Pasteris J.D. (1992) Speciation in experimental C-O-H fluids produced by the thermal dissociation of oxalic-acid dihydrate // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 56, P. 281–294.

THE STRUCTURE OF OXALIC ACID DIHYDRATE AT HIGH PRESSURES AND ELEVATED TEMPERATURES: SPECTROSCOPIC INVESTIGATION IN A DIAMOND ANVIL CELL

Chertkova N.V., Spivak A.V., Zakharchenko E.S., Safonov O.G.

IEM RAS, Chernogolovka

nadezda@iem.ac.ru

Abstract. Oxalic acid dihydrate ((COOH)₂·2H₂O) is widely used in the petrological studies as a fluid source for experiments simulating the interaction between rocks and minerals and deep C-O-H fluid. In this work, the phase transitions of oxalic acid dihydrate were investigated at pressures above 10 GPa and temperatures up to 250 °C in a diamond anvil cell using Raman spectroscopy. The results indicate that, at high pressure, the stability regions of the solid phases in this system extend into the higher temperature range.

Keywords: experiment, high pressures, C-O-H fluid, oxalic acid dihydrate, phase transitions

**IN SITU ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ $KFeS_2$
ПРИ БАРИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ДО 30 ГПа****Шарапова Н.Ю.¹, Спивак А.В.¹, Захарченко Е.С.¹, Воронин М.В.¹, Бобров А.В.^{1,2}**¹ИЭМ РАН, г. Черногловка, ²МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

sharapovani@iem.ac.ru

Аннотация. Нахождение таких минералов, как хансвилкеит ($KFeS_2$) и джерфишерит ($K_6(Fe, Cu, Ni)_{25}S_{26}Cl$), среди сульфидных включений в алмазах поднимает вопрос о стабильности калиевых сульфидов в условиях мантии Земли. В данной работе исследована фазовая стабильность $KFeS_2$ при давлениях до ~30 ГПа с использованием ячейки с алмазными наковальнями. Методом КР-спектроскопии получено 29 спектров на этапе сжатия (с шагом 1–2 ГПа) и 28 – на этапе декомпрессии. Установлено, что при давлениях ~8 и ~18 ГПа происходит изменение значений $\partial\nu/\partial P$ для большинства рамановских мод, что, вероятно, связано со структурными трансформациями и требует дальнейшего рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: сульфиды, высокие давления, КР-спектроскопия, включения в алмазах

Хансвилкеит ($KFeS_2$) – редкий природный минерал, наиболее богатый калием в системе $K-Fe$ (Cu, Ni) – S наряду с такими минералами, как расвумит KFe_2S_3 , джерфишерит $K_6(Fe, Cu, Ni)_{25}S_{26}Cl$, мурунскит $K_2(Cu, Fe)_4S_4$ и бартонит $K_6Fe_{20}S_{26}$ (Britvin et al., 2024). $KFeS_2$ относится к квазиодномерному классу соединений и является одним из наиболее изученных представителей благодаря своим уникальным магнитным свойствам (Tiwary, Vasudevan 1997; Souza et al., 2004). Первоначально синтезированный, он был позже обнаружен в природе в виде единичных находок. Впервые он был встречен в сульфид-кальцитовых ассоциациях черных мраморов бассейна Хатрурим, Израиль (IMA № 2022–041), а затем – во включении в алмазе из кимберлитовой трубки Удачная в Якутии (Logvinova, Sharygin, 2023).

Нахождение хансвилкеита и джерфишерита среди сульфидных включений в алмазах ставит вопрос о стабильности калийсодержащих сульфидов в условиях мантии Земли. Несмотря на то, что фазовые отношения в системе $K-Fe-S$ хорошо изучены при атмосферном давлении (Osadchii et al., 2018; Воронин и др., 2019), ограниченное количество экспериментов при высоких давлениях и температурах не позволяет достоверно определить поля стабильности этих соединений. В связи с этим в данной работе проведены эксперименты *in situ* при высоких давлениях с целью изучения фазовой стабильности $KFeS_2$.

До настоящего времени полиморфные превращения $KFeS_2$ при высоком давлении исследовались лишь в рамках ударного сжатия, где по данным изменения плотности было зафиксировано предполагаемое фазовое превращение при ~13 ГПа (Somerville, Ahrens, 1980). Аналогичные исследования для джерфишерита показали, что его стабильность ограничена давлениями ниже 3 ГПа (Minin et al., 2016), что открывает перспективы для дальнейшего детального изучения поведения калийсодержащих сульфидов в более широком диапазоне P - T -параметров.

$KFeS_2$ был синтезирован в Институте экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН) сплавлением карбоната калия с серой и железом по методу, детально описанному в справочнике Брауэра (Брауэр, 1985). Проверка чистоты химического состава образцов после синтеза проводилась методом электронного зондирования на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенный системой рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCA Xsight) и кристалл-дифракционным (INCA Wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) в ИЭМ РАН.

Для изучения структурных свойств $KFeS_2$ при высоком давлении использовалась камера с алмазными наковальнями (схема сборки ячейки приведена на рис. 1). В эксперименте применялись наковальни с 16-гранной огранкой и диаметром кулеты 250 мкм. В качестве прокладки (гаскеты) использовался рений с отверстием диаметром 100 мкм, в которое помещался образец – игольчатый кристалл $KFeS_2$ размером около 40 мкм. В качестве среды, передающей давление, использовался хлорид натрия ($NaCl$) (см. Рис. 1); оценка давления внутри ячейки осуществлялась по шкале флуоресценции рубина (Мао et al., 1986).

Изучение структурных особенностей синтетического хансвилькеита под давлением проводилось методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Спектры регистрировались с использованием спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до $-70^\circ C$ детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с непрерывным твердотельным одномодовым лазером при следующих параметрах: возбуждение – длина волны 532 нм, мощность лазера в точке образца – 20 мВт, объектив – 50, время накопления – 3×180 с. Обработка полученных данных осуществлялась с помощью программы Fityk (Wojdug, 2010), анализ спектров проводился в OriginPro (OriginPro 2022). КР-спектры синтетического $KFeS_2$ в условиях высокого давления были зарегистрированы при сжатии до давления ~ 30 ГПа при комнатной температуре с шагом измерений 1–2 ГПа, а также при последующей декомпрессии до атмосферного давления.

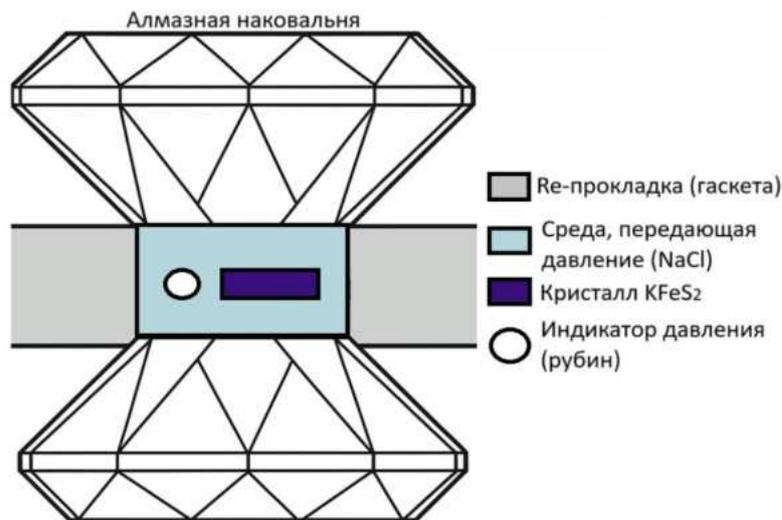


Рис. 1. Схематичное изображение алмазной наковальни, использованной для КР-спектроскопии при высоком давлении.

Фактор-групповой анализ для соединения состава $KFeS_2$, кристаллизующегося в пространственной группе $C2/c$ (фактор группа C_{2h}) показал, что в спектрах комбинационного рассеяния хансвилькеита активны только моды A_g и B_g (см. Табл. 1).

Таблица 1. Положение активных колебаний в КР-спектрах $KFeS_2$.

Атом	Позиционная симметрия атома	Представление фактор группы C_{2h}	КР-активные колебания
K	$A+2B$	$(A_u+2B_u+A_g+2B_g)$	$A_g + 2B_g$
Fe	$A+2B$	$(A_u+2B_u+A_g+2B_g)$	$A_g + 2B_g$
S	$3A$	$3(A_u+B_u+A_g+B_g)$	$3(A_g + B_g)$

В спектрах комбинационного рассеяния синтетического $KFeS_2$ при атмосферном давлении были зарегистрированы следующие положения характеристических пиков:

131 cm^{-1} , 174 cm^{-1} , 224 cm^{-1} , 268 cm^{-1} и $\sim 361 \text{ cm}^{-1}$ (см. Рис. 2). Эти полосы хорошо согласуются с ранее опубликованными данными по KFeS_2 и его изоструктурному аналогу рагиниту (TlFeS_2) (Britvin et al., 2024; Makreski et al., 2014) (см. Табл. 2).

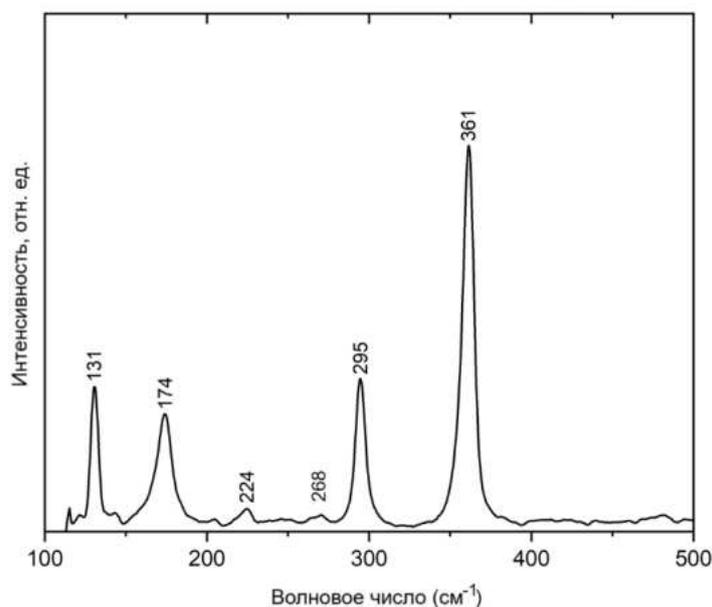


Рис. 2. КР-спектр синтетического KFeS_2 , полученный при атмосферном давлении.

Таблица 2. Положения полос (cm^{-1}) в спектрах комбинационного рассеяния хансвилькеита (Britvin et al., 2024) и рагинита (Makreski et al., 2014). Колебания Fe–S в тетраэдрах FeS_4 (валентные колебания), деформационные колебания в тетраэдрах FeS_4 и колебания решетки.

Тип и положения колебаний, cm^{-1}	KFeS_2	KFeS_2^*	TlFeS_2^*	
<i>Валентные колебания</i>				
ν_1	361	379	395/397	397
ν_3		357	377/378	378
ν_3			367/366	366
<i>Деформационные колебания</i>				
ν_2	295	289	321	321
ν_2			306	308
ν_4	268		275	272
ν_4				262
<i>Колебания решетки</i>				
	224	236	206	209
		200	190	196
	174	167	166	171
	131	131	137	138
		124	126	132
			102	

Данные КР-спектроскопии при давлениях до 30 ГПа представлены на рис. 3. Можно проследить эволюцию положений и формы основных полос спектра в зависимости от условий сжатия. При увеличении давления наблюдаются последовательные сдвиги полос в

сторону высоких волновых чисел, наиболее выраженные изменения касаются полос с начальными положениями 295 см^{-1} и 361 см^{-1} .

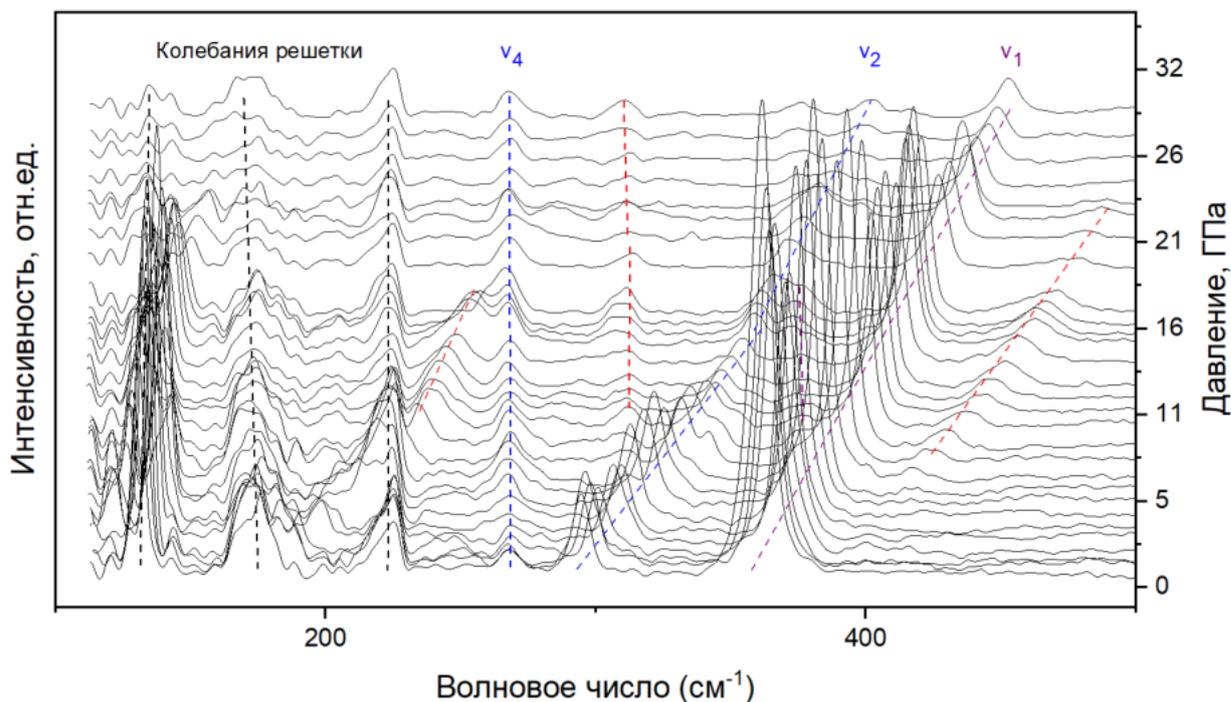


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния синтетического KFeS_2 , полученные при сжатии до ~ 30 ГПа в ячейке с алмазными наковальнями. Пунктирные линии соответствуют следующим колебаниям: валентным, деформационным и решёточным модам.

Особого внимания заслуживает наблюдаемое раздвоение полосы в области $\sim 361\text{ см}^{-1}$ при достижении давления порядка 8 ГПа, а также появление новых полос $\sim 224\text{ см}^{-1}$ и $\sim 425\text{ см}^{-1}$. Кроме того, в интервале давлений около 18 ГПа фиксируется заметное изменение наклона трендов основных колебательных мод и исчезновение полосы $\sim 224\text{ см}^{-1}$. Совокупность этих спектральных изменений может быть интерпретирована как свидетельство полиморфного перехода, сопровождающегося изменением симметрии кристаллической решётки и перераспределением колебаний атомов.

Дополнительно стоит отметить, что в ходе декомпрессии спектральные характеристики не полностью возвращаются к исходным значениям, зафиксированным при атмосферном давлении, что может свидетельствовать о частичной необратимости фазового перехода или наличии остаточного давления в ячейке.

Таким образом, анализ полученных КР-спектров позволяет сделать предварительное заключение о наличии как минимум двух полиморфных переходов в структуре KFeS_2 при давлениях ~ 8 ГПа и ~ 18 ГПа. Для точного установления характера фазовых переходов необходимо дополнительное исследование с использованием рентгеноструктурного анализа.

Источники финансирования: Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брауэр Г. (1985). Руководство по неорганическому синтезу.
2. Воронин М.В., Осадчий В.О., Баранов А.В. (2019). Фазовые отношения в системе K-Fe-S-Cl в области составов $\text{Fe-FeS}_2\text{-KFeS}_2\text{-KCl}$ при температурах $400\text{--}600^\circ\text{ C}$. *X Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства,*

методы исследования». Екатеринбург, Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2019. С. 56–57.

3. Britvin S.N., Murashko M.N., Krzhizhanovskaya M.G., Vereshchagin O.S., Vapnik Y., Vlasenko N.S... & Bocharov V.N. (2024). Hanswilkeite, KFeS_2 , a new peralkaline sulfide mineral. *American Mineralogist*. <https://doi.org/10.2138/am-2024-9494>.
4. Logvinova A.M., & Sharygin I.S. (2023). Second natural occurrence of KFeS_2 (Hanswilkeite): An inclusion in diamond from the Udachnaya kimberlite pipe (Siberian Craton, Yakutia). *Minerals*, 13(7), 874. <https://doi.org/10.3390/min13070874>.
5. Makreski P., Jovanovski G., & Boev B. (2014). Micro-Raman spectra of extremely rare and endemic Tl-sulfosalts from Allchar deposit. *Journal of Raman Spectroscopy*, 45(7), 610–617. <https://doi.org/10.1002/jrs.4496>.
6. Mao H.K., Xu J.A., & Bell P.M. (1986). Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 91(B5), 4673–4676. doi:10.1029/JB091iB05p04673.
7. Minin D., Sharygin I., Litasov K., Sharygin V., Shatskiy A., & Ohtani E. (2016). High-pressure behavior of djerfisherite: Implication for its origin in diamonds and mantle xenoliths. *In AGU Fall Meeting Abstracts* (Vol. 2016, pp. MR33A-2674).
8. OriginPro (2022). OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.
9. Osadchii V.O., Voronin M.V. & Baranov A.V. (2018). Phase equilibria in the KFeS_2 –Fe–S system at 300–600 C and bartonite stability. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 173, 1–9. <https://doi.org/10.1007/s00410-018-1464-3>.
10. Somerville M., & Ahrens T.J. (1980). Shock compression of KFeS_2 and the question of potassium in the core. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 85(B12), 7016–7024. <https://doi.org/10.1029/JB085iB12p07016>.
11. Souza A.M.C., Neto S.O., & Macedo C.A. (2004). Magnetic behavior of the KFeS_2 . *Journal of magnetism and magnetic materials*, 272, 521–522. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.11.221>.
12. Tiwary S.K., & Vasudevan S. (1997). Single crystal magnetic susceptibility of the quasi-one-dimensional antiferromagnet KFeS_2 . *Solid state communications*, 101(6), 449–452. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(96\)00617-5](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(96)00617-5).
13. Wojdyr M. (2010). Fityk: a general-purpose peak fitting program. *Applied Crystallography*, 43(5), 1126–1128. <https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>.

PRESSURE-INDUCED STABILITY CHANGES IN KFeS_2 : IN SITU STUDY UP TO 30 GPa

Sharapova N. Yu.¹, Spivak A.V.², Zakharchenko E.S.¹, Voronin M.V.¹, Bobrov A.V.^{1,2}
¹IEM RAS, Chernogolovka, ²Lomonosov Moscow State University, Moscow

Abstract. The discovery of minerals such as hanswilkeite (KFeS_2) and djerfisherite ($\text{K}_6(\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ni})_{25}\text{S}_{26}\text{Cl}$) among sulfide inclusions in diamonds raises questions about the stability of potassium sulfides under Earth's mantle conditions. In this study, the phase stability of KFeS_2 was investigated at pressures up to ~30 GPa using a diamond anvil cell (DAC). A total of 29 Raman spectra were collected during compression (in steps of 1–2 GPa) and 28 during decompression. Changes in the values of $\partial v/\partial P$ were found to occur at pressures around ~8 and ~18 GPa for most of the observed Raman modes. This is likely related to a structural transformation and warrants further X-ray diffraction analysis.

Keywords: sulfides, high pressure, Raman spectroscopy, diamond inclusions

УДК 550.8.014

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Nb И Ta В СИСТЕМЕ ТАНТАЛО-НИОБАТ – АЛЮМОСИЛИКАТНЫЙ РАСПЛАВ

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

*Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН
(ИЭМ РАН), г. Черноголовка Московской обл.
kotelnik1950@yandex.ru*

Аннотация. Опыты по распределению Nb и Ta проводили при 800°C и P = 3.5 кбар на установке высокого газового давления. Для загрузки использовали специально синтезированные стекла Na-Si и Li-F спецификации. Флюид (NaF + KF + H₂O) присутствовал в режиме пересыщения. Тантало-ниобаты марганца и железа были также синтетические, их состав отвечал формуле: (Fe_{0.5}Mn_{0.5})NbTaO₆. Опыты показали, что расплавы Na-Si спецификации обогащаются Nb, а Li-F спецификации – Ta. Полученные данные объясняют дифференциацию редких элементов в зависимости от составов остаточных расплавов, обогащенных несовместимыми элементами.

Ключевые слова: синтез, полевые шпаты, галлий, германий, твердые растворы

В работах (Linnen R.L., 2005; Thomas R., 2006), показано, что остаточные расплавы по своей геохимической специфике могут быть как глиноземистые с обогащением Li- и F-компонентами (литий-фтористые граниты), так и с Na-Si спецификой (высокощелочные силикатные). На основе изучения природных объектов Р.Л. Линнен (Linnen R.L., 2005) показал, что литий-фтористые граниты обогащаются такими элементами как Be, Ta, Hf, Y, HREE в то время, как натрий-силикатные щелочные разности – Nb, Zr, LREE. Ниже приведены данные по распределению ряда элементов (Nb, Ta, Zr, Hf, Mo, W) между этими породами (Рис. 1а, б, в).

Показано, что Nb и Ta ведут себя достаточно контрастно в процессах дифференциации остаточных расплавов при кристаллизации гранитных систем. Тантал обогащает плюмазитовые расплавы, обогащенные литием и фтором, а ниобий перераспределяется в остаточные расплавы, обогащенные натрием и кремнеземом. Поэтому цель нашей работы заключалась в экспериментальной проверке данного наблюдения.

Методика экспериментов

Исходные материалы. Для проведения опытов были синтезированы стекла следующих составов (Табл.1). Исходные смеси перемешивали под слоем спирта, сушили при 90°C и помещали в платиновый тигель. Плавление проводили при 1100°C в течении 3 часов. Полученные стекла анализировали микронзондовым методом на гомогенность и соответствие составов исходно заданным. Литий в стеклах определяли методом атомно-абсорбционного анализа. Тантало-ниобат Mn и Fe с формулой (Fe_{0.5}Mn_{0.5})NbTaO₆ синтезировали из смесей оксидов, при 1250°C в течении 8 часов. Для предотвращения окисления железа применяли метод «песочного затвора», использовали кислородный буфер C-CO-CO₂. Анализ состава синтетического тантало-ниобата (далее – tnt) показал его соответствие заданному.

Аппаратура. Опыты проводили на газовых установках высокого давления (конструкции ИЭМ РАН). Точность регулировки и контроля температуры была ±2°C, давления ±50 бар.

Методика проведения опытов. Использовали золотые ампулы диаметром 4 и 7 мм. Исходная навеска (смесь стекол и tnt в соотношении 6:1) загружалась в ампулу. В ампулу добавляли 10-15мас% раствора 1М NaF + 1М KF, после чего ампулу заваривали.

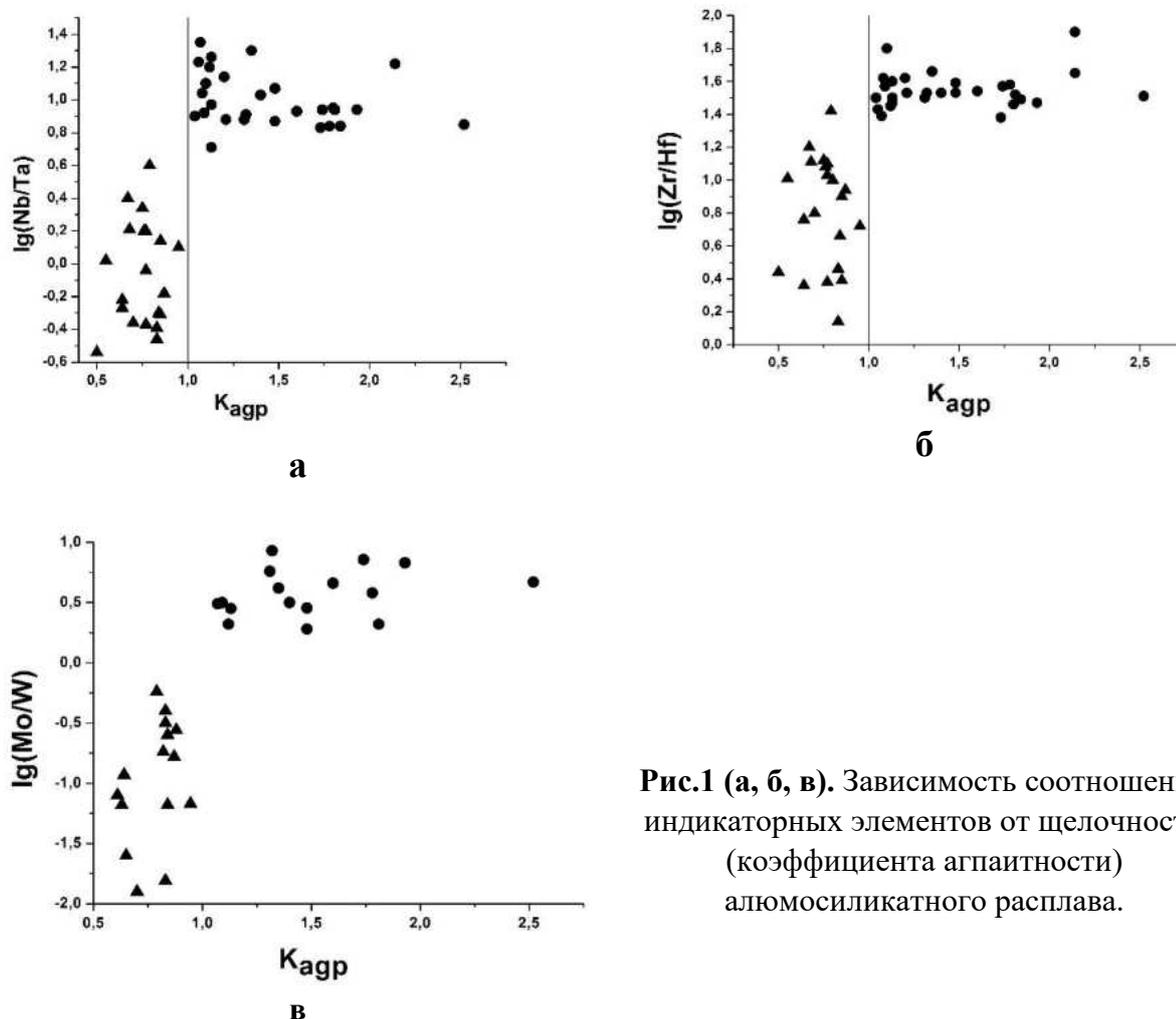


Рис.1 (а, б, в). Зависимость соотношений индикаторных элементов от щелочности (коэффициента агпаитности) алюмосиликатного расплава.

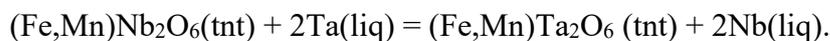
Таблица 1. Составы исходных стекол (мас.%).

Специфика	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	AlF ₃	NaF	Σ
Li-F	3.11	3.69	2.80	15.16	71.49	2.50	1.23	99.98
Na-Si	0.00	10.51	9.88	6.93	70.81	0.00	0.00	98.13

Продолжительность опытов при 800°C и P = 3.5 кбар составляла 14 суток. После опытов ампулу взвешивали, вскрывали и проводили микрондовый анализ продуктов опытов.

Результаты опытов

Распределение Nb и Ta между тантало-ниобатом (tnt) и расплавом (liq) описывается уравнением:



Для описания распределения удобно использовать мольные доли тантала и ниобия $X_{\text{Ta}}^{\text{liq}(\text{tnt})}$ и $X_{\text{Nb}}^{\text{liq}(\text{tnt})}$, равные соотношениям: $X_{\text{Ta}}^{\text{liq}(\text{tnt})} = \text{Ta}/(\text{Nb}+\text{Ta})$ и $X_{\text{Nb}}^{\text{liq}(\text{tnt})} = \text{Nb}/(\text{Nb}+\text{Ta})$.

Таблица 2. Значения коэффициентов разделения тантала и ниобия между расплавом и $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{NbTaO}_6$ в зависимости от коэффициентов агпаитности: $K_{\text{аgp}}=(\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$.

№оп	$K_{\text{аgp}}$	$K_{\text{D}}(\text{Nb})$	$K_{\text{D}}(\text{Ta})$	Nb/Ta	Расплав
7618	1.430	1.178	0.862	0.756	LiF-gr-gl
7588	2.000	1.890	0.670	1.000	NaSi-gl
7617	4.230	1.970	0.452	1.987	NaSi-gl
7590	5.300	2.050	0.548	1.571	NaSi-gl
7589	5.900	2.650	0.541	1.263	NaSi-gl

Коэффициенты разделения записываются следующим образом: $K_{\text{D}}(\text{Nb})=X_{\text{Nb}}^{\text{liq}}/X_{\text{Nb}}^{\text{tnt}}$ и $K_{\text{D}}(\text{Ta})=X_{\text{Ta}}^{\text{liq}}/X_{\text{Ta}}^{\text{tnt}}$. Значения величин коэффициентов разделения приведены в табл. 2.

Зависимости коэффициентов разделения Nb и Ta от коэффициента агпаитности описываются следующими уравнениями:

$$K_{\text{D}}(\text{Nb}) = 1.092 + 0.227 \times K_{\text{аgp}}; S_x = 0.24$$

$$K_{\text{D}}(\text{Ta}) = 0.855 - 0.64 \times K_{\text{аgp}}; S_x = 0.14$$

Таким образом показано, что с увеличением щелочности повышается и содержание ниобия в расплаве, в то время как для тантала наблюдается обратная зависимость. Наши экспериментальные данные достаточно хорошо обосновывают эмпирические данные, основанные на геохимии природных комплексов (Linnen, 2005).

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Linnen R.L. and Cuney M. Granite-Related Rare-Element Deposits and Experimental Constraints on Ta-Nb-W-Sn-Zr-Hf Mineralization. Rare-Element Geochemistry and Mineral Deposits, Geological Association of Canada Short Course Notes. 2005. V. 17.
2. Thomas R., Webster J.D., Rhede D., Seifert W., Rickers K., Förster H.-J., Heinrich W., Davidson P. The transition from peraluminous to peralkaline granitic melts: Evidence from melt inclusions and accessory minerals. //Lithos. 2006. 91. P. 137-149.

УДК 550.8.014

DISTRIBUTION OF Nb AND Ta IN THE SYSTEM OF TANTALUM NIOBATE – ALUMINOSILICATE MELT

Kotelnikov A.R., Suk N.I., Korneeva A.A.

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

Chernogolovka, Moscow region

kotelnik1950@yandex.ru

Abstract. Experiments on Nb and Ta distribution were carried out at 800°C and P = 3.5 kbar in a high gas pressure vessel. Specially synthesized Na-Si and Li-F glasses were used for loading. The fluid (NaF + KF + H₂O) was present in the supersaturation mode. Tantalum-niobates of manganese and iron were also synthetic, their composition corresponded to the formula: $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{NbTaO}_6$. Experiments showed that melts of Na-Si specificity are enriched in Nb, and Li-F specificity – in Ta. The obtained data explain the differentiation of rare elements depending on the compositions of residual melts enriched in incompatible elements.

Keywords: synthesis, feldspars, gallium, germanium, solid solutions

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ФЛЮИД-РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ

УДК 552.113

ШЕЕЛИТ-ПОВЕЛЛИТОВЫЙ ИЗОМОРФИЗМ НА КОНТАКТЕ КАЛЬЦИТА И ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИ 750°C И 1КБАР

Алферьева Я.О., Зиновьева Н.Г., Щекина Т.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (МГУ),
 Геологический факультет, Москва
 YanaAlf@bk.ru

Аннотация. Проведены эксперименты по взаимодействию кальцита и модельного глубококодифференцированного фторсодержащего гранитного расплава при параметрах субликвидуса гранитной системы. На границе кальцит-расплав происходит интенсивное перераспределение вещества с образованием новых фаз. В продуктах экспериментов в апокарбонатной части новообразованные фазы представлены куспидином, волластонитом, флюоритом и расплавом LCF карбонатно-фторидного состава. Алюмосиликатная часть образцов состоит из стекла, полевых шпатов, иногда кварца, топаза и флюорита.

В ходе эксперимента рудные компоненты W и Mo выносятся из алюмосиликатного расплава и отлагаются преимущественно в зоне контакта в виде молибдошеелита. В апокарбонатной части для всех зерен рудного минерала характерно в разной степени выраженное преобладание молибденового компонента (в ат.%) $Mo/(Mo+W) = 0,55 - 0,95$. В приконтактной области силикатной части, соответствующей зоне эндоконтакта, в молибдошеелите отмечается преобладание вольфрама $Mo/(Mo+W) = 0,17-0,41$.

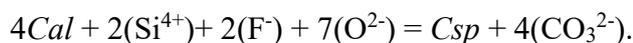
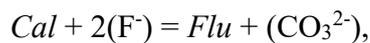
Ключевые слова: редкометальные скарны, перенос вольфрама и молибдена, взаимодействие фторсодержащего расплава и кальцита

Методика эксперимента. На дно платиновой ампулы загружалась смесь химических реактивов, по соотношению главных компонентов близкая к эвтектическому составу гранитной фторсодержащей системы с добавлением рудных компонентов WO_3 и MoO_3 . Поверх нее загружался химический реактив карбоната кальция. Соотношение масс силикатной и карбонатной частей примерно выдерживалось равным 1. В ампулы добавлялась чистая дистиллированная вода в количестве 10% от массы сухой навески. Ампулы герметично заваривались. В ходе экспериментов контролировалась ориентировка ампул: карбонатная часть навески находилась вверху ампулы, а силикатная внизу. Опыты проводились в ИЭМРАН г. Черноголовки Московской обл. на установке высокого газового давления УВД10000 при $T=750^\circ C$ и давлении 1 кбар в течении 7 дней. После закалки проводилось контрольное взвешивание ампул. В процессе вскрытия для сохранения целостности продуктов опытов в ампулы заливался циакриновый клей.

Полученные образцы имеют примерный размер 4 x 30 мм. Они были исследованы на кафедре петрологии и вулканологии Геологического факультета МГУ с помощью энергодисперсионного микроанализатора (спектрометр INCA-Energy 350) на базе растрового электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV». Дисперсия для Na, K, Ca, Al, Si составила 0.02 мас. %, для F – 0.05 мас. %.

Полученные результаты. В продуктах экспериментов отмечается интенсивное взаимодействие силикатного и карбонатного материала, сопровождаемое переносом вещества и образованием новых минеральных фаз. Зональность образца 952, представленная на рисунке 1, выражена в пошаговой смене минеральных ассоциаций. Границы зон маркируют появление или исчезновение какой-либо фазы.

В апокарбонатной части исследуемого образца 952 исходный кальцит замещается агрегатом куспидина и флюорита. Замещение кальцита проходит по реакциям (в скобках представлены компоненты, которые переносятся раствором):



В приконтактной зоне апокарбонатной части вместо куспидина образуется расплав, богатый кремнием, алюминием, кальцием и фтором (Алферьева и др., 2025).

При параметрах эксперимента в силикатной части образца стабилен алюмосиликатный расплав, альбит, щелочной полевой шпат, топаз и флюорит. Щелочной полевой шпат часто формирует каймы вокруг зерен альбита. От наименее измененной области при приближении к контакту с карбонатным материалом в силикатной части образца отмечается постепенный рост количества кристаллов полевых шпатов и уменьшение содержания стекла вплоть до почти полного исчезновения.

Молибдошеелит обнаружен в зоне чистого неизмененного кальцита, во всех зонах апокарбонатной части колонки и в приконтактной области силикатной части (зоне эндоконтакта). Его количество изменяется от 3 % в зоне кальцита до 10 % в приконтактных зонах.

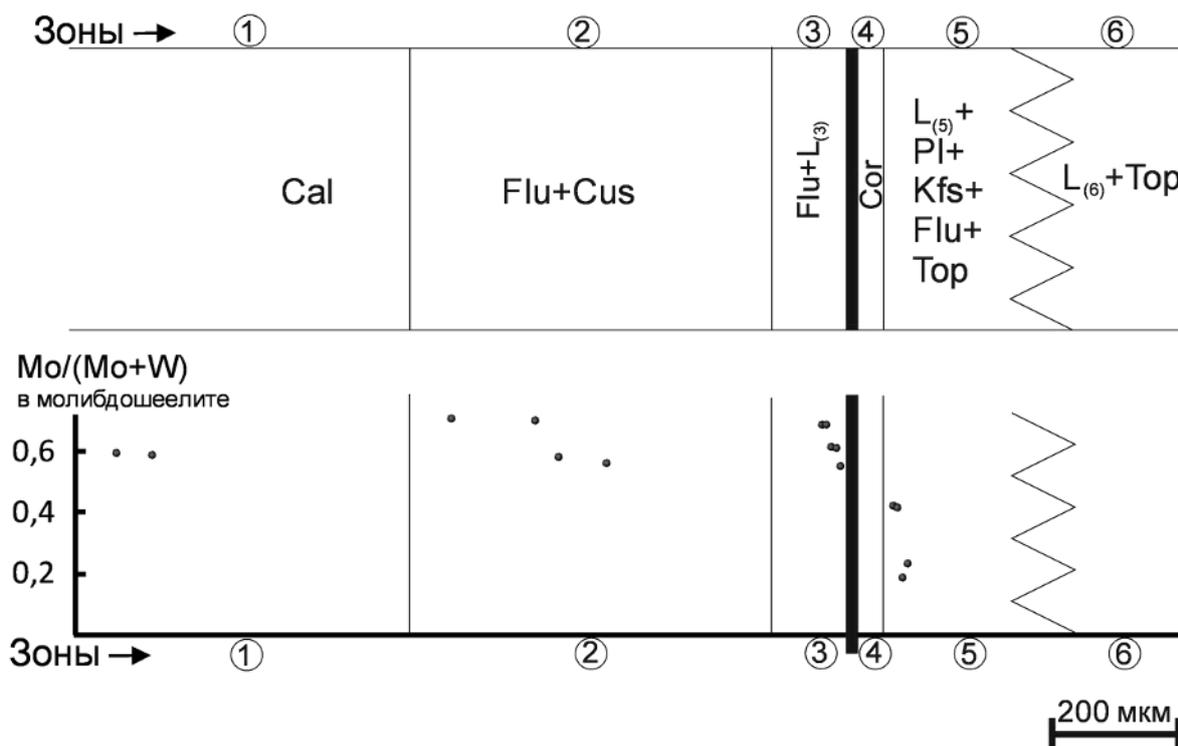


Рис. 1. Минеральная зональность образца 952 (Алферьева и др., 2025) и состав молибдошеелита по зонам колонки.

Содержание повеллитовой составляющей в молибдошеелите из карбонатной части превышает 50% (Рис.1). В эндоконтактной области силикатной части наоборот преобладает богатая вольфрамом составляющая. При удалении от контакта молибдошеелит в силикатной части исчезает.

Заключение

1. Диффузионное взаимодействие карбоната кальция и фторсодержащего гранитного расплава при $T=750^{\circ}\text{C}$, $p=1\text{кбар}$ и содержании воды в системе 10 масс.% приводит к образованию зональности и значительному изменению химического и минерального состава взаимодействующих сред.
2. Апокарбонатная часть обогащается кремнием и фтором, в ней образуются куспидин, флюорит и сохраняется стабильным кальцит. Фазовая зональность выражена в изменении ассоциации сосуществующих минералов. Границы между зонами, как правило резкие, хорошо диагностируемые. Обусловлены появлением или исчезновением какой-либо фазы.
3. В силикатной части наряду с расплавом появляется альбит, К-На полевой шпат, топаз и флюорит. Фазовая зональность выражена в изменении относительного количества расплава и кристаллических фаз. При приближении к контакту количество расплава уменьшается почти до нуля.
4. Рудные компоненты выносятся из силикатной части системы и в виде молибдошеелита отлагаются преимущественно в приконтактной области. Небольшое количество молибдошеелита (от единичных зерен до 2-3%) отмечается во всех зонах апокарбонатной части образца. В силикатной части молибдошеелит обнаружен только в зоне эндоконтакта.
5. Для молибдошеелита эндоконтактной зоны характерно преобладание вольфрамовой составляющей, в апокарбонатной области образца обнаружены только существенно повеллитовые разности.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках госбюджетной темы «Режимы петрогенеза внутренних геосфер Земли». Аналитические данные получены в лаборатории локальных методов исследования вещества (кафедра петрологии и вулканологии, Геологический факультет МГУ) с использованием электронно-зондового микроанализатора «JEOL JXA-8230», приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Алферьева Я.О., Микшин А.В., Щекина Т.И., Григорьева Е.И. Взаимодействие фторсодержащего алюмосиликатного расплава и кальцита при 750°C , 1 кбар и разном режиме летучих компонентов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2025. № 1. С. 78–87.

SCHEELITE-POWELLITE ISOMORPHISM AT THE CONTACT OF CALCITE AND FLUORINE-CONTAINING GRANITE MELT, EXPERIMENTAL STUDY AT 750°C AND 1KBAR

Alferyeva Ya.O., Zinovieva N.G., Shchekina T.I.

*Lomonosov Moscow State University (MSU), Geological Faculty, Moscow
YanaAlf@bk.ru*

Abstract. Experiments on the interaction of calcite and a model deeply differentiated fluorine-containing granite melt were carried out at the parameters of the subliquidus of the granite system. At the calcite-melt boundary, an intensive redistribution of matter occurs with the formation of new phases. In the experimental products in the apocarbonate part, the newly formed phases are represented by cuspidine, wollastonite,

fluorite and LCF melt of carbonate-fluoride composition. The aluminosilicate part of the samples consists of glass, feldspars, sometimes quartz, topaz and fluorite.

During the experiment, the ore components W and Mo are removed from the aluminosilicate melt and are deposited mainly in the contact zone in the form of molybdscheelite. In the apocarbonate part, all grains of the ore mineral are characterized by a varying degree of prevalence of the molybdenum component (in at.%) $Mo/(Mo+W) = 0.55 - 0.95$. In the near-contact region of the silicate part, corresponding to the endocontact zone, the molybdscheelite is dominated by tungsten $Mo/(Mo+W) = 0.17-0.41$.

Keywords: rare metal skarns, tungsten and molybdenum transfer, interaction of fluorine-containing melt and calcite

УДК 552.112

УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА ПРЕДЕЛА РАСТВОРИМОСТИ ВОДЫ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИНТЕНСИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ.

Гнучев Я.Ю., Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Геологический факультет, Москва

gnuchevyakov@mail.ru, dmibychkov@gmail.com, ekoptevmail@gmail.com

Аннотация. Опыт использования полученного ранее в 2023 году уравнения, позволяющего предсказывать значение предельной растворимости воды в силикатном расплаве, показал, что для ряда экспериментов, выполненных в диапазоне давлений от 10 до 20 кбар, расчетные содержания воды нереалистично высоки по сравнению с экспериментальными значениями. Используемая в предыдущей работе выборка (содержащая результаты 412 экспериментов), была существенно дополнена экспериментами из базы данных MELT, любезно предоставленной А.В. Гирнисом, и других литературных источников. На основе вновь собранной общей выборки, состоящей из 1241 эксперимента, был пересмотрен набор переменных, отвечающих за влияние состава на растворимость воды. Вновь откалиброванное уравнение для расчета предельной растворимости воды позволяет с неопределенностью, не превышающей ± 0.01 мольной доли, либо ± 0.25 мас. % предсказывать насыщенные содержания воды в силикатных расплавах в диапазонах: давления от атмосферного до 20 кбар; температур от 825 до 1550 К, а объем выборки, использованной для оптимизации, позволяет использовать уравнение для расчета насыщенного содержания воды в широком спектре силикатных расплавов, начиная от коматиитовых базальтов и заканчивая риолитами.

Ключевые слова: Модель растворимости воды, выборка водонасыщенных экспериментов, силикатный расплав, летучие компоненты

На данный момент в нашей научной группе разработан комплекс композитометров (Арьяева и др., 2016; Бычков 2024; Коптев-Дворников и др., 2012, 2019, 2020; Романова и др., 2020), позволяющий предсказывать кристаллизацию сосуществующих с расплавом оливина, плагиоклаза, авгита, ортопироксена и рудных минералов (сульфиды, хромшпинелиды, магнетит и ильменит), однако эти уравнения были получены путем обработки результатов безводных экспериментов, в то время как подавляющее большинство природных магм и лав в большей или меньшей мере являются водосодержащими.

Таким образом, актуальной задачей является разработка композитометров, единых для безводных и водосодержащих систем. При создании соответствующих выборок выяснилось, что только для 20% экспериментов, охарактеризованных авторами как водонасыщенные, приводится концентрация воды в расплаве (Ariskin et al., 1996). Это

Анализ результатов

На основе собранной выборки, уравнение 2023 г. (Гнучев и др., 2023) было перекалибровано и приобрело вид:

$$\ln X_{H_2O}^{melt} = \frac{a}{T} + b_{SiO_2} X_{SiO_2} \left(\frac{P}{T}\right) + b_{FeO} X_{FeO} \left(\frac{P}{T}\right) + c \ln P + d \quad (1)$$

где $X_{H_2O}^{melt}$ – насыщенная мольная доля воды в расплаве; T – температура в градусах кельвина; X_i – мольная доля оксида в расплаве; P – давление в барах; a, b_i, c – коэффициенты при соответствующих переменных; d – константа;

Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по новому уравнению насыщенных содержаний воды представлено на рис. 2, а значения коэффициентов в таблице 1. О высоком качестве воспроизведения экспериментальных данных свидетельствует близость угловых коэффициентов в уравнениях регрессии к единице, свободных членов – к нулю, близкие к единице значения коэффициентов детерминации и весьма малая ширина доверительного коридора на 95% уровне доверия.

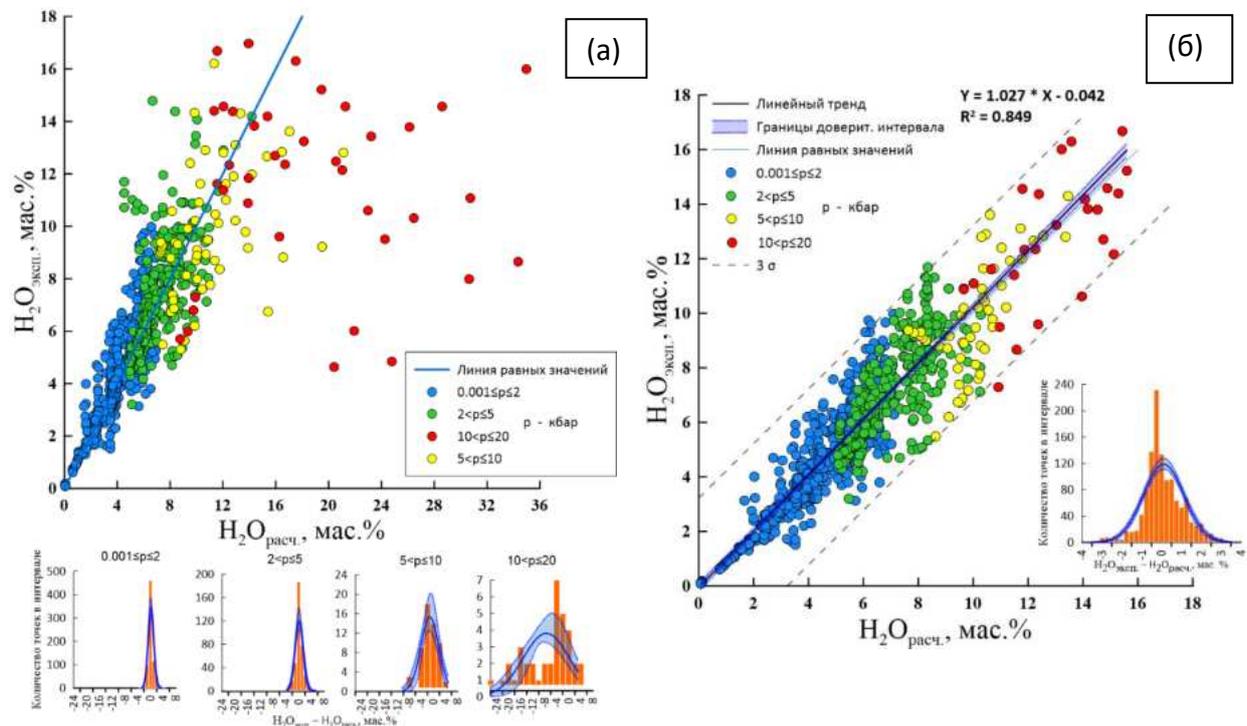


Рис. 2. Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений растворимости воды по: а – уравнению 2023 года, б – уравнению, оптимизированному на общей выборке (1241 эксперимент), с экспериментальными данными, где предельная растворимость воды выражена в – мас. %.

Таблица 1. Значения коэффициентов при переменных в уравнении (1), полученные в результате оптимизации данных на выборке из 1241 экспериментов (\pm – величина доверительного интервала на 95 % уровне доверия).

	a	b _{SiO2}	b _{FeO}	c	d
Мас. %	958.2	-0.000334	-0.00387	0.563	-3.25
\pm	113.6	0.000077	0.0011	0.0094	0.119

В результате переоптимизации уравнения на новой выборке появилась возможность предсказывать предельную растворимость воды в более широком, чем ранее, диапазоне составов и давлений, вплоть до 20 кбар. Это позволяет использовать уравнение:

- при планировании экспериментов и при проверке реалистичности полученных результатов;
- для определения условий отделения водного флюида от эволюционирующей магмы в промежуточной камере вулкана или камеры интрузива;
- для расширения выборок, используемых для вывода композитометров-термобарометров (систем уравнений, моделирующих равновесие минерал – расплав).
- наличие такого уравнения позволит решить проблему ограниченного объема выборки водосодержащих экспериментов, при оптимизации уравнений термобарометров.

Выводы

1. Собрана новая выборка водонасыщенных экспериментальных данных, которая увеличилась по сравнению с предыдущей более чем в 3 раза (до 1241 эксперимента). Расширился диапазон интенсивных параметров.
2. На основе новой выборки оптимизировано уравнение, которое существенно лучше, чем ранее, воспроизводит экспериментальные данные, особенно в области давлений от 5 до 20 кбар. С вероятностью 95% рассчитанное насыщенное содержание воды в силикатном расплаве отличается от истинного не более чем на ± 0.01 мольной доли, либо ± 0.25 мас. %.

Благодарности. Авторы приносят искреннюю благодарность А.В. Гирнису и коллективу под руководством А.А. Арискина за предоставленные базы данных MELT и ИНФОРЕКС, что значительно упростило поиск и оценку необходимых работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арьяева Н.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. (2012) Уравнение термобарометра для описания сульфид-силикатной ликвации в базитовых системах. Петрология. 20 (5), 495–495.
2. Бычков Д.А. (2024) Программа КриМинал и набор композитометров: инструменты для моделирования равновесия силикатный расплав – минералы, Дис. канд. геол.-мин. наук. Москва: МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, 139 с.
3. Гирнис А.В. (2023) Распределение редких элементов между оливином и расплавом: обобщение экспериментальных данных // Geohimiâ. – 2023. – Т. 68. – №. 4. – С. 327-340.
4. Гнучев Я.Ю., Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В. Новая версия уравнения для расчета насыщенных содержаний воды в силикатных расплавах // Geohimiâ. – 2023. – Т. 68. – №. 9. – С. 926-937.
5. Коптев-Дворников Е.В., Арьяева Н.С., Бычков Д.А. (2012) Уравнение термобарометра для описания сульфид-силикатной ликвации в базитовых системах. Петрология. 20(5), 495-495.
6. Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. (2019) Разработка ликвидусного термобарометра для моделирования равновесия оливин-расплав. Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. (5), 62-74.
7. Коптев-Дворников Е.В., Романова Е.С., Бычков Д.А. (2020). Ортопироксеновый термобарометр-комполитометр для диапазона составов от магнезиальных базитов до дацитов. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, 74-77.
8. Романова Е.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. (2020) Пижонитовый ликвидусный термобарометр для диапазона составов расплавов от магнезиальных базитов до дацитов. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, 90-93.

9. Ariskin A.A., Barmina G.S., Meshalkin S.S., Nikolaev G.S., Almeev R.R. (1996) INFOREX–3.0: A database on experimental studies of phase equilibria in igneous rocks and synthetic systems: II. Data description and petrological applications. *Computers & Geosciences*. 22 (10) 1073–1082.

AN IMPROVED EQUATION FOR CALCULATING THE SOLUBILITY LIMIT OF WATER IN SILICATE MELTS DEPENDING ON INTENSIVE PARAMETERS.

Gnuchev Ya.Yu. Bychkov D.A. Koptev-Dvornikov E.V.

*Moscow State University named after M.V. Lomonosov. Geological Faculty, Moscow
gnuchevyakov@mail.ru, dmibychkov@gmail.com, ekoptevmail@gmail.com*

Abstract: Experience in using the previously obtained equation (Gnuchev et al., 2023), which allows predicting the value of the limiting solubility of water in a silicate melt, showed that for a number of experiments performed in the pressure range from 10 to 20 kbar, the calculated water contents are unrealistically high compared to the experimental values. The sample used in the previous work (containing the results of 412 experiments) was significantly supplemented by experiments from the MELT database, kindly provided by A.V. Girnits, and other literary sources. Based on the newly collected total sample, consisting of 1241 experiments, the set of variables responsible for the effect of composition on water solubility was revised. The newly calibrated equation for calculating the limiting solubility of water allows with an uncertainty not exceeding ± 0.01 mole fraction, or ± 0.25 wt. % predict saturated water contents in silicate melts in the ranges: pressure from atmospheric to 20 kbar; temperatures from 825 to 1550 K, and the sample size used for optimization allows the equation to be used to calculate saturated water contents in a wide range of silicate melts, from komatiite basalts to rhyolites.

Keywords: Water solubility model, sample of water-saturated experiments, silicate melt, volatile components

УДК 550.89

РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ В АЛЮМОСИЛИКАТНОМ РАСПЛАВЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 800°C, 1000°C И ДАВЛЕНИЯХ 200, 400 МПа

Коржинская В.С., Сук Н.И., Котельников А.Р., Новиков М.П., Ван К.В.

*Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН
(ИЭМ РАН), г. Черноголовка Московской обл.
vkor@iem.ac.ru*

Аннотация. Получены экспериментальные данные по растворимости твердого раствора $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ в алюмосиликатном расплаве при температурах 800°C и 1000°C для давлений 200 и 400 МПа в сухих условиях и в присутствии воды. Исходным материалом служило наплавленное стекло гранитного состава разной агпайтности, а также твердый раствор состава: $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$, синтезированный раствор-расплавным методом. Установлено, что в водосодержащих расплавах с ростом агпайтности содержание $\Sigma (ZrO_2 + HfO_2)$ в стекле возрастает. В сухих условиях вокруг кристаллов $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ образуется ореол с повышенной щелочностью и повышенным содержанием $(ZrO_2 + HfO_2)$. При изученных параметрах в стекле наблюдается образование кристаллов щелочных цирконосиликатов.

Ключевые слова: алюмосиликатный расплав, твердый раствор, эксперимент, растворимость, цирконий, гафний

Получены экспериментальные данные по растворимости твердого раствора $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ в алюмосиликатном расплаве для температур 800° и 1000°C и давлений 200 и 400 МПа. Опыты проводились на установке высокого газового давления (УВД-10000) в присутствии воды и в сухих условиях. Продолжительность экспериментов составляла 12 суток для 800°C и 5 суток для 1000°C . Исходным материалом служило наплавленное стекло гранитного состава разной агпаитности ($K_{agr} = (Na+K)/Al$): 0.95 – 2.05, а также твердый раствор состава $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$, синтезированный раствор-расплавным методом. (Kotelnikov et al., 2023). Состав образцов после опытов определялся методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа.

Методика проведения экспериментов для выяснения влияния агпаитности на растворимость $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ ($Zr_{0.5}Hf_{0.5}$) была описана нами ранее (Kotelnikov et al., 2019). По аналогичной методике изучалась и растворимость твердого раствора $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ в алюмосиликатном расплаве в присутствии воды и в сухих условиях. Опыты проводили в золотых (800°C) и платиновых (1000°C) ампулах $3 \times 0.1 \times 50$ мм, и $4 \times 0.1 \times 50$, в которые загружали 50 - 80 мг гранитного стекла и 5-7 мг синтезированного твердого раствора $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$. При необходимости в ампулы заливали определенное количество воды. Ампулы герметично заваривались и помещались в “газовую” бомбу для проведения эксперимента. Составы всех образцов после экспериментов определялись методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа (ЭЗРСА) с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энерго-дисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+.

Результаты опытов в водосодержащих расплавах нами были описаны ранее (Kotelnikov et al., 2023; Korzhinskaya et al., 2024). В данной работе представлены результаты поведения твердого раствора $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ в сухой системе. В таблицах 1, 2 представлены результаты опытов по растворимости $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ в расплаве с разной агпаитностью в сухих условиях при $T = 800^\circ$ и 1000°C , $P = 400$ МПа, а на рис. 1 приведены кривые зависимостей растворимости $Zr_{0.5}Hf_{0.5}$ в алюмосиликатном расплаве от агпаитности K_{agr} в сухой системе для температур 1000°C и 800°C . На рис. 2 для сравнения приведены кривые растворимости твердого раствора в присутствии воды для тех же параметров. Обнаружено, что растворимость $Zr_{0.5}Hf_{0.5}$ зависит от состава алюмосиликатного расплава, увеличиваясь с увеличением его агпаитности $(Na+K)/Al$ как в водосодержащей, так и в сухой системе.

Для $T = 800^\circ\text{C}$ и $P = 400$ МПа помимо алюмосиликатного стекла, в котором содержания (ZrO_2+HfO_2) практически отсутствуют, образуется еще и силикатное стекло повышенной щелочности с высоким содержанием натрия и (ZrO_2+HfO_2) . На фото 1 показано образование стекол с разной щелочностью (L1 и L2) в сухой системе. L1 – алюмосиликатное стекло с K_{agr} п/оп = 4,30. Состав стекла L1 после опыта следующий (мас. %): $Na_2O - 9.18$; $Al_2O_3 - 4.86$; $SiO_2 - 65.88$; $K_2O - 3.78$; $CaO - 0.43$; $TiO_2 - 0.10$; $MnO - 0.32$; $FeO - 1.05$; $(ZrO_2+HfO_2) - 14.93$. L2 – алюмосиликатное стекло; K_{agr} п/оп = 1,15. Состав стекла L2 следующий (мас. %): $Na_2O - 6.15$; $Al_2O_3 - 14.05$; $SiO_2 - 73.36$; $K_2O - 5.50$; $FeO - 0.26$; $(ZrO_2+HfO_2) -$ отсутствует.

Таблица 1. Опыты по растворимости ($Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$) в расплаве с разной агпаитностью в сухой системе для $T = 800^\circ C$, и $P = 400$ МПа.

№ опыта	Навеска, мг	Раствор	ZrO ₂ , мас. %	HfO ₂ , мас. %	ZrcHfn, мас. %	Кагр д/о Кагр п/о
ZrcHfn-34	58.20гр.+3.04 Zrc _{0.5} Hfn _{0.5}	Без H ₂ O	6.51	13.00	19.51	Кагр д/о = 1.51 Кагр п/о = 6.62
ZrcHfn-32	56.11гр.+5.09 Zrc _{0.5} Hfn _{0.5}	Без H ₂ O	5.29	9.64	14.93	Кагр д/о = 1.19 Кагр п/о = 4.30
ZrcHfn-36	58.20гр.+3.04 Zrc _{0.5} Hfn _{0.5}	Без H ₂ O	4.31	9.53	13.83	Кагр д/о = 1.30 Кагр п/о = 3.87
ZrcHfn-38	83.51гр.+9.35 Zrc _{0.5} Hfn _{0.5}	Без H ₂ O	3.03	5.40	8,43	Кагр д/о = 2.05 Кагр п/о = 4.88

Таблица 2. Опыты по растворимости ($Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$) в расплаве с разной агпаитностью в сухой системе для $T = 1000^\circ C$, и $P = 400$ МПа.

№ опыта	Навеска, мг	Раствор	ZrO ₂ , мас. %	HfO ₂ , мас. %	ZrcHfn, мас. %	Кагр д/о Кагр п/о
ZrcHfn-29	53.66гр.+67.29 Zrc _{0.5} Hfn _{0.5}	Без H ₂ O	2.51	4.61	7.12	Кагр д/о = 1.51 Кагр п/о = 1.75
ZrcHfn-30	56.07гр.+5.23 Zrc _{0.5} Hfn _{0.5}	Без H ₂ O	3.89	6.52	10.41	Кагр д/о = 2.05 Кагр п/о = 2.21

гр. - гранит

Таблица 3. Опыты по растворимости ($Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$) в расплаве с разной агпаитностью в сухой системе для $T = 800^\circ C$, и $P = 200$ МПа.

№ опыта	Навеска, мг	Раствор	ZrO ₂ , мас. %	HfO ₂ , мас. %	ZrcHfn, мас. %	Кагр д/о Кагр п/о
ZrcHfn-39	53.38гр.+7.81 Zrc _{0.5} Hfn _{0.5}	Без H ₂ O	6.07	11.26	17.33	Кагр д/о = 1.30 Кагр п/о = 3.68
ZrcHfn-40	50.56гр.+8.31 Zrc _{0.5} Hfn _{0.5}	Без H ₂ O	3.59	7.15	10.74	Кагр д/о = 2.05 Кагр п/о = 3.68
ZrcHfn-41	52.17гр.+7.70 Zrc _{0.5} Hfn _{0.5}	Без H ₂ O	3.80	6.50	10.30	Кагр д/о = 2.50 Кагр п/о = 3.37

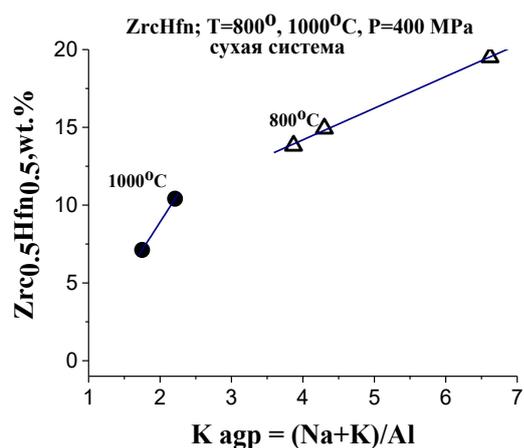


Рис. 1. Кривые зависимостей растворимости $Zrc_{0.5}Hfn_{0.5}$ в алюмосиликатном расплаве от агаптитности K_{agr} в сухой системе.

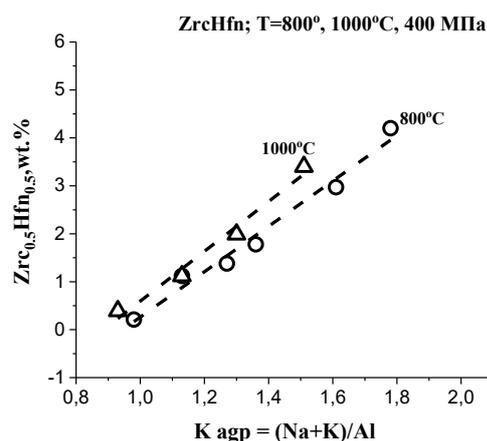


Рис. 2. Кривые зависимостей растворимости $Zrc_{0.5}Hfn_{0.5}$ в алюмосиликатном расплаве от агаптитности K_{agr} в водосодержащей системе.

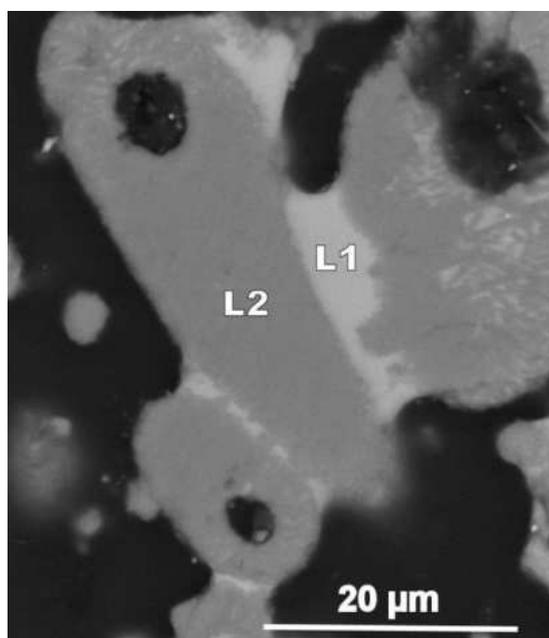


Фото 1. Образование стекол с разной щелочностью (L1 и L2) в сухой системе при $T = 800^{\circ}C$ и $P = 400$ МПа (образец $ZrcHfn$ -32; K_{agr} до/оп = 1,2).

В табл. 3 представлены результаты опытов по растворимости $Zrc_{0.5}Hfn_{0.5}SiO_4$ в расплаве в сухих условиях для разной исходной агаптитности (K_{agr} до/оп = 1,30; 2,05 и 2,50) при $T = 800^{\circ}C$, и $P = 200$ МПа. При этих параметрах вокруг кристаллов $ZrcHfn$ наблюдается образование ореола из стекла с повышенной щелочностью, обогащенного (ZrO_2+HfO_2), а также образование новых мелких кристалликов щелочных цирконосиликатов. На **фото 2** L1 – это ореол стекла с повышенной щелочностью вокруг кристаллов твердого раствора $ZrcHfn$, (K_{agr} до/оп = 2,05; K_{agr} п/оп = 3,68). Состав стекла следующий (мас. %): Na_2O – 9.46; Al_2O_3 – 4.99; SiO_2 – 59.28; K_2O – 4.01; (ZrO_2+HfO_2) – 10.74. В сухих условиях вокруг кристаллов твердого раствора $ZrcHfn$ образуются кристаллы щелочного цирконосиликата (NZHS, см. фото 2) с формулой $Na_{4.7}(Zr,Hf)_{2.76}Si_{7.8}O_{15.85}$.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки России для реализации научного проекта 13.1902.24.44 (23-075-67362-1-0409-000006).

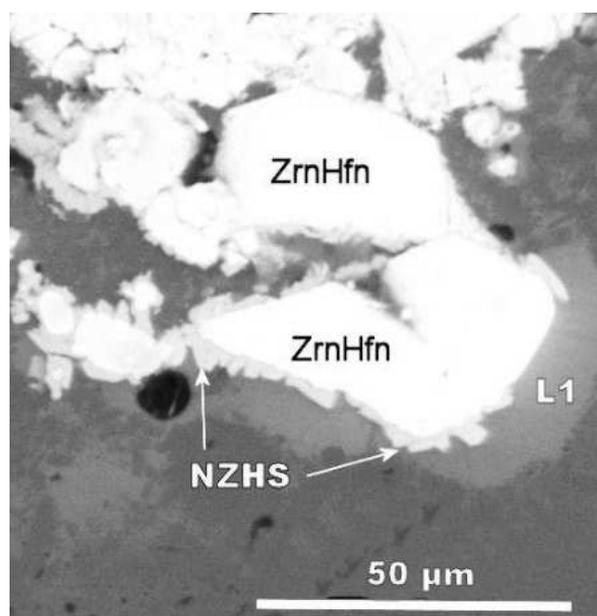


Фото 2. Образование ореола стекла с повышенной щелочностью, а также новых кристалликов щелочных цирконосиликатов. Образец ZrcHfn – 40.
T = 800°C, P = 200 МПа (сухая система). NZHS – щелочные цирконосиликаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kotelnikov A.R., Korzhinskaya V.S., Suk N.I., Van K.V., Virus A.A. Experimental study of zircon and loparite solubility in silicate melt // *Experiment in Geosciences*, 2019, Volume 25, N 1, P.P.138 - 140. (ISSN: 0869-2904).
2. Kotelnikov A.R., Korzhinskaya V.S., Suk N.I., Novikov M.P., Van K.V. Experimental investigation of solubility of $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ solid solution in silicate melts. // *Experiment in Geosciences*, 2023, Volume 29, N 1, P.P.153 - 155. (ISSN: 0869-2904).
3. Korzhinskaya V.S., Kotelnikov A.R., Suk N.I., Van K. Experimental investigation of solubility of $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ solid solution in silicate melts (T = 800°, 1000°C, P – 400 MPa) // *Experiment in Geosciences*, 2024, Volume 29, N 1, P.P.153 - 155. (ISSN: 0869-2904).

SOLUBILITY OF $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ SOLID SOLUTION IN ALUMINOSILICATE MELT AT TEMPERATURES OF 800°C, 1000°C AND PRESSURES OF 200, 400 MPa

Korzhinskaya V.S., Suk N.I., Kotelnikov A.R., Novikov M.P., Van K.V.

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

Chernogolovka, Moscow region

vkor@iem.ac.ru

Abstract. Experimental data on the solubility of the $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ solid solution in an aluminosilicate melt at temperatures of 800°C and 1000°C for pressures of 200 and 400 MPa in dry conditions and in the presence of water are obtained. The starting material was fused granite glass of different agpaite content, as well as a solid solution of the composition: $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$, synthesized by the solution-melt method. It has been established that in water-containing melts, with increasing agpaite content, the content of $\Sigma (ZrO_2 + HfO_2)$ in the glass increases. Under dry conditions, a halo with increased alkalinity and increased content of $(ZrO_2 + HfO_2)$ is formed around the $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ crystals. Under the studied parameters, the formation of alkali zirconium silicate crystals is observed in the glass.

Keywords: aluminosilicate melt, solid solution, experiment, solubility, zirconium, hafnium

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ БАЗАЛЬТОВЫЙ РАСПЛАВ - МЕТАН ВОДОРОДНЫЙ ФЛЮИД ПРИ УМЕРЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ)

Персиков Э.С.¹, Бухтияров П.Г.¹, Аранович Л.Я.^{1,2}, Султанов Д.М.¹,
Шапошникова О.Ю.¹, Некрасов А.Н.¹

¹Институт экспериментальной минералогии имени Д.С. Коржинского РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
РАН, Москва, Россия
persikovl@iem.ac.ru

Аннотация: В настоящей работе представлены первые результаты экспериментального моделирования процесса образования самородных металлов (Fe, Ni, Co) в земной коре при взаимодействии базальтовых расплавов с флюидом ($H_2 + CH_4$) при температурах (1100 - 1250 °С), давлениях флюида (10 - 100 МПа) в сильно восстановительных условия $-f(O_2) = 10^{-12} - 10^{-14}$ МПа. На основе экспериментального моделирования установлены следующие особенности процесса взаимодействия восстановительного флюида с базальтовыми расплавами: 1. Несмотря на высокий восстановительный потенциал системы ($H_2 + CH_4$) – магматический расплав, реакции окисления водорода и полного восстановления оксидов металлов переменной валентности в расплаве не идут до конца. Прекращение окислительно-восстановительных реакций в базальтовом расплаве происходит за счет образования в расплаве H_2O , буферирующей восстановительный потенциал флюида ($H_2 + CH_4$). 2. Сложный процесс металл-силикатной ликвации в магматических расплавах при их взаимодействии с восстановительным флюидом может осуществляется при реальных температурах магм в природе (≤ 1250 °С). 3. Углерод, который образуется в опытах за счет пиролиза CH_4 , растворяется в металлической фазе. Тем самым экспериментально обоснован механизм, ответственный за присутствие углерода в самородном железе в природе.

Ключевые слова: базальт, расплав, водород + метан, давление, температура, самородный металл, ликвация, восстановительные условия

Обнаруженные в конце XIX в. на юго-западном побережье о. Диско (Западная Гренландия) железные валуны были первоначально описаны как метеориты. Однако, дальнейшие исследования привели к выводу об их земном происхождении. Ксенолиты железа в базальте острова Диско, вероятнее всего, были перенесены к поверхности вместе с извергшимся базальтом (Bird et al.; и др.). В России масштабные проявления самородного железа обнаружены в Заполярье, на севере Красноярского края, в траптовых интрузивах Джалтульский, Хунгтукунский, Хининдинский и Маймечинский (Олейников и др., 1985; Рябов и др., 1985; Томшин и др. 2023; и др.). Самородное железо формирует желвакообразные сегрегации, в которых в подчиненном количестве присутствуют когениит, троилит и магнетит-вюстит (Рис. 5). В металлическом железе активно концентрируются Ni, Co, Au и PGE. Установлено, что их содержание в металле увеличивается по сравнению с вмещающей силикатной породой в сотни и даже в тысячи раз (Томшин и др., 2023). По мнению якутских геологов, в основе образования самородного железа лежит флюидно-магматическое взаимодействие вещества магмы с восстановительными компонентами флюида, преимущественно метан-водородного состава (Олейников и др., 1985; Томшин и др., 2023; и др.). В настоящей работе представлены первые результаты экспериментального моделирования процесса образования самородных металлов (Fe, Ni, Co) в земной коре при взаимодействии базальтовых расплавов с флюидом ($H_2 + CH_4$) при температурах (1100 –

1250 °С), давлениях флюида (10 - 100 МПа) в сильно восстановительных условиях – $f(\text{O}_2) = 10^{-12} - 10^{-14}$ МПа (Табл. 1)

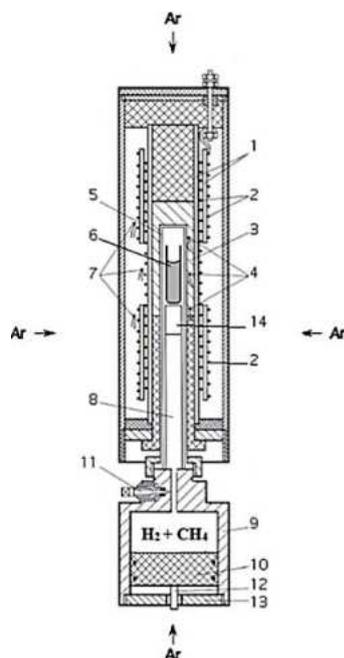


Рис. 1. Схема уникального внутреннего устройства с внутренним нагревателем сосуда высокого газового давления.

1, 3 - изоляторы; 2 - две обмотки нагревателя; 4 - три термопары для контроля температурного градиента вдоль ампулы с образцом; 5 - молибденовый реактор; 6 – алундовая ампула с образцом (расплавом); 7 - две термопары для контроля температуры каждой обмотки нагревателя; 8 - сапфировый цилиндр; 9 - корпус уравнивателя-разделителя; 10 – поршень уравнивателя-разделителя; 11 – запорный вентиль; 12 - датчик для контроля положения поршня; 13 - крышка; 14 – алундовая ампула с танталовой проволокой

Эксперименты проводились с помощью уникальной установки высокого газового давления, оснащенной оригинальным внутренним устройством, что позволило проводить длительные эксперименты при высоких температурах, несмотря на высокую проникающую способность водорода (Рис.1.). Устройство включает молибденовый реактор с помещенной в нем молибденовой ампулой с исходным образцом. Реактор герметично соединён с поршневым уравнивателем – разделителем. Внутренние объёмы молибденового реактора и уравнивателя-разделителя под поршнем заполняли метан водородной смесью при давлении 10 МПа с использованием специальной системы. Собранный таким образом прибор вместе с внутренним нагревателем, размещали внутри сосуда высокого газового давления таким образом, чтобы ампула с образцом находилась в безградиентной температурной зоне нагревателя. За счет перемещения поршня уравнивателя-разделителя, давление флюида во внутреннем объеме молибденового реактора всегда сохранялось равным давлению газа (Ar) в сосуде в процессе опыта. Погрешность измерения температуры опыта составляла $\pm 5^\circ\text{C}$, а давления водорода $\pm 0.1\%$ отн. В опытах использованы природные образцы магматических пород: магнезиальный базальт северного прорыва вулкана Толбачик (Камчатка), а также магнезиальный базальт, обогащенный оксидами никеля и кобальта (Табл. 2).

Параметры опытов: приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры проведенных опытов и фазы после них.

№ опыта	Флюид	P, МПа	T°С	T, час	X, H ₂ O	Фазы	Стекло		Металл	
							SiO ₂	FeO	Fe	P
2177	CH ₄ + H ₂ (10 + 90 об%)	100	1250	5	0,53	Gl +Me	59,03	1,20	96,84	3,16
2179		100	1250	2	0,42	Gl +Me	56,28	1,78	97,75	2,25
2180		100	1250	2		Gl +Me	55,1	3,47	97,77	2,23
2181		100	1250	2		Gl +Me	55,63	2,48	97,99	2,01
2182		100	1250	2		Gl +Me	55,54	2,76	99,62	0,38

На основе экспериментального моделирования установлены следующие особенности процесса взаимодействия восстановительного флюида с базальтовыми расплавами:

1. Несмотря на высокий восстановительный потенциал системы (H_2+CH_4) – магматический расплав, реакции окисления водорода и полного восстановления оксидов металлов переменной валентности в расплаве не идут до конца. Прекращение окислительно-восстановительных реакций в базальтовом расплаве происходит за счет образования в расплаве H_2O (Табл. 2), буферирующей восстановительный потенциал флюида (H_2+CH_4).
2. Первоначально гомогенный магматический расплав становится гетерогенным: образовавшаяся H_2O растворяется в расплаве и, частично, во флюидной фазе, при этом образуются расплавы более кислого состава (Табл. 2) и мелкие металлические обособления ликвационной структуры (Рис. 2, 6, Табл. 3).

Таблица 2. Химический состав (мас.%) и структурно-химический параметр (100NBO/T) исходного базальта и базальтовых стекол после экспериментов под давлением флюида (10% метана + 90% водорода, об.%)

Оксиды	2177	2179	Состав исходного базальта**
	*	*	
	5 ч	2 ч	
SiO ₂	59.03	56.28	49.5
Al ₂ O ₃	15.14	15.20	13.18
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	3.18
FeO	1.20	1.78	6.85
MnO	0.0	0.0	0.15
MgO	7.87	10.14	9.98
CaO	11.08	12.16	12.34
Na ₂ O	3.00	2.28	2.18
K ₂ O	1.44	0.93	0.93
TiO ₂	1.02	1.18	1.01
P ₂ O ₅	0.02	0.04	0.25
NiO	0.07	0.07	н.о.
Co ₃ O ₄	0.1	0.1	н.о.
H ₂ O	0.53	0.42	0.29
Сумма	100.3	100.4	99.84
100NBO/T	44.4	62.6	83

Таблица 3. Состав металлической фазы (мас. %) в опыте 2177

№ точки*	P	Fe	Ni	Co	C**	Сумма
1	0.84	96.42	0.11	0.31	2.32	100
2	0.47	98.32	0	0.17	1.05	100
3	0.57	97.04	0.05	0.33	1.01	100
4	0.55	97.35	0	0.21	1.89	100
5	0.71	97.55	0	0.48	1.26	100
6	0.67	97.19	0.11	0.6	1.43	100
7	0.77	96.8	0.06	0.49	1.88	100
8	0.76	96.86	0.13	0.55	1.7	100
9	0.57	98.18	0.22	0.36	0.67	100
10	0.84	97.48	0	0.69	0.99	100
11	1.42	96.6	0.14	0.7	1.15	100
Среднее	0.74	97.25	0.07	0.44	1.40	100

*Расположение точек см. Рис. 3

**Содержание С оценено как 100 минус сумма остальных элементов.

3. Сложный процесс металл-силикатной ликвации в магматических расплавах при их взаимодействии с восстановительным флюидом может осуществляться при реальных температурах магм в природе ($\leq 1250^\circ C$), значительно меньших соответствующих плавления железа и его сплавов с никелем и кобальтом.

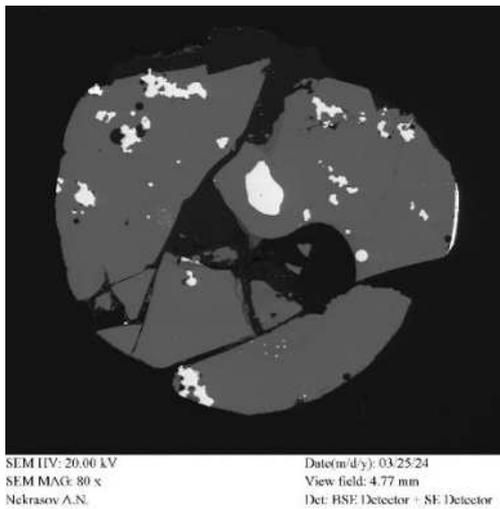


Рис. 2. Изображение в обратно рассеянных электронах (BSE) продуктов опыта 2177: белый цвет – металлический сплав железа, серый – базальтовое стекло).

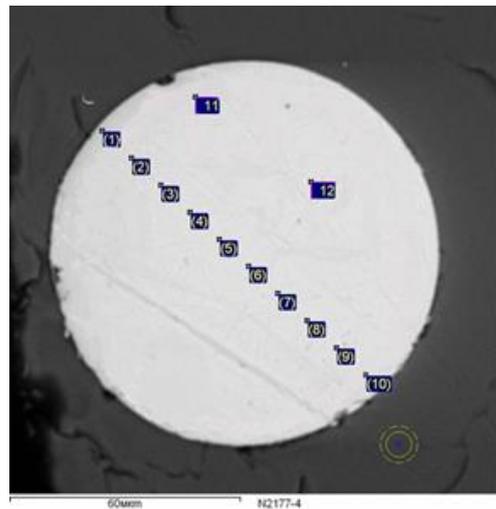


Рис. 3. Изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE) поперечного сечения металлического шарика из опыта 2177. Точки – номера анализов в Табл. 3.

4. Углерод, который образуется в опытах за счет пиролиза CH_4 , растворяется в металлической фазе (Табл. 3, Рис. 3), тем самым экспериментально обоснован механизм, ответственный за присутствие углерода в самородном железе в природе.
5. Структура и размеры экспериментально установленных металлических обособлений хорошо согласуется с природными данными о находках самородных металлов, прежде всего железа и его сплавов с никелем и кобальтом, в магматических породах различного состава и генезиса (Рис. 5, 6).

На Рис. 4 показана расчетная кривая зависимости состава бинарного флюида ($X(\text{CH}_4) + X(\text{H}_2) = 1$) от активности углерода (относительно графита) в металлической фазе при фиксированных значениях $T=1523\text{K}$ и $P = 100 \text{ МПа}$ (синяя кривая, левая ось ординат на рис. 4).

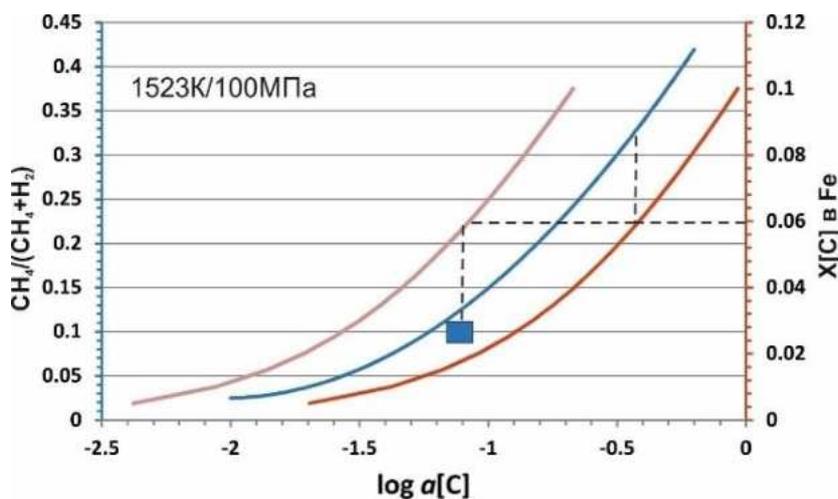


Рис. 4. Кривые зависимости состава флюида $\text{H}_2\text{-CH}_4$ (синяя, синяя шкала ординат) и соотношений активности-состав в твердом (красная, красная шкала) и расплаве (коричневая, красная шкала) системы Fe-C. Синий квадрат – активность C, соответствующая составу $X_{\text{CH}_4} = 0.1$ в опыте 2177; горизонтальная пунктирная линия-состав Fe-C в опыте 2177.

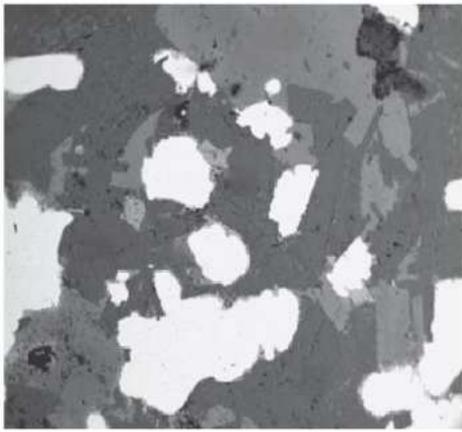


Рис. 5. Микровкрапленное железо в породообразующих минералах долеритов (белый цвет – металлический сплав железа, серый и черный цвет – порода). Айхальский интрузив: обр. Ай-1. (Томшин и др., 2023).

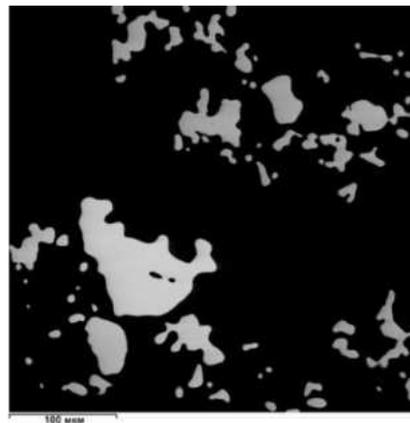


Рис. 6. Изображение в обратно рассеянных электронах (BSE) закалочного образца после экспериментов по взаимодействию базальтового расплава с водород-метановым флюидом (опыт 2179): светлое – металлический сплав железа, черное – базальтовое стекло.

Заключение

1. Геологами установлено, что на Сибирской платформе трапловые интрузивы с проявлением самородного железа имеют широкое распространение. По мнению якутских геологов, в основе образования самородного железа лежит флюидно-магматическое взаимодействие вещества магмы с восстановительными компонентами флюида, преимущественно метан-водородного состава (Олейников и др., 1985; Томшин и др., 2023; и др.).
2. Установлено, что углерод, который образуется в опытах за счет пиролиза CH_4 , растворяется в металлической фазе. Тем самым экспериментально обоснован механизм, ответственный за присутствие углерода в самородном железе в природе.
3. Экспериментально установлено, что сложный процесс металл-силикатной ликвации в магматических расплавах при их взаимодействии с метан-водородным флюидом может осуществляться при реальных температурах магм в природе ($\leq 1250^\circ\text{C}$), значительно меньших соответствующих температур плавления железа. Вхождение примесей P, Ni, Co и, в особенности, C может понижать температуру плавления и может приводить к образованию истинно ликвационных структур.

Работа выполнена в рамках темы НИР № FMUF-2022-0004 Института экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bird J.M., Goodrick C.A., Weathers M.S. (1981) Petrogenesis of Uivaiq iron, Disko Island, Greenland. *J. Geophys. Res.* В 86 (12), 11787-11806.
2. Олейников Б.В., Округин А.В., Томшин М.Д. и др. (1985) Самородное металлообразование в платформенных базитах. Под ред. В.В. Ковальского. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 124 с.
3. Рябов В.В., Павлов А.Л., Лопатин Г.Г. (1985) Самородное железо сибирских траппов. Новосибирск: Наука СО РАН, 167 с.
4. Томшин М.Д., Копылова А.Г., Васильева А.Е. Самородное железо в трапах Сибирм. (2023) *Петрология*, том 31, № 2, С. 20.

SOME FEATURES OF THE INTERACTION PROCESS IN THE BASALT MELT - METHANE-HYDROGEN FLUID SYSTEM AT MODERATE PRESSURES (PRELIMINARY RESULTS)

Persikov E.S.¹, Bukhtiyarov P.G.¹, Aranovich L. Ya.^{1,2}, Sultanov D.M.¹, Shaposhnikova O. Yu.¹, Nekrasov A.N.¹

¹*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russia*

²*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

Abstract: This paper presents the first results of experimental modeling of the formation of native metals (Fe, Ni, Co) in the Earth's crust during the interaction of basalt melts with fluid (H₂+ CH₄) at temperatures (1100 - 1250 °C) and fluid pressures (10-100 MPa) under strongly reducing conditions (O₂) = 10-12-10-14 MPa. Based on experimental modeling, the following features of the interaction of the reducing fluid with basalt melts have been established: 1. Despite the high reduction potential of the (H₂+ CH₄) magmatic melt system, the reactions of hydrogen oxidation and complete reduction of metal oxides of variable valence in the melt do not proceed to the end. The cessation of redox reactions in the basalt melt occurs due to the formation of H₂O in the melt, buffering the reduction potential of the fluid (H₂+ CH₄). 2. The complex process of metal-silicate liquation in magmatic melts during their interaction with the reducing fluid can be carried out at real temperatures of magmas in nature (≤ 1250 °C). 3. Carbon, which is formed in experiments due to pyrolysis of CH₄, is dissolved in the metallic phase. Thus, the mechanism responsible for the presence of carbon in native iron in nature has been experimentally substantiated.

Keywords: basalt, melt, hydrogen + methane, pressure, temperature, native metal, liquation, reducing conditions

УДК 550.84

СИСТЕМАТИКА ХАРАКТЕРА СВЯЗИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДНЫХ, УГЛЕКИСЛЫХ И ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ С СОСТАВОМ БИОТЫ И РАЗНЫХ ГОРИЗОНТОВ КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Родкин М.В.^{1,2}, Пунанова С.А.², Прохорова А.В.¹, Рукавишников Т.А.¹

¹*Институт теории прогноза землетрясений и математической геофизики РАН, Москва*

²*Институт проблем нефти и газа РАН, Москва*

rodkin@mitp.ru

Аннотация. Сформирована база данных (БД), включающая более 400 подробных анализов микроэлементного (МЭ) состава углеводородных (УВ), углекислых и грязевулканических флюидов. Рассчитаны коэффициенты корреляции логарифмов содержаний МЭ в образцах с химическими составами верхней, средней и нижней коры и разных видов биоты (растения и животные, морские и наземные). Значения параметров корреляций УВ, углекислых и грязевулканических образцов с химическим составом биоты и различных горизонтов земной коры формируют разные характерные области. Такие области для УВ и углекислых флюидов не пересекаются, а значения для грязевулканических флюидов располагаются между областями УВ и углекислых флюидов. Вышесказанное дает новые указания о характере глубинного флюидного режима, согласующееся с ранее полученными результатами исследования сейсмического режима.

Ключевые слова: база данных, микроэлементы, характер корреляции, глубинный флюидный режим

ВВЕДЕНИЕ

Для получения представительных результатов авторами была собрана база данных (БД) по микроэлементному (МЭ) содержанию различных природных объектов. В БД представлены данные по МЭ составу более 400 проб углекислых и грязевулканических вод, битумоидов, сырых нефтей, смолисто-асфальтовых компонентов нефти и другим классам природных флюидов. Более ранний вариант БД описан в (Родкин, 2023). В БД отбирались только анализы с большим (не менее 30, желательно 40-50 и более) числом определений содержания разных химических элементов. БД и проведенные расчёты не претендуют на полноту представления данных по проблеме, по достаточно представительны.

По данным БД рассчитывались коэффициенты корреляции МЭ состава проб с модельными химическими составами верхней, средней и нижней коры и с четырьмя типами биоты – водными и наземными организмами, животными и растениями (по классическим моделям (Bowen, 1966; Rudnick, Gao, 2003)). Такой подход к исследованию МЭ состава и генетических особенностей различных флюидных систем является эффективным добавлением к широко известным методам анализа V/Ni отношения, величин Eu-аномалии и другим, основанным на анализе величин отношений концентраций отдельных характерных элементов. Но концентрации отдельных МЭ сильно зависят от множества разных и в большей степени неизвестных факторов, и потому, как правило, сильно неустойчивы. Как известно, более робастны изотопные соотношения, слабо зависящие от химических превращений. Оценки близости состава разных проб флюидов между собой и с модельными составами разных георезервуаров с использованием величин коэффициентов корреляции также более робастны. Отметим, что при расчёте коэффициентов корреляции используются не сами значения концентраций элементов, а логарифмы концентраций, что обеспечивает учет вклада элементов с очень низкими содержаниями.

ДААННЫЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ

По данным БД в работе был продолжен анализ МЭ состава гидротермальных, углекислых, УВ и грязевулканических флюидных систем в сравнении с характеристиками других флюидных систем и основных георезервуаров (биоты, разные горизонты земной коры). В рамках развития методики (Родкин и др., 2016, Rodkin et al, 2021) рассматриваются корреляционные зависимости между логарифмами содержаний МЭ состава проб флюидов с модельными химическими составами верхней, средней и нижней континентальной коры и разных типов биоты.

Теснота связи МЭ состава проб с биологическим веществом оценивается максимальным значением коэффициента корреляции МЭ состава пробы и биоты (с одним из четырех ее видов: растения или животные, морские или наземные). Этот расчёт позволяет определить доминирующий вид биоты и геологическую обстановку формирования данных флюидов. Так, например, различия, полученные для МЭ состава гидротермальных вод высокогорья Большого Кавказа, грязевулканических вод и нефтей бассейнов Каспийского и Черного морей и района Кавказских минеральных вод согласуются с геологической историей региона Большого Кавказа.

Для более обеспеченного аналитическими данными случая углекислых вод Кавказа (Лаврушин, 2012) удалось показать связь рассчитанных таким образом величин коэффициентов корреляции МЭ состава проб с модельными химическими составами верхней, средней и нижней континентальной коры и биоты с другими характеристиками исследуемых флюидных систем, такими, как значения геотемператур флюидов, изотопными характеристиками, высотой местности (Rodkin et al., 2024). Выявление таких регрессионных соотношений убедительно свидетельствует в пользу информативности испытываемой методики расчёта коэффициентов корреляции.

Различия величин коэффициента корреляции с разными горизонтами земной коры позволяют оценить относительный вклад разных горизонтов земной коры в формирование исследуемого флюида. Так, например, если значение коэффициента корреляции МЭ состава данной группы проб с нижней корой выше, чем с верхней и средней корой, но резонно заключить, что вклад нижней коры в формирование данных флюидов выше, чем вклад средней и верхней коры. Такая ситуация типична для МЭ состава подавляющего большинства нефтей. Исключение составляют нефти приуроченные к районам высокого теплового потока, таких как Камчатка. Для таких нефтей выше вклад средней или верхней коры. Указанное различие объясняется тем, что в условиях высокого теплового потока реакции дегидратации протекают не меньших глубинах, и образующиеся флюидные потоки несет МЭ метки меньших глубин.

Результаты расчётов позволили робастно продемонстрировать различие характера коррелированности МЭ состава для разных видов флюидов. На рис. 1 приведены результаты расчетов коэффициентов корреляции МЭ составов флюидов с химическим составом биоты (ось x) и разность коэффициентов корреляции с нижней и средней корой (Ось y). Синим цветом даны результаты расчётов для гидротермальных вод Камчатки и углекислых вод высокогорья Большого Кавказа. Зеленым цветом даны значения для грязевулканических вод и нефтей бассейнов Каспийского и Черного морей. Черные и коричневые символы отводят данные для УВ флюидам. Видно, что области значений для гидротермальных и углекислых вод, нефтей и грязевулканических вод качественно различны.

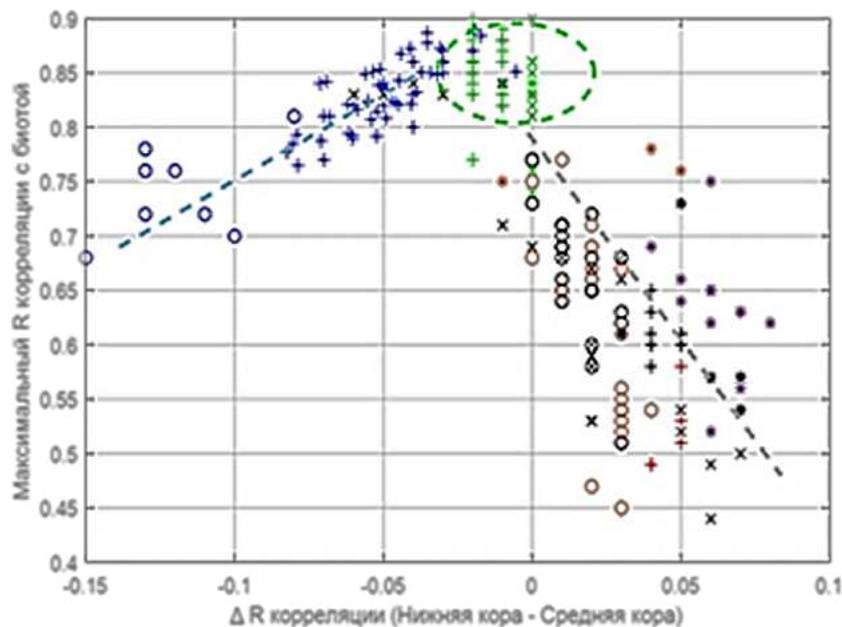


Рис. 1. Диаграммы: Нижняя минус Средняя кора – Биота. Синие значки – углекислые воды; зеленые - грязевулканические воды; черные и коричневые - УВ флюиды.

Представленные выше результаты интерпретируются в рамках гипотезы о важности глубинного флюидного режима, и различий его воздействия в областях типичного и высокого теплового потока.

Другое свидетельство важности глубинного флюидного режима получено при анализе направленности развития сейсмического процесса в очагах землетрясений. В (Rodkin, 2022; Родкин, Липеровская, 2023) анализируются различия глубин землетрясений по данным о положении гипоцентров и по решению сейсмического момента. Из рис. 2 видно, что глубины, основанные на решениях по сейсмическому моменту, систематически меньше глубин гипоцентров в диапазоне глубин очагов землетрясений примерно от 20 до

80-90 км. В этом интервале глубин сейсмический процесс в основном развивается вверх, что и следует ожидать при наличии в очаге землетрясения флюида низкой плотности с тенденцией к прорыву вверх по разрезу. Напротив, для землетрясений глубиной до 20 км и глубже 90-100 км очаги развиваются в основном вниз. Можно предположить, что это связано с ростом температуры в этом направлении; кинетическому процессу естественно развиваться в направлении роста температур.

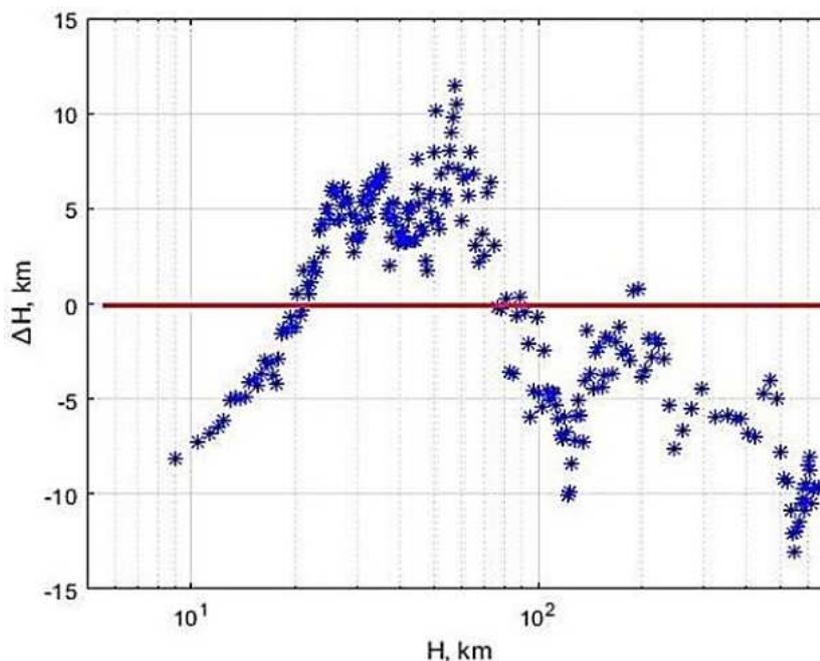


Рис. 2. Средние различия между глубинами землетрясений, основанные на данных о местоположении гипоцентра и на решениях сейсмического момента.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Рассчитаны и проанализированы коэффициенты корреляции МЭ состава гидротермальных и обычных нефтей, углекислых и грязевулканических флюидов с типовыми составами верхней, средней и нижней континентальной коры и биоты разного типа (растения и животные, морские и наземные организмы). Области типичных значений параметров корреляции для разных видов флюидов оказались существенно различны. Такое разделение указывает на информативность предлагаемого нового метода анализа данных, а также может служить иллюстрацией известной концепции П.Н. Кропоткина о существовании двух различных ветвей дегазации Земли – холодной УВ и горячей углекислой.

Результаты расчётов приводятся в координатах разницы значений коэффициентов корреляции МЭ состава проб с разными горизонтами земной коры и величиной коэффициента корреляции с составом биоты. Разница значений коэффициентов корреляции с разными горизонтами земной коры характеризует тесноту связи МЭ состава данного флюида с разными горизонтами литосферы, а коэффициент связи с биотой – роль биогенной компоненты.

Показано, что в указанных координатах области значений корреляционных параметров для разных типов флюидов (гидротермальных, углекислых, типичных УВ, грязевулканических) систематически различаются. Представленный метод анализа является полезным добавлением к известным методам анализа ванадий-никелевого отношения, величин Eu-аномалии и другим, основанным на анализе величин отношений

концентраций тех или иных отдельных характеристических элементов. В отличие от этих последних, метод, основанный на использовании корреляционных характеристик, дает более устойчивые статистические результаты. При этом он характеризует генетические характеристики данного флюида – глубину корней соответствующей флюидной системы и доминирующий вид биоты. Представленные результаты предлагают проведение дальнейшей содержательной геолого-геохимической интерпретации. Отметим также, что представленный метод естественным образом допускает расширение области применения.

Существование восходящего флюидного потока весомо подкрепляется сейсмическими данными. Отсюда открывается возможность исследования глубинного флюидного режима по совокупности геохимических и сейсмологических данных.

Финансирование. Работа выполнена в рамках планов НИР ИТПЗ РАН и ИПНГ РАН (ФММЕ-2025-0012 Фундаментальный базис инновационных, цифровых технологий прогноза, поиска, разведки и освоения нефтегазовых ресурсов (фундаментальные, поисковые, прикладные, экономические и междисциплинарные исследования до 2030 года).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаврушин В.Ю. (2012) Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления. М.: ГЕОС, 348 с.
2. Пунанова С.А., Родкин М.В. (2021) Нефти Камчатки – перспективный объект геохимических исследований. *Нефтяное хозяйство* 1, 18–22.
3. Родкин М.В., Рундквист Д.В., Пунанова С.А. (2016) Об относительной роли нижнекоровых верхнекоровых процессов в формировании микроэлементного состава нефтей. *Геохимия* 11, 1025–1031.
4. Родкин М.В. (2023) Закономерности микроэлементного состава каустобиолитов и углекислых флюидов по результатам корреляционного анализа, обзор результатов. *Актуальные проблемы нефти и газа* 3(42). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2023-42.art>.
5. Родкин М.В., Липеровская Е.В. (2023) О различии физических механизмов разноглубинных землетрясений и характера их ионосферного отклика // *Физика Земли* 3, 48–62.
6. Bowen H.J.M. (1966) Trace elements in biochemistry. London; New York: Academic Press, 241 p.
7. Rodkin M.V., Ngo Thi Lu, Punanova S.A. (2021) Correlation of trace element composition of oils and other caustobiolites with chemical content of different types of biotas and the Upper, Middle and the Lower Earth's Crust. *Vietnam Journal of Earth Sciences* 43(1), 23–31. <http://doi.org/10.15625/0866-7187/15573>.
8. Rodkin, M.V. (2022) The Variability of Earthquake Parameters with the Depth: Evidences of Difference of Mechanisms of Generation of the Shallow, Intermediate-Depth, and the Deep Earthquakes. *Pure Appl. Geophys.* <https://doi.org/10.1007/s00024-021-02927-4>
9. Rodkin, M.V., Prokhorova T.V., Rukavishnikova T.A. (2024) Correlation Relationships in the Trace Element Composition of Crustal Fluids: The Caucasian Region. *Journal of Volcanology and Seismology* 18(3), 295–305.
10. Rudnick R.L., Gao S. (2003) Composition of the continental crust. *Treatise on Geochemistry* 3, 1–64. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4> .

SYSTEMATICS OF THE CHARACTER OF THE RELATIONSHIP BETWEEN THE MICROELEMENT COMPOSITION OF HYDROCARBON, CARBON DIOXIDE AND MUD-VOLCANIC FLUIDS WITH THE COMPOSITION OF BIOTA AND DIFFERENT HORIZONS OF THE CONTINENTAL CRUST

Rodkin M.V.^{1,2}, Punanova S.A.², Prokhorova A.V.¹, Rukavishnikova T.A.¹

¹*Institute of Earthquake Prediction Theory and Mathematical Geophysics RAS, Moscow*

²*Oil and Gas Research Institute RAS, Moscow*

rodkin@mitp.ru

Abstract. A database of over 400 itemized analyses of trace element (TE) composition of hydrocarbon (HC), carbon dioxide and mud volcanic fluids has been compiled. The correlation coefficients of logarithms of concentration of TE contents of samples with the chemical composition of the Upper, Middle and the Lower crust and biotas (plants and animals, aquatic and terrestrial) have been calculated. It had been found that the parameters of correlations between TE compositions of HC, carbon dioxide and mud volcanic samples and those of biota and of different horizons of the Earth's crust are qualitatively different. The areas of correlation parameters of HC and carbon dioxide fluids are different. The characteristics of mud volcanic fluids are located at the boundary between the characteristic areas of hydrocarbon and carbon dioxide fluids. The above provides new indications on the deep fluid regime in agreement with previously obtained result of examination of the seismic regime.

Keywords: data base, trace elements, character of correlation, deep fluid regime

УДК 552.08, 552.12

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ВОДЫ В КИСЛЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛАХ МЕТОДАМИ ИК И КР-СПЕКТРОСКОПИИ

Русак А.А.¹, Алферьева Я.О.², Душенко Н.В.¹, Федулов В.С.¹, Щекина Т.И.²

¹*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН),*

Москва,

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (МГУ),*

Геологический факультет, Москва

rusak@geokhi.ru

Аннотация. Работа направлена на определение растворимости воды во фторсодержащих кварцнормативных алюмосиликатных расплавах. Проведены эксперименты при 800°C и 1 кбар с различным исходным содержанием в системе воды (3, 5, 7 мас. %) и фтора (0, 4, 8 мас. %) и постоянным соотношением Si/Al/Na/Li, близким к составу глубокодифференцированных топазсодержащих гранитов. Продукты экспериментов представлены прозрачным пористым алюмосиликатным стеклом. Для оценки содержания воды в алюмосиликатном стекле использовались методы ИК- и КР- спектроскопии. По данным ИК-спектроскопии выделяются три основные области: область 1400-1800 см⁻¹, которая отвечает колебаниям связей поверхностно-адсорбированной молекулярной Н₂О на поверхности алюмосиликатного стекла; область 3450-3800 см⁻¹, отвечающая за поверхностно-абсорбированную воду, с добавлением ассиметричных колебаний ОН-групп и область 3200-3450 см⁻¹, в которой обнаружены 3 характеристических диапазона поглощения (3212-3275 см⁻¹, 3338-3383 см⁻¹, 3411-3438 см⁻¹). Предполагается, что проявление этих 3-х диапазонов связано с тем, что гидроксильная группа была хемосорбирована в структуру алюмосиликатного стекла, либо с тем, что она смогла занять существующую вакансию в кристаллической структуре стекла. По данным КР-спектроскопии практически все спектры полученных нами образцов, находятся в диапазоне значений рамановского сдвига от 600 до 4000 см⁻¹. Колебания связи кремния (или алюминия) с кислородом отражаются в спектре в

диапазоне 700-1280 см^{-1} . Колебания связи О-Н и H_2O отражаются в диапазоне 2800-3720 см^{-1} . При отсутствии фтора в системе количество растворенной в расплаве воды не превышает 2,4 мас. %. При исходном содержании фтора 7-8 мас. % количество растворенной воды увеличивается до 6-7 мас. %. В проведенной серии экспериментов не фиксировалось появление флюидной фазы. Дальнейшее увеличение исходного содержания воды в системе может привести к росту концентрации воды в расплаве.

Ключевые слова: растворимость воды, фторсодержащие алюмосиликатные стекла, ИК-спектроскопия, Рамановская спектроскопия, молекулярная вода, гидроксильная группа

Цель работы оценить возможное содержание воды в глубокодифференцированных гранитных расплавах. В связи с этим задачей данной работы является определение растворимости воды в модельных кислых фторсодержащих стеклах методами ИК- и КР-спектроскопии.

Было проведено 9 экспериментов в платиновых ампулах на установке высокого газового давления (УВД-10000) в ИЭМ РАН при 800°C и 1 кбар с различным исходным содержанием в системе воды (3, 5, 7 мас. %) и фтора (0, 4, 8 мас. %) и постоянным соотношением Si/Al/Na/Li, близким к составу топазсодержащих гранитов. Исходные составы экспериментов представлены в табл. 1. Длительность опытов составляла от 3 до 7 дней. Точность поддержания температуры составила $\pm 5^\circ\text{C}$, давления $\pm 0,05$ кбар.

Определение химического состава продуктов эксперимента выполнялось в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ на сканирующем электронном микроскопе «Jeol JSM-6480LV» с энерго-дисперсионным спектрометром Inca Energy-350. Электронные изображения были получены в режиме отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Локальный количественный энергодисперсионный анализ фаз выполнялся при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока электронного зонда 0,7 нА. Дисперсия, характеризующая порог обнаружения, для F составляет 0,05 мас. %, для Na, Al, Si – 0,02 мас. %. ИК спектроскопия была выполнена на ИК Фурье-спектрометре ФТ-801 (SIMEX, Новосибирск) и установленной в него приставкой отражения ПО-45Н (PRIZE) в ГЕОХИ РАН в лаборатории геохимии углерода им. Э.М. Галимова. Разрешение спектров составляло 4 см^{-1} после 200 сканирований в среде инертного газа Ar. Спектроскопия комбинационного рассеяния была выполнена на автоматическом рамановском спектрометре XPlORA (Horiba Scientific), совмещенном с конфокальным микроскопом, при длине волны 532 нм на кафедре петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Количество воды в стеклах определялось с помощью КР спектроскопии. Данные по комбинационному рассеянию получены в диапазоне от 600 до 4000 см^{-1} . Валентные колебания связи кремния (или алюминия) с кислородом отражаются в спектре в диапазоне 680-1280 см^{-1} . Колебания связей О-Н и H_2O отражаются в диапазоне 2800-3720 см^{-1} . Для стандартов кварцнормативных фторсодержащих стекол с известным содержанием воды построен график соответствия количества воды и отношения площадей пиков 2800 – 3720 см^{-1} и 680 - 1280 см^{-1} . Количественная оценка содержания воды в исследуемых образцах стекла получается в результате сопоставления расчетных отношений площадей этих пиков со значениями в стандартных стеклах (Chabiron, 2004 и др.).

Таблица 1. Исходные составы экспериментов.

Номер опыта	H ₂ O, мас. %	Состав сухой навески (мас. %)					
		Si	Al	Na	Li	F	O
RsF ₀ Wt ₃	3	34,77	9,01	6,18	0,06	0,00	49,97
RsF ₀ Wt ₅	5	34,77	9,01	6,18	0,06	0,00	49,97
RsF ₀ Wt ₇	7	34,77	9,01	6,18	0,06	0,00	49,97
RsF ₄ Wt ₃	3	33,97	8,80	6,04	0,06	4,00	47,13
RsF ₄ Wt ₅	5	33,97	8,80	6,04	0,06	4,00	47,13
RsF ₄ Wt ₇	7	33,97	8,80	6,04	0,06	4,00	47,13
RsF ₈ Wt ₃	3	33,16	8,59	5,90	0,06	8,00	44,29
RsF ₈ Wt ₅	5	33,16	8,59	5,90	0,06	8,00	44,29
RsF ₈ Wt ₇	7	33,16	8,59	5,90	0,06	8,00	44,29

Продукты экспериментов представлены пористым прозрачным алюмосиликатным стеклом (Рис. 1). В некоторых стеклах с содержанием фтора больше 4 мас. % обнаружены кристаллы кварца (до 2 об. %) (Рис. 2), имеющие изометрическую форму с субидiomорфными очертаниями. Часто кварц образует скопления, приуроченные к краю образца. Химический состав алюмосиликатных стекол представлен в табл. 2.

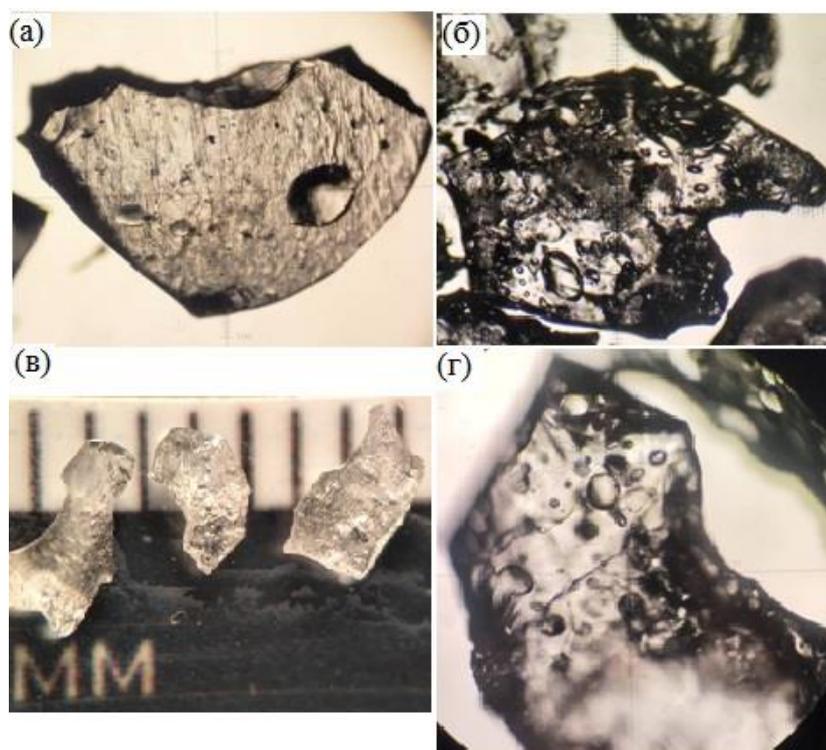


Рис. 1. Внешний вид некоторых образцов алюмосиликатных стекол: а) RsF₈Wt₇; б) RsF₈Wt₃; в-г) RsF₄Wt₇. Изображения получены при помощи оптического бинокляра Микромед МС-2 Zoom (рис. 1в) и оптического микроскопа Olympus BX51 (Рис. 1 а,б,г).

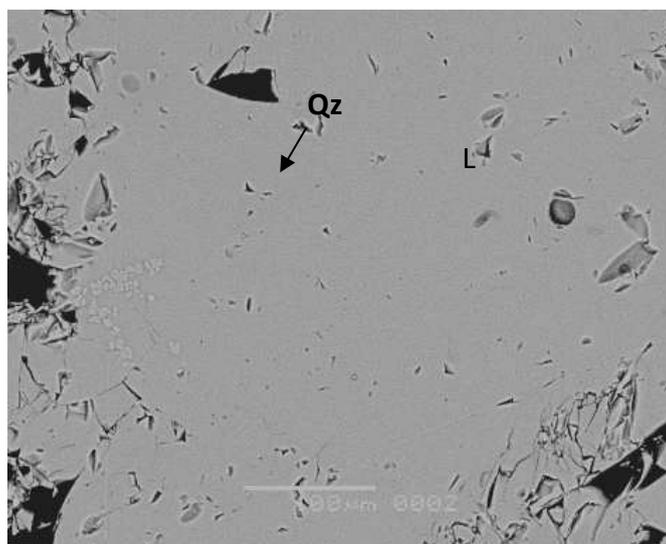


Рис. 2. Участок гомогенного алюмосиликатного стекла (L) и скопление кристаллов кварца (Qz) в левой части обр. RsF₄Wt₇. Изображение в BSE.

Таблица 2. Состав алюмосиликатных стекол с пересчетом на кислород и воду (мас. %).

Номер опыта	Фазовый состав	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	F	O=2F	Sum	H ₂ O
RsF ₀ Wt ₃	L	77,20	12,30	5,81	0,00	-	97,38	2,02
RsF ₀ Wt ₅	L	76,26	12,93	5,98	0,00	-	97,56	2,38
RsF ₀ Wt ₇	L	77,96	12,09	5,73	0,00	-	97,51	1,69
RsF ₄ Wt ₃	L+Qz	71,77	13,30	7,04	3,97	1,67	96,66	2,19
RsF ₄ Wt ₅	L+Qz?	67,79	13,34	6,56	3,41	1,44	95,94	6,03
RsF ₄ Wt ₇	L+Qz	69,04	13,77	7,31	4,11	1,73	97,72	5,13
RsF ₈ Wt ₃	L+Qz	65,21	15,49	8,42	8,43	3,55	97,71	3,61
RsF ₈ Wt ₅	L+Qz	63,97	13,73	7,44	7,45	3,13	96,88	7,23
RsF ₈ Wt ₇	L+Qz?	65,48	13,60	7,17	6,97	2,94	96,22	5,67

Примечание. В названии опыта заложены данные по содержанию фтора и воды, например, RsF₀Wt₃, где F₀ - содержание фтора 0 мас. %, а Wt₃ - содержание воды 3 мас. % и т.п.

Из Табл. 2 видно, что добавление фтора в гаплогранитную систему приводит к смещению состава расплава в низкремнистую область. Оно обусловлено появлением кварца. Расширение поля кристаллизации этого минерала происходит в результате смещения эвтектического состава системы по мере увеличения содержания фтора.

Измеренное количество воды в стеклах зависит от исходного содержания фтора. При отсутствии фтора в системе количество растворенной в расплаве воды не превышает 2,4 мас. %. При исходном содержании фтора 8 мас. % количество растворенной воды увеличивается до 6-7 мас. %. Так как в проведенной серии экспериментов не фиксировалось

появление флюидной фазы, дальнейшее увеличение исходного содержания воды в системе может привести к росту концентрации воды в силикатном расплаве.

Результаты исследования ИК спектров фторсодержащих силикатных стекол представлены в работах (Kumar et al., 1961; Вайсфельд, Рабинович, 1962; Когарко, Кригман, 1981 и др.). В работе (Когарко, Кригман, 1981) показано, что практически невозможно выделить в явном виде связи $\equiv\text{Si}-\text{F}$ на ИК спектрах. Однако в работе (Kumar et al., 1961) сказано, что для стекла $\text{Na}-17 + \text{F}$ обнаружен характерный сигнал (764 см^{-1}), обусловленный образованием связи $\equiv\text{Si}-\text{F}$. В работе (Вайсфельд, Рабинович, 1962) для серии стекол $\text{M} - 40 + \text{F}$ получен аналогичный результат ($700\div 800 \text{ см}^{-1}$), подтверждающий образование групп $[\text{SiO}_4-\alpha\text{F}\alpha]$. В нашем случае в образцах RsF_8Wt_3 и RsF_8Wt_7 обнаружен устойчивый сигнал малой интенсивности в области $707-730 \text{ см}^{-1}$.

Выделяется три основные области: область $1400-1800 \text{ см}^{-1}$, которая отвечает колебаниям связей поверхностно-адсорбированной молекулярной H_2O на поверхности алюмосиликатного стекла; область $3450-3800 \text{ см}^{-1}$, отвечающая за поверхностно-адсорбированную воду, с добавлением ассиметричных колебаний ОН-групп и область $3200-3450 \text{ см}^{-1}$, в которой обнаружены 3 характеристических диапазона поглощения ($3212-3275 \text{ см}^{-1}$, $3338-3383 \text{ см}^{-1}$, $3411-3438 \text{ см}^{-1}$), которые подразумевают, что гидроксильная группа была либо хемосорбирована в структуру стекла, либо она смогла занять существующую вакансию в кристаллической структуре стекла (Рис. 3).

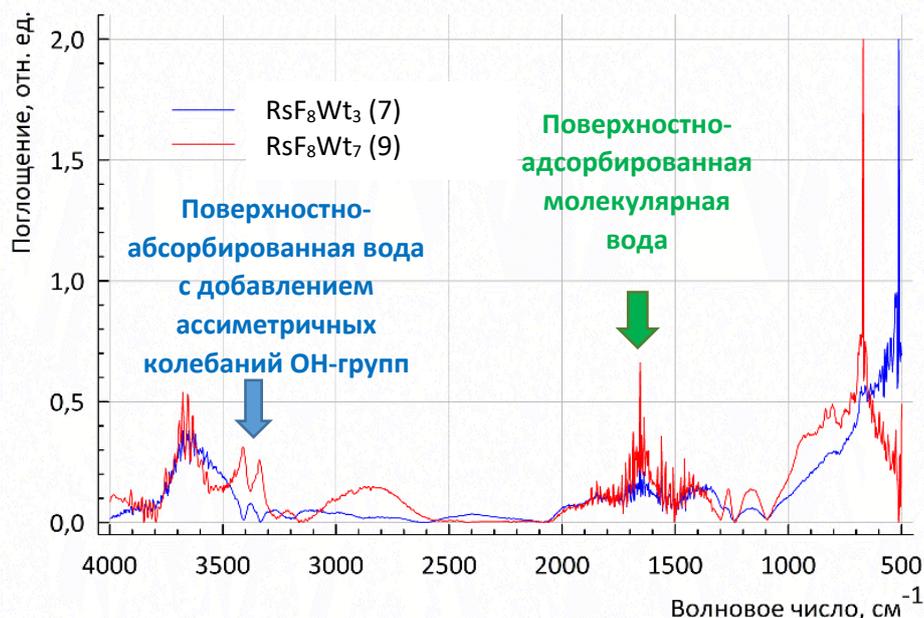


Рис. 3. ИК-спектры для образцов RsF_8Wt_3 и RsF_8Wt_7 с выделенными областями поверхностно-адсорбированной воды с добавлением ассиметричных колебаний ОН-групп и поверхностно-адсорбированной молекулярной воды.

Выводы. По данным КР-спектроскопии показано, что при отсутствии фтора в системе количество растворенной в расплаве воды не превышает 2,4 мас. %. При исходном содержании фтора 8 мас. % количество растворенной воды увеличивается до 6-7 мас. %. Вероятно, такое содержание воды не является пределом насыщения и дальнейшее увеличение ее количества в системе приведет к росту концентрации воды в расплаве.

По данным ИК-спектроскопии обнаружены области поверхностно-адсорбированной воды, в которой обнаружено три характеристических диапазона поглощения ($3212-3275 \text{ см}^{-1}$, $3338-3383 \text{ см}^{-1}$, $3411-3438 \text{ см}^{-1}$), которые подразумевают, что гидроксильная

группа была либо хемосорбирована в структуру стекла, либо смогла занять существующую вакансию в кристаллической структуре стекла. Таким образом, показано, что вода в структуру стекла встраивается в виде ОН-групп.

Источники финансирования. Работа выполнена в рамках государственного задания ГЕОХИ РАН и по госбюджетной теме «Режимы петрогенеза внутренних геосфер Земли» геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вайсфельд Н.М., Рабинович Э.М. Электронно-микроскопическое исследование фторидных и фосфатных опаловых стекол // ЖПХ. 1962. Т. 35. №. 11. С. 2393–2399.
2. Когарко Л.Н., Кригман Л.Д. Фтор в силикатных расплавах и магмах. М.: Наука, 1981. 127 с.
3. Chabiron A., Pironon J., Massare D. Characterization of water in synthetic rhyolitic glasses and natural melt inclusions by Raman spectroscopy // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2004. V. 146. P. 485–492.
4. Kumar D., Ward R.G., Williams D.J. Effect of fluorides on silicates and phosphates // Discuss. Farad. Soc. 1961. N 32. P. 147–154.

STUDY OF WATER SOLUBILITY IN ACIDIC FLUORINE-CONTAINING GLASSES BY IR AND RAMAN SPECTROSCOPY

Rusak A.A.¹, Alferyeva Ya.O.², Dushenko N.V.¹, Fedulov V.S.¹, Shchekina T.I.²

¹*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow*, ²*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow*
rusak@geokhi.ru

Abstract. The work is aimed at determining the solubility of water in fluorine-containing quartz-normative aluminosilicate melts. Experiments were carried out at 800°C and 1 kbar with different initial contents of water (3, 5, 7 wt. %) and fluorine (0, 4, 8 wt. %) in the system and a constant Si/Al/Na/Li ratio close to the composition of deeply differentiated topaz-bearing granites. The experimental products are represented by transparent porous aluminosilicate glass. IR and Raman spectroscopy were used to estimate the water content in the aluminosilicate glass. According to the IR spectroscopy data, three main regions are distinguished: the region of 1400-1800 cm⁻¹, which corresponds to vibrations of bonds of surface-adsorbed molecular H₂O on the surface of aluminosilicate glass; the region of 3450-3800 cm⁻¹, responsible for surface-absorbed water, with the addition of asymmetric vibrations of OH groups and the region of 3200-3450 cm⁻¹, in which 3 characteristic absorption ranges were found (3212-3275 cm⁻¹, 3338-3383 cm⁻¹, 3411-3438 cm⁻¹). It is assumed that the manifestation of these 3 ranges is due to the fact that the hydroxyl group was chemisorbed into the structure of aluminosilicate glass, or that it was able to occupy an existing vacancy in the crystal structure of the glass. According to the Raman spectroscopy data, almost all the spectra of the samples we obtained are in the range of Raman shift values from 600 to 4000 cm⁻¹. Vibrations of the bond of silicon (or aluminum) with oxygen are reflected in the spectrum in the range of 700-1280 cm⁻¹. The oscillations of the O-H and H₂O bonds are reflected in the range of 2800-3720 cm⁻¹. In the absence of fluorine in the system, the amount of water dissolved in the melt does not exceed 2,4 wt. %. With an initial fluorine content of 7-8 wt. %, the amount of dissolved water increases to 6-7 wt. %. In the conducted series of experiments, the appearance of a fluid phase was not recorded. A further increase in the initial water content in the system can lead to an increase in the concentration of water in the melt.

Keywords: water solubility, fluorine-containing aluminosilicate glasses, IR spectroscopy, Raman spectroscopy, molecular water, hydroxyl group

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СФАЛЕРИТА В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ ПРИ T=900°C И P=2 КБАР**Сук Н.И., Котельников А.Р.**

*Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН
(ИЭМ РАН), г. Черноголовка Московской обл.
sukni@iem.ac.ru; kotelnik1950@yandex.ru*

Аннотация. Экспериментально изучалась растворимость сфалерита (ZnS) в алюмосиликатных расплавах различной щелочности при T=900°C и P=2 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H₂O. Было обнаружено, что растворимость сфалерита зависит от состава алюмосиликатного расплава, увеличиваясь с увеличением его агпаитности ((Na+K)/Al). При исходной агпаитности стекла ~1.5 в сухих системах образуется сульфидный расплав, при этом в стекле повышается щелочность и содержание Zn. При исходной агпаитности стекла ~2 наблюдается образование кристаллов сульфида цинка, отличающихся по составу от исходного сфалерита. В водосодержащих системах происходит частичное окисление сульфидной серы до сульфатной с образованием каплевидных выделений щелочного сульфатного расплава.

Ключевые слова: сфалерит, алюмосиликатный расплав, эксперимент

Экспериментально изучалась растворимость сфалерита (ZnS) в алюмосиликатных расплавах различной щелочности при T=900°C и P=2 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H₂O. Эксперименты проводились на установке высокого газового давления. Продолжительность экспериментов составила 10 суток. Исходным материалом служило наплавленное стекло гранитного состава разной агпаитности (1–2.5), а также природный сфалерит, состав которого отвечает формуле Zn_{0.92}Fe_{0.08}S_{0.99}. Состав образцов после экспериментов определялся методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа.

В результате экспериментов в сухих системах получен столбик стекла с кристаллами сфалерита (Рис.1).

Было обнаружено, что растворимость сфалерита зависит от состава алюмосиликатного расплава, увеличиваясь с увеличением его агпаитности ((Na+K)/Al) (рис. 2). Составы полученных экспериментальных стекол представлены в таблице 1.

При исходной агпаитности стекла ~1.5 в сухих системах образуется сульфидный расплав (рис. 3) следующего состава (мас.%): Zn – 48.06, Fe – 18.38, S – 33.56. При этом в стекле повышается щелочность и содержание Zn (табл. 1, Z-2*). Наблюдается также образование мелких кристаллов, отвечающих среднему составу Zn_{0.87}Fe_{0.14}S_{0.99}. При исходной агпаитности стекла ~2 наблюдается образование кристаллов сульфида цинка, отличающихся по составу от исходного сфалерита, их состав отвечает формуле Zn_{0.87}Fe_{0.08}Mn_{0.06}S_{0.99}.

В водосодержащих системах происходит частичное окисление сульфидной серы до сульфатной с образованием каплевидных выделений щелочного сульфатного расплава (Рис. 4). В пределах сульфатного расплава наблюдаются кристаллы щелочных сульфатов. В стекле также образуются крупные кристаллы щелочных силикатов цинка (Рис. 4, табл. 2), количество и размеры которых увеличиваются с ростом исходной агпаитности расплавов. При этом коэффициент агпаитности (K_{аgp}) стекла понижается в среднем до 1.1 независимо от исходной агпаитности, а содержание оксида цинка возрастает до ~2.7-5.3 мас.%, что выше, чем в сухих системах при аналогичной щелочности.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0004.

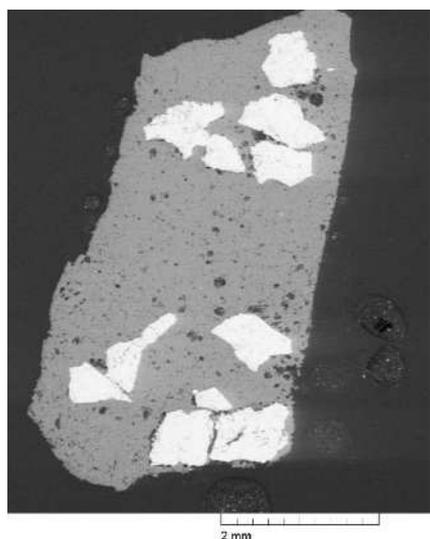


Рис. 1. Кристаллы сфалерита в алюмосиликатном стекле, полученные в опыте при $T=900^{\circ}\text{C}$, $P=2$ кбар в сухой системе (обр. Z-1).

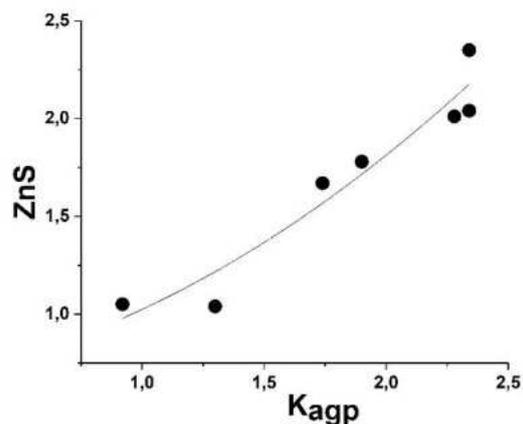


Рис. 2. Зависимость растворимости сфалерита от состава алюмосиликатного расплава (мас.%) в сухих системах при $T=900^{\circ}\text{C}$ и $P=2$ кбар.

Таблица 1. Составы стекол в экспериментах по растворимости сфалерита в сухих системах при 900°C и 2 кбар, (мас.%)

Оксиды	Z-1	Z-2*	Z-2	Z-3	Z-3	Z-3
	n=13	n=16	n=9	n=19	n=13	n=6
SiO ₂	72.60	59.03	71.72	63.21	65.09	59.13
Al ₂ O ₃	15.39	9.84	13.53	13.34	13.76	12.45
MgO	-	-	-	0.33	0.11	0.80
FeO	0.22	11.70	0.34	0.97	0.47	2.05
MnO	-	0.25	-	1.50	0.81	2.97
CaO	0.17	0.26	0.16	0.25	0.21	0.35
Na ₂ O	4.85	10.33	5.93	9.57	8.38	12.15
K ₂ O	5.72	5.53	7.27	8.83	9.34	7.71
ZnO	1.05	2.35	1.04	1.78	1.67	2.01
SO ₃	-	0.72	-	0.23	0.16	0.38
Сумма	100	100	100	100	100	100
Kagr	0.92	2.34	1.30	1.90	1.74	2.28

Примечание.

* Состав стекла около выделений сульфидного расплава.

Таблица 2. Составы новообразованных кристаллов щелочных силикатов цинка в экспериментах по растворимости сфалерита при 900°C и 2 кбар, (мас.%)

Оксиды	Водосодержащие системы		
	Z-4	Z-5	Z-6
	n=1	n=6	n=4
SiO ₂	25.97	24.28	23.43
FeO	1.61	1.65	1.82
MnO	0.36	0.31	0.52
Na ₂ O	10.69	8.00	8.95
ZnO	61.68	65.77	65.29
Сумма	100	100	100

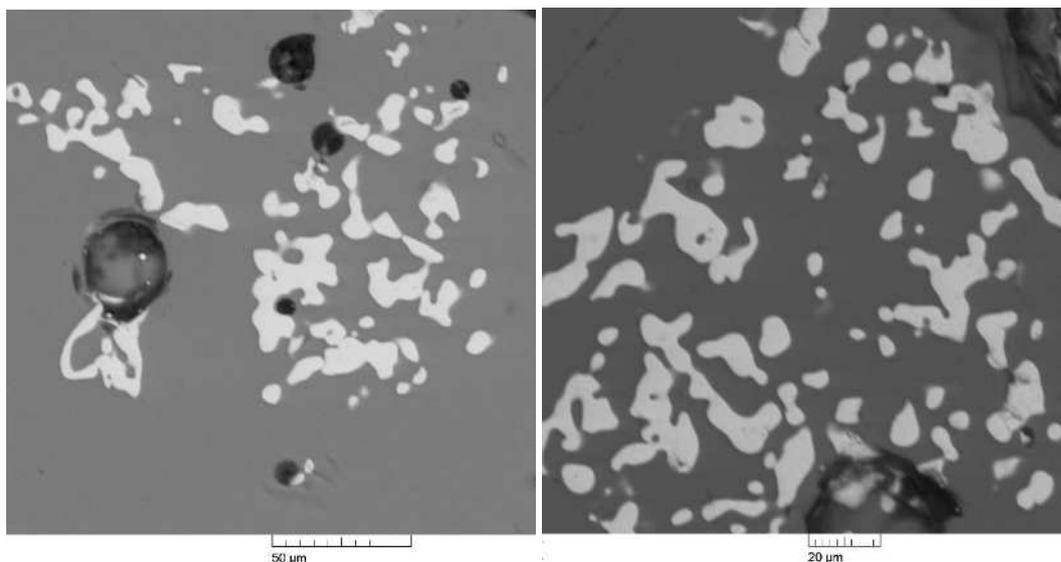


Рис. 3. Выделения сульфидного расплава в сухой системе при $T=900^{\circ}\text{C}$ и $P=2$ кбар (обр. Z-2).

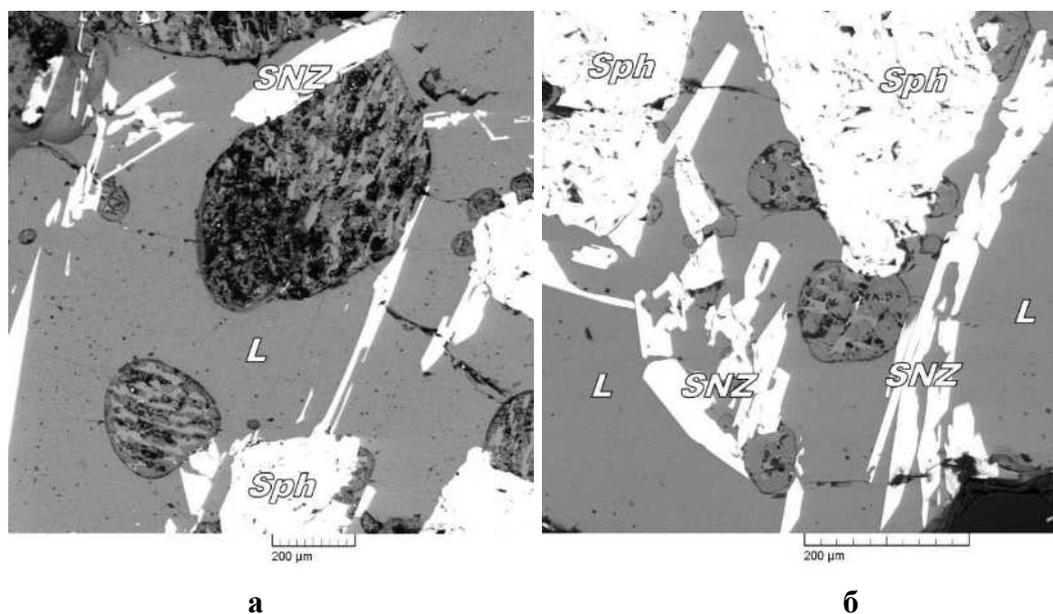


Рис. 4. Выделения щелочного сульфатного расплава в алюмосиликатной матрице и новообразованные кристаллы щелочных силикатов цинка в водосодержащей системе при $T=900^{\circ}\text{C}$ и $P=2$ кбар. а, б – обр. Z-6.

Sph – сфалерит, SNZ – щелочной силикат цинка, L – расплав.

UDC 550.89:549.08

EXPERIMENTAL STUDY OF SPHALERITE SOLUBILITY IN ALUMINOSILICATE MELTS AT $T=900^{\circ}\text{C}$ И $P=2$ KBAR

Suk N.I., Kotelnikov A.R.

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS),
Chernogolovka, Moscow region
sukni@iem.ac.ru; kotelnik1950@yandex.ru*

Abstract. The solubility of sphalerite (ZnS) in aluminosilicate melts of different alkalinity was studied experimentally at $T=900^{\circ}\text{C}$ and $P=2$ kbar in dry conditions and in the presence of 10 wt. % H_2O . It was

found that the solubility of sphalerite depends on the composition of the aluminosilicate melt, increasing with increasing its algaicity ((Na+K)/Al). At the initial algaicity of the glass of ~1.5, a sulfide melt is formed in dry systems, while the alkalinity and Zn content in the glass increase. At the initial algaicity of the glass of ~2, the formation of zinc sulfide crystals is observed, differing in composition from the initial sphalerite. In water-containing systems, partial oxidation of sulfide sulfur to sulfate sulfur occurs with the formation of drop-shaped precipitates of an alkaline sulfate melt.

Keywords: sphalerite, aluminosilicate melt, experiment

УДК 552.13

ЧАСТИЧНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ ГАББРО-АНОРТОЗИТОВ И СОПУТСТВУЮЩИЙ МЕТАСОМАТОЗ ПРИ РАЗЛИЧНОМ СОСТАВЕ ФЛЮИДНОЙ ФАЗЫ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ходоревская Л.И., Косова С.А., Вирюс А.А.

*ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская область
khodorevskaya@mail.ru*

Аннотация. В габбро-анортозитовых комплексах Беломорского комплекса на пике свекофеннского метаморфизма встречаются метасоматические меланократовые жилы, связанные с выносом Са, Fe, иногда Mg, Ti из вмещающих пород. Экспериментальные исследования, моделирующие метасоматические преобразования анортозитов в ходе инфильтрационного метасоматоза отсутствуют. В данной работе представлены результаты по взаимодействию габбро-анортозитов с флюидами H₂O-NaCl и H₂O - NaCl - CO₂ при T = 900°C, P = 5 кбар в стационарных условиях, т.е., без создания условий переноса элементов растворами. При заданных параметрах происходит частичное плавление породы с образованием кислого плагиоклаз-нормативного расплава, паргаситового амфибола, карбонатов. Диффузия элементов в минералах проявлена в образовании крайне железистых составов краевых частей амфибола, снижением содержания Fe в ильмените и вхождением Fe в расплав. Вынос Ti из минералов анортозитов подтверждается его отсутствием в краевых частях мафических минералов анортозита. Mg фиксировался в краевых частях амфибола, либо в хлорите. Локализованные образования Fe-Ti минералов, аналогичные отложениям ильменита-магнетита в природных меланократовых жилах, в опытах получены не были.

Ключевые слова: габбро-анортозит, NaCl-H₂O флюид, метасоматоз, амфибол, дегидратационное плавление

В юго-западной части Колвицкого массива расслоенных габбро-анортозитов (Беломорский комплекс) наблюдаются маломощные меланократовые жилы от тонких послойных прожилков шириной 0.5–12 см вплоть до прослоев, достигающих 50 см. В исследованиях (Богданова и др. 1993; Кориковский, Аранович, 2010 и др.) показано, что вследствие неоднородности массива на пике свекофеннского метаморфизма и его ретроградной стадии создавались условия для фильтрации через массив глубинных флюидов различного состава, вызывающих как локальное частичное плавление пород, в том числе габбро-анортозитов, так и их метасоматические изменения с переводом во флюиды ряда элементов.

Вынесенные элементы переотлагались в массиве в виде меланократовых метасоматических жил, обогащенных мафическими минералами (гранаты, пироксены, амфиболы) и рудными компонентами (ильменит, магнетит, сульфиды). Образование подобных жил в анортозитах Колвицкого массива проходило при параметрах $t = 910\text{--}750^\circ\text{C}$, $P = 14\text{--}7$ кбар при участии Fe, CO₂, Si, Na- содержащих растворов с низкой $a_{\text{H}_2\text{O}}$ (Ходоревская, 2012).

Целенаправленные экспериментальные исследования, моделирующие метасоматические преобразования анортозитов в ходе их частичного плавления под влиянием флюидов различного состава отсутствуют, хотя условия образования *Mag-Ilm*¹ внутренних зон в метасоматических жилах очень важны с позиций формирования магнетит-ильменитовых рудопроявлений. В данной работе представлены первые результаты экспериментальной проверки возможности формирования метасоматических ассоциаций при взаимодействии анортозитов с однофазным (H₂O-NaCl) и двухфазным флюидом (H₂O-NaCl-CO₂).

Техника и методика экспериментов

В качестве исходной породы использован образец анортозитов Колвицкого массива. Химический состав анортозитов (мас.%): SiO₂ – 50.28, TiO₂ – 0.38, Al₂O₃ – 20.40, FeO – 6.74, MnO – 0.25, MgO – 6.64, CaO – 12.21, Na₂O – 2.54, K₂O – 0.26, P₂O₅ – 0.18. Иногда в исходную навеску анортозита добавлялось по ≈ 3-5% TiO₂, FeO V₂O₃. Основные минералы анортозита представлены ортопироксеном (*En*_{68.5}*Fs*_{31.5}), клинопироксеном (*En*₄₀*Wo*₄₆₋₄₈*Fs*₁₁₋₁₃), плагиоклазом (*An*₉₈₋₁₀₀), встречаются рудные минералы - магнетит, ильменит – (*Ilm*_{0.90}*Hem*_{0.04}*Gk*_{0.04}), (Fe,Ni)₉S₈, FeS, CuFeS₂, *Rt*.

Опыты проводились на установках высокого газового (Ar) давления с внутренним нагревом при 900°C и 500 МПа. В вертикально расположенную ампулу (диаметром 5 мм и высотой 50 мм) последовательно засыпались навеска исходного анортозита в количестве 25–40 мг, навеска NaCl ± щавелевая кислота, затем заливалась дистиллированная вода. В ампулах создавался избыток флюида по отношению к породе. После заполнения ампулы заваривались, переворачивались и хорошо встряхивались для более равномерного распределения компонентов. Все эксперименты проводились в золотых ампулах во избежание потерь железа. Летучесть кислорода не контролировалась, принималась близкой к буферу Ni-NiO (Helz, 1976). Продолжительность опытов – четверо суток, после чего проводилась закалка.

После опытов твердую составляющую продуктов отмывали от избытка соли и приклеивали эпоксидной смолой на стеклянную пластинку, затем полировали до толщины 0.5-2 мм. Составы минеральных фаз изучались методом локального рентгеноспектрального микроанализа с применением сканирующих электронных микроскопов CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM) и Tescan VEGA-II XMU, оснащенных энерго-дисперсионными спектрометрами INCA Energy 450, при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе пучка 150–400 пА, времени набора спектра 70 сек.

Результаты экспериментов

В табл.1 приведены составы флюидной фазы и основные минеральные ассоциации после опытов. При заданных параметрах амфибол и закаленный расплав являются основными фазами после опытов независимо от состава флюида (Рис. 1). Клино- и ортопироксены не обнаружены в опытах с низкими содержаниями солей (опыт 5-IS). С повышением солёности растворов пироксены сохраняются лишь в виде оставшихся мелких зерен, окруженных амфиболом (Рис. 1а), т.е. тоже становятся нестабильными.

¹ *Mag* – магнетит, *Ilm* – ильменит, *Gl* – закаленный расплав среди кристаллических фаз, *Opх* – ортопироксен, *En* – энстатит, *Fs* – ферросилит, *Wo* – волластонит, *Grt* – *гранат*, *Cal* – карбонат, *Cpx* – клинопироксен, *Hbl*₁, *Hbl*₂, *Hbl*₃ – амфибол, *Pl* – плагиоклаз, *An* – анортит, *Hem* – гематит, *Gk* – гейкелит, *Chl* – хлорит, *Rt* – рутил, *f* – железистость = FeO/(FeO+MgO).

Таблица 1. Состав исходного флюида в ампулах и фазовые ассоциации после экспериментов.

№ опыта	Состав флюида	Фазы после опыта
2Z	нет	<i>Оpx+Pl+Cpx+FeS</i>
Флюид H₂O-NaCl		
6-IS	H ₂ O	<i>Hbl₁+Hbl₂+Hbl₃ +Gl+Chl</i>
5-IS	X _{NaCl} = 0.07	<i>Hbl₁+Hbl₂+ Gl+Chl</i>
3-IS	X _{NaCl} = 0.17	<i>Hbl₁+Hbl₂+ Cpx+ Hbl₃+ Gl+ Ilm</i>
4-IS	X _{NaCl} = 0.36	<i>Hbl₁+Hbl₂+ Hbl₃+ Cpx + Gl+ Ilm, Rt</i>
3K	X _{NaCl} = 0.5	<i>Ilm+Cpx+ Hbl₁+Hbl₂+ Hbl₃+Gl</i>
5Z	X _{NaCl} = 0.1	<i>Gl + Hbl₁+ Hbl₂ + Hbl₃ + (Fe₃O₄ x V_{0.44}O_{1.32})</i>
Флюид H₂O-NaCl-CO₂		
1-IS	X _{NaCl} = 0.17 X _{H₂O} = 0.60 X _{CO₂} = 0.23	<i>Hbl₁+Hbl₂+ Gl+Cal+Chl</i>
2-IS	X _{NaCl} = 0.33 X _{H₂O} = 0.33 X _{CO₂} = 0.34	<i>Hbl₁+Hbl₂+ Gl+Cal+Cpx+Opx</i>

На рис. 1 видно, что в крупных кристаллах амфибола наблюдается зональность с более светлым – железистым - составом в центре (*Hbl₁*) и более магниевыми краями (*Hbl₂*). Практически во всех опытах на самых краях амфибола, а также по трещинам, плоскостям спайности наблюдаются светлые участки (*Hbl₃*), (Рис. 1б). Расплав занимает интерстиции между идиоморфными амфиболами (Рис. 1а), либо концентрируется в виде сферических образований (Рис. 1в). Появление подобных сферических форм является характерной особенностью опытов по плавлению алюмосиликатов в водно-солевых растворах из-за того, что две жидкости (расплав и флюид) не смачиваются (Newton, Manning, 2008 и др.).

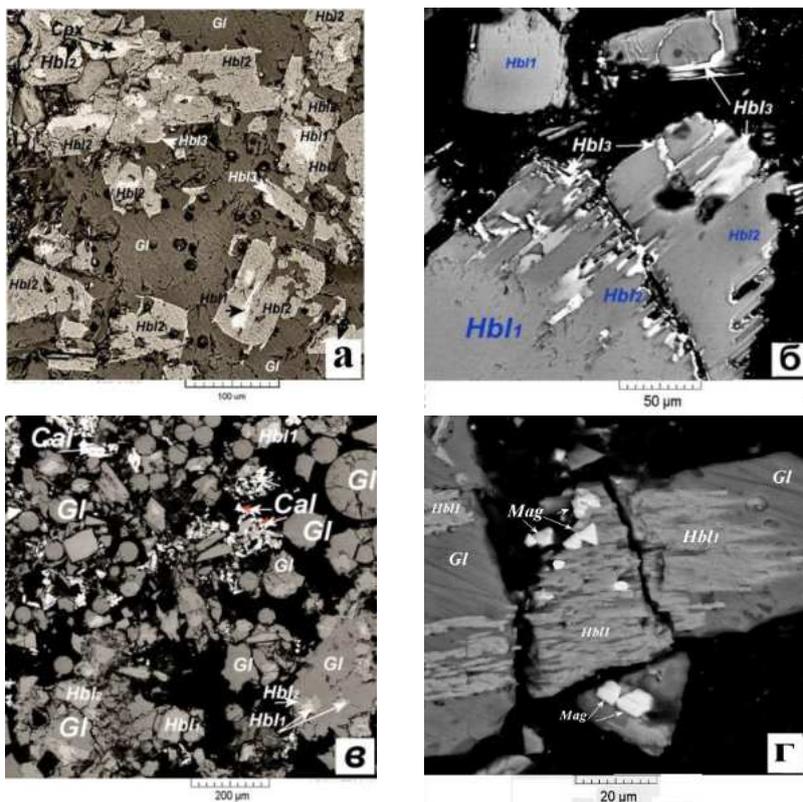


Рис.1. BSE фотографии продуктов опытов: (а) крупные и зональные амфиболы с более светлыми участками в центре (*Hbl₁*) и более темными в краях (*Hbl₂*), закаленный расплав между амфиболами (опыт 4-IS); (б) – неравномерное распределение Fe - Mg в амфиболе с образованием сильно железистых участков *Hbl₃*, (опыт 5-IS); (в) – мельчайшие карбонаты между сферическими формами закаленного расплава и амфиболами (опыт 1-IS); (г) – кристаллы новообразованного магнетита в опыте 5Z.

В опыте 5Z (Табл.1), в котором в исходную навеску добавлялась смесь $TiO_2 - V_2O_5 - FeO$, после опыта появлялись очень мелкие, менее 5 мкм, прямоугольные кристаллы (Рис.1г). Это новообразованный магнетит, средний состав которого: $Fe_3O_4 \cdot xV_{0.44}O_{1.32}$.

Ильменит после опытов был представлен очень редкими кристаллами или даже их отсутствием в навесках после опытов. Связано это с тем, что содержание ильменита в исходном анортозите мало, поэтому он мог не попасть в исходную навеску анортозита, помещаемую в ампулу.

В опытах с флюидом $H_2O-NaCl-CO_2$ отмечался расплав, зональный амфибол Hbl_1 и Hbl_2 , однако Hbl_3 не отмечались, вынесенное железо связывалось с CO_3^{2-} анионами, образуя мелкие, неравномерно расположенные карбонаты $(Ca_{0.23}Fe_{0.77})CO_3 - (Ca_{0.28}Fe_{0.72})CO_3$ (Рис.1в).

Состав фаз после опытов

Расплавы

Состав образующихся расплавов в системе $H_2O-NaCl$ характеризуются уменьшением содержания SiO_2 и CaO и не меняющемся содержанием Al_2O_3 при возрастающей солености флюида. В системе $H_2O-NaCl-CO_2$ содержание Ca и Fe в расплаве ниже на $\approx 1-2\%$ за счет осаждения карбонатов. Содержание TiO_2 в расплавах составляет 0-0.3%, практически не зависит от X_{NaCl} . Однако добавление TiO_2 в исходную навеску приводит к увеличению содержания TiO_2 в расплаве до 1,1% (опыт 5Z в табл.1) Содержание FeO варьирует в интервале 0-4% и не меняется при добавлении в исходную навеску 3% FeO , зависимость от X_{NaCl} также неочевидна.

Содержание Cl в расплаве увеличивается с ростом X_{NaCl} во флюиде, причем содержание Cl в расплаве в случае наличия гомогенного водно-хлоридного флюида несколько ниже, чем в присутствии двухфазного $H_2O-NaCl-CO_2$, что уже отмечалось (Чевычелов, 2006).

В целом с увеличением X_{NaCl} в исходном флюиде состав расплавов меняется от диоритов и гранодиоритов до сиенитов. В системе $H_2O-NaCl-CO_2$ состав расплавов характеризуется несколько большим содержанием SiO_2 и щелочей и соответствует не диоритам, а кварцевым монцонитам.

Амфиболы

Образующиеся в экспериментах амфиболы относятся к группе кальциевых, в которых $(Ca+Na)_B > 1.50$ и $Na_B < 0.50$, близки к паргаситам (Leake et al., 1997). Составы (Hbl_1), в центре характеризуются железистостью $f_{Hbl_1} = 0.3-0.4$. Содержание щелочей в Hbl_1 $(Na+K)_{Hbl_1}$ возрастает с увеличением X_{NaCl} во флюиде. Hbl_1 от центра к краям сменяется магниальной Hbl_2 , железистость которой $f < 0.2$. Это свидетельствует о выносе Fe и его переотложении на самых краях минерала, формируются Hbl_3 , железистость которых близка к 1 ($Hbl_1-Hbl_2-Hbl_3$ на рис. 1б). Только амфиболы Hbl_1 , полученные в экспериментах, близки по составу амфиболам в природных метасоматических жилах.

Максимальное содержание TiO_2 в амфиболе Hbl_1 из опытов также, как FeO , близко к его содержанию в природных метасоматических амфиболах. В средних и краевых частях амфибола (соответственно Hbl_2 и особенно Hbl_3) TiO_2 почти нет, т.е., Ti , также как и Fe выносятся из амфибола.

Ильменит

Исходный ильменит после опытов меняет свой состав. Как видно на рис. 2, с увеличением X_{NaCl} , во флюиде несколько увеличивается содержание TiO_2 в ильмените и уменьшается FeO . Содержание MgO в минерале резко возрастает с увеличением солености и уже при $X_{NaCl} > 0.17$ составляет около 10%, что не является характерным для большинства

промышленных ильменитовых концентратов, в которых содержание MgO обычно составляет: 0,1–2,0% (чаще всего 0,5–1,5%). Однако если вынесенное из амфибола железо фиксируется либо в виде *Hbl*₃, либо в виде железистых карбонатов, то остается неясным, за счет каких элементов происходят изменения состава ильменита: вероятнее всего за счет выноса FeO с дальнейшим образованием магнетита. Однако не исключено, что в опытах увеличение содержания TiO₂ в ильмените (Рис. 2) проходило за счет Ti, вынесенного из *Hbl*₂ и *Hbl*₃.

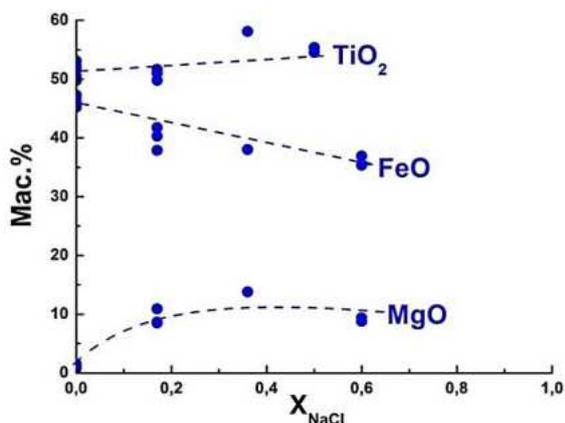


Рис. 2. Содержание MgO, FeO, TiO₂ в ильмените после опытов при различных X_{NaCl} во флюиде.

Заключение

Результаты экспериментов показали, что при взаимодействии растворов H₂O-NaCl с анортозитами происходит образование амфиболов *Hbl*₁ - паргаситов, состав которых полностью отвечает составам амфиболов в природных меланократовых жилах. С уменьшением a_{H2O}, вызванной увеличением X_{NaCl} и/или добавлением X_{CO2} в состав флюидов, в продуктах опытов могут сохраняться клино-ортопироксены (Табл. 1). В нормативный состав полученных расплавов входят кислые плагиоклазы, иногда присутствующие в природных мафических жилах. Полученные в экспериментах минеральные ассоциации, главным образом паргасит, кислый плагиоклаз, а также оставшееся минералы анортозита – клино- и ортопироксены, по составам отвечают соответствующим минералам меланократовых жил. Однако появление железистых карбонатов в случае взаимодействия анортозитов с флюидами H₂O-NaCl±CO₂ для меланократовых жил не характерны. Только при ретроградной перекристаллизации жил на стадии остывания часто наблюдаются очень тонкие вторичные реакционные *Hbl*- или *Hbl*-*Pl* каемки между зернами *Grt* и *Mag*, а также тончайшие *Hbl*±*Bt*±*Ttn* прожилки, иногда с кальцитом, круто секущие линейность жил (Ходоревская, Кориковский, 2007).

В экспериментах получено, что Fe и Ti выносятся из мафических минералов анортозита. Четкий вынос Fe отмечался в образовании *Hbl*₃ и карбонатов с высоким содержанием Fe. Наблюдалось и уменьшение содержания TiO₂ от центров к краям амфибола. Однако новообразованные Fe-Ti минералы отмечены не были. И только при добавлении небольших количеств TiO₂, V₂O₃ и FeO в исходную навеску анортозита появлялся магнетит и в расплаве увеличивалось содержание TiO₂ (опыт 5Z), но новообразованный ильменит не отмечался и при добавках TiO₂.

Таким образом, проведенные эксперименты подтвердили утверждение о том, что формирование высокотемпературных меланократовых жил в габбро-анортозитах проходит при высоких *P-T* параметрах при участии флюидов сложного состава, в которых наряду с H₂O и CO₂ большую роль играют высококонцентрированные растворы и рассолы солей. Однако условия локализации или концентрированного переотложения ильменита-магнетита, как это наблюдается во внутренних зонах природных метасоматических

меланократовых жил, нами получены не были. Для этого необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богданова, Ефимов, Сорохтин и др. Развитие полиметаморфизма в гранулитовом поясе Кольского полуострова (Колвицкая зона) и U–Pb датирование диафтореза анортозитовой ассоциации // Докл. РАН. 1993. Т. 331. № 1. С. 95–98.
2. Кориковский С.П., Аранович Л.Я. Чарнокитизация и эндербитизация основных гранулитов Лапландского гранулитового пояса (южная часть Кольского полуострова, район Порьей губы): I. Петрология и термобарометрия // Петрология. 2010. № 4. С. 340–368.
3. Ходоревская Л.И., Кориковский С.П. Метасоматические гранат-клинопироксен-ортопироксен-роговообманковые жилы в метаанортозитах Колвицкого массива, Кольский полуостров: минеральный состав и связь с сингранулитовой гранитизацией // Докл. Академии наук. 2007. Т. 415. № 4. С. 539–543.
4. Ходоревская Л.И. Метаморфизм и метасоматоз гранулитовой фации в габбро-анортозитах Колвицкого массива, Кольский полуостров // Геохимия. 2012. № 3. С. 298–298.
5. Чевычелов В.Ю. Распределение летучих, порообразующих и рудных компонентов в магматических системах: экспериментальные исследования // Автореф. дисс.... д-ра геол.-мин. наук. М.: МГУ. 2013.
6. Helz R.T. Phase relations of basalts in their melting ranges at $P_{H_2O} = 5$ kb. Part II. Melt compositions // Journal of Petrology. 1976. Т. 17. № 2. С. 139–193.
7. Leake B.E. Nomenclature of amphiboles // Mineralogical Magazine. 1997. Т. 61. С. 296–311.
8. Newton R.C., Manning C.E. Solubility of corundum in the system Al_2O_3 – SiO_2 – H_2O – $NaCl$ at $800^\circ C$ and 10 kbar // Chem. Geol. 2008. V. 249. P. 250–261.

PARTIAL MELTING OF GABBRO-ANORTHOSITES AND SIMULTANEOUS METASOMATISM WITH DIFFERENT COMPOSITION OF THE FLUID PHASE. EXPERIMENTAL STUDIES

Khodorevskaya L.I., Kosova S.A., Viryus A.A.

IEM RAS, Chernogolovka, Moscow region

khodorevskaya@mail.ru

Abstract. In the gabbro-anorthosite complexes of the Belomorsky complex at the peak of the Svekofennsky, metasomatic melanocratic veins are found associated with the removal of Ca, Fe, sometimes Mg, Ti from the host rocks. There are no experimental studies simulating the metasomatic transformations of anorthosites during infiltration metasomatism, this paper presents the results on the interaction of gabbro-anorthosites with H_2O - $NaCl$ and H_2O - $NaCl$ - CO_2 fluids at $T = 900^\circ C$, $P = 5$ kbar under stationary conditions, i.e., without creating conditions for the transfer of elements by solutions. At the specified parameters, partial melting of the rock occurs with the formation of acidic plagioclase-normative melt, paragenetic amphibole, carbonates. The diffusion of elements in minerals is manifested in the formation of extremely ferruginous compositions of the marginal parts of amphibole, a decrease in the Fe content in ilmenite and the entry of Fe into the melt. The removal of Ti from anorthosite minerals is confirmed by its absence in the marginal parts of the mafic minerals of anorthosite. Mg was fixed in the marginal parts of the amphibole or in chlorite. Localized formations of Fe-Ti minerals, similar to ilmenite-magnetite deposits in natural melanocratic veins, were not obtained in experiments.

Keywords: gabbro-anorthosite, NaCl-H₂O fluid, metasomatism, amphibole, dehydration melting

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И СОСТАВА РАСПЛАВА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ F И Cl В СИСТЕМЕ БИОТИТ - ГРАНИТНЫЙ РАСПЛАВ

Чевычелов В.Ю., Вирюс А.А.

ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская область

chev@iem.ac.ru

Аннотация. Экспериментально изучено распределение F и Cl в системе кристаллизующийся из расплава биотит – гранитный расплав при температурах 690 — 760°C в присутствии хлоридно-фторидных водных растворов различной концентрации. С целью оценки влияния давления на составы биотита и расплава, эксперименты были проведены в широком диапазоне давлений от ~ 100 до ~ 500 МПа. После экспериментов с 1МНF + 1МНCl раствором расплав содержал 0.25-0.35 мас.% F и 0.12-0.23 мас.% Cl, а после экспериментов с 5МНF + 1МНCl раствором он содержал 0.99-1.33 мас. % F и 0.12-0.23 мас.% Cl.

Установлено, что содержание F в слюде существенно выше, чем в сосуществующем с ней гранитном расплаве. С увеличением давления содержание фтора в расплаве заметно возрастает, а в биотите рост содержания F проявлен более слабо. Хлор в рассматриваемой системе ведет себя иначе: его содержание в слюде при давлении 110 МПа всегда ниже, чем в сосуществующем гранитном расплаве. А с повышением давления до 315 МПа содержания Cl в слюде и расплаве становятся близкими. Величина F/Cl отношения в составе биотита всегда выше, чем в гранитном расплаве. Это отношение в составе биотита заметно возрастает, как с увеличением давления, так и с увеличением содержания фтора в расплаве. Оценены вероятные содержания F, Cl и величина F/Cl отношений в гранитном расплаве Хангилайского массива. Содержания фтора и хлора в гранитном расплаве составляли первые сотые процента, 0.0n мас.%, для каждого элемента (не более 0.10-0.15 мас.%), а величина F/Cl отношения могла изменяться от 1 до 5 в зависимости от давления.

Ключевые слова: распределение летучих компонентов, фтор, хлор, биотит, состав гранитного расплава, давление, эксперимент

Введение в тему, методика проведенных исследований и основные результаты, в виде табличных данных, приведены выше в сообщении Чевычелова В.Ю. и Вирюс А.А. «Изучение распределения F и Cl между кристаллизующимся из расплава биотитом и гранитным расплавом в субликвидусных условиях».

Основные результаты. Установлено, что F, Cl-содержащие биотиты кристаллизовались в присутствии F, Cl-содержащих и Cl-содержащего флюидов (1МНF + 1МНCl, 5МНF + 1МНCl, 0.33МНCl + 0.33МNaCl + 0.33МКCl; при содержании в стекле 0.12-0.23 мас.% Cl), но только при давлении 110 и 315 МПа.

В присутствии фторидного флюида (2М HF + 2М KF) и чистой H₂O образовывался F-содержащий биотит, содержание Cl в котором было вблизи предела обнаружения. Этот F-содержащий биотит кристаллизовался во всем изученном интервале давлений от 110 до 535 МПа, но чем выше было давление в эксперименте, тем меньше были размеры и количество кристаллов биотита.

В присутствии концентрированного флюида (5МНF + 5МНCl) биотит не кристаллизовался вообще (при содержании в стекле 1.08 мас.% F и 0.54 мас.% Cl).

В синтезированных биотитах наблюдается отрицательная корреляция между содержаниями в слюде с одной стороны F, а с другой стороны Fe и Ti. Так, на пример, с уменьшением содержаний F от 4.55 до 1.11 мас. % содержания FeO увеличиваются от 5.40 до 11.47 мас. %, а содержания TiO₂ - от 1.82 до 2.83 мас. %.

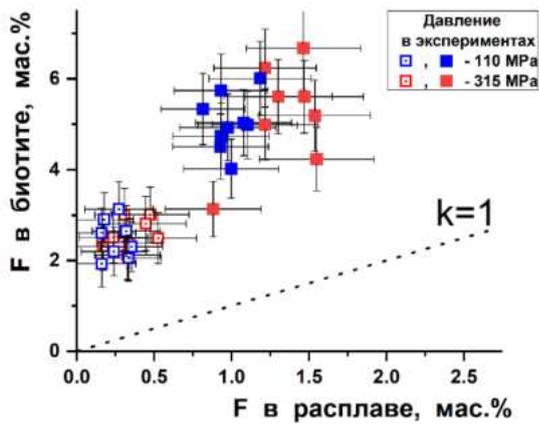


Рис. 1. Зависимость содержания F в биотите от содержания F в гранитном расплаве в субликвидусных условиях. *Незалитые значки* – расплав содержал 0.25-0.35 мас.% F и 0.12-0.23 мас.% Cl, *залитые значки* – расплав содержал 0.99-1.33 мас. % F и 0.12-0.23 мас.% Cl. Точечный пунктир ($k = 1$) соответствует равенству содержаний фтора в слюде и в расплаве.

Установлено, что содержание фтора в слюде существенно выше, чем в сосуществующем с ней гранитном расплаве (Рис. 1). С увеличением давления содержание фтора в расплаве заметно возрастает, а в биотите рост содержания F проявлен более слабо.

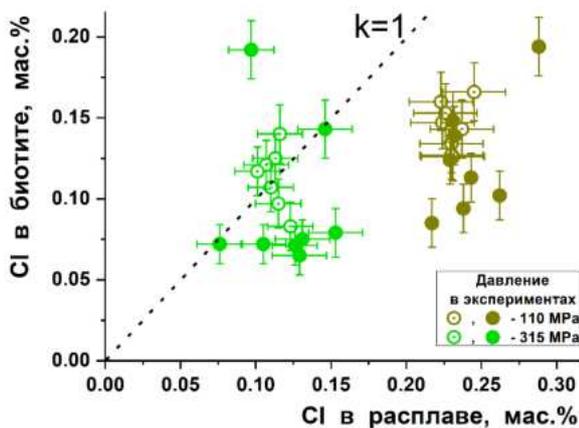


Рис. 2. Зависимость содержания Cl в биотите от содержания Cl в гранитном расплаве. *Незалитые значки* – расплав содержал 0.25-0.35 мас.% F и 0.12-0.23 мас.% Cl, *залитые значки* – расплав содержал 0.99-1.33 мас. % F и 0.12-0.23 мас.% Cl. Точечный пунктир ($k = 1$) соответствует равенству содержаний хлора в слюде и в расплаве.

Хлор в рассматриваемой системе ведет себя иначе: его содержание в слюде при давлении 110 МПа всегда ниже, чем в сосуществующем гранитном расплаве. А с повышением давления до 315 МПа содержания Cl в слюде и расплаве становятся близкими (Рис. 2). Таким образом, с увеличением давления содержание хлора в расплаве уменьшается и уменьшается более заметно по сравнению с уменьшением Cl в биотите.

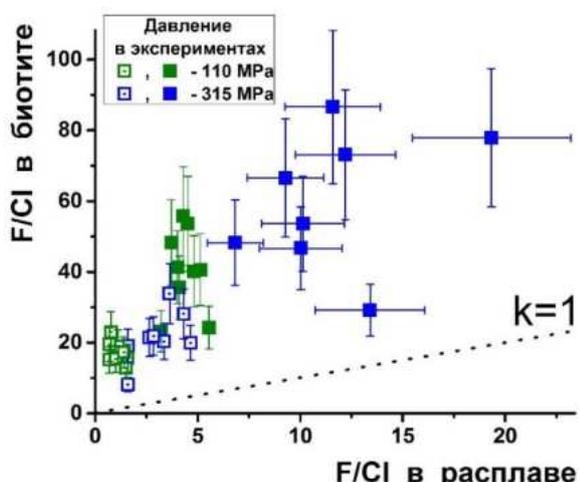


Рис. 3. Зависимость F/Cl отношения в составе биотита от F/Cl отношения в сосуществующем гранитном расплаве. *Незалитые значки* – расплав содержал 0.25-0.35 мас.% F и 0.12-0.23 мас.% Cl, *залитые значки* – расплав содержал 0.99-1.33 мас. % F и 0.12-0.23 мас.% Cl. Точечный пунктир ($k = 1$) соответствует равенству содержаний фтора в слюде и в расплаве.

Величина F/Cl отношения в составе биотита всегда выше, чем в гранитном расплаве (Рис. 3). Это отношение в составе биотита заметно возрастает, как с увеличением давления, так и с увеличением содержания фтора в расплаве.

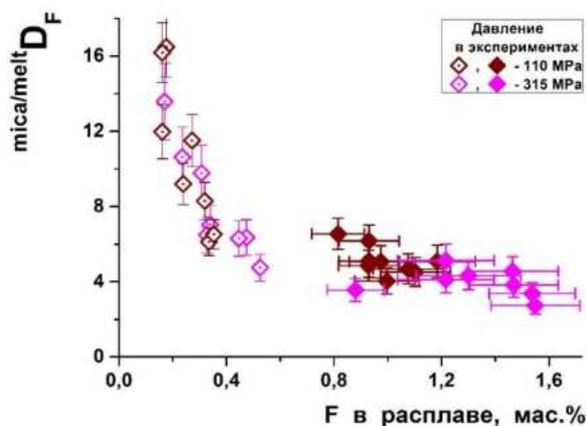


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения F между слюдой и расплавом в биотите от содержания F в гранитном расплаве. Незалитые значки – расплав содержал 0.25-0.35 мас.% F и 0.12-0.23 мас.% Cl, залитые значки - расплав содержал 0.99-1.33 мас. % F и 0.12-0.23 мас.% Cl.

Коэффициент распределения фтора между слюдой и расплавом уменьшается с ростом давления и с увеличением содержания фтора в расплаве (Рис. 4).

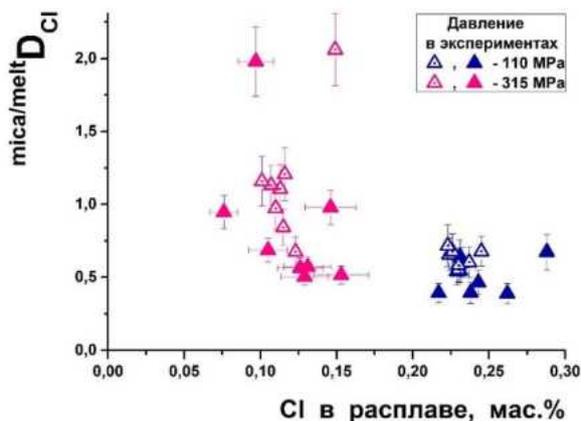


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения Cl между слюдой и расплавом в биотите от содержания Cl в гранитном расплаве. Незалитые значки – расплав содержал 0.25-0.35 мас.% F и 0.12-0.23 мас.% Cl, залитые значки - расплав содержал 0.99-1.33 мас. % F и 0.12-0.23 мас.% Cl.

Коэффициент распределения хлора между слюдой и расплавом изменяется по-другому (Рис. 5). Он увеличивается с ростом давления, но слабо уменьшается с увеличением содержания фтора в расплаве. Содержание хлора в расплаве резко уменьшается с ростом давления.

Путем сравнения экспериментально полученных данных по составу синтезированных биотитов и сосуществующих с ними гранитных расплавов с составом природного биотита 1 из гранитов Хангилайского массива были оценены вероятные содержания F, Cl и величина F/Cl отношений в гранитном расплаве Хангилайского массива. Содержания фтора и хлора в гранитном расплаве составляли первые сотые процента, 0.0n мас.%, для каждого элемента (не более 0.10-0.15 мас.%), а величина F/Cl отношения могла изменяться от 1 до 5 в зависимости от давления.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российской Федерации в лице Минобрнауки России, проект № 13.1902.24.44, соглашение № 075-15-2024-641.

INFLUENCE OF PRESSURE AND MELT COMPOSITION ON THE PARTITION OF F AND CL IN THE BIOTITE - GRANITE MELT SYSTEM

Chevychelov V. Yu., Viryus A.A.
IEM RAS, Chernogolovka, Moscow district
chev@iem.ac.ru

Abstract. The partition of F and Cl in the system of biotite crystallizing from melt – granite melt at temperatures of 690 - 760°C in the presence of chloride-fluoride aqueous solutions of different concentrations was experimentally studied. In order to assess the effect of pressure on the compositions of biotite and melt, the experiments were carried out in a wide range of pressures from ~ 100 to ~ 500 MPa. After experiments with 1MHF + 1MHCl solution, the melt contained 0.25-0.35 wt.% F and 0.12-0.23 wt.% Cl, and after experiments with 5MHF + 1MHCl solution, it contained 0.99-1.33 wt.% F and 0.12-0.23 wt.% Cl.

It was found that the F content in mica is significantly higher than in the coexisting granite melt. With increasing pressure, the fluorine content in the melt increases significantly, while in biotite the increase in the F content is more weakly expressed. Chlorine behaves differently in the system under consideration: its content in mica at a pressure of 110 MPa is always lower than in the coexisting granite melt. And with an increase in pressure to 315 MPa, the Cl contents in mica and the melt become close. The F/Cl ratio in the biotite is always higher than in the granite melt. This ratio in the biotite significantly increases both with increasing pressure and with an increase in the fluorine content in the melt. The probable contents of F, Cl and the F/Cl ratio in the granite melt of the Khangilay massif are estimated. The fluorine and chlorine contents in the granite melt were a few hundredths of a percent, 0.0n wt.%, for each element (no more than 0.10-0.15 wt.%), and the F/Cl ratio could vary from 1 to 5 depending on the pressure.

Keywords: volatile components partition, fluorine, chlorine, biotite, granite melt composition, pressure, experiment

УДК 550.42

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ F И CL МЕЖДУ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИМСЯ ИЗ РАСПЛАВА БИОТИТОМ И ГРАНИТНЫМ РАСПЛАВОМ В СУБЛИКВИДУСНЫХ УСЛОВИЯХ

Чевычелов В.Ю., Вирюс А.А.
ИЭМ РАН, Черногоровка, Московская область
chev@iem.ac.ru

Аннотация. Составы слюд (биотитов) весьма чувствительны к изменениям физико-химических условий минералообразования (кислотность-щелочность, флюидонасыщенность, T , f_{O_2} и др.), поэтому экспериментальные данные по фазовым равновесиям в силикатных системах с участием слюд и летучих компонентов представляют особый интерес для понимания условий образования магматических горных пород и связанных с ними руд. Нами были детально изучены химические составы природных биотитов Хангилайского массива (Восточное Забайкалье), включая содержания F и Cl. Затем были проведены эксперименты по кристаллизации биотита из расплава хангилайских гранитов в субликвидусных условиях ($T = 690 - 760^\circ\text{C}$ и $P \sim 100 - 300$ МПа).

В результате проведенных исследований установлено, что при кристаллизации Хангилайского гранитного массива F/Cl отношения в расплаве могли изменяться в широком диапазоне от 1 до 12 и более. F/Cl отношения в составе биотитов этого массива были существенно выше ~ 22 - 34, что связано с большим сродством F к биотиту, а Cl к расплаву. При этом средние содержания F и Cl в биотите составляли приблизительно 1.4 мас.%, и 0.05 мас. %, соответственно. Более подробно основные результаты, иллюстрированные диаграммами полученных зависимостей,

рассмотрены в другом сообщении Чевычелова В.Ю. и Вирюс А.А. «Влияние давления и состава расплава на распределение F и Cl в системе биотит – гранитный расплав».

Ключевые слова: физико-химические условия образования, составы слюд, температура, давление, кристаллизация гранитного расплава, эксперимент

Введение. Составы слюд (биотитов) весьма чувствительны к изменениям физико-химических условий минералообразования (кислотность-щелочность, флюидонасыщенность, T , f_{O_2} и др.), поэтому экспериментальные данные по фазовым равновесиям в силикатных системах с участием слюд и летучих компонентов представляют особый интерес для понимания условий образования магматических горных пород и связанных с ними руд. Тема исследований выбрана в связи с необходимостью уточнения физико-химических параметров образования биотитовых гранитов Хангилайского массива (Восточное Забайкалье), с магматическими дифференциатами которого связаны Орловское танталовое и Спокойнинское вольфрамовое месторождения (Зарайский и др., 2008). Условия генезиса гранитов Хангилайского массива были следующими. По геологическим данным кровля массива располагалась на глубине порядка 2 - 3 км от палеоповерхности, что соответствует литостатическому давлению 50 - 80 МПа. В нижних частях массивов при их вертикальной мощности до 8 км давление могло достигать 200 - 300 МПа, а при ретроградном вскипании магмы кратковременно повышаться еще выше. Частично это высокое давление могло передаваться на верхние горизонты, чем, очевидно, объясняются величины давления 300 - 500 МПа, устанавливаемые по результатам изучения флюидных включений. Температура кристаллизации Хангилайского массива – могла составлять от 700° до 800°C. Концентрация воды в расплаве составляла 2.5 – 4.8 мас.% (расплав был близким к водонасыщенности), а концентрация F была ниже 1 мас.% (устное сообщение Котельниковой З.А.; Reyf et al., 2000; Рейф, 1990).

Методика исследований. С использованием различных геотермометров (Zr в рутиле и Ti в цирконе; Zr/Hf в цирконе; Ti в кварце) была оценена температура кристаллизации гранитов Хангилайского массива. Детально изучены химические составы природных биотитов Хангилайского массива, включая содержания F и Cl. Для дальнейших экспериментальных исследований было проведено первичное плавление образца гранитов Хангилайского массива (Табл. 1). Затем из полученного расплава с добавками F- и Cl-содержащих флюидов осуществлялось выращивание кристаллов биотита в субликвидусных условиях и после экспериментов определяли химические составы выращенных биотитов и гранитных расплавов. С целью оценки влияния давления на состав кристаллизующихся биотитов, эксперименты были проведены при давлениях: 110, 315, 450 и 535 МПа. В экспериментах использовались водные растворы: 5MHF + 5MnCl; 1MHF + 1MnCl; 2MHF + 2MKF; 5MHF + 1MnCl; 0.33MnCl + 0.33MNaCl + 0.33MKCl и H₂O.

Таблица 1. Химический состав гранитного стекла, полученного плавлением гранитов Хангилайского массива ($T = 1350^\circ\text{C}$, $P = 0.1$ МПа, незаваренная ампула, длительность 1 сут.; анализы по данным ЭДС, F и Cl по данным волнового спектрометра, в мас. %, нормировано к 100 %).

Номер опыта	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _{tot}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	F	Cl	Total
VZ-1/melt	75.46	0.23	13.63	1.27	0.05	0.36	0.82	3.72	4.03	0.40?	0.03?	100.00

Эксперименты подготавливались и проводились следующим образом.

Вначале мелко раздробленный образец исходного гранита, помещенный в незаваренную большую платиновую ампулу (9мм×0.2мм×50мм), плавил под алундовым затвором в печи КО-14 при $T = 1350^{\circ}\text{C}$, $P = 0.1$ МПа и длительности 1 сут. (Табл. 1).

Полученное гранитное стекло, перетертое в порошок, помещали в малые платиновые ампулы (4мм×0.2мм×20мм), на дно которых были залиты F- и Cl-содержащие растворы. Затем ампулу заваривали. Исходное весовое соотношение раствор / гранитное стекло составляло от 1 к 5 до 1 к 10 в зависимости от давления в опыте.

Эксперименты по кристаллизации гранитного стекла проводили на установке высокого газового давления с внутренним нагревом (ИНРВ, Рис. 1). При этом использовали следующий P - T режим: вначале при $T = 830$ (800) $^{\circ}\text{C}$ и нужном давлении ампулы выдерживались в течение 1 суток для полного расплавления стекла в водонасыщенных условиях, а затем температура понижалась до 720 (690, 760) $^{\circ}\text{C}$ и опыты продолжались еще от 9 до 13 суток для кристаллизации минералов в расплаве.



Рис. 1. Установка высокого газового давления с внутренним нагревом (ИНРВ).

После экспериментов химические составы синтезированных фаз-минералов, а также концентрации F и Cl в биотите и в закалочном гранитном стекле определялись методом рентгеноспектрального электронно-зондового анализа (РСЭЗА) с использованием как энергодисперсионного, так и кристалл-дифракционного (волнового) рентгеновских спектрометров.

Основные результаты. По результатам петрографического изучения образца среднезернистых биотитовых гранитов Хангилайского массива в шлифе определены два типа биотитов (биотит 1 и биотит 2), отличающиеся по химическому составу (Табл. 2). Биотита 1 является одним из первых минералов, кристаллизовавшихся из гранитного расплава. Его кристаллы имеют ровные края, которые хорошо согласуются с границами главных породообразующих минералов: кварцем, КПШ и плагиоклазом.

Содержания фтора и хлора в этих биотитах с высокой точностью были определены с помощью прецизионного волнового спектрометра. Полученные результаты сопоставлены с анализами слюд (биотитов), синтезированных в экспериментах.

Таблица 2. Химический состав природных биотитов из Хангилайского гранитного массива (по данным ЭДС, F и Cl по данным волнового спектрометра, в мас. %, нормировано к 100 %).

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _{tot}	MnO	MgO	K ₂ O	F ¹	Cl ¹	Total	F/Cl ¹	Mg ^{# 2}
Биотит 1	38.05	3.38	17.40	24.17	0.33	5.57	9.66	1.07-1.77/ 1.39	0.02-0.07/ 0.05	100.00	22.2-34.2/ 27.4	43.76
Биотит 2	49.71	0.66	30.08	5.02	0.10	2.30	11.05	0.77-1.37/ 1.07	0-0.020/ 0.004	100.00	62.3-1117/ 274.3	55.04

¹ Интервал содержаний и среднее содержание.

² Mg[#] - коэффициент магнезиальности равный мольному отношению 100×Mg/ (Mg+Mn+Fe).

Полученные в результате экспериментов продукты состояли из гранитного стекла (табл. 3) и очень небольшого количества кристаллических фаз (менее 1 об. %), представленных преимущественно слюдой (биотитом) и аксессуарными минералами (апатитом, цирконом, монацитом). Размеры кристаллов обычно не превышали 10-20 мкм. Плоские кристаллы биотита в поперечном срезе выглядели в виде удлинённых табличек толщиной до 4-5 мкм (Рис. 2).

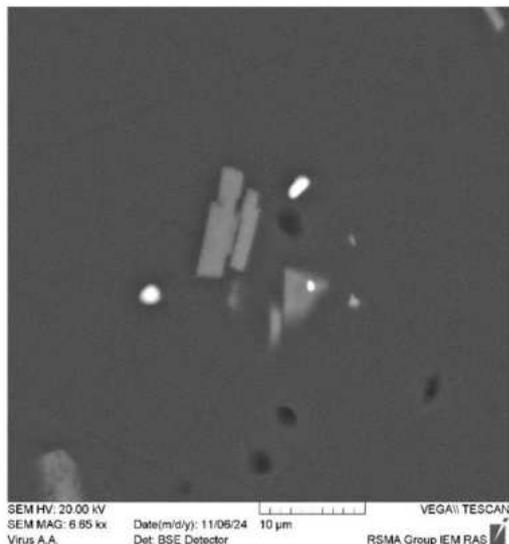


Рис. 2. Кристаллы биотита, кристаллизующиеся из расплава.

Химический состав слюд, полученных в экспериментах (табл. 4), по данным РСЭЗА, сопоставлен с составом биотита из природных Хангилайских гранитов и близок к составу биотита из справочника (Rieder et al., 1999). Анализы природных биотитов имели суммы 94 – 97 %, а суммы в анализах синтезированных биотитов обычно составляли от 97 до 102 %. Высокие суммы в анализах биотитов могут свидетельствовать о низком содержании H₂O и группы OH⁻ в их составе.

Коэффициент магнезиальности ($Mg^{\#} = \text{мольное отношение } 100 \times Mg / (Mg + Mn + Fe)$) синтезированных слюд изменяется в диапазоне от 63 до 85 и заметно выше коэффициента $Mg^{\#}$ природных биотитов Хангилайского массива (от 40 до 57). Повышенная магнезиальность экспериментально полученных биотитов, по-видимому, связана с частичной потерей железа из расплава, которое уходило в стенки платиновых ампул в процессе опытов.

Таблица 3. Химический состав гранитных стекол, полученных в экспериментах VZ-5/sol и VZ-6/sol (по данным ЭДС, F и Cl по данным волнового спектрометра, в мас. %, нормировано к 100 %).

Раствор	Номер опыта	P, МПа/ T, °C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _{tot}	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	F	Cl	Total	F/Cl
Sol-2 – <u>1M HF +</u> <u>1M HCl</u>	VZ-5/sol	110/ 720	76.57	13.80	0.59	0.18	0.89	3.20	4.28	0.25	0.23	100.00	1.10
	VZ-6/sol	315/ 690	77.38	13.51	0.33	0.37	0.78	2.86	4.29	0.35	0.12	100.00	3.08
Sol-4 – <u>5M HF +</u> <u>1M HCl</u>	VZ-5/sol	110/ 720	76.22	13.65	0.60	0.17	0.81	3.13	4.20	0.99	0.23	100.00	4.37
	VZ-6/sol	315/ 690	77.00	13.23	0.26	0.32	0.84	2.64	4.26	1.33	0.12	100.00	11.60

Таблица 4. Химический состав слюд (биотитов), полученных в экспериментах VZ-5/sol и VZ-6/sol (по данным ЭДС, F и Cl по данным волнового спектрометра, в мас. %, нормировано к 100 %).

Раствор	Номер опыта	P, МПа/ T, °C	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _{tot}	MnO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	F	Cl	F/Cl	Mg [#]
Sol-2 – <u>1M HF +</u> <u>1M HCl</u>	VZ-5/sol	110/ 720	47.97	2.13	15.47	8.78	0.12	14.16	1.01	7.44	2.47	0.14	17.21	74.51
	VZ-6/sol	315/ 690	46.27	1.89	15.08	9.95	0.09	14.89	0.72	8.40	2.56	0.14	21.61	72.45
Sol-4 – <u>5M HF +</u> <u>1M HCl</u>	VZ-5/sol	110/ 720	46.92	1.33	14.37	7.47	0.10	15.81	0.99	7.89	4.98	0.13	40.32	78.83
	VZ-6/sol	315/ 690	48.04	1.44	13.37	7.43	0.11	14.96	1.02	8.40	5.13	0.09	60.24	79.36

Mg[#] - коэффициент магнезиальности равный мольному отношению $100 \times \text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Mn} + \text{Fe})$.

Более подробно основные результаты, иллюстрированные диаграммами полученных зависимостей, рассмотрены в другом сообщении Чевычелова В.Ю. и Вирюс А.А. «Влияние давления и состава расплава на распределение F и Cl в системе биотит – гранитный расплав».

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российской Федерации в лице Минобрнауки России, проект № 13.1902.24.44, соглашение № 075-15-2024-641.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зарайский Г.П., Чевычелов В.Ю., Аксюк А.М., Коржинская В.С., Котова Н.П., Редкин А.Ф., Бородулин Г.П. Экспериментальное обоснование физико-химической модели образования месторождений тантала, связанных с литий-фтористыми гранитами. В кн.: Экспериментальные исследования эндогенных процессов. Памяти академика В.А. Жарикова. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2008. С. 86-109.
2. Рейф Ф.Г. Рудообразующий потенциал гранитов и условия его реализации. М.: Наука, 1990. 181 с.
3. Reif F.G., Seltnann R., Zaraisky G.P. The role of magmatic processes in the formation of banded Li-F-enriched granites from the Orlovka tantalum deposit Transbaikalia, Russia: microthermometric evidence // Canadian mineralogist. 2000. V. 38. P. 913-936.
4. Rieder M., Cavazzini G., Dyakonov Y.S., Frank-Kamenetskii V.A., Gottardi G., Guggenheim S., Koval P.V., Muller G., Neiva A.M.R., Radoslovich E.W., Robert J.L., Sassi P.F., Takeda H., Weiss Z., Wones D.R. Nomenclature of micas // Mineralogical Magazine. 1999. V. 63 (2). P. 267–279.

STUDY OF F AND Cl PARTITION BETWEEN BIOTITE CRYSTALLIZING FROM MELT AND GRANITE MELT AT SUBLIQUIDUS CONDITIONS

Chevychelov V. Yu., Viryus A.A.

IEM RAS, Chernogolovka, Moscow district

chev@iem.ac.ru

Abstract. The compositions of micas (biotites) are very sensitive to changes in the physico-chemical conditions of mineral formation (acidity-alkalinity, fluid saturation, T , f_{O_2} , etc.), so experimental data on phase equilibria in silicate systems involving micas and volatile components are of particular interest for understanding the conditions of formation of igneous rocks and related ores. We have studied in detail the chemical compositions of natural biotites of the Khangilai massif (Eastern Transbaikalia), including the F and Cl contents. Then, experiments were carried out on the crystallization of biotite from the melt of the Khangilai granites at subliquidus conditions ($T = 690 - 760^\circ\text{C}$ and $P \sim 100 - 300 \text{ MPa}$).

As a result of the studies, it was established that during crystallization of the Khangilai granite massif, the F/Cl ratios in the melt could vary in a wide range from 1 to 12 or more. F/Cl ratios in the biotites of this massif were significantly higher $\sim 22 - 34$, which is due to the high affinity of F to biotite, and Cl to the melt. The average contents of F and Cl in biotite were approximately 1.4 wt.% and 0.05 wt.%, respectively. The main results, illustrated by diagrams of the obtained dependencies, are considered in more detail in another communication by V. Yu. Chevychelov and A.A. Viryus "The effect of pressure and melt composition on the partition of F and Cl in the biotite - granite melt system".

Keywords: physical and chemical conditions of formation, compositions of micas, temperature, pressure, crystallization of granite melt, experiment

УДК 552.113

ПОВЕДЕНИЕ ГЛАВНЫХ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ, ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА С ДОЛОМИТОМ ПРИ 700°C И $P_{H_2O} = 1 \text{ КБАР}$ В ПРИСУТСТВИИ ФТОРА

Щекина Т.И.¹, Зиновьева Н.Г.¹, Алферьева Я.О.¹ Котельников А.Р.², Русак А.А.³

¹*Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

²*Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черногоровка*

³*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*

t-shchekina@mail.ru

Аннотация. Проведенные эксперименты моделируют процесс образования магнезиальных скарнов. Главной их особенностью является формирование реакционных метасоматических образований при непосредственном взаимодействии гранитного F-содержащего расплава и карбоната, представленного доломитом. Экспериментально смоделирована скарновая зональность магматической стадии взаимодействия алюмосиликатного расплава и карбонатной породы. Изучено поведение главных породообразующих (Si, Al, Ca, Mg, Na, K), редких элементов (Mo и W) и фтора по всем зонам колонки и сделаны оценки их подвижности в условиях эксперимента. Показано сходство строения метасоматической колонки и минерального состава зон, полученных в эксперименте, с образующимися в магнезиальных скарнах.

Ключевые слова: скарновая зональность, магнезиальный эндоскарн, экзоскарн, молибдошеелит, магматическая стадия взаимодействия, алюмосиликатный расплав, карбонатная порода, доломит

Проведены эксперименты по взаимодействию F-содержащего гранитного расплава с доломитом, моделирующие процесс образования магнезиальных скарнов магматической стадии с участием редких элементов.

Методика эксперимента и анализа фаз. Эксперименты проводились при температуре 700⁰С и 1 кбар в присутствии воды в количестве 10 мас. % на установке высокого газового давления в ИЭМ РАН. Погрешность измерения температуры равна ±5⁰С и давления ±10 бар. Летучесть кислорода в экспериментах соответствовала буферу NNO. Скорость закалки составляла 150–200 град/мин. На дно Pt ампул диаметром 5 мм помещалось стекло гранитного состава, содержащее 4 мас. % F. Выше него помещался порошок доломита, состоящий из тщательно перемешанных и уплотненных реактивов CaCO₃ и MgCO₃, и заливалось 10 мас. % дистиллированной воды. Затем ампула заваривалась. После проведения опыта в течение 7 суток при температуре 700⁰С и давлении 1 кбар опыт подвергался закалке. При вскрытии ампулы обнаружился столбик вещества с четко выраженным контактом двух сред – закаленного стекла серого цвета и светлого мелкозернистого карбонатно-силикатного материала. Продукты опытов заливали эпоксидной смолой и полировали. Содержания породообразующих элементов, фтора и кислорода определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-IT500 (Jeol, Япония) с энерго-дисперсионным спектрометром Oxford X-Max^N (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) и электронно-зондового микроанализатора Superprobe JXA-8230 (Jeol, Япония) в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ. После проведения экспериментов в образце были выделены 9 зон, пять из них в области эндо-, и четыре зоны - в области экзоконтакта.

Таблица 1. Схема колонки по зонам взаимодействия.

Минеральный состава и мощность зон эндоскарна (в мкм)					
Зоны	1	2	3	4	5
L, мкм	2400	20	30	20	30
Фазы	L	L+Fsp	Mul	Pl	F-Phl
Минеральный состав и мощность зон эндоскарна (в мкм)					
Зона	6	7	8	9a	9б
L, мкм	600	800	1100	400	600
Фазы	Cal+Wol+Cpx+Opx	Cpx+Wol+Hn+Opx	Cpx+Hn+Wol+Cal	Cal+Hn	Dol+Hn

Мощность полученной колонки (Рис.1 а-г) составляет ~ 6 мм: из них 2,5 мм составляют зоны эндоскарна, включая закаленное стекло, а 3,5 мм - зоны экзоконтакта. Контакты между зонами эндоскарна очень четкие (Рис.1 а). Все они являются мономинеральными. К первой зоне колонки мы относим гранитное стекло, ко второй - кайму щелочного полевого шпата (Na_{0,27}K_{0,71})Ca_{0,01}Al_{1,03}Si_{2,92} со стеклом, возникшую на границе расплава и карбоната. Между гранитным расплавом (зоны 1, 2) и карбонатом при закалке образовалась трещина шириной от 20 до 200 мкм. Она выполнена обломочным материалом минералов зон эндодоконтакта (3-5). Эти зоны сложены новообразованными минералами, соответственно, муллитом Al_{3,62}Si_{1,24}O₈ (зона 3), основным плагиоклазом (зона 4) (Na_{0,37}K_{0,03}Ca_{0,60})(Al_{1,59}Si_{2,4})O₈, и фторфлогопитом K_{0,91}Na_{0,17}Ca_{0,02}Fe_{0,14}Mg_{3,07}(Al_{1,24}Si_{3,19})(OH,F)₂O₁₀ (зона 5). Между зонами эндоконтакта не наблюдается реакционных взаимоотношений. Средний состав закаленного гранитного стекла (табл. 2), изменяется незначительно в отношении породообразующих компонентов по мере приближения к контакту с карбонатным веществом. Самым главным изменением исходного состава гранитного расплава является существенное уменьшение содержания в

нем фтора до 0,83 % после опыта по сравнению с введенными в состав стекла 4 мас. %. Можно сделать вывод об интенсивном выносе фтора из гранитного расплава в процессе взаимодействия с карбонатным материалом. Фтор входит в состав минералов образовавшейся колонки взаимодействия: в эндоскарновой части - в состав фторфлогопита, а в экзоскарновой – в состав гумита.

Таблица 2. Средний состав алюмосиликатного стекла после опыта.

Стекло 1 чистое без кристаллизующихся фаз											
Компоненты	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	WO ₃	MoO ₃	F	Сумма
Хср	73,02	12,38	0,34	0,12	0,18	1,76	4,20	0,43	0,13	0,73	92,97
S	0,12	0,09	0,11	0,03	0,02	0,61	0,53	0,07	0,01	0,02	1,24
Стекло 2 с захватом кристаллизующихся фаз (анализ по площади)											
Хср	73,27	11,70	0,45	0,13	0,16	1,80	4,12	0,86	0,19	0,80	93,14
S	3,23	1,70	0,22	0,05	0,06	0,60	0,57	0,45	0,09	0,23	0,91

В таблице 1 приведены составы стекол (закаленных расплавов) - чистого стекла без кристаллов и стекла с захватом кристаллизующихся из него кварца и полевого шпата.

В области экзоконтакта происходят существенные изменения минерального состава карбонатного материала. Они отражают процесс реакционного взаимодействия доломита с флюидами, поступающими из гранитного расплава. Так, в первой по разрезу зоне экзоконтакта (зона 6 в табл.1, Рис.1а) полностью исчезает доломит, замещаясь кальцитом Ca_{0,99}Mg_{0,01}CO₃, по которому в свою очередь начинает развиваться волластонит (Рис. 2). При этом Mg входит в состав новообразованного клино- и небольшого количества ортопироксена. В следующей зоне 7 (Рис.1 б) продолжается процесс замещения кальцита волластонитом и кристаллизация уже большего количества клинопироксена. Его состав отвечает диопсиду Ca_{1,01}Mg_{1,03}Si_{1,9}O₆. Внутри зерен пироксена образуется гумит (Рис.1в), состав которого близко отвечает формуле 3Mg₂[SiO₄]_xMgF₂. В этой зоне также есть ортопироксен. Зона 7 имеет максимальную протяженность в колонке около 800 мкм.

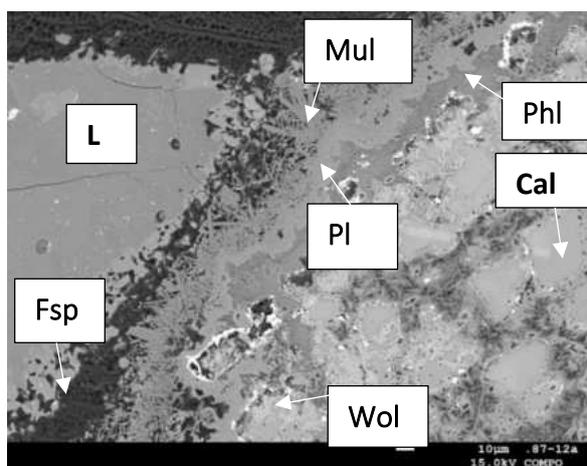


Рис.1а. Зоны эндоконтакта - 1-5; зона 6 экзоконтакта - Cal(кальцит)+Wol (волластонит)+ Срх и Орх (клино- и ортопироксен), Mul (муллит).

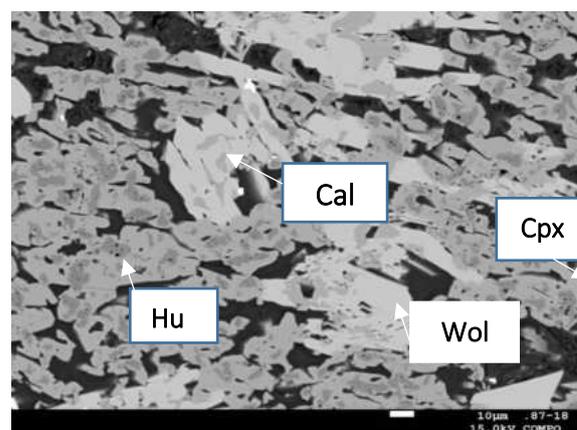


Рис.1б. Зона 7 экзоконтакта: Срх(клино-) и Орх (ортопироксен) + Cal (кальцит)+Wol (волластонит)+Hu (гумит).

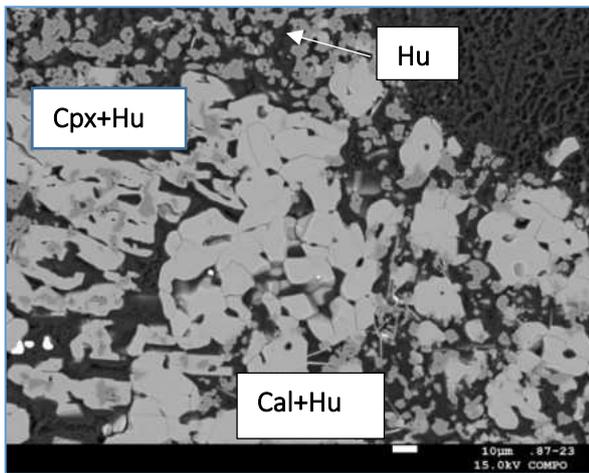


Рис.1в. Контакт зон 8 (Cpx + Hu) и 9а (Cal+Hu) экзоскарна.

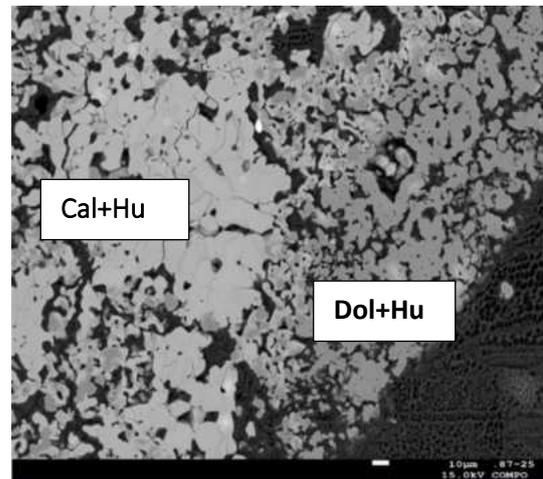


Рис.1г. Контакт зон 9а (Cal(кальцит)+Hu (гумит) и 9б (Dol+Hu).

При переходе к зоне 8 в минеральном составе начинают преобладать клинопироксен и гумит, который иногда образует скопления мелких кристаллов 5-10 мкм (Рис. 1в). Доля кальцита в восьмой зоне составляет не более 20-30%. Последняя зона колонки 9б сложена в основном доломитом, но переход к доломиту осуществляется через зону, состоящую из кальцита и гумита (9а), мощностью около 200 мкм. Присутствие гумита свидетельствует о диффузии Si вплоть до последней эндоскарновой зоны. Следует отметить, что содержание фтора в гумите по разрезу колонки составляет 2-3 мас. % в первых зонах, увеличивается до 5 мас. % в средних и до 8 мас. % в последней зоне экзоскарна, что свидетельствует о возрастающей степени диффузии фтора из гранитного расплава в карбонатную часть колонки до ее окончания. Соотношение Ca в Mg в карбонатах также меняется по колонке взаимодействия. Если в ближайшей к гранитному расплаву зоне экзоскарна, карбонат представлен практически чистым кальцитом, то по мере удаления от контакта, в нем наблюдается увеличение содержания магния вплоть до последней зоны 9б, сложенной доломитом, имеющим состав $Mg_{0,48}Ca_{0,52}CO_3$. Строение колонки и ее минеральный состав, изученные в экспериментальных образцах, имеют большое сходство с наблюдаемыми в природе магнезиальными скарнами (Хитаров и др., 1962; Шабынин, 1973; Зарайский, 1989; Перцев, 1998; Алферьева и др., 2024).

Особый интерес представляет поведение W и Mo при контактовом взаимодействии гранитного расплава и карбоната. В стекло было введено 0,23 мас. % W и 0,2 мас.% Mo в виде оксидов. Судя по фотографиям, видно, что среди силикатных и карбонатных фаз колонки взаимодействия зерна шеелита или молибдошеелита размером 2-4 мкм встречаются во всех зонах. Наибольшее количество шеелита с наиболее высоким отношением $W/(W+Mo) = 0,88-0,92$ встречено в эндоскарновой (флогопитовой) пятой зоне колонки. Мелкие зерна обычно образуют кайму на границах пор в образце. В экзоскарновых зонах колонки молибдошеелит чаще всего кристаллизуется на границах карбонатных и силикатных фаз (Рис. 1): в первой кальцит-воластонитовой зоне он встречен на контакте крупных зерен кальцита и агрегатов зерен пироксена (Рис. 1а), образуя цепочки мелких белых (в BSE) зерен по границам минералов. В зоне эндоконтакта в составе молибдошеелита содержится наибольшее количество вольфрама. По мере удаления от контакта содержание повеллитовой составляющей в составе молибдошеелита увеличивается. В самой последней 9-й зоне экзоскарна встречены лишь единичные зерна, представленные повеллитом с соотношением $W/(W+Mo) = 0,07$.

Выводы

1. Получена колонка взаимодействия F-содержащего расплава гранита с доломитом, подобная природным объектам, и выявлены особенности поведения в ней химических элементов.
2. Кремний активно мигрирует вдоль колонки вплоть до ее конца, входя во все новообразованные силикаты (волластонит, пироксен, гумит), при этом его содержание постепенно понижается.
3. Содержание алюминия образует максимум на контакте эндо-и экзоконтактовых зон и затем резко убывает в области экзоскарна.
4. Магний диффундирует из доломита в зону эндоскарна, входя в состав F-флогопита, а в зоне экзоскарна фиксируется в составе гумита, клино- и ортопироксена. Доломит сохраняется лишь в последней зоне экзоскарна в парагенезисе с гумитом.
5. Концентрация кальция резко возрастает в зоне контакта гранитного расплава и доломита: в области эндоконтакта образуется зона основного плагиоклаза, а в зоне экзоскарна - кальцит, волластонит и клинопироксен.
6. Фтор почти полностью уходит из гранитного расплава и фиксируется по всей колонке, входя в состав фторфлогопита в зоне эндоскарна и в составе гумита во всех зонах экзоскарна.
7. W и Mo диффундируют из гранитного расплава и осаждаются в виде молибдошеелита в зонах эндо- и экзоконтакта на протяжении всей колонки, особенно эффективно в области эндо- и первых зонах экзоскарна. Концентрации вольфрама в молибдошеелите выше в пределах зон эндоконтакта, а содержания молибдена – в последних зонах экзоконтакта, что говорит большей подвижности Mo в метасоматическом процессе.

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, ИЭМ РАН и ГЕОХИ РАН. Мы благодарим сотрудников центра коллективного пользования “Электронно-зондовый микроанализ минерального вещества” (Геологический факультет МГУ, кафедра петрологии и вулканологии) за помощь в исследованиях на сканирующем электронном микроскопе JSM-IT500 (фирма Jeol, Япония) с энерго-дисперсионным спектрометром Oxford X-MaxN (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) и электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-8230, приобретенных за счет средств “Программы развития Московского университета”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зарайский Г.П. Зональность и условия образования метасоматических пород. М.: Наука.1989. 341 с.
2. Перцев Н.Н. Кислотно-основное взаимодействие силикатных магм с карбонатными породами. ДАН. 1998. Т.362. №1. С.102-105.
3. Хитаров Н.И., Лебедев Е.Б. Лебедева Р.В. Экспериментальные данные по характеристике образования скарнов, содержащих волластонит. В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд. АН СССР,1962, С.43-54.
4. Шабынин Л.И. Формация магнезиальных скарнов. М.: Наука. 1973. 214 с.

5. Alferyeva Ya.O. Gramenitskiy E.N., Novikova A.S. Experimental Modeling of Interaction between Fluorine-Containing Granite Melt and Calcite Marble. *Petrology*, 2024, Vol. 32, N 2, PP. 236–248.

BEHAVIOR OF THE MAIN ROCK-FORMING ELEMENTS, TUNGSTEN AND MOLYBDENUM, DURING THE INTERACTION OF GRANITE MELT WITH DOLOMITE AT 700°C AND $P_{H_2O} = 1$ KBAR IN THE PRESENCE OF FLUORINE

Shchekina T.I.¹, Zinovieva N.G.¹, Alferyeva Ya.O.¹, Kotelnikov A.R.², Rusak A.A.³

¹*Geological Faculty of Lomonosov Moscow State University, Moscow,*

²*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka,*

³*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow*

t-shchekina@mail.ru

Abstract. The experiments carried out simulate the process of formation of magnesia skarns. Their main feature is the formation of reactive metasomatic formations during the direct interaction of granite F-containing melt and carbonate, represented by dolomite. The scarn zonality of the magmatic stage of the interaction of an aluminosilicate alloy and a carbonate rock has been experimentally modeled. The behavior of the main rock-forming (Si, Al, Ca, Mg, Na, K), ore (Mo and W) elements and fluorine in all zones of the column was studied and estimates of their mobility under experimental conditions were made. The similarity of the structure of the metasomatic column and the mineral composition of the zones obtained in the experiment with those formed in magnesian rocks is shown.

Keywords: *skarn zoning, magnesian endoskarn, exoskarn, molybdoscheelite, magmatic stage of interaction, aluminosilicate melt, carbonate rock, dolomite*

УДК 550.4.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КВАРЦЕВОГО ГЕОТЕРМОМЕТРА

Алексеев В.А.

ГЕОХИ РАН (Москва)

alekseyev-v@geokhi.ru

Аннотация. Кварцевый геотермометр (*КГ*) позволяет определять температуру геотермального резервуара (*ГР*), расположенного на глубине, по концентрации SiO_2 в растворе (m), который изливается из этого резервуара на поверхность. В первоначальном моделировании *КГ* (Rimstidt, Barnes, 1980) была допущена ошибка, которая необоснованно расширила область применения *КГ*. Другой недостаток заключался в игнорировании возможности осаждения метастабильных модификаций кремнезема. Для устранения этих недостатков выполнено новое математическое моделирование *КГ* методом конечных разностей с использованием новых кинетических данных. Надежность данных оценивалась их использованием в моделировании медленного охлаждения системы кварц–вода и сравнением результатов моделирования с экспериментальными результатами этого процесса. Наилучшее согласие экспериментов и расчетов получено при использовании в расчетах двухстадийного осаждения SiO_2 , когда из растворов, пересыщенных и недосыщенных относительно аморфного кремнезема (*АК*), осаждался, соответственно, *АК* и другие модификации кремнезема. Определены граничные значения отношения площади поверхности осаждения к массе воды (S/M) и скорости подъема раствора (v), при которых модель предсказывает верные показания *КГ* для разных температур раствора в *ГР* и у поверхности.

Ключевые слова: кварцевый геотермометр, аморфный кремнезем, математическое моделирование, метод конечных разностей, эксперимент

Измерения *КГ* проводятся по температурной зависимости растворимости кварца в воде (m_{eq}) при допущении равновесной концентрации кремнезема в *ГР* и сохранения этой концентрации при подъеме раствора к поверхности. В основе *КГ* лежит реакция кремнезем–вода, скорость которой описывается разностью скоростей растворения и осаждения кварца (Rimstidt, Barnes, 1980):

$$dm/dt = (S/M) k_d(1 - m/m_{eq}), \quad (1)$$

где t – время, k_d – константа скорости растворения кварца. В модели *КГ*, построенной в работе (Rimstidt, Barnes, 1980), *ГР* с водой, насыщенной кремнеземом относительно кварца, расположен на глубине 2 км при температуре 300°C. Вода из *ГР* поднимается по порам и трещинам вмещающей породы и остывает у поверхности до 25°C. Позднее мы повторили эти расчеты (Алексеев, 1997) методом конечных разностей с использованием уравнения (1), температурных зависимостей k_d и m_{eq} , а также времени нахождения раствора (Δt) на температурной ступени ΔT :

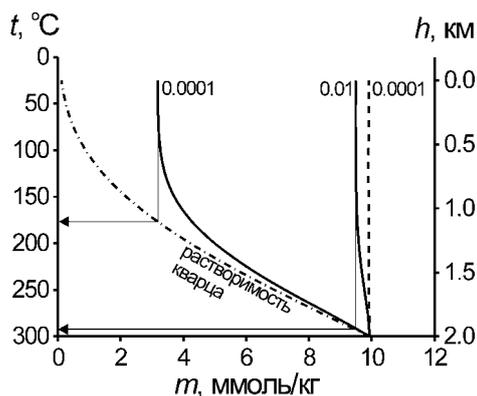


Рис. 1. Показания кварцевого геотермометра (тонкие прямые линии со стрелками) в модели (Rimstidt, Barnes, 1980) для $S/M = 1 \text{ м}^2/\text{кг}$ при разных скоростях подъема раствора v (м/с) согласно расчетам, выполненным в работе (Rimstidt, Barnes, 1980) (пунктир) и в данной работе (сплошные линии) по тем же уравнениям.

$$\Delta t = \Delta T / (vg), \quad (2)$$

где g – градиент температуры. Исходная концентрация кремнезема на последующей температурной ступени приравнивалась конечной концентрации на предыдущей ступени. Расчеты выполнялись от 300 до 25°C с малым шагом ($\Delta T = 0.001^\circ$), который обеспечил их высокую точность. Сравнение двух расчетов выявило их существенное расхождение, вызванное ошибками раннего моделирования (Рис. 1).

Еще один недостаток раннего моделирования заключался в игнорировании возможности осаждения других модификаций кремнезема. Дело в том, что осаждение кварца в старой модели описано по уравнению (1) со значениями k_d , полученными при растворении кварца, т. к. предполагалось выполнение принципа микроскопической обратимости реакции (1). Более поздние эксперименты показали, что при осаждении кремнезема на затравки кварца эти значения на 3 порядка меньше (Алексеев и др., 2009), что означает нарушение этого принципа вдали от равновесия. При этом кремнезем осаждался сначала в виде АК, который при уменьшении пересыщения раствора ступенчато превращался во все более стабильные модификации кремнезема: опал-СТ, опал-С, кварц. Осаждение АК вместо кварца происходит также в трубопроводах геотермальных электростанций при уменьшении температуры (van den Heuvel et al., 2018), т. е. в условиях действия КГ. В зависимости от механизма нуклеации (гомогенная или гетерогенная), АК может осаждаться через полимеризацию в объеме раствора или через рост на поверхности затравок (van den Heuvel et al., 2018). Гетерогенный механизм лучше соответствует природным условиям, где раствор контактирует со стенками пор и трещин, которые выполняют роль затравок. Опубликован ряд работ, в которых измерялись скорости осаждения АК на затравках и получены уравнения скорости (Carroll et al., 1998; Faimon, Blecha, 2008).

Чтобы оценить надежность этих данных, выполнены опыты с дробленным кварцем (10–63 мкм), очищенным от пылевидных частиц (Алексеев и др., 2009) и водой ($S/M = 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$). В этих опытах сначала достигалось равновесие кварц–вода при 300°C, а затем эта система медленно охлаждалась в отключенной электропечи, имитируя подъем раствора из горячего ГР к холодной поверхности в условиях действия КГ. Изменение температуры в остывающей электропечи со временем аппроксимировано уравнением (Вольдек, 1978):

$$t(\text{час}) = U \ln[(T_\infty - T)/(T_\infty - T_0)], \quad (3)$$

где U – постоянная времени (подгоночный параметр), T_0 и T – температура тела в начале охлаждения (300°C) и при времени t , T_∞ – температура окружающей среды (21°C). Наименьшее среднее квадратичное отклонение рассчитанных и измеренных значений температуры (1.6°) получено при $U = -8.06$. Через 20 час после начала остывания электропечи, когда температура понизилась с 300 до 47°C, величина m в опытах

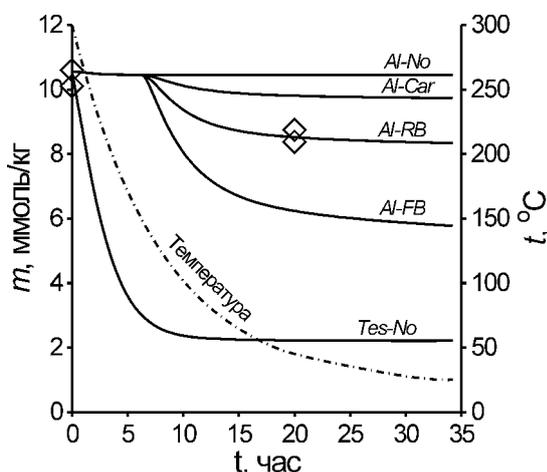


Рис. 2. Изменение концентрации SiO_2 в растворе (m) во времени (t) при охлаждении системы кварц–вода ($S/M = 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$), по результатам расчетов (кривые) и экспериментов (значки). В расчетах использовались значения k_d для кварца из работ Tester et al., 1998 (*Tes*) или Алексеев и др., 2009 (*Al*). Значения k_d для аморфного кремнезема не использовались (*No*) или взяты из работ Rimstidt, Barnes, 1980 (*RB*), Carroll et al., 1998 (*Car*), Faimon, Blecha, 2008 (*FB*).

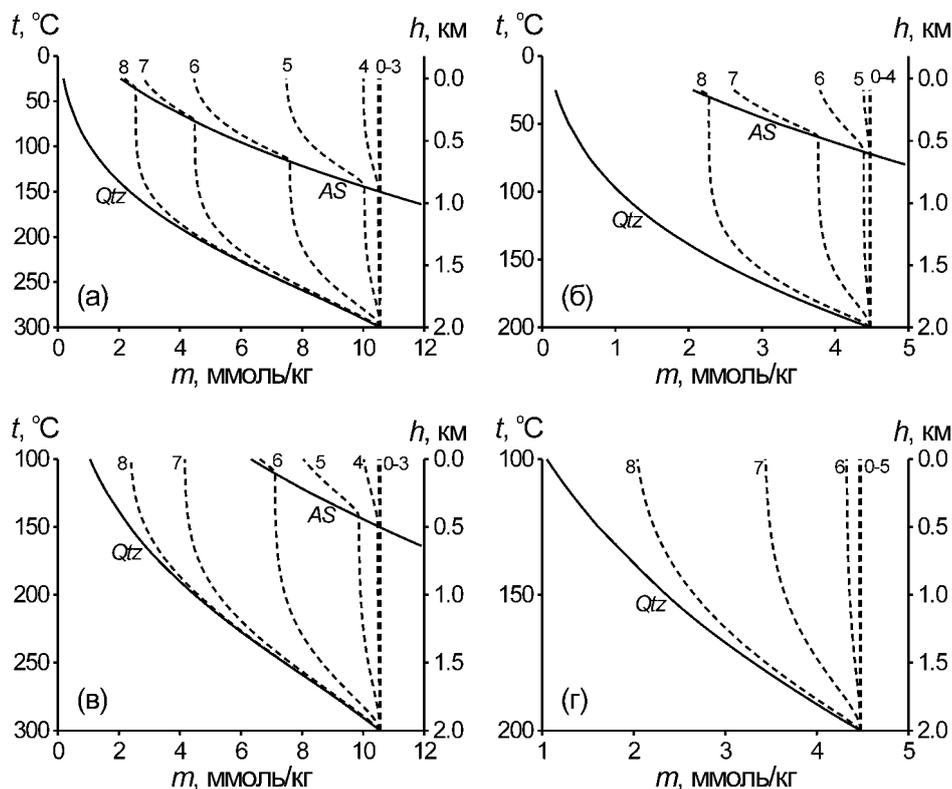


Рис. 3. Изменение концентрации растворенного кремнезема (m) при подъеме раствора из геотермального резервуара с температурой 300 (а, в) или 200°C (б, г) и охлаждении у поверхности до 25 (а, б) или 100°C (в, г). Числа показывают значения $n = \lg(S/M, \text{м}^2/\text{кг}) - \lg(v, \text{м}/\text{с})$. Величина k_d в расчетах между растворимостями кварца (Qtz) и аморфного кремнезема (AS) взята из работы (Алексеев и др., 2009), а в растворах, пересыщенных относительно AS, она взята для AS из работы (Rimstidt, Barnes, 1980).

уменьшилась незначительно, а кривая $Tes-No$, построенная с использованием k_d для кварца из работы (Tester et al., 1994), оказалась значительно ниже (Рис. 2). Наилучшее согласие с экспериментами получено в двухступенчатом расчете, где до насыщения АК использовалась k_d из (Алексеев и др., 2009), а выше – из (Rimstidt, Barnes, 1980) для АК. Эти кинетические данные использовались в последующем моделировании КГ.

Результаты нового моделирования зависели от S/M и v , но были одинаковыми при одинаковом отношении этих величин, поскольку именно такое отношение входит в уравнение (1), если учесть, что величина Δt связана с v выражением (2). По этой причине результаты моделирования (Рис. 3) показаны для разных значений $n = \lg[(S/M)/v]$, каждое из которых представляет собой набор пар значений S/M и v с одинаковым отношением между собой. Наиболее полная картина изменения состава раствора представлена в модели с максимальным диапазоном изменения температуры от 300 до 25°C (Рис. 3а). При низких значениях n (0–3) раствор не меняет свой состав при подъеме к поверхности, т. е. КГ дает верное значение температуры ГР. С увеличением $n > 3$ расчетные кривые все больше отклоняются в область меньших значений m , т. е. показания КГ все больше отклоняются от верного значения. Эти отклонения усиливаются в низкотемпературной области, вызывая изгиб расчетных кривых за счет более быстрого осаждения АК. Увеличение конечной температуры раствора у поверхности с 25 до 100°C (Рис. 3в) не привело к существенному изменению положения границы между верными и неверными показаниями КГ. Однако уменьшение начальной температуры раствора в ГР с 300 до 200°C (Рис. 3б) сдвинуло эту границу в область больших значений n на единицу, а одновременное увеличение конечной температуры раствора у поверхности с 25 до 100°C (Рис. 3г) сдвинуло эту границу еще на единицу.

Минимальные значения n в условиях действия $KГ$, вероятно, близки к 0, что эквивалентно $S/M = 1 \text{ м}^2/\text{кг}$ и $v = 1 \text{ м/с}$ (Rimstidt, Barnes, 1980; Okamoto, Tsuchiya, 2009). В экспериментах скорость охлаждения раствора менялась от 30 до 3 °/час. Для модели $KГ$ на рис. За эти скорости соответствуют значениям v от 0.06 до 0.006 м/с, т. е. они являются вполне реальными для природных условий.

Осаждение AK вместо кварца может объясняться влиянием дополнительного параметра, а именно, меньшим размером критического зародыша вследствие меньшей межфазовой энергии на границе минерал–раствор (Okamoto et al., 2010). Присутствие затравок ускоряет осаждение AK (Carroll et al., 1998). Это значит, что многочисленные кинетические исследования гомогенного осаждения AK непригодны для моделирования $KГ$ с шероховатыми стенками трещин, которые играют роль затравок и вызывают гетерогенное осаждение кремнезема. Скорость осаждения AK зависит не только от степени пересыщения раствора, но и от скорости создания этого пересыщения (Tobler, Benning, 2013), а также от pH и содержания Na в растворе (Bohlmann et al., 1980), содержания Al в AK (Carroll et al., 1998). Представление этих зависимостей в виде уравнений позволит в будущем выполнить более точное моделирование $KГ$, близкое к реальным природным процессам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев В.А. (1997) Кинетические особенности действия Na/K геотермометра. *Геохимия* (11), 1128–1138.
2. Алексеев В.А., Медведева Л.С., Старшинова Н.П. (2009) Кинетика осаждения кремнезема на затравки кварца при 200–300 °С. *Геохимия* (7), 775–779.
3. Вольдек А.И. (1978) Электрические машины. Л.: Энергия, 832 с.
4. Bohlmann E.G., Mesmer R.E., Berlinski P. (1980) Kinetics of silica deposition from simulated geothermal brines. *Soc. Petrol. Eng. J.* **20** (04), 239–248.
5. Carroll S., Mroczek E., Alai M., Ebert M. (1998) Amorphous silica precipitation (60 to 120 °C): Comparison of laboratory and field rates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62** (8), 1379–1396.
6. Faimon J., Blecha M. (2008). Interaction of freshly precipitated silica gel with aqueous silicic acid solutions under ambient and near neutral pH-conditions: A detailed analysis of linear rate law. *Aquat. Geochem.* **14** (1), 1–40.
7. Okamoto A., Saishu H., Hirano N., Tsuchiya N. (2010) Mineralogical and textural variation of silica minerals in hydrothermal flow-through experiments: Implications for quartz vein formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74** (13), 3692–3706.
8. Okamoto A., Tsuchiya N. (2009) Velocity of vertical fluid ascent within vein-forming fractures. *Geology* **37** (6), 563–566.
9. Rimstidt J.D., Barnes H.L. (1980) The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44** (11), 1683–1699.
10. Tester J.W., Worley W.G., Robinson B.A., Grigsby C.O., Feerer J.L. (1994) Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 25 to 625°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** (11), 2407–2420.
11. Tobler D.J., Benning L.G. (2013) In situ and time resolved nucleation and growth of silica nanoparticles forming under simulated geothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **114**, 156–168.
12. van den Heuvel D.B., Gunnlaugsson E., Gunnarsson I., Stawski T., Peacock C.L., Benning L.G. (2018) Understanding amorphous silica scaling under well-constrained conditions inside geothermal pipelines. *Geothermics* **76**, 231–241.

EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL ASSESSMENT OF KINETIC CONDITIONS OF QUARTZ GEOTHERMOMETER USE

Alekseyev V.A.
GEOKHI RAS, Moscow
alekseyev-v@geokhi.ru

Abstract. Quartz geothermometer (*QG*) allows you to determine the temperature of a geothermal reservoir (*GR*) located at depth by the concentration of SiO_2 in the solution that pours from this reservoir to the surface. An error was made in the initial modeling of *QG* (Rimstidt and Barnes, 1980), which unreasonably expanded the scope of *QG* application. Another disadvantage was ignoring the possibility of precipitation of metastable modifications of silica. To eliminate these shortcomings, a new mathematical modeling of *QG* was performed using the finite difference method and new kinetic data. The reliability of the data was assessed by using them in modeling the slow cooling of the quartz–water system and comparing the simulation results with the experimental results of this process. The best agreement between experiments and calculations was obtained when two-stage SiO_2 deposition was used in calculations, when amorphous silica (*AS*) and other modifications of silica were deposited from solutions supersaturated and unsaturated with respect to *AS*, respectively. The boundary values of the ratio of the deposition surface area to the mass of water (*S/M*) and the rate of rise of the solution (*v*) are determined, at which the model predicts the correct readings of *QG* for different temperatures of the solution in *GR* and at the surface.

Keywords: quartz geothermometer, amorphous silica, mathematical modeling, finite difference method, experiment

УДК 550.41

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕЙЗЕРИТОВ, КАК ИНДИКАТОР ЭВОЛЮЦИИ СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ КАМЧАТКИ

Бугаев И.А.¹, Бычков А.Ю.²
¹*ГЕОХИ РАН (Москва),*
²*МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва)*
iliabougayev@gmail.com

Аннотация. В статье показана экспериментальная работа по изучению адсорбционных свойств гейзеритов с двух геотермальных объектов: Долины гейзеров и источников Академии Наук. Показано изменение адсорбционных свойств гейзерита в зависимости от изменения pH для кислой и щелочной среды. В опыте видно, что точка нулевого заряда для силикагеля и гейзерита отличается и зависит от pH среды, и составляет 3 и 8.4 соответственно. Выявлено, что для гейзерита значение pH точки нулевого заряда поверхности не соответствует значению для поверхности кремнезема, но отвечает pH раствора, из которого гейзерит образовался.

Ключевые слова: Гейзериты, Долина гейзеров, адсорбция, pH, опал, точка нулевого заряда

Гейзерит – кремнистый осадок, состоящий преимущественно из опала, имеет белый, серый, розоватый и коричневый цвет, может быть пористым, бугристым, слоистым и натечным. Для него характерна слоистая текстура и наличие силифицированных остатков растений. Происхождение связано с пересыщением термальных вод относительно кварца, и из этих растворов под воздействием ряда факторов отлагаются гейзериты (кремнистые туфы) (Урусов, 2008).

Повышенное внимание к гейзеритам связано с исследованием термофильных микроорганизмов, общим сходством с отложениями кремнезема с Докембрийскими строматолитами, в результате жизнедеятельности микроорганизмов (цианобактерий), образующие органоседиментарными структурами, при отложении карбонатных осадков (Walter, 1972; Walter, 1976). Кроме того, эти образования могут служить возможными индикаторами эволюции

гидротермальных систем. Старение и раскристаллизация этих природных коллоидов могут приводить к образованию своеобразных нано- и мезоструктурированных фаз (Урусов, 2007).

Важной особенностью всех типов гейзеритов является участие микроорганизмов в отложении кремнезема. Зачастую здесь образуются бактериальные маты, содержащие различные количества кремнезема, в связи с этим гейзериты часто относят к биогенным отложениям. В ряде работ показано, что пленки микроорганизмов способствуют отложению кремнезема из пересыщенных растворов, формируют специфические структуры опала (Урусов, 2007).

Наблюдения на ряде термальных систем Камчатки позволяют выделить несколько генетически различных разновидностей гейзеритов.

Первый тип гейзеритов – субаэральные образования, формируются в воздушной среде. Периодическое орошение поверхности горячей водой, капиллярное поднятие и активное испарение приводит к быстрому отложению гейзерита в виде бугристых, игольчатых отложений на границе раздела раствор-воздух. Периодическое орошение особенно характерно для гейзеров и пульсирующих источников, где формируются конические постройки вокруг центральной ванны и шлейф в области выброса воды. Субаэральные гейзериты отлагаются с высокой скоростью от нескольких до десятков миллиметров в год. К субаэральным гейзеритам можно отнести и кремнистые корки, которые образуются на парящих термальных площадках за счет капиллярного поднятия воды. Главный фактор отложения гейзеритов этого типа – испарение воды с поверхности; (Рис. 1.).

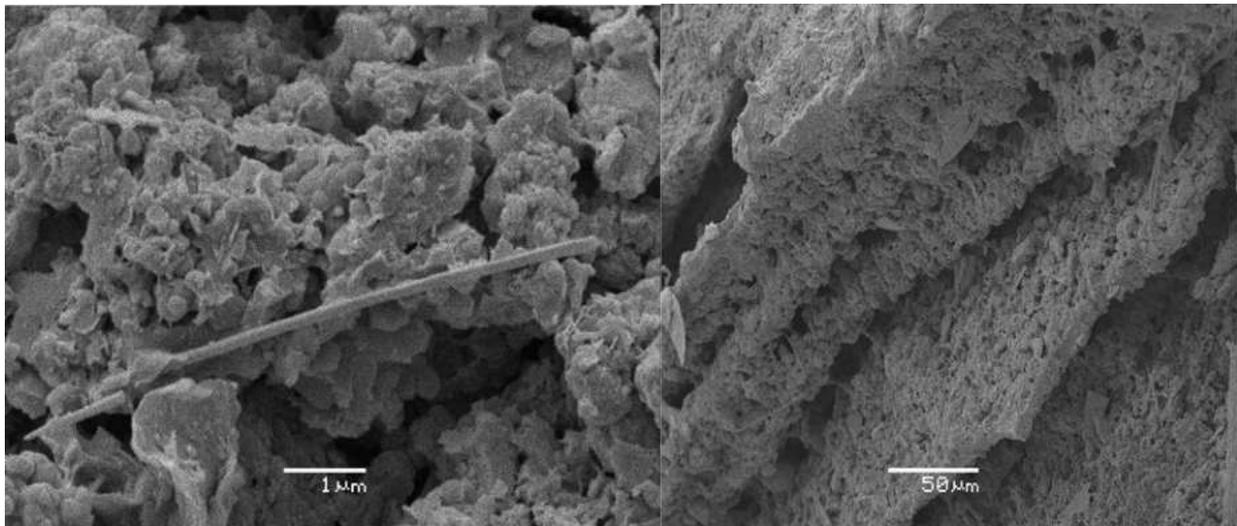


Рис. 1. Слоистое чередование слоев гейзерита субаэрального типа из Долины Гейзеров

Второй тип – субаквальные гейзериты формируются на дне водотоков с термальной водой. Для них характерно слоистое строение, гладкая поверхность, осложненная знаками ряби и течения.

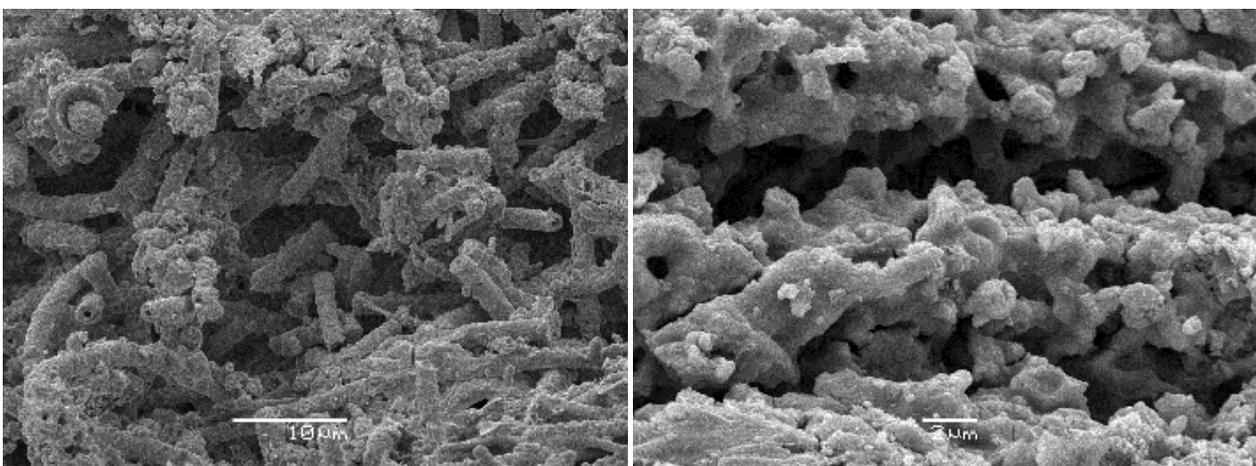


Рис. 2. Биогенная микроструктура современных гейзеритов субаквального происхождения.

зависимости от скорости течения меняется плотность гейзеритов: при большой скорости течения формируются, как правило, более плотные образования, в условиях стоячей воды часто возникают рыхлые, иногда порошкообразные и даже гелевые образования. Для плотных субаквальных гейзеритов характерна низкая скорость роста, как правило, не превышающая 1 мм в год, что определено по нарастанию кремнезёма на различные подложки. Главный фактор отложения субаквальных гейзеритов – старение пересыщенных растворов, сопровождающееся выпадения коллоидов кремнезема (Рис. 2).

Третий тип гейзеритов формируется в условиях смешения вод различного состава в водной среде или в толще проницаемого грунта. Они формируют постройки вокруг выходов термальных вод в холодных водоемах, валы и стенки в зонах смешения вод, а также пластовые тела в грунте. Гейзериты из разреза гравийных отложений состоят из коллоидных частиц SiO_2 различного размера как практически идеальной сферической формы, так и сплюснутых. Крупные глобулы имеют иерархическую структуру (Рис. 3), т. е. состоят из нескольких частиц меньшего диаметра.

Анализ результатов показывает, что все разновидности гейзеритов представлены опалом-А и основные различия связаны с микроструктурами, обусловленными расположением и формой агрегатов кремнезема. Микроорганизмы играют важную роль как в строении, так и в формировании гейзеритов.

Для эксперимента были отобраны образцы гейзеритов с двух геотермальных объектов: Долины гейзеров и источника Академии Наук. Образцы были помещены в муллитовый шариковый истиратель, измельчены, но не истерты, до фракции 0.25 мм, для создания равнотермального порошка. Это было сделано с целью сохранения основных структурных

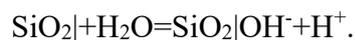
элементов гейзеритов – глобул кремнезема и корочки. Был проведен силикатный анализ в лаборатории Охраны геологической среды (МГУ), а удельная поверхность гейзеритов была определена методом БЭТ в Лаборатории механизмов транспорта в геологии (Тулуза, Франция). Для образца из источника Академии Наук он составила $120 \text{ м}^2/\text{г}$, а для образца из Долины гейзеров $-68 \text{ м}^2/\text{г}$. Аналогичный эксперимент был проведен для образца силикагеля для того, чтобы сопоставить его адсорбционные свойства с гейзеритом. Для этого был взят силикагель – реактив для хроматографии, для него также была определена удельная поверхность, составившая $200 \text{ м}^2/\text{г}$. Высокая удельная поверхность силикагеля обусловлена его пористостью.

Для проведения серии опытов по определению адсорбционных свойств, использовался стеклянный электрод сравнения, подсоединённый к аналитическому аппарату рН/иономеру «Мультитест ИПТ-113». При измерении использовался стеклянный рН-электрод ЭСЛ-43-07 (диапазон определения активности ионов 0.12 рН при $t = 0 - 50 \text{ C}$) в цепи с электродом сравнения ЭВЛ 1.МЗ.1. Для калибровки рН-электрода использовались буферные растворы: 0.1 НСl (рН = 1.08), цитратный буфер 0.05 мл (рН = 3.56) и боратный буфер 0.01 мл (рН = 9.18).

Для эксперимента были приготовлены растворы с различными значениями рН и ионной силой 0.1 с использованием растворов НСl, NaCl и NaOH. Навеска гейзерита заливалась соответствующим раствором в соотношении раствор: твердое 40:1 и размешивалась. Установление адсорбционного равновесия составляло 6 часов. Затем производилось измерение рН суспензии при помощи стеклянного электрода. Для учета растворимости гейзеритов сравнение производилось с опытом, в котором соотношение раствор: твердое составляло 400:1. Различие в концентрации ионов водорода в двух опытах интерпретировалось как адсорбция на поверхности гейзерита либо H^+ , либо OH^- .

Ошибка в определении адсорбции определялась по точности измерения активности ионов водорода, которая вычислялась по параметрам калибровочного графика. Необходимо отметить, что использование ионселективных электродов дает постоянную относительную ошибку определения величины. В нашем случае ошибка составляла 0.02 единицы определения величины рН, что соответствует 20 % ошибке в определении величины адсорбции.

Первый опыт проводился с силикагелем (Рис. 4). В области низких значений рН наблюдается адсорбция H^+ ионов. Она заметно ниже, чем адсорбция OH^- ионов в щелочной области. Это связано с тем, что как известно, поверхность кремнезема обладает сильными кислотными свойствами. Кроме того, это выражается в том, что рН точки нулевого заряда поверхности лежит в кислой области при рН=3. Такие значения типичны для поверхности кремнезема, на которой образуются сианольные группировки:



Вертикальной чертой в реакции показана поверхность кремнезема, на которой возникают кислотные группы, способные быть донорами H^+ (Ier, 1979).

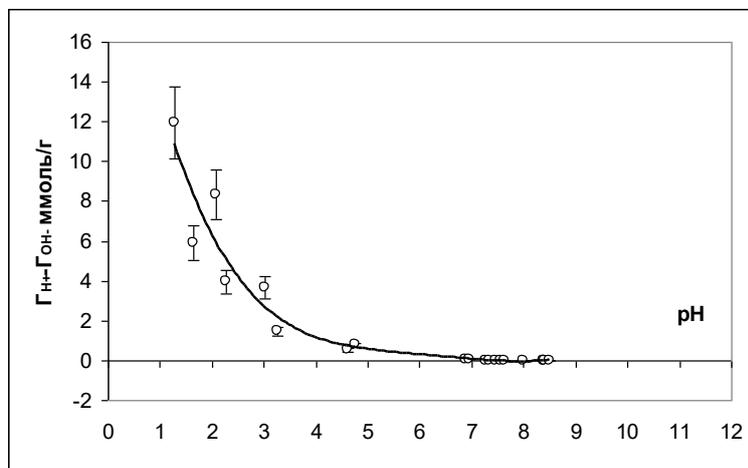


Рис. 5 Кислотно-основные свойства поверхности гейзерита из источников Академии Наук.

Аналогичные опыты были проведены с образцами гейзеритов (рис. 5 и рис. 6). Для образцов гейзеритов характерны более высокие величины удельной адсорбции в кислой среде, чем для силикагеля. Для субаквального гейзерита из источника Академии Наук она составляет 12 ммоль/г для рН=1, для образца субаэрального гейзерита Долины гейзеров – 6 ммоль/г. С учетом размера поверхности и дисперсности образцов, различающихся также в 2 раза (для образца из источника Академии Наук $120 \text{ м}^2/\text{г}$, для образца из Долины гейзеров – $68 \text{ м}^2/\text{г}$), можно сказать, что адсорбционная емкость поверхности практически одинакова. К сожалению, в опытах нам не удалось добиться насыщения поверхности и получения значения максимальной адсорбции как в кислой, так и в щелочной среде. На рис. 6. Приведена величина заряда поверхности $ГН^+ - ГОН^-$ в зависимости от рН для образца гейзерита из Долины Гейзеров. В кислой области на поверхности гейзерита происходит адсорбция ионов водорода, в щелочной – гидроксид-ионов. Выявлено, что значение рН точки нулевого заряда поверхности составляет 8.4, что не соответствует значению для поверхности кремнезема, но отвечает рН раствора, из которого гейзерит образовался.

Источники финансирования: госзадание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Урусов В.С., Шванская Л.В., Бычков А.Ю. Мохов А.В., Лабутова Е.А. Микроструктуры отложений кремнезема из термальных источников Камчатки // Доклады АН, 2008, том 418, № 1, С. 1–5
2. Урусов В.С., Шванская Л.В., Бычков А.Ю. Мохов А.В., Лабутова Е.А. Микроструктурные исследования гейзеритов Камчатки // Вестн. Моск. Ун-та, сер 4. Геология. 2008. № 5
3. Per RK. The Chemistry of Silica. N.Y.: Wiley, 1979. P. 866.
4. Walter M.R. A hot spring analog for the depositional environment of Precambrian iron formations of the lake Superior Region // Economic Geology. 1972. Vol. 67. P. 965–980.
5. Walter M.R. Geyserites of Yellowstone National Park: An example of abiogenic stromatolites. // In: Stromatolites. Developments in Sedimentology, N.20. 1976, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. P. 87–112.

ADSORPTION PROPERTIES OF GEYSERITES AS AN INDICATOR OF THE EVOLUTION OF MODERN HYDROTHERMAL SYSTEMS IN KAMCHATKA

Bugaev I.A.¹, Bychkov A.Y.²

¹*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow,*

²*Geol Faculty, Moscow State University
iliabougayev@gmail.com*

Abstract. The experimental work on the study of the adsorption properties of geysers from two geothermal objects: the Valley of Geysers and the springs of the Academy of Sciences was shown in the article. The change in the adsorption properties of geysers depending on the pH change for acidic and alkaline media was shown. The experiment shows that the zero charge point for silica gel and geysers differs (3 and 8.4, respectively) and depends on the pH of the medium. It was found that for geysers, the pH value of the zero charge point of the surface does not correspond to the value for the silica surface, but corresponds to the pH of the solution from which the geysers were formed.

Keywords: Geysers, Geysers Valley, adsorption, pH, opal, zero charge point

УДК 550.814

ПОВЕДЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛЬЦИЯ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ПРИРОДНОГО ПИРОХЛОРА В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Коржинская В.С.

*Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН,
Черноголовка, Московская область
vkor@iem.ac.ru*

Аннотация. Представлены экспериментальные результаты поведения натрия и кальция при растворении природного пироксена ($(Ca, Na)_2(Nb, Ta)_2O_6(O, OH, F)$) в хлоридных растворах HCl, KCl и NaCl с концентрациями от 0.01 м до 2 м для температур 300° – 550°С и давлений 50, 100 МПа в присутствии кислородных буферов Ni-NiO и Co-CoO. Установлено, что содержание Ca в растворе сильно увеличивается с ростом концентрации HCl и достигает значений $n \cdot 10^{-5}$ моль/кг H₂O в 0,01 м HCl и $n \cdot 10^{-2}$ моль/кг H₂O в 2 м HCl. В растворах KCl и NaCl содержание кальция практически не изменяется с ростом концентрации хлоридов. Во всех хлоридных растворах содержание Na увеличивается с ростом концентрации хлорида. Наибольшее содержание Na обнаружено в растворах NaCl и HCl. В растворах KCl содержание Na на 3 порядка ниже. В присутствии

кислородного буфера Ni-NiO содержание Ca в растворах HCl и KCl с концентрацией 0.01 m на порядок выше, чем для буфера Co-CoO. Для других концентраций HCl и KCl оно ниже менее одного порядка. Полученные результаты указывают на инконгруэнтную растворимость природного пирохлора в хлоридных растворах с преимущественным переходом в раствор натрия и кальция по сравнению с ниобием.

Ключевые слова: эксперимент, растворимость, пирохлор, кальций, натрий, хлоридные растворы, физико-химические условия

Данные исследования являются продолжением экспериментальных работ по растворению, переносу и отложению минералов Ta и Nb гидротермальными флюидами. Ранее нами изучалось поведение колумбита-танталита во фторидных и хлоридных растворах, что актуально для месторождений тантала, связанных с известково-щелочными, в том числе литий-фтористыми, гранитами («апогранитами») (Коржинская и др., 2014; Zraisky et al., 2010). Проведены исследования по поведению минералов пирохлора $(Ca, Na)_2(Nb, Ta)_2O_6(O, OH, F)$ и колумбита $(Mn, Fe)(Nb, Ta)_2O_6$ в карбонатных и щелочных растворах, характерных для месторождений Nb и Ta, генетически связанных со щелочными гранитами, щелочными сиенитами и карбонатитами (Korzinskaya et al., 2017; Котова и др., 2024).

В данной работе представлены экспериментальные результаты поведения натрия и кальция при растворении природного пирохлора $(Ca, Na)_2(Nb, Ta)_2O_6(O, OH, F)$ в хлоридных растворах HCl, KCl, NaCl с концентрациями от 0.01m до 2 m для температур $300^\circ - 550^\circ C$ и давлений 50, 100 МПа в присутствии кислородных буферов Ni-NiO и Co-CoO. Для экспериментов брали монокристаллы пирохлора из кор выветривания карбонатитового месторождения Татарка следующего состава: $Na_2O - 7,61\%$; $CaO - 14,28\%$; $Nb_2O_5 - 71,61\%$; $F - 5,18\%$; $TiO_2 - 0,83\%$; $Ta_2O_5 \leq 1\%$ вес. Длительность опытов составляла 30 – 15 суток. Опыты проводили в платиновых ампулах размером 10x0,2x60 мм на гидротермальной экзоклавиной установке высокого давления. Кислородные буферы Ni-NiO и Co-CoO помещались в реактор в контейнерах, изолированных от навески. Закалочный раствор анализировали ICP/MS и ICP/AES (масс-спектральный и атомно-эмиссионный) методами на ряд элементов (Nb, Ta, Na, Ca, Mn, Fe, Ti и др.). Для определения химического состава новообразованных фаз использовали рентгенофазовый и микрондовый (Sam Scan MV2300 (VE GA TS5130MM) методы анализа. Результаты экспериментов по изучению концентрационных и температурных зависимостей равновесных содержаний натрия и кальция при растворении пирохлора в растворах HCl, KCl, и NaCl при $T = 300^\circ - 550^\circ C$, $P = 50 - 100$ МПа представлены в таблице 1. На рис. 1 приведена концентрационная зависимость содержания натрия при растворении пирохлора в HCl, KCl, и NaCl растворах для $T = 550^\circ C$ и $P = 100$ МПа и буфера Co-CoO. Содержание Na во всех хлоридных растворах увеличивается с ростом концентрации хлорида. Наибольшее содержание Na обнаружено в растворах HCl и NaCl (см. табл. 1). В растворах KCl содержание натрия на 3 порядка ниже: для 0.01m KCl оно составляет $1.86 \cdot 10^{-3}$; для 2m KCl – $4.25 \cdot 10^{-2}$ моль/кг H_2O .

На рис. 2 приведена концентрационная зависимость содержания кальция в растворах HCl, KCl, и NaCl при растворении пирохлора для $T = 550^\circ C$ и $P = 100$ МПа и буфера Co-CoO. С ростом концентрации HCl равновесное содержание Ca при растворении пирохлора сильно возрастает и достигает значений $n \cdot 10^{-5}$ моль/кг H_2O в 0.01m HCl и $n \cdot 10^{-2}$ моль/кг H_2O в 2m HCl. В растворах KCl и NaCl содержание Ca практически не изменяется с ростом концентрации хлоридов.

Таблица 1. Экспериментальные данные по растворимости природного пирохлора в хлоридных флюидах.

№ опыта	Исходный раствор, моль/кг H ₂ O	Na, моль/кг H ₂ O	Ca, моль/кг H ₂ O	Nb, моль/кг H ₂ O
550°C, 100 МПа, буфер Co-CoO				
Px-173	0,01m HCl	2,57E-02	4,49E-05	2,78E-04
Px-169	0,1m HCl	0,127	7,59E-04	7,18E-05
Px-170	1m HCl	0,439	7,55E-02	2,99E-03
Px-178	2m HCl	0,522	3,24E-02	2,60E-03
Px-165	0,01m KCl	1,86E-03	4,03E-05	1,71E-07
Px-166	0,1 KCl	4,96E-03	4,64E-05	5,27E-07
Px-177	1m KCl	2,33E-02	2,50E-05	8,72E-07
Px-167	2m KCl	4,25E-02	2,03E-05	2,18E-06
Px-174	0,01m NaCl	0,103	7,73E-05	1,40E-07
Px-175	0,1m NaCl	8,70E-03	1,77E-04	6,78E-07
Px-176	1m NaCl	0,921	2,50E-04	3,12E-07
Px-172	2m NaCl	2,53	3,78E-04	2,96E-06
Px-213	1m LiCl	0,236	5,24E-04	≤ ПО
Px-214	2m LiCl	0,243	4,92E-04	2,48E-06
550°C, 100 МПа, буфер Ni-NiO				
Px-205	0,01mHCl	9,96E-03	3,69E-04	1,40E-06
Px-206	0,1mHCl	0,124	1,74E-03	2,48E-04
Px-207	1m HCl	0,21	0,12	2,07E-03
Px-208	2m HCl	0,689	6,49E-02	5,12E-03
Px-209	0,01m KCl	5,35E-03	8,31E-04	6,03E-05
Px-210	0,1m KCl	6,83E-03	1,20E-04	2,15E-06
Px-211	1m KCl	2,75E-02	6,24E-05	3,23E-06
Px-212	2m KCl	3,51E-02	2,22E-04	2,69E-06
400°C, 100 МПа, буфер Co-CoO				
Px-198	1m HCl	0,622	7,99E-02	5,27E-05
Px-197	0,1m HCl	0,108	3,12E-04	1,40E-06
Px-196	0,01m HCl	1,14E-02	1,37E-04	1,08E-07
Px-183	0,01m KCl	1,14E-02	≤ПО	4,74E-07
Px-184	0,1m KCl	1,63E-02	6,79E-05	9,58E-07
Px-185	1m KCl	3,19E-02	≤ ПО	1,61E-07
300°C, 100 МПа, буфер Co-CoO				
Px-179	0,01m HCl	1,18E-02	3,24E-05	1,61E-06
Px-180	0,1m HCl	8,30E-02	1,57E-02	1,94E-06
Px-181	1m HCl	9,13E-02	8,96E-02	1,41E-04
Px-182	2m HCl	0,826	0,134	2,48E-05
550°C, 50 МПа, буфер Co-CoO				
Px-203	0,1m HCl	5,16E-02	3,72E-03	5,60E-05
Px-202	1m HCl	0,345	5,03E-02	4,02E-03
Px-201	2m HCl	0,341	2,55E-02	1,88E-03
400°C, 50 МПа, буфер Co-CoO				
Px-192	0,1m Hcl	0,179	3,09E-04	4,86E-06
Px-193	1m HCl	0,627	0,113	3,01E-05
Px-194	0,1m KCl	6,61E-03	2,59E-04	2,15E-07
Px-195	1m KCl	1,34E-02	5,06E-03	2,80E-08

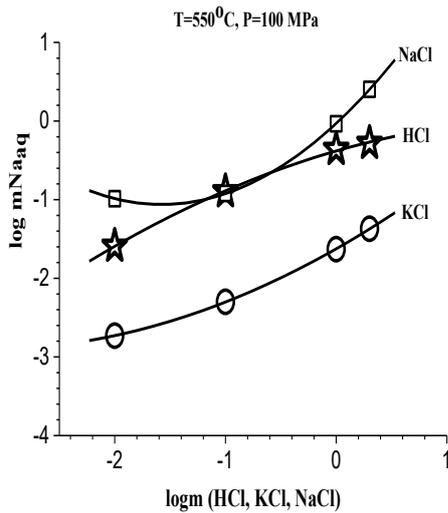


Рис. 1. Концентрационная зависимость содержания натрия при растворении пирохлора в хлоридных растворах NaCl, HCl, KCl ($T=550^{\circ}\text{C}$, $P=100$ МПа, буфер Co-CoO).

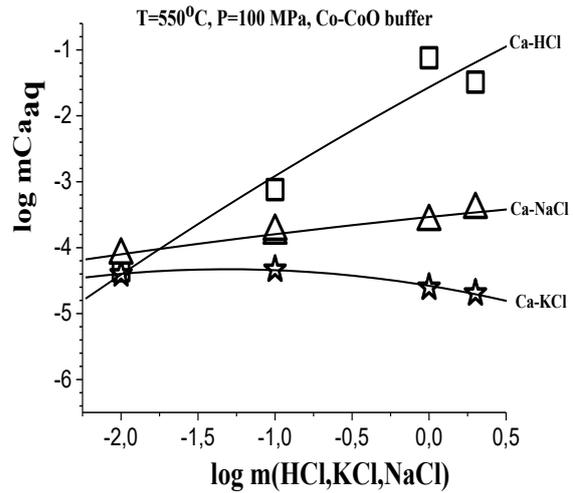


Рис. 2. Концентрационная зависимость содержания кальция при растворении пирохлора в хлоридных растворах HCl, NaCl, KCl ($T=550^{\circ}\text{C}$, $P=100$ МПа, буфер Co-CoO).

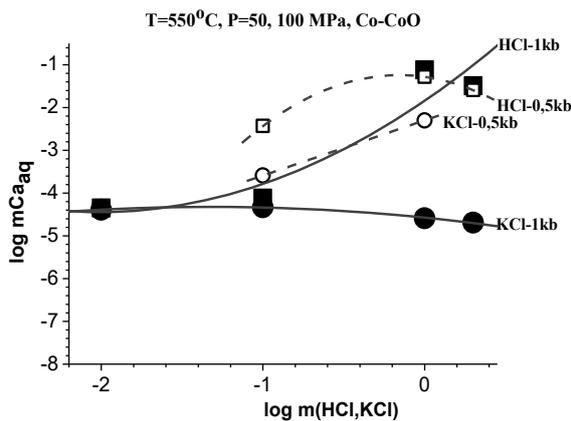


Рис. 3. Влияние давления на содержание кальция при растворении пирохлора в растворах HCl и KCl (400°C , $P = 50$ и 100 МПа, буфер Co-CoO).

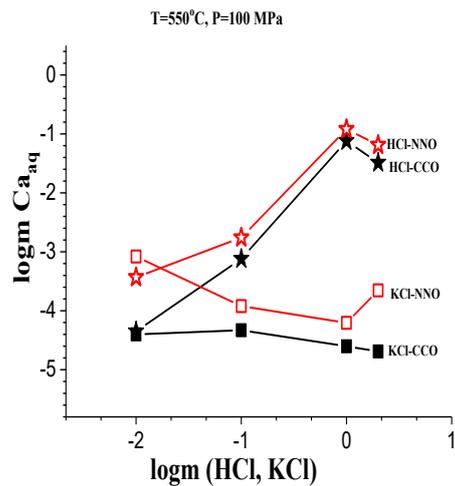


Рис. 4. Влияние окислительно-восстановительных условий (буферы Co-CoO и Ni-NiO) на равновесное содержание кальция при растворении пирохлора в HCl и KCl растворах ($T=550^{\circ}\text{C}$, $P=100$ МПа).

Исследование влияния давления для $T = 400^{\circ}\text{C}$ и 50 и 100 МПа на содержание кальция при растворении пирохлора в HCl и KCl растворах представлено на рис. 3. Эксперименты показали, что в растворах KCl содержание Ca с ростом давления увеличивается почти на 0,5–0,7 log. В растворах HCl содержание Ca имеет линейную зависимость, при этом мало изменяется с ростом давления

Установлено, что в области низких концентраций растворов HCl (0.01m) равновесное содержание кальция в присутствии буфера Co-CoO на порядок ниже, чем в присутствии буфера Ni-NiO (Рис. 4). С ростом исходной концентрации HCl до 1 m равновесное содержание Ca в присутствии обоих буферов становится практически

одинаковым. Для растворов KCl наблюдается аналогичная картина: в присутствии буфера Ni-NiO содержание кальция в растворе 0,01m KCl на порядок выше. Затем, в области концентраций (0,1 – 1m) KCl в присутствии буфера Ni-NiO содержание кальция незначительно выше (0,5 log).

Концентрационная зависимость поведения ниобия при растворении пирохлора в HCl, KCl и NaCl растворах представлена на Рис. 5. Как видно из рисунка, увеличение исходной концентрации HCl от 0.01m до 2m ведет к незначительному росту содержания ниобия в растворе, всего на порядок. При этом mNb для 0.01m HCl составляет $2.75 \cdot 10^{-4}$, а для 2m HCl – $2.63 \cdot 10^{-3}$ моль/кг H₂O. В исходных растворах KCl и NaCl концентрационные кривые для ниобия практически совпадают, при этом равновесное содержание Nb в этих растворах незначительное и составляет $1.40 \cdot 10^{-7}$ – $1.70 \cdot 10^{-7}$ моль/кг H₂O в 0.01m растворах KCl и NaCl, соответственно. С ростом исходных концентраций KCl и NaCl до 2 m, содержание ниобия возрастает всего на порядок и составляет для 2 m KCl – $2.19 \cdot 10^{-6}$ и для 2 m NaCl – $2.95 \cdot 10^{-6}$ моль/кг H₂O.

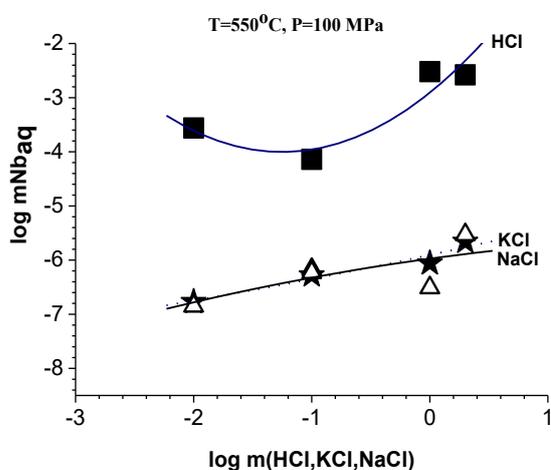


Рис. 5. Концентрационная зависимость равновесного содержания ниобия при растворении пирохлора в хлоридных растворах: HCl, KCl, NaCl для T = 550°C, P = 100 МПа (буфер Co-CoO).

Полученные результаты однозначно доказывают инконгруэнтную растворимость пирохлора в хлоридных растворах с преимущественным переходом в раствор натрия и кальция по сравнению с ниобием. На этом основании можно сделать заключение, что в хлоридных растворах произведение растворимости (насыщение) по пирохлору достигается за счет высокой концентрации натрия и кальция в растворе при более низкой растворимости ниобия.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН FMUF-2022–0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коржинская В.С., Котова Н.П., чл.-корр. Ю.Б. Шаповалов. Экспериментальное исследование растворимости манган-танталита и Ta₂O₅ в хлоридных растворах // ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, 2014, том 459, № 2, С.С. 194–197.
2. Котова Н.П., Коржинская В.С., чл.-корр. Ю.Б. Шаповалов. Экспериментальное исследование растворимости колумбита и пирохлора, оксидов тантала и ниобия в щелочных гидротермальных флюидах при 300–550°C, 50 и 100 МПа // ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, 2024, том 514, № 2, С.С. 270–280.
3. Korzhinskaya V.S., Kotova N.P. and Shapovalov Yu. B. Experimental Study of Natural Pyrochlore and Niobium Oxide Solubility in Alkaline Hydrothermal Solutions // Doklady Earth Sciences, 2017, V. 475(1), pp. 793–796.
4. Zaraisky G.P., Korzhinskaya V.S., Kotova N.P. // J. Mineral and Petrol. 2010. V. 99. № 3/4, pp. 287–300.

BEHAVIOR OF SODIUM AND CALCIUM DURING DISSOLUTION OF NATURAL PYROCHLORE IN CHLORIDE SOLUTIONS

Korzhinskaya V.S.

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS),
Chernogolovka, Moscow region
vkor@iem.ac.ru*

Abstract. The experimental results of the behavior of sodium and calcium at dissolution of natural pyrochlore $(Ca, Na)_2(Nb, Ta)_2O_6(O, OH, F)$ in chloride solutions HCl, KCl and NaCl with the concentrations from 0.01m to 2m for temperatures 300°-550°C and pressures 50, 100 MPa in the presence of oxygen buffers Ni-NiO and Co-CoO are represented. It is determined that the number of Ca in the solution increases markedly with the growth of HCl concentration and reaches the values $n \cdot 10^{-5}$ mol/kg H₂O in 0.01m HCl and $n \cdot 10^{-2}$ mol/kg H₂O in 2m HCl. In KCl and NaCl solutions, calcium content does not practically change with the growth of chlorides concentration. In all chloride solutions, Na content rises with the growth of chloride concentration. The biggest Na content is discovered in the solutions of NaCl and HCl. In KCl solutions Na content is 3 orders lower. In the presence of the oxygen buffer Ni – NiO the Ca content in HCl and KCl solutions with a concentration of 0.01 m is an order higher than that for the Co-CoO buffer. For other HCl and KCl concentrations it is lower of less than one order of magnitude. The obtained results point to the incongruent solubility of natural pyrochlorine in chloride solutions with the predominant transition into Na and Ca solution as compared to niobium.

Keywords: experiment, solubility, pyrochlore, calcium, sodium, chloride solutions, physicochemical conditions

УДК 550.814

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПРИРОДНОГО ПИРОХЛОРА И ОКСИДА НИОБИЯ В ХЛОРИДНЫХ ВОДНЫХ ФЛЮИДАХ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

Котова Н.П., Коржинская В.С.

*Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН
kotova@iem.ac.ru; vkor@iem.ac.ru*

Аннотация. Изучено влияние физико-химических параметров (концентрации растворов, температуры, давления, окислительно-восстановительных условий) на растворимость природного минерала пироклора и оксида ниобия в модельных водно-солевых флюидах HCl, KCl, NaCl, LiCl с концентрациями 0.01 – 2 m при 300 – 550°C, 50 и 100 МПа (буферы Co-CoO и Ni-NiO). Установлено, что в гидротермальных хлоридных растворах, равновесных с указанными минералами, наблюдается положительная концентрационная зависимость содержания ниобия, как для пироклора, так и для Nb₂O₅. Влияние температуры, давления флюида и окислительно-восстановительных условий на растворимость Nb₂O₅ и пироклора незначительно. Проведен сравнительный анализ предельных содержаний Nb при растворении Nb₂O₅ и пироклора в растворах HCl и KCl в диапазоне концентраций 0.01 – 2 m при 550°C и 100 МПа.

Ключевые слова: эксперимент, растворимость, пироклор, оксид ниобия, флюид, физико-химические условия

Исследование распределения тантала и ниобия между флюидом и магматическим расплавом в области сравнительно невысоких *P* и *T* представляют большой интерес для

понимания проблемы источника этих металлов и физико-химических условий генезиса месторождений Ta и Nb, связанных с гранитоидным и щелочным магматизмом (Beus A.A.et. al., 1962). Поэтому специальные экспериментальные исследования растворимости тантало-ниобатов сложного состава (колумбит, пирохлор и др.), а также простых оксидов Ta и Nb. во фторидных, хлоридных, щелочных, карбонатных растворах разной концентрации и T - P - fO_2 условиях, соответствующих физико-химическим параметрам постмагматических процессов, имеют первостепенное значение (Аксюк, 2002; Zraïsky et al. 2010; Коржинская и др., 2014; Котова, 2014).

Было изучено влияние физико-химических параметров (концентрации растворов, температуры, давления, окислительно-восстановительных условий) на растворимость природного минерала пирохлора и оксида ниобия в модельных водно-солевых флюидах HCl, KCl, NaCl, LiCl. В экспериментах использовали фрагменты природных монокристаллов пирохлора $(Ca, Na)_2(Nb, Ta)_2O_6(O, OH, F)$ из кор выветривания карбонатитового месторождения Татарка (состав по данным микрозондовских определений: Na₂O – 7,61 %; CaO – 14,28 %; Nb₂O₅–71,61 %; F – 5,18 %; TiO₂–0,83 %; Ta₂O₅≤1 % вес.) и химический реактив (β -Nb₂O₅) (марка осч), являющийся аналогом редко встречающегося в природе минерала ниобоксида. Опыты проводили на гидротермальной установке высокого давления УВД-1000 в заваренных платиновых пробирках при 300° – 550°C, $P=50$ – 100 МПа в условиях низкой фугитивности кислорода, соответствующей кислородным буферам Co-CoO и Ni-NiO. Концентрации растворов варьировали в пределах 0,01m – 2m. Продолжительность экспериментов составляла 15 – 30 суток. 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 микрозондового методов анализа (Cam Scan MV2300 (VE GA TS5130MM)).

Анализ закалочных растворов на определение концентрации Nb и элементов примесей проводился наиболее прецизионными и современными методами индукционно связанной плазмы ICP/MS и ICP/AES.

Ранее нами было обнаружено сильное отрицательное влияние повышения фугитивности кислорода на растворимость колумбита-танталита в HF и HCl растворах. Для выяснения влияния окислительно-восстановительных условий на растворимость природного пирохлора $(Ca, Na)_2(Nb, Ta)_2O_6(O, OH, F)$ в хлоридных растворах была проведена серия экспериментов в 0,1 и 1 m растворах HCl и KCl при 400° и 550°C и 100 МПа в присутствии твердофазовых кислородных буферов Co-CoO и Ni-NiO. Обнаружено, что в восстановительных условиях (буфер Co-CoO) растворимость пирохлора выше, чем в присутствии буфера Ni-NiO. Все дальнейшие опыты были проведены в присутствии буфера Co-CoO.

Результаты экспериментов по изучению концентрационных зависимостей равновесного содержания ниобия при растворении оксида ниобия и пирохлора в растворах HCl, KCl, NaCl и LiCl при $T = 550$ °C, $P = 100$ МПа (буфер Co-CoO) представлены на Рис. 1 (а, б).

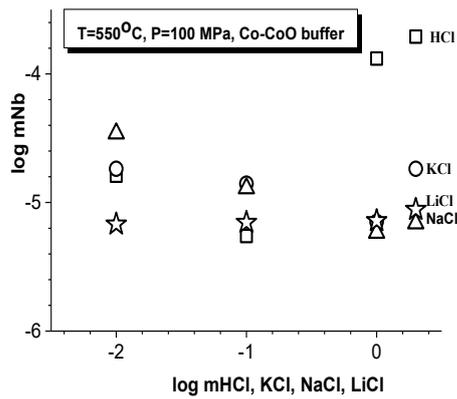


Рис. 1(а). Концентрационная зависимость растворимости Nb_2O_5 в хлоридных растворах (HCl, KCl, NaCl, LiCl) при $T=550^\circ\text{C}$, $P=100\text{МПа}$ (буфер Co-CoO).

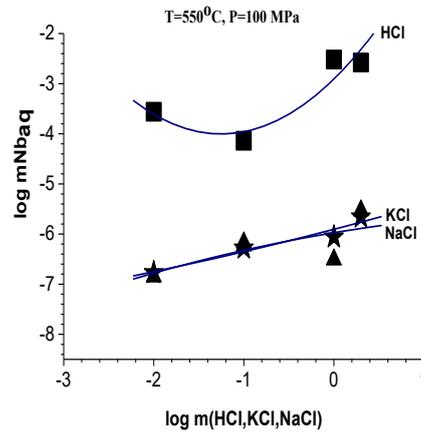


Рис. 1(б). Концентрационная зависимость равновесного содержания ниобия при растворении пироклора в хлоридных растворах (HCl, KCl, NaCl) при $T=550^\circ\text{C}$, $P=100\text{МПа}$ (буфер Co-CoO).

В ходе экспериментов обнаружено, что при растворении оксида ниобия в растворах HCl низкой концентрации с увеличением концентрации кислоты содержание ниобия в растворе уменьшается с $10^{-4.8}$ моль/кг H_2O в 0.01m HCl до $10^{-5.3}$ моль/кг H_2O в 0.1 m HCl, а затем с дальнейшим ростом концентрации кислоты увеличивается, достигая максимального значения $10^{-3.7}$ моль/кг H_2O в 2 m HCl (Рис. 1а).

В растворах KCl тренд изменения растворимости оксида ниобия от концентрации KCl носит отрицательный характер. При повышении концентрации хлорида калия содержание ниобия в растворе уменьшается с $10^{-4.7}$ моль/кг H_2O в 0.01m KCl до $10^{-5.2}$ моль/кг H_2O в 1 m KCl, а затем незначительно увеличивается до величины $10^{-4.7}$ моль/кг H_2O в 2 m KCl. Таким образом, можно заключить, что растворимость Nb_2O_5 в растворах KCl в области низких концентраций имеет тот же порядок, что и в растворах HCl, а в области концентраций 1 и 2 m на порядок ниже.

В растворах NaCl, по аналогии с растворами KCl, тренд изменения растворимости ниобия от концентрации NaCl носит отрицательный характер. При повышении концентрации хлорида натрия содержание ниобия в растворе уменьшается с $10^{-4.5}$ моль/кг H_2O в 0.01m NaCl до $10^{-5.2}$ моль/кг H_2O в 1 m KCl. В 2 m растворе NaCl содержание ниобия увеличивается лишь на 0.1 порядка, достигая величины $10^{-5.1}$ моль/кг H_2O .

В растворах LiCl с ростом концентрации хлорида лития содержание ниобия практически не меняется, оставаясь на одном уровне ($10^{-5.2}$ моль/кг H_2O).

Данные рентгенофазового метода анализа твердых продуктов опытов однозначно доказывают, что во всем изученном диапазоне концентраций хлоридных растворов оксид ниобия растворяется конгруэнтно, то есть без изменения состава. Исключением являются данные по растворимости оксида ниобия в 1 и 2 m растворах LiCl при $T=550^\circ\text{C}$ и $P=100\text{МПа}$, где Nb_2O_5 растворяется инконгруэнтно. При этом оксид ниобия частично замещается на ниобат лития LiNb_3O_8 .

Сравнение результатов опытов по изучению концентрационных зависимостей равновесного содержания ниобия при растворении оксида ниобия и пироклора в растворах HCl, KCl, NaCl (Рис. 2) показало, что содержание ниобия в растворах HCl для минерала пироклора с ростом концентрации увеличивается от 10^{-4} в 0.01 m HCl до 10^{-3} моль/кг H_2O в 2 m HCl (Рис. 2). При этом содержание ниобия для пироклора более чем на порядок выше, чем для оксида ниобия, что можно объяснить высокой растворимостью натрия и кальция,

присутствующих в пироклоре. Содержание ниобия для пироклора с ростом концентрации KCl увеличивается и составляет 10^{-7} для 0,01 m KCl; 10^{-6} моль/кг H₂O для 1 m KCl, но остается на три порядка ниже растворимости в HCl. При этом растворимость Nb₂O₅ в растворах KCl в области низких концентраций имеет тот же порядок, что и для HCl, а в области концентраций 1 и 2 m на порядок ниже. Но по сравнению с пироклором, растворимость оксида ниобия остается выше на 2 порядка в области низких концентраций раствора и на один порядок выше для высоких концентраций KCl. В растворах NaCl пироклор и оксид ниобия ведут себя по аналогии с растворами KCl и имеют тот же порядок растворимости.

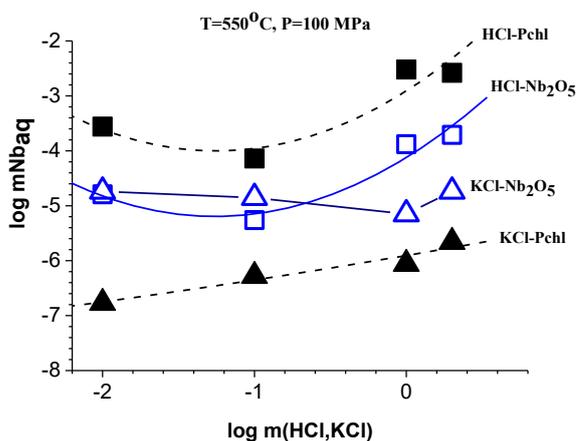


Рис. 2. Концентрационные зависимости равновесного содержания ниобия: при растворении пироклора (Pchl) и Nb₂O₅ в хлоридных растворах (HCl, KCl) при T = 550°C, P = 100 МПа (буфер Co-CoO).

На Рис. 3 (а, б) представлены результаты изучения температурной зависимости равновесного содержания ниобия при растворении оксида ниобия и пироклора в растворах HCl разной концентрации при P = 100 МПа (буфер Co-CoO).

Исследования показали, что при T = 300°C равновесные содержания ниобия при растворении оксида ниобия в растворах 0, 1 m и 1m HCl совпадают (Рис. 3а). При повышении температуры от 300°C до 500°C содержание ниобия в растворе 0,1 m 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 m 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 (Рис. 3а).

Данные рентгенофазового метода анализа твердых продуктов опытов однозначно доказывают, что во всем изученном диапазоне концентраций хлоридных растворов HCl во всем изученном диапазоне температур при P = 100 МПа оксид ниобия растворяется конгруэнтно, то есть без изменения состава.

В ходе экспериментов по изучению температурной зависимости растворимости пироклора (Рис. 3б) обнаружено, что при растворении пироклора в растворах HCl разной концентрации (0,01m, 0,1m и 1m) в области температур 300–550°C и P = 100 МПа при повышении температуры от 300 до 400°C наблюдается отрицательная температурная зависимость. При дальнейшем повышении температуры от 400°C до 550°C наблюдается увеличение равновесного содержания ниобия в растворах HCl: с 10^{-7} моль/кг H₂O до $10^{-3.5}$ моль/кг H₂O в растворах 0,01m HCl; с $10^{-5.8}$ моль/кг H₂O до 10^{-4} моль/кг H₂O в растворах 0,1m HCl и с $10^{-3.5}$ моль/кг H₂O до $10^{-2.5}$ моль/кг H₂O в растворах 1m HCl.

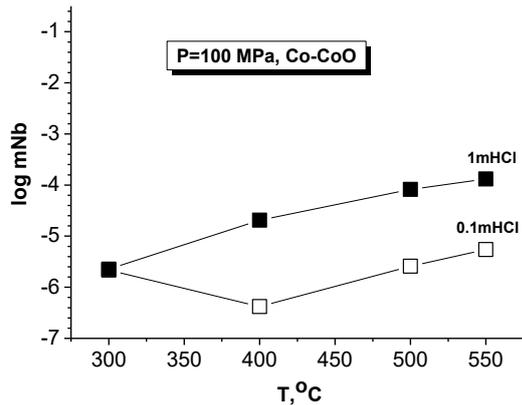


Рис. 3(а). Температурная зависимость равновесного содержания ниобия при растворении Nb_2O_5 в растворах HCl при $P = 100$ МПа (буфер $Co-CoO$).

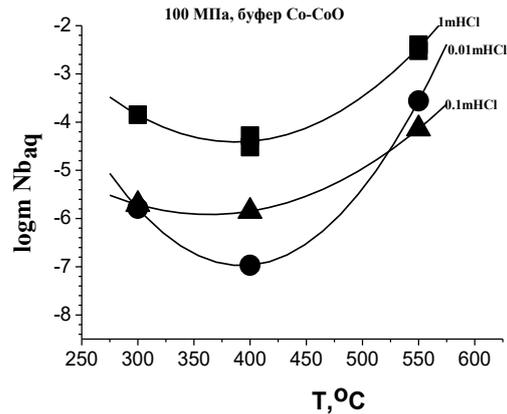


Рис. 3(б). Температурная зависимость равновесного содержания ниобия при растворении пирохлора в растворах HCl при $P = 100$ МПа (буфер $Co-CoO$).

Для определения влияния давления на растворимость пирохлора и оксида ниобия в водных хлоридных флюидах HCl и KCl проведена серия экспериментов при давлении 50 и 100 МПа. Анализ полученных данных по растворимости оксида ниобия в 0.1m растворах HCl при $T = 550^\circ C$ и $P = 50, 100$ МПа. Показал, что при повышении давления от 50 до 100 МПа равновесное содержание Nb в растворах 0,1m HCl практически не изменяется, оставаясь на уровне $n \cdot 10^{-5.2}$ моль/кг H_2O . В 1m HCl растворах при повышении давления от 50 до 100 МПа равновесное содержание Nb увеличивается с $n \cdot 10^{-5.2}$ моль/кг H_2O до $n \cdot 10^{-3.8}$ моль/кг H_2O . В 0.1m и 1m растворах KCl повышение давления от 50 до 100 МПа приводит к увеличению равновесного содержания ниобия в этих растворах с $n \cdot 10^{-6}$ моль/кг H_2O до $n \cdot 10^{-5}$ моль/кг H_2O , соответственно.

На диаграмме (Рис. 4) приведены результаты экспериментов по изучению влияния давления на растворимость пирохлора в 0.1m и 1m растворах HCl и KCl при $T = 400^\circ C$ и $P = 50$ и 100 МПа (буфер $Co-CoO$). Установлено, что в растворах HCl влияние давления на растворимость пирохлора незначительно. При повышении давления от 50 до 100 МПа увеличение равновесного содержания ниобия составляет всего около 0.5 log. В растворах KCl увеличение содержания ниобия с ростом давления от 50 до 100 МПа составляет 0.7 log для 0.1 m KCl и 1.2 log – для 1m KCl .

Сравнительный анализ предельных содержаний Nb при растворении Nb_2O_5 и пирохлора в хлоридных растворах при $550^\circ C$ и 100 МПа позволяет сделать вывод о том, что в гидротермальных хлоридных растворах, равновесных с указанными минералами, наблюдается положительная концентрационная зависимость содержания ниобия, как для пирохлора, так и для Nb_2O_5 . Влияние температуры, давления флюида и окислительно-восстановительных условий на растворимость Nb_2O_5 и пирохлора незначительно.

Полученные результаты однозначно доказывают инконгруэнтную растворимость пирохлора в хлоридных растворах с преимущественным переходом в раствор натрия и кальция по сравнению с ниобием. На этом основании можно сделать заключение, что в хлоридных растворах произведение растворимости (насыщение) по пирохлору достигается за счет высокой концентрации натрия и кальция в растворе при более низкой растворимости ниобия.

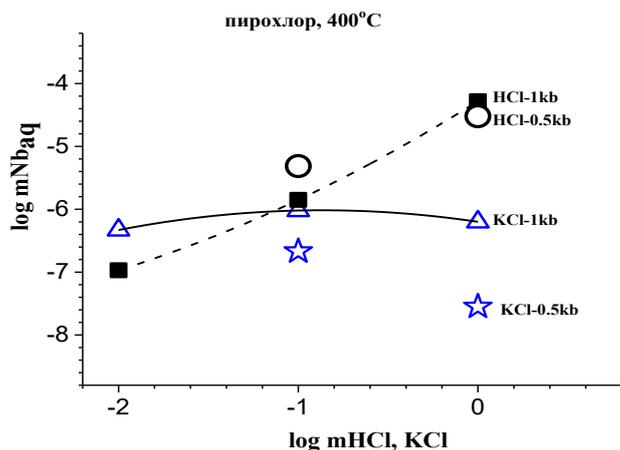


Рис. 4. Влияние концентрации HCl, KCl и давления флюида 50 и 100 МПа на растворимость пирохлора при 400°C (буфер Co – CoO).

Проведенные исследования позволяют сделать общий вывод о том, что во всем диапазоне изученных условий, во всех хлоридных растворах, как при низких, так и при высоких концентрациях хлоридов, 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 финансовой поддержке проекта Российской Федерации в лице Минобрнауки России, проект № 13.1902.24.44, соглашение № 075–15–2024–641.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксюк А.М. Экспериментально обоснованные геофториметры и режим фтора в гранитных флюидах // Петрология. 2002. 10. № 6. С. 630–644.
2. Коржинская В.С., Котова Н.П., член-корр. РАН Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование растворимости манган-танталита и Ta_2O_5 в хлоридных растворах. // Доклады Академии Наук. 2014. Т. 459. № 2. С. 194–197.
3. Котова Н.П. Экспериментальное исследование растворимости Nb_2O_5 во фторидных растворах при $T=550^\circ C$ и $P=500$ бар // Экспериментальная геохимия, 2014. Т. 2, № 3. С. 319. http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/03/Kotova_rus.pdf
4. Beus A.A., Severov E.A., Sitnin A.A., and Subbotin K.D. Albitized and greisenize granites (apogranites) // Akademiia Nauk SSSR. 1962. 196 p. (in Russian).
5. Zraisky G.P., Korzhinskaya V.S., Kotova N.P. Experimental studies of Ta_2O_5 and columbite-tantalite solubility in fluoride solutions from 300 to 550°C and 50 to 100 MPa // Miner. Petrol. 2010, V. 99. № 3–4. P. 287–300. doi:10.1007/s00710-010-0112-z.

STUDY OF THE BEHAVIOR OF NATURAL PYROCHLORE AND NIOBIUM OXIDE IN CHLORIDE AQUEOUS FLUIDS (BASED ON EXPERIMENTAL DATA)

Kotova N.P., Korzhinskaya V.S.

D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS

kotova@iem.ac.ru, vkor@iem.ac.ru.ac.ru

Abstract. The influence of physicochemical parameters (solution concentration, temperature, pressure, oxidation-reduction conditions) on the solubility of the natural mineral pyrochlore and niobium oxide in model water-salt fluids HCl, KCl, NaCl, LiCl with concentrations of 0.01 – 2 m at 300 – 550 °C, 50 and 100 MPa (buffers Co-CoO and Ni-NiO) was studied. It has been established that in hydrothermal chloride

solutions in equilibrium with the indicated minerals, a positive concentration dependence of the niobium content is observed for both pyrochlore and Nb_2O_5 . It has been established that in hydrothermal chloride solutions in equilibrium with the indicated minerals, a positive concentration dependence of the niobium content is observed for both pyrochlore and Nb_2O_5 . The influence of temperature, fluid pressure and redox conditions on the solubility of Nb_2O_5 and pyrochlore is insignificant. A comparative analysis of the maximum Nb contents was carried out when dissolving Nb_2O_5 and pyrochlore in HCl and KCl solutions in the concentration range of 0.01 – 2 m at 550 °C and 100 MPa.

Keywords: experiment, solubility, pyrochlore, niobium oxide, fluid, physicochemical conditions

УДК 550.4

О ГЕНЕЗИСЕ КУЛАРИТА

Новиков М.П., Некрасов А.Н., Горбачев П.Н.

Институт экспериментальной минералогии им. академика

Д.С. Коржинского РАН,

142432 Российская Федерация, Московская область, г. Черноголовка

novikovi@chgnnet.ru

Аннотация. Для выяснения генезиса золото-редкоземельно-фосфатной минерализации, приуроченной к черносланцевым толщам Северо-Восточного редкоземельного пояса проведены исследования состава природного куларита (фосфата редких земель Се-подгруппы), собственно монацита и рабдофанита данного региона, а также их синтетических аналогов, полученных в экспериментах по синтезу с полным набором всех редкоземельных элементов.

Образцы, содержащие микроконкреции куларита трех типов, различающихся цветом зерен сходны по содержанию оксидов редких земель. Как правило, во всех изученных образцах в том или ином количестве содержится торий и наблюдается прямая корреляция его с SiO_2 , что дает повод утверждать об образовании самостоятельной фазы $ThSiO_4$, соответствующую природному минералу хаттониту и кристаллизующимся в моноклинной сингонии, как и куларит.

Ключевые слова: куларит, хаттонит, ортофосфаты редких земель, микроконкреции, зональность кристаллов

Введение

Черносланцевым формациям, периодически образующимся в осадочной оболочке Земли, слагающим обширные пояса в складчатых областях, подчинены стратиформенные месторождения многих рудных металлов. Характерной особенностью таких месторождений является отсутствие видимой пространственной связи с интрузивными комплексами. Однако, анализ парагенезисов рудных металлов раскрывает генетические связи с магматизмом, причём, нередко определённого типа. Открытие черносланцевых формаций с подчинёнными им уникальными золото-редкоземельно-фосфатными (*куларитовыми*) месторождениями является крупнейшим достижением настоящего времени. География и ареолы распространения, связанные с черносланцевыми формациями куларитовых месторождений, описаны в работе (Некрасов, Некрасова, 1995). Собственно, куларит (ортофосфат редких земель Се-подгруппы) в массовом количестве был найден в Куларском кряже на северо-востоке Якутии в пределах Верхоянской складчатой системы в пермских и триасовых черносланцевых отложениях, обогащённых фосфатным веществом (Некрасова, Некрасов, 1982). Уникальность этого месторождения состоит в том, что наряду с добычей золота существует возможность попутного извлечения и редкоземельных элементов, представленных минералом куларитом, изоструктурного с монацитом,

являющегося по мнению первооткрывателей его аутигенной разновидностью. Само название минерала до сих пор вызывает спорные вопросы, однако следует признать, что морфологически он заметно отличается от собственно магматического монацита гранитоидов, изоструктурного с ним (Некрасова, 1995).

Методы исследований

Для детального исследования природного материала нами были отобраны три типа разновидностей куларита, различающиеся по цвету: серый, темно-серый и чёрный. Во всех случаях куларит представляет собой микроконкреции в виде эллипсоидных зёрен размером не более 1 мм (Рис. 1).

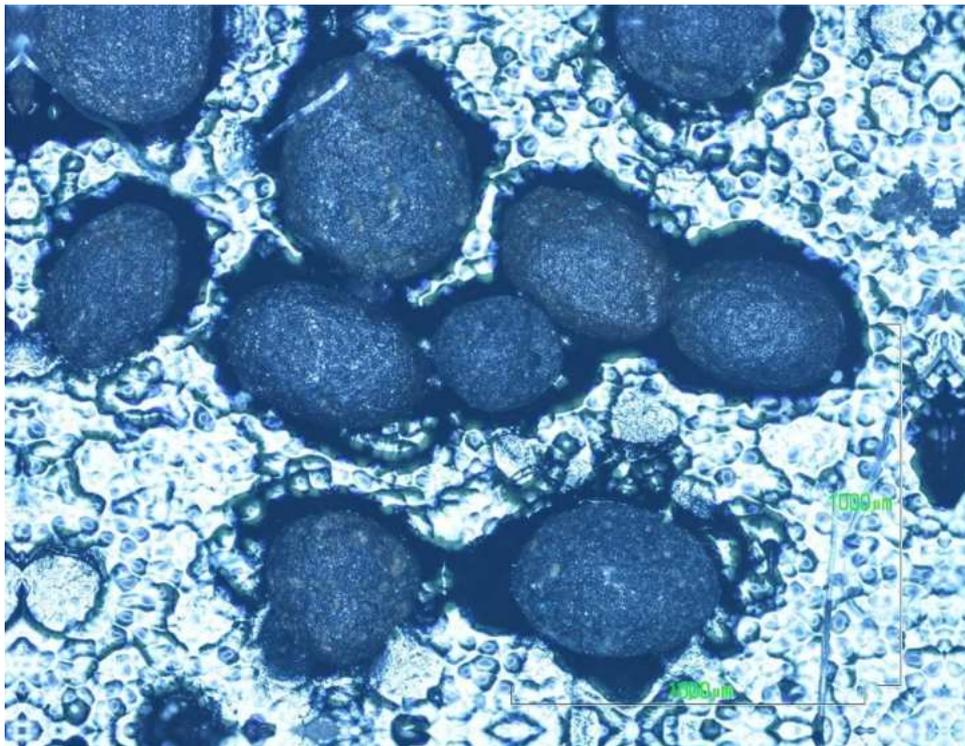


Рис. 1. Микроконкреции куларита под электронным микроскопом.

Электронно-зондовый микроанализ, включающий получение изображения исследуемого объекта во вторичных и отраженных электронах, а также рентгеноспектральный локальный микроанализ, выполнялся на цифровом электронном сканирующем микроскопе Tescan VEGA TS 5130MM (CamScan MV2300) TPPT, оснащенный YAG детекторами вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy 350 с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA PENTAFet x3. Расчеты результатов рентгеноспектрального микроанализа выполнялись с помощью программы пакета программ The Microanalysis Suite Issue 18d +SP3 (INCA Suite version 4.15).

Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ. Ток поглощенных электронов на эталонном образце кобальта (Co) составлял 200 нА. Размер электронного зонда на поверхности образца составлял 157 нм.

Результаты исследований

С помощью микрозондового анализа нами было проанализировано более 20 образцов и установлено, что в минерале с повышенным количеством кремнезёма (больше 3.6 мас %) существует прямая корреляция содержаний ThO₂ с SiO₂ (Табл. 1).

Таблица 1. Среднестатистическое содержание в процентном отношении SiO_2 и ThO_2 по данным микронзондового анализа в пересчете на 1 формульную единицу. Цифрами обозначены номера образцов.

№	SiO_2	ThO_2
1	50	50
2	49	50
3	50	49
4	50	50
5	49	50
6	48	50
7	49	50
8	50	50
9	50	50
10	50	49
11	49	50
12	49	50
13	50	50
14	50	50
15	50	49
16	50	50
17	49	50
18	50	50
19	49	50
20	50	50

Данное обстоятельство даёт повод утверждать, что образуется самостоятельная фаза ThSiO_4 в виде хаттонита (хэттонита). Таким образом, собственно, микроконкреции куларита представляют собой поликристалл. Хаттонит кристаллизуется в моноклинной сингонии, что даёт возможность легко входить в идентичную структуру, такую как куларит. Важно отметить, что параметры элементарных ячеек обоих минералов практически совпадают. Так, для куларита $a=6.77\text{Å}$, $b=7.04\text{Å}$, $c=6.46\text{Å}$, а для хаттонита $a=6.77\text{Å}$, $b=6.96\text{Å}$, $c=6.49\text{Å}$ соответственно (Pabst at. al., 1951). Сходство пространственных групп и параметров элементарных ячеек позволяет говорить об изотипии этих соединений. Поскольку хаттонит – минерал более высокотемпературный, нежели его аналог торит, и кристаллизующийся в тетрагональной сингонии, то можно говорить о более высоких параметрах образования куларита. Следовательно, можно предположить магматическое происхождение куларита.

Выводы

Очевидно, что и зональность большей части всех изученных образцов, и образование микроконкреций связано с единовременной кристаллизацией обеих минералов – куларита и хаттонита, а фосфор-содержащие черносланцевые толщи служат эффективным геохимическим барьером, на котором происходит разгрузка магматических гидротермальных растворов с образованием редко-земельного оруденения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Некрасов И.Я. Некрасова Р.А. Генетические особенности куларита. // Доклады Академии Наук, 1995, т. 344, № 1, С. 87–90.

2. Некрасова Р.А. Новые данные о составе фосфатной матрицы куларита. // Доклады Академии Наук, 1990, т. 312, № 2, С. 464–467.
3. Некрасова Р.А, Некрасов И.Я. Куларит-аутигенная разновидность монацита. // Доклады Академии Наук, 1982, т. 268, № 3, С. 688–692.
4. Pabst Adolf, Hutton C.O. Yuttonite. A new monoclinic thorium silicate. American Mineralogist, 1951, 36, P. 60–69.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН FMUF-2022–0003.

ABOUT THE GENESIS OF THE KULARITE

Novikov M.P., Nekrasov A.N., Gorbachev P.N.
*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS,
Chernogolovka, Moscow district, Russia
novikovi@chgnnet.ru*

Abstract. To clarify the genesis of gold-rare earth-phosphate mineralization confined to black shale strata of the North-Eastern rare earth belt, the composition of natural kularite (phosphate of rare earths of the Se subgroup), monazite and rhabdophanite of this region, as well as their synthetic analogues obtained in experiments on synthesis with a full set of all rare earth elements were studied.

Samples containing microconcretions of kularite of three types, differing in the color of grains, are similar in the content of rare earth oxides. As a rule, all the studied samples contain thorium in varying quantities and a direct correlation with SiO₂ is observed, which gives reason to assert the formation of an independent phase of ThSiO₄, corresponding to the natural mineral hattonite and crystallizing in the monoclinic syngony, like kularite.

Keywords: kularite, hattonite, rare earth orthophosphates, microconcretions, crystal zoning

УДК 550.4.02+550.84+552.11

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ NaF С ОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ НИОБИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Редькин А.Ф., Котова Н.П., Некрасов А.Н.
*Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН
redkin@iem.ac.ru; kotova@iem.ac.ru; alex@iem.ac.ru*

Аннотация. Взаимодействие Nb₂O₅ с растворами NaF при 300–900°C, и давлении 1–2 кб, в восстановительной обстановке (Ni-NiO, Co-CoO) приводит к образованию нестехиометрических соединений – оксифторидных Na-Nb бронз. При 300–550°C, 1 кб образуются кубические пирохлороподобные (*Fd $\bar{3}m$*) фазы состава – Na_{1.5}Nb₂O₅F_{1.1} с ПЭЯ *a*=10.504(4) Å. При 800 и 900°C, 2 кб образуются фазы состава Na_{0.13}Ca_{0.01}NbO_{2.5}F_{0.115} и Na_{0.24}Ca_{0.00}NbO_{2.5}F_{0.115}, предположительно тетрагональной структуры, представленные удлиненными (>100 мкм) кристаллами.

Ключевые слова: эксперимент, пирохлороподобные фазы, рамановская спектроскопия

При взаимодействии смеси пироклорового состава, содержащего дефицит CaO, $\text{NaF}+(1-x)\text{CaO}+\text{Nb}_2\text{O}_5$ и Nb_2O_5 с 1 mNaCl раствором были получены новые фазы состава $\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_{2.5}\text{F}_{1-x-y}$. Рентгенофазовый анализ продуктов опытов показал, что в базе данных “The Powder Diffraction File (PDF)” нет сведений о полученных соединениях. При 800 и 900°C новообразованные кристаллы находились в смеси с пироклором $\text{CaNaNb}_2\text{O}_6\text{F}$ и были представлены удлиненными ($>100\text{ мкм}$) кристаллами (Рис. 1, 2).

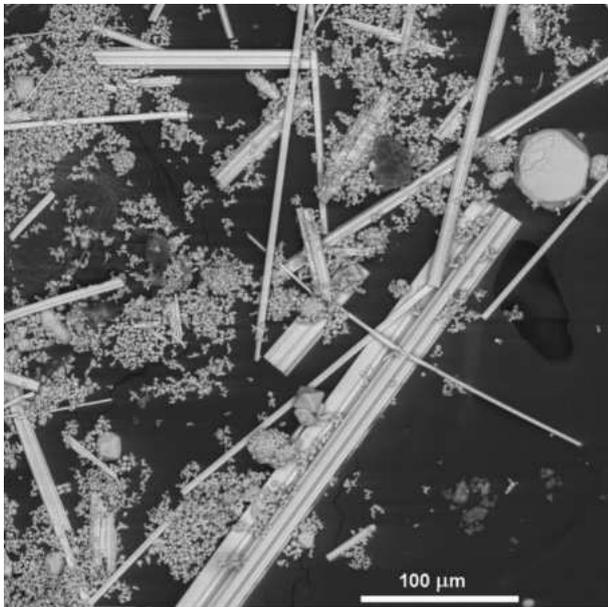


Рис. 1. SEM изображение продуктов опытов по синтезу пироклора $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$ при 800°C, давлении 2 кбар, в 1.0 mNaF .

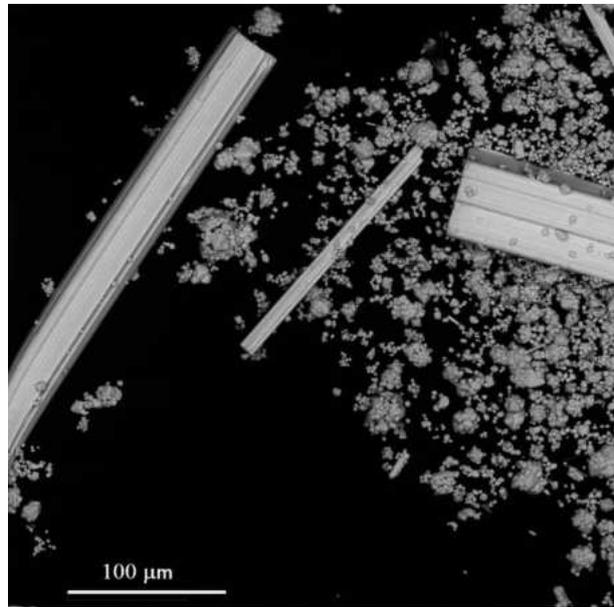


Рис. 2. SEM изображение продуктов опытов по синтезу пироклора $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$ при 900°C, давлении 2 кбар, в 1.0 mNaF .

Продукты опытов были запрессованы в полистирол, отшлифованы, после чего был проведен химический анализ образцов. Было установлено, что мелкие кристаллы октаэдрической формы представлены пироклором, практически идеального состава, с параметром элементарной ячейки $a=10.42(1)\text{ \AA}$ (Redkin et al., 2013), тогда как удлиненные кристаллы, полученные при 800°C, имеют состав $\text{Na}_{0.13}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_{2.5}\text{F}_{0.115}$ (11 измерений), а при 900°C – $\text{Na}_{0.24}\text{Ca}_{0.00}\text{NbO}_{2.5}\text{F}_{0.115}$ (15 измерений). Рентгенограммы новообразованных кристаллических фаз при 800 и 900°C, несмотря на их внешнее сходство (Рис. 3), существенно различаются. Если предположить, что обе фазы имеют тетрагональную структуру, типичную для вольфрамовых бронз (Ribnick et al., 1963), то им соответствуют параметры элементарной ячейки равные для опыта при 800°C: $a=5.24$, $c=23.886\text{ \AA}$, $V=655.8\text{ \AA}^3$; а для опыта при 900°C – $a=23.404$, $c=3.939\text{ \AA}$, $V=2158\text{ \AA}^3$.

Рентгенограммы фаз, полученных при 300–550°C, 1 кб, Co-CoO буфере (Рис. 4) еще в 2016 г. (Котова, 2017), не были тогда идентифицированы. При анализе XRD спектра было установлено, что все новообразованные фазы имеют химический состав $\text{Na}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_5\text{F}_{1.1}$, пироклоровую структуру ($Fd\bar{3}m$) с параметром элементарной ячейки (ПЭЯ), равном $a=10.504(4)\text{ \AA}$. Продукты опытов представлены хорошо оформленными кристаллами октаэдрической формы (Рис. 5) – типичной для пироклора. Выход продукта – 100%. Подобная пироклоровая структура впервые была описана в работе (Voivin et al., 2022). Согласно их данным, мелкокристаллическая фаза ($\leq 1\text{ мкм}$), полученная гидротермальным синтезом из Nb_2O_5 при 240°C в 0.02 mNaF , имела состав $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_5\text{F}_2$ с ПЭЯ = $10.5181(3)\text{ \AA}$.

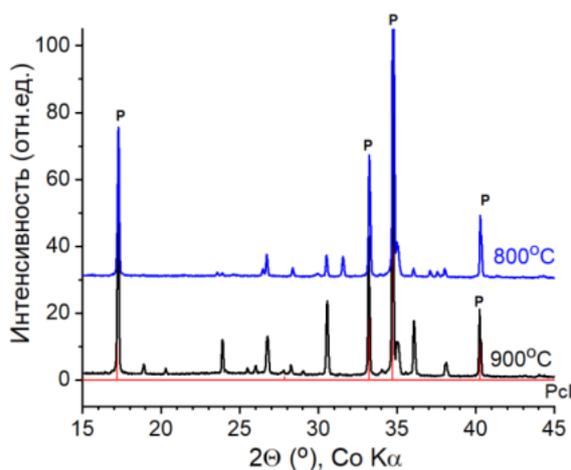


Рис. 3. XRD новообразованных фаз в опытах при 800–900°C, давлении 2 кбар в 1.0 *mNaF*. Эталон пирохлора (Pcl) PDF13–0254

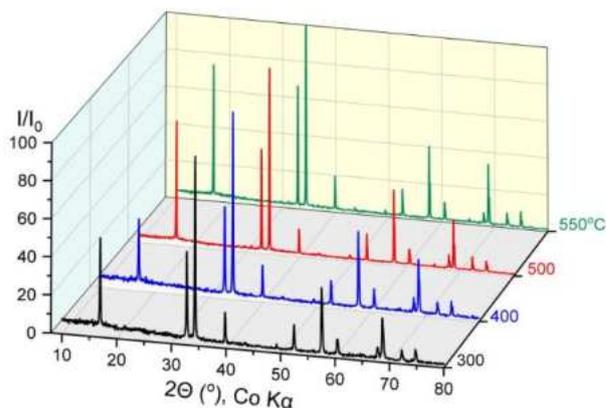


Рис. 4. 3D XRD новообразованных фаз в опытах по растворимости Nb_2O_5 при 300–550°C, давлении 1 кбар в 1.0 *mNaF*.

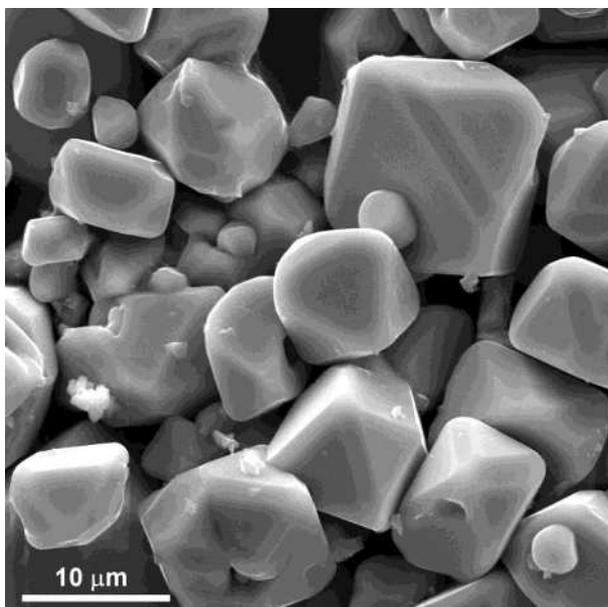


Рис. 5. SEM изображение продуктов опытов по растворимости Nb_2O_5 при 550°C, давлении 1 кбар в 1.0 *mNaF*, Co-CoO буфер.

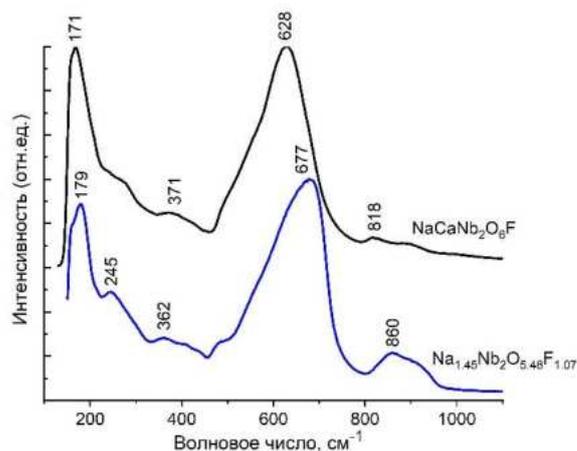
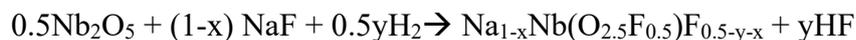


Рис. 6. КР спектры Pcl и $\text{Na}_{1.45}\text{Nb}_2\text{O}_{5.48}\text{F}_{1.07}$ – продукта опытов по растворимости Nb_2O_5 при 550°C, 1 кбар, 1.0 *mNaF*, Co-CoO буфер.

Новообразованная пирохлороподобная фаза из опыта при 550 °C была исследована методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР = рамановская спектроскопия) на приборе Renishaw (RM1000), оснащённым микроскопом Leica (НПФМИВ ИЭМ РАН) (Рис. 6).

В качестве эталона сравнения использован синтетический пирохлор состава $\text{CaNaNb}_2\text{O}_6\text{F}$). Анализ спектров указывает на то, что исследуемые соединения имеют большое сходство.

Проведенные исследования указывают на то, что взаимодействие Nb_2O_5 с растворами NaF при 300–800°C, и давлении 1–2 кб, в восстановительной обстановке (Ni-NiO, Co-CoO буферы) приводит к образованию нестехиометрических соединений – оксифторидных Na-Nb бронз:



В результате этой реакции выделяется свободная фтористоводородная кислота, – изменяется кислотность гидротермального раствора. T - P - fO_2 параметры и pH раствора в конечном итоге определяют химический состав и кристаллическую структуру новообразованных фаз.

При 300–550°C, 1 кб образуются кубические пирохлороподобные ($Fd\bar{3}m$) фазы состава $\sim Na_{1.5}Nb_2O_5F_{1.1}$ с ПЭЯ $a=10.504(4)$ Å. При 800 и 900°C, 2 кб образуются фазы состава $Na_{0.13}Ca_{0.01}NbO_{2.5}F_{0.115}$ и $Na_{0.24}Ca_{0.00}NbO_{2.5}F_{0.115}$, предположительно тетрагональной структуры, представленные удлиненными (>100 мкм) кристаллами.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России, проект № 13.1902.24.44, соглашение № 075–15–2024–641.

Авторы благодарны Дрожжиной Н.А. (ИЭМ РАН) за помощь в проведении рентгеновских анализов твердых продуктов опытов, Реутовой О.В. за оценку параметров новообразованных фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котова Н.П. Экспериментальное исследование влияния температуры на растворимость оксида ниобия в растворах NaF и LiF // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 18–19 апреля 2017 года. Отв. редактор О.А. Луканин. М: ГЕОХИ РАН. 2017. С. 134–135. ISBN 978–5–905049–16–3.
2. Boivin E., Pourpoint F., Saitzek S., Simon P., Roussel P., Kabbour H. An unusual O^{2-}/F^- distribution in the new pyrochlore oxyfluorides: $Na_2B_2O_5F_2$ ($B = Nb, Ta$) // Chemical Communications. 2022. 58 (14). P. 2391–2394.
3. Redkin A.F., Ionov A.M., Kotova N.P. Hydrothermal synthesis of pyrochlores and their characterization // Phys. Chem. Miner. 2013. V. 40. P. 733–745.
4. Ribnick A.S.; Post B.; Banks E. Phase transitions in sodium tungsten bronzes. In Nonstoichiometric Compounds // Am. Chem. Soc. 1963. 39. P. 246–253.

FEATURES OF THE INTERACTION OF NaF WITH NIOBIUM OXIDE COMPOUNDS IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS

Redkin A.F., Kotova N.P., Nekrasov A.N.

D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS

redkin@iem.ac.ru; kotova@iem.ac.ru; alex@iem.ac.ru

Abstract. The interaction of Nb_2O_5 with NaF solutions at 300–900 °C, and a pressure of 1–2 kb, in a reducing environment (Ni-NiO, Co-CoO) leads to the formation of nonstoichiometric compounds – oxifluoride Na-Nb bronzes. At 300–550 °C, 1 kb, cubic pyrochlore-like ($Fd\bar{3}m$) phases of the composition $Na_{1.5}Nb_2O_5F_{1.1}$ are formed with LC $a=10.504(4)$ Å. At 800 and 900 °C, 2 kb, phases of the composition $Na_{0.13}Ca_{0.01}NbO_{2.5}F_{0.115}$ and $Na_{0.24}Ca_{0.00}NbO_{2.5}F_{0.115}$ are formed, presumably of a tetragonal structure, represented by elongated (>100 microns) crystals.

Keywords: experiment, pyrochlore-like phases, Raman spectroscopy

УДК 549.642

СИНТЕЗ И БАРИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СОЕДИНЕНИЯ $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОКСЕНА.**Верченко П.А., Сеткова Т.В., Сливак А.В., Захарченко Е.С.***Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН,
Черноголовка
yapoletta@mail.ru*

Аннотация. Щелочной галлий-германиевый структурный аналог пироксена $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ был получен гидротермальным методом при температуре 600°C и давлении 100 МПа. Удлиненные, бесцветные агрегаты размером от 50 до 300 мкм кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственной группе $C2/c$; параметры элементарной ячейки: $a = 9.795(3) \text{ \AA}$, $b = 8.844(2) \text{ \AA}$, $c = 5.4543(16) \text{ \AA}$, $\beta = 104.97(3)^\circ$, $V = 456.5(2) \text{ \AA}^3$. Проведены исследования спектроскопических характеристик нового соединения в диапазоне длин волн $100\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$, в том числе методом *in situ* спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) была изучена барическая устойчивость $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ при давлениях до ~ 26 ГПа. Возможные структурные изменения установлены при давлениях ~ 6 ГПа и ~ 19 ГПа.

Ключевые слова: пироксены, КР-спектроскопия, гидротермальный синтез, германий

Введение

Пироксены являются распространенным семейством породообразующих минералов. Общая формула пироксенов и их структурных аналогов, может быть представлена в виде: $M2M1T_2O_6$, где $M2 - \text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+ \text{ и } \text{Li}^+$, $M1 - \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$ или In^{3+} , $T - \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}$. Широкий изоморфизм катионных позиций обуславливает химическое, а как следствие и структурное разнообразие как среди природных, так и среди химических соединений. Кристаллическая постройка пироксенов характеризуется цепочками тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, ориентированных вдоль оси c и соединенных мостиковым кислородом. В структуре пироксенов выделяются две неэквивалентные катионные позиции: $M1$ и $M2$. Пироксены делятся на ромбические (ортопироксены) и моноклинные (клинопироксены), кристаллизующиеся в различных пространственных группах, таких как $P2_1/n$, $Pbca$ и $P2_1/c$, $C2/c$.

Получение новых соединений со структурой пироксенов, включая те, которые не имеют аналогов в природе, изучение их кристаллохимических характеристик и потенциальных свойств – является актуальной задачей экспериментальной минералогии. Одним из таких соединений является щелочной галлий-германиевый пироксен. Соединение $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ было ранее получено (Redhammer, 2014) при высоких значениях давления (20 ГПа) и температуры (1200°C). Анализ литературных данных показывает, что синтетические аналоги других германиевых пироксенов, такие как $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ (Redhammer et al., 2011), $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ (Redhammer et al., 2008; Nenert et al., 2009), NaVGe_2O_6 (Emirdag-Eanes & Kolis, 2004) и $\text{NaMnGe}_2\text{O}_6$ (Chen et al., 2013), также представляют научный интерес.

Целью данной работы является установление условий гидротермального синтеза щелочного галлий-германий содержащего пироксена и его комплексное изучение, в том числе при высоком давлении, что позволит расширить знания о структурной вариативности и потенциальных применениях соединений со структурой пироксена.

Условия эксперимента

Эксперименты по гидротермальному синтезу Ga,Ge-пироксена проводили при $T = 600^\circ\text{C}$; $P = 100$ МПа. В качестве шихты была использована смесь оксидов галлия и германия, в соотношении 1:2 соответственно. Золотые ампулы объемом 2 см^3 заполняли

шихтой и щелочным раствором (8 мас.% NaOH) в соответствии с коэффициентом заполнения (Наумов, 1971), заваривали и помещали в установку высокого газового давления (УВД). Длительность опытов составила 8 дней.

Полученные в ходе гидротермального синтеза кристаллы анализировали под оптическим (МБС-10), поляризационным (Nikon Eclipse LV100pol) микроскопами. На дифрактометре Bruker D8-advance были сняты порошковые рентгенограммы полученной фазы. Параметры элементарной ячейки получены на монокристалльном дифрактометре Xcalibur AtlasS2, Gemini R-CCD. Состав образцов определяли на полированных поверхностях с углеродным напылением, с использованием растрового сканирующего микроскопа Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA Energy 450.

КР-спектры при стандартных условиях, снятые на приборе Renishaw (RM1000), оснащенном микроскопом Leica, с использованием твердотельного лазера $\lambda = 532$ нм, регистрировались при 50-кратном увеличении в течении 100 с.

Изучение барического воздействия на силикаты и их германиевые аналоги, играет важную роль для исследования земных недр. Известно, что пироксены демонстрируют разнообразные фазовые переходы в зависимости от состава, температуры и давления. В связи с этим, дополнительно проводилось изучение барической устойчивости соединения $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ методом *in situ* спектроскопии комбинационного рассеяния. КР-спектры образцов снимались 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. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 50' в пятно диаметром ~ 5 μm . Интенсивность возбуждения непосредственно перед образцом составляла ~ 0.7 мВт. Время накопления сигнала составляло 540сек (3x180сек). В работе использовались наковальни с 16ти гранной огранкой с размером кулеты 250 мкм, диаметр отверстия в рениевой прокладке 100 мкм. В качестве среды, передающей давление, использовался NaCl. Для определения давления в камере использована шкала флюоресценции рубина. КР-спектры щелочного галлий-германиевого пироксена в ячейке с алмазными наковальнями были получены при давлениях до ~ 26 ГПа с шагом 0.25-1 ГПа. Полученные спектры обработаны в программе Fytik 1.3.1.

Результаты и обсуждения

В результате опытов по гидротермальному синтезу были получены бесцветные прозрачные кристаллы размером от 50 до 300 мкм (Рис. 1а, б). Удлиненные агрегаты имеют призматический и столбчатый облик, наблюдается совершенная спайность по призме, углы между трещинами спайности равны $\sim 90^\circ$.

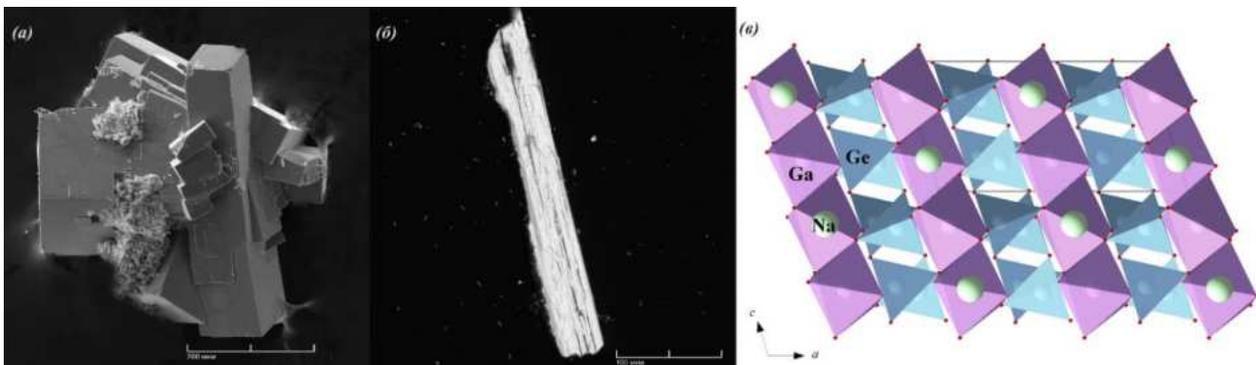


Рис. 1. СЭМ изображения синтезированных кристаллов $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ в виде сростков (а) и отдельного кристалла (б); (в) – проекция кристаллической структуры $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ на плоскость xz , визуализация в программе *Diamond* по структурным данным (Redhammer, 2014).

На основании порошковых данных и значениях КР-спектра была проведена идентификация фаз.

Согласно данным рентгеноспектрального микрозондового анализа, проведенного по 30 точкам спектра – химический состав соединения равномерен по всему образцу с содержанием 62.55 мас.% GeO_2 , 28.87 мас.% Ga_2O_3 и 8.53 мас.% Na_2O . Кристаллохимическая формула синтезированных кристаллов близка к идеальной $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$. Полученное соединение характеризуется моноклинной сингонией, пространственной группой $C2/c$ (Рис.1в). Параметры элементарной ячейки исследуемого соединения, представленные в таблице 1 отличаются от природных аналогов (Cameron, 1973) в сторону больших значений. Данное явление объясняется вхождением более крупных катионов галлия ($r_{\text{Ga}} = 0.62 \text{ \AA}$, в то время как радиусы алюминия и трехвалентного железа равны 0.53 \AA и 0.55 \AA соответственно) в позицию $M1$ и замещением атомов кремния ($r_{\text{Si}} = 0.26$) ионами германия ($r_{\text{Ge}} = 0.56$) в T -позиции. Так, объем элементарной ячейки Ga-Ge аналога в сравнении с природным жадеитом больше на $\sim 13\%$. Также стоит отметить, что параметры исследуемой фазы незначительно отличаются от структурных характеристик, уточненных в работе (Redhammer, 2014), что может быть связано с разными Р-Т условиями синтеза.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики Ga-Ge аналога пироксена, эгирина и жадеита.

$\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ (титульное соединение)	$\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ (Redhammer, 2014)	Эгирин $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ (Cameron, 1973)	Жадеит $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (Cameron, 1973)
$a = 9.795(3) \text{ \AA}$;	$a = 9.9279 (9) \text{ \AA}$;	$a = 9.658(2) \text{ \AA}$,	$a = 9.423(1) \text{ \AA}$,
$b = 8.844(2) \text{ \AA}$;	$b = 8.8550 (8) \text{ \AA}$;	$b = 8.795(2) \text{ \AA}$,	$b = 8.564(1) \text{ \AA}$,
$c = 5.4543(16) \text{ \AA}$;	$c = 5.4680 (6) \text{ \AA}$;	$c = 5.294(1) \text{ \AA}$,	$c = 5.223(1) \text{ \AA}$,
$\beta = 104.97(3)^\circ$;	$\beta = 107.5419 (11)$;	$\beta = 107.42(2)^\circ$,	$\beta = 107.56(1)^\circ$,
$V = 456.5(2) \text{ \AA}^3$	$V = 458.35 (8) \text{ \AA}^3$	$V = 429.1(1) \text{ \AA}^3$	$V = 401.8(1) \text{ \AA}^3$

Для синтетического соединения $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ был впервые получен КР спектр в диапазоне $100 - 1200 \text{ см}^{-1}$ (Рис.2). Согласно (Wang, et al, 2001), данный диапазон можно условно разделить на пять регионов: **(I): $1100-800 \text{ см}^{-1}$** с сильным асимметричным пиком вблизи 1000 см^{-1} и несколькими широкими и слабыми по интенсивности пиками на двух его плечах, которые соответствуют немостиковым внутренним колебаниям тетраэдров; **(II): $800-600 \text{ см}^{-1}$** с интенсивным дублетом или асимметричным одиночным пиком вблизи 670 см^{-1} , отвечающих модами растяжения связей $T-O_{\text{br}}-T$ (где O_{br} – мостиковый кислород, связывающий тетраэдры в пироксеновой цепочке); **(III): $600-450 \text{ см}^{-1}$** характеризуется группой перекрывающихся пиков умеренной интенсивности, относящихся к колебаниям $O-T-O$; **(IV): $450-300 \text{ см}^{-1}$** с группой интенсивных перекрывающихся пиков, внутренние колебания октаэдров $M1$ и $M2$; **(V): $<300 \text{ см}^{-1}$** , с несколькими пиками умеренной интенсивности, принадлежащих колебанию решетки. Количество, положения и относительные интенсивности пиков в каждой области будут отличаться для пироксенов с разным элементным составом. Так, для Ga-Ge пироксена основные пики сдвинуты в зону более низких значений волнового числа по сравнению с природными пироксенами (Guyot, et al, 1986), что связано с замещением атомов Si^{4+} более тяжелыми катионами Ge^{4+} . Длина связи Si-O в кремнекислородных тетраэдрах обычно варьирует от 1.60 до 1.65 \AA , в то время как расстояние Ge-O колеблется от 1.70 до 1.80 \AA (Wang, et al., 2003). Более низкие числа колебаний в германатах по сравнению с силикатами, ожидаются не только из-за увеличения

атомной массы тетраэдрического катиона, но и из-за более слабой прочности связи Ge-O. (Guyot, et al, 1986). Сравнительный анализ КР спектров минералов эгирина $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ (RRUFFID=R040054) и жадеита $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (RRUFFID=R050220) (Рис. 2) представлен в таблице 2.

Таблица 2. Волновые числа наблюдаемых полос (см^{-1}) минералов эгирина $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ (RRUFFID=R040054) и жадеита $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (RRUFFID=R050220) и титульного соединения $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$.

Жадеит	Эгирин	$\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$	
115.1095		113.9578	колебания решетки
145.5123	135.0515		
	162.0819	160.8453	
	180.9578	176.0314	
204.2876	214.8685	187.6897	
223.4797		234.3336	
374.8844	343.0082	307.3967	деформационные колебания O-T-O внутренние колебания октаэдров M1 и M2
386.8974	388.7049		
434.1441		400.5082	
	499.5865	445.8134	симметричные колебания растяжения T-O-T
525.1625	544.0054		
575.677	554.9259	534.2083	
699.2846	678.7038	559.5879	немостиковые внутренние колебания тетраэдров (SiO_4 и GeO_4)
778.9329	758.5151	772.4261	
885.5667	868.1086		мостиковые внутренние колебания тетраэдров (SiO_4 и GeO_4)
	931.236	803.2016	
990.8673	973.2798	831.6752	
1040.244	1044.524	878.0317	

Данные КР-спектроскопии при давлениях до 26.08 ГПа представлены на рисунке 3. Можно проследить изменение положений основных полос КР-спектра соединения $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ по мере повышения давления в ячейке, полосы постепенно смещаются в сторону увеличения значения волнового числа. При этом при давлении ~ 6 ГПа пропадает полоса на 159см^{-1} , а полосы на 113см^{-1} , 233см^{-1} , 400см^{-1} , 559см^{-1} и 878см^{-1} меняют угол наклона сдвига. При давлении ~ 19 ГПа появляется полоса на 425см^{-1} и исчезает полоса в диапазоне $113\text{-}159\text{см}^{-1}$. Подобные явление наблюдаются для некоторых природных пироксенов: жадеита (Sakamaki, et al, 2012) и сподумена (Jiang et al. 2025). Однако, в природном диопсиде $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, и синтетических $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, $\text{CaCoGe}_2\text{O}_6$, $\text{CaMgGe}_2\text{O}_6$ пироксенах (Tribaudino, et al, 20016) по данным *in situ* спектроскопии комбинационного рассеяния фазовых переходов до 8 ГПа не обнаружено.

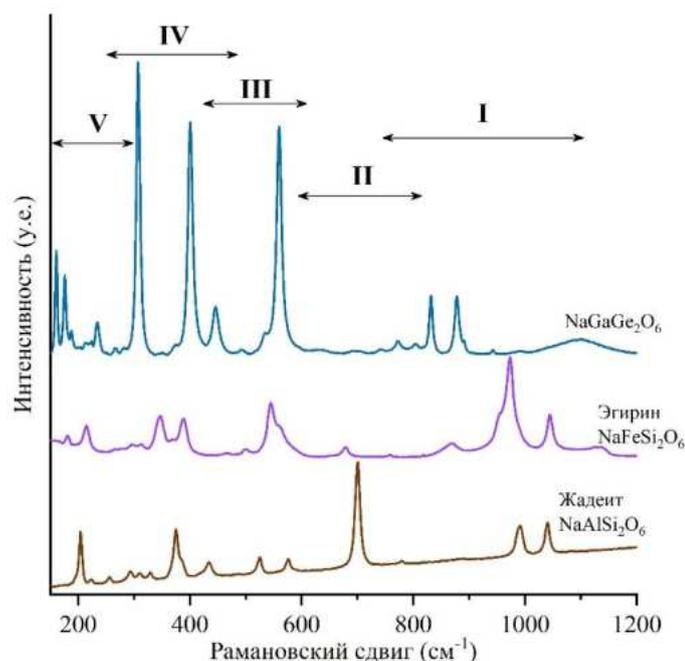


Рис. 2. Неполаризованные КР спектры синтезированных кристаллов ($\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$) в сравнении с природными – жадеитом(R050220) и эгирином(R040054).

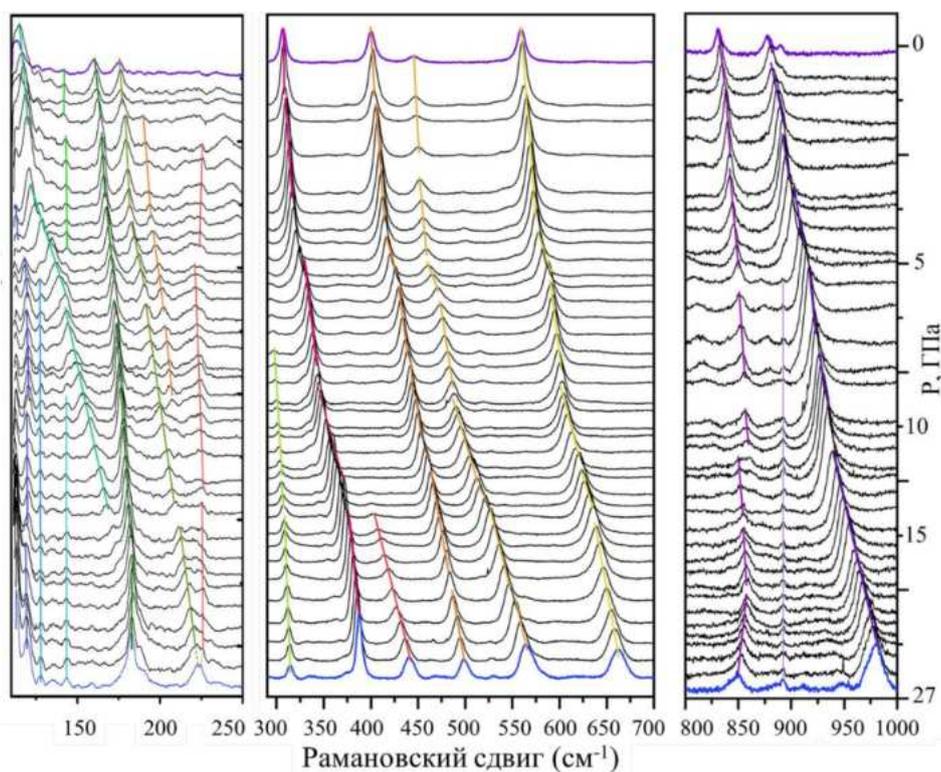


Рис. 3. Неполаризованные КР-спектры синтезированных кристаллов ($\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$), полученные при давлении в диапазоне 0.11 – 26.08 ГПа.

Заключение

Таким образом, кристаллы $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ – структурного аналога пироксена – были выращены гидротермальным методом при относительно низких P-T параметрах синтеза (температура 600°C и давление 100 МПа). Полученные бесцветные кристаллы размером до 300 мкм характеризуются пространственной группой $C2/c$ и параметрами элементарной ячейки: $a = 9.795(3) \text{ \AA}$, $b = 8.844(2) \text{ \AA}$, $c = 5.4543(16) \text{ \AA}$, $\beta = 104.97(3)^\circ$, $V = 456.5(2) \text{ \AA}^3$.

Впервые был получен КР спектр для данного соединения, проведено сравнение спектральных характеристик с жадеитом и эгирином — природными пироксенами, а также выполнено исследование барической устойчивости щелочного германата галлия в диапазоне давлений 0.11 – 26.08 ГПа. По данным КР-спектроскопии при значениях давления ~6 ГПа и ~19 ГПа установлены возможные структурные изменения соединения $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$.

Источники финансирования: тема НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин // М.: Атомиздат. 1971. 240 с.
2. Cameron M., Sueno S., Prewitt C.T., Papike J.J. High-temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene, and ureyite pyroxene // *American Mineralogist*. 1973. 58 594-618
3. Chen, J., Tian, W., Zhou, J., Lynch, V.M., Steinfink, H., Anthiram, A., May, A.F., Garlea, V.O., Neuefeind, J.C. & Yan, J. Crystal and Magnetic Structures and Physical Properties of a New Pyroxene $\text{NaMnGe}_2\text{O}_6$ Synthesized under High Pressure // *Am. Chem. Soc.* 2013. 135. 2776–2786.
4. Emirdag-Eanes, M. & Kolis, J.W. Hydrothermal synthesis, characterization and magnetic properties of NaVGe_2O_6 and LiVGe_2O_6 // *Mater. Res. Bull.* 2004. 39. 1557–1567.
5. Guyot F. et al. Comparison of the Raman microprobe spectra of $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ and Mg_2GeO_4 with olivine and spinel structures // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 1986. – Т. 13. – С. 91-95.
6. Jiang Y. et al. Crystal Chemistry, High-Pressure Behavior, Water Content, and Thermal Stability of Natural Spodumene // *Minerals*. – 2025. – Т. 15. – №. 3. – С. 307.
7. Lambruschi E. et al. Raman spectroscopy of $\text{CaM}^{2+}\text{Ge}_2\text{O}_6$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) clinopyroxenes // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2015. – Т. 46. – №. 6. – С. 586-590.
8. Nenert, G., Ritter, C., Isobe, M., Isnard, O., Vasiliev, A.N. & Ueda, Y. Magnetic and crystal structures of the one-dimensional ferromagnetic chain pyroxene $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ // *Phys. Rev.* 2009. B. 80. 024402.
9. Redhammer, G.J., Roth, G., Topa, D. & Amthauer, G. Chromium-based clinopyroxene-type germanates $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$ and $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$ at 298 K // *Acta Cryst.* 2008. C64. i21–i26.
10. Redhammer G.J. et al. Nuclear and incommensurate magnetic structure of $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ between 5 K and 298 K and new data on multiferroic $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2011. – Т. 38. – С. 139-157.
11. Redhammer, G.J., Tippelt G. Pyroxene-type compounds $\text{NaM}^{3+}\text{Ge}_2\text{O}_6$, with $\text{M} = \text{Ga, Mn, Sc}$ and In // *Acta Cryst.* 2014. C70. 852–857.
12. Sakamaki T. et al. Structure of jadeite melt at high pressures up to 4.9 GPa // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Т. 111. – №. 11.
13. Tribaudino M. et al. High-pressure Raman spectroscopy of $\text{Ca}(\text{Mg,Co})\text{Si}_2\text{O}_6$ and $\text{Ca}(\text{Mg, Co})\text{Ge}_2\text{O}_6$ clinopyroxenes // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2017. – Т. 48. – №. 11. – С. 1443-1448.
14. Wang A. et al. Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy // *American Mineralogist*. – 2001. – Т. 86. – №. 7-8. – С. 790-806.
15. Wang Y., Song J., Gies H. The substitution of germanium for silicon in AST-type zeolite // *Solid state sciences*. – 2003. – Т. 5. – №. 11-12. – С. 1421-1433.

SYNTHESIS AND HIGH-PRESSURE STABILITY OF NaGaGe₂O₆ WITH PYROXENE STRUCTURE

Verchenko P.A., Setkova T.V., Spivak A.V., Zakharchenko E.S.

D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka
yapoletta@mail.ru

Abstract. Sodium gallium germanate NaGaGe₂O₆ was obtained by hydrothermal method at T = 600°C and P = 100MPa. It adopts the structure of the pyroxene-type chain, with monoclinic symmetry and space group C2/c, unit cell parameters: $a = 9.795(3) \text{ \AA}$, $b = 8.844(2) \text{ \AA}$, $c = 5.4543(16) \text{ \AA}$, $\beta = 104.97(3)^\circ$, $V = 456.5(2) \text{ \AA}^3$. Colourless crystals of elongated morphology, ranging in size from 50 to 300 μm were grown. The spectroscopic characteristics of the new compound in the wavelength range of 100-1200 cm^{-1} have been investigated, including the *in situ* Raman spectroscopy study of the baric stability of NaGaGe₂O₆ at pressures up to ~26 GPa. Possible structural transformations were established at pressures of ~6 GPa and ~19 GPa.

Keywords: pyroxenes, Raman spectroscopy, hydrothermal synthesis, germanium

УДК 549.057

ЦИРКОНО- И ТИТАНОСИЛИКАТЫ - ИНДИКАТОРЫ ЩЕЛОЧНОСТИ В ЩЕЛОЧНЫХ ПЕГМАТИТАХ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

Ковальская Т.Н.¹, Ермолаева В.Н.^{1,2}, Чуканов Н.В.³, Ковальский Г.А.¹,
Варламов Д.А.¹, Чайчук К.Д.¹, Ермолаев Д.Н.¹

¹ИЭМ РАН, г. Черноголовка, ²ГЕОХИ РАН, г. Москва,

³ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка

tatiana76@iem.ac.ru

Аннотация. При 600 °С и 2 кбар проведен синтез цирконо- и титаносиликатов в присутствии флюида различной щелочности. Такие парагенезисы наблюдаются в постмагматических образованиях Хибинского и Ловозерского ультраапаитовых комплексов. Длительность опытов составляла 10 суток. В продуктах опытов с помощью электронно-зондового микроанализа и РФА диагностированы следующие минералоподобные фазы: минералы группы эвдиалита, минералы группы ловозерита, паракелдышит, встречающиеся в ультращелочных постмагматических образованиях.

Ключевые слова: синтез, цирконосиликаты, эвдиалит, ловозерит, ловенит, постмагматические процессы, щелочные массивы, щелочной флюид

Ранее для получения информации об условиях формирования цирконо- и титаносиликатов, а также изучения влияния флюидного режима на состав формирующихся фаз, коллективом авторов был проведен ряд экспериментов по синтезу цирконо- и титаносиликатов в щелочных условиях при различных физико-химических условиях (в качестве флюидов применялись растворы NaCl, NaF, NaOH, Na₂CO₃ различной концентрации) (Ковальская и др., 2023; Kovalskaya et al., 2024). Опыты проводились в герметично заваренных платиновых ампулах на установке высокого газового давления (УВД) и гидротермальных установках (УВД-10000) конструкции ИЭМ РАН, при температуре 500 – 600°C и давлении 2 кбар. Соотношение навеска: раствор составляло 10:1. Длительность опытов варьировалась от 10 до 21 суток. Продукты опытов изучались методами электронно-зондового микроанализа, РФА и ИК-спектроскопии. Результаты проведенных опытов свидетельствуют о влиянии флюидного режима на состав кристаллизующихся фаз при одинаковых условиях по температуре и давлению. При

кристаллизации цирконосиликатов в менее щелочном растворе (1М NaF, 1М NaCl с 0-10% NaOH) наблюдается рост цирконосиликатов (эвдиалит, паракелдышит, ловенит и его Fe-аналог, бурпалит, циркон), а в более щелочном растворе (1М NaF с 20% NaOH) образуется луешит и фторид (F аналог лакаргиита CaZrF_6). При синтезе титаносиликатов добавление 15% раствора NaOH и 10% раствора Na_2CO_3 к 1М раствору NaCl существенно не влияет на кристаллизацию минеральных фаз (везде наблюдается совместный рост лоренценита и луешита с некоторыми вариациями других ассоциирующих фаз – титанита, пектолита и серандита в первом случае, титанита во втором случае и шизолита, натисита (в третьем)).

Недавно были проведены опыты по синтезу цирсиналита. Цирсиналит $\text{Na}_6(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, был открыт в Хибинском щелочном массиве (рис. 1), и найден в нескольких точках Ловозерского массива. Наиболее подробно изучен цирсиналит с г. Карнасурт, где он образует бесцветные каймы и псевдоморфозы по эвдиалиту и, в свою очередь, замещается ловозеритом; ассоциирует с натросилитом, эгирином, анальцимом, содалитом, нефелином, полевым шпатом, канкринитом, натролитом, виллиомитом, термонатритом, ломоносовитом, вуоннемитом, казаковитом и др. (Пеков, 2001).



Рис. 1. Цирсиналит (псевдоморфоза по эвдиалиту) в ассоциации с ловозеритом, микроклином, эгирином, г. Юкспор, Хибинский щелочной массив, Кольский полуостров.

Опыты проводились из золь-геля состава цирсиналита с использованием 10, 20 и 30% растворов NaOH. Опыты проводились на гидротермальной установке (УВД-10000) конструкции ИЭМ РАН при температуре 550°C и давлении 2 кбар. При этом в опыте 87 с 10% раствором NaOH образовались власовит, декатионированный цирсиналит и пектолит; в опыте 88 с 20% раствором NaOH образовались власовит и пектолит, а в опыте 89 с 30% раствором NaOH образовались власовит, паракелдышит и пектолит (таблица 1, рисунки 2-4).

Таблица 1. Химический состав фаз, полученных в ходе опытов 87-89.

Компонент	Опыт 87			Опыт 88		Опыт 89		
	власовит	цирси- налит	пектолит	власовит	декатони- рованный пектолит с примесью Zr	власовит	параке- лдышит	пектолит
масс. %								
Na ₂ O	12.39	12.51	9.61	12.46	13.76	12.61	17.34	9.80
CaO	н.п.о.	12.56	33.00	н.п.о.	14.67	0.34	0.34	31.99
ZrO ₂	29.674	17.12	1.09	29.17	14.71	31.09	42.62	н.п.о.
HfO ₁₂	2.16	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
SiO ₂	55.68	55.45	55.47	56.98	56.40	55.86	37.74	56.67
Nb ₂ O ₅	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.88	н.п.о.	н.п.о.
Сумма	99.89	97.65	99.16	98.62	99.53	101.78	98.05	98.46
формульные коэффициенты								
Na	1.73	2.63	1.01	1.70	1.42	1.75	1.78	1.00
Ca	0	1.46	1.91	0	0.84	0.03	0.02	1.81
Zr	1.04	0.90	0.03	1.00	0.38	1.08	1.10	0
Hf	0.04	0	0	0	0	0	0	0
Si	4.00	6.00	3.00	4.00	3.00	4.00	2.00	3.00
Nb	0	0	0	0	0	0.06	0	0

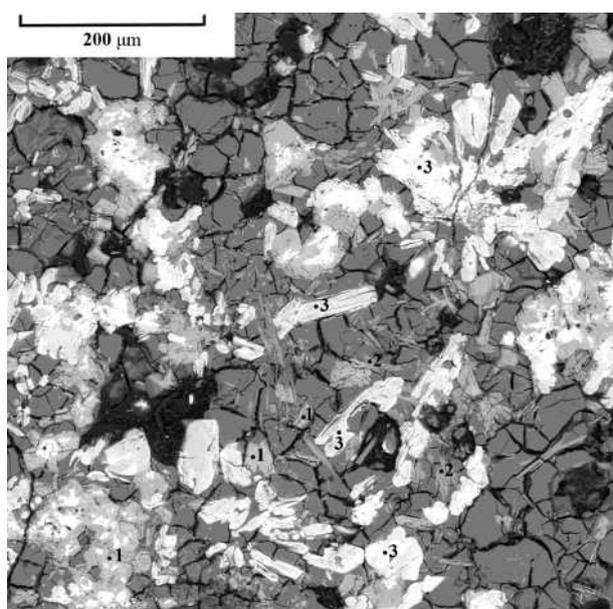


Рис. 2. Результаты синтеза опыта 87. 1 – цирсиналит, 2 – пектолит, 3 – власовит. Изображение в обратно-отражённых электронах.

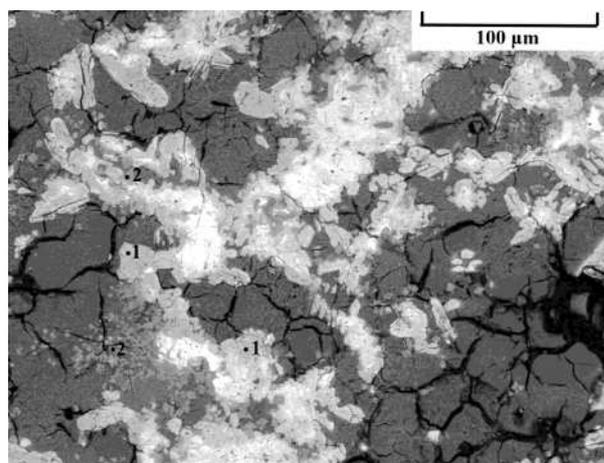


Рис. 3. Результаты синтеза опыта 88. 1 – власовит, 2 – пектолит. Изображение в обратно-отражённых электронах.

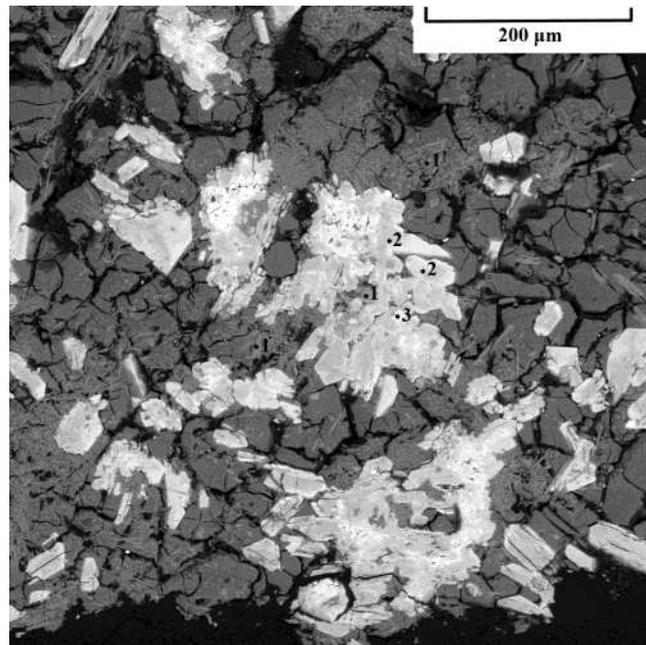


Рис. 4. Результаты синтеза опыта 89.

1 – пектолит, 2 – власовит, 3 – паракелдышит. Изображение в обратно-отражённых электронах.

Из результатов опытов видно, что цирсианалит образуется в слабощелочных условиях, а паракелдышит является индикатором повышенной щелочности минералообразующей среды.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН FMUF-2022-0002, а также за счет средств бюджетного финансирования Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ковальская Т.Н., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Ковальский Г.А., Варламов Д.А., Чайчук К.Д. Синтез цирконосиликатов в условиях высокой щелочности // ЗРМО. 2023. Ч. 152. № 4. С. 123-134. DOI: 10.31857/S0869605523040068.
2. Kovalskaya T.N., Ermolaeva V.N., Kovalskiy G.A., Varlamov D.A., Chukanov N.V., Chaichuk K.D. Synthesis of zircono- and titanosilicates under high alkalinity conditions // Experiment in Geosciences. 2024. Vol. 30. № 1. P. 86-88.
3. Пеков И.В. Ловозёрский массив: история исследования, пегматиты, минералы. М.: Земля, 2001. 464 с.

ZIRCONO- AND TITANOSILICATES - INDICATORS OF ALKALINITY IN ALKALINE PEGMATITES (BASED ON EXPERIMENTAL DATA)

Kovalskaya T.N.¹, Ermolaeva V.N.^{1,2}, Chukanov N.V.³, Kovalskiy G.A.¹, Varlamov D.A.¹,
Chaichuk K.D.¹, Ermolaev D.N.¹

¹IEM RAS, Chernogolovka, ²GEOKHI RAS, Moscow, ³FRC PCP MC RAS, Chernogolovka
Tatiana76@iem.ac.ru

Abstract. Synthesis of zircono- and titanosilicates in the presence of fluid of different alkalinity was carried out at 600 oC and 2 kbar. Such paragenesis is observed in postmagmatic formations of the Khibiny and Lovozero ultraagpaite complexes. The duration of the experiments was 10 days. The following mineral-

like phases were diagnosed in the products of the experiments using electron-probe microanalysis and XRD: eudialyte group minerals, lovoserite group minerals, parakeldyshite occurring in ultraalkaline postmagmatic formations.

Keywords: synthesis, zirconosilicates, eudialyte, lovoserite, lovenite, postmagmatic processes, alkaline massifs, alkaline fluid

УДК 550.89:549.07

СИНТЕЗ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ С ГАЛЛИЕМ И ГЕРМАНИЕМ

Котельников А.Р., Корнеева А.А., Косова С.А., Сук Н.И., Дрожжина Н.А.
*Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН
(ИЭМ РАН), г. Черноголовка Московской обл.
kotelnik1950@yandex.ru*

Аннотация. Методами пиросинтеза (при 1300°C), гидротермальной перекристаллизации (при 650°C и P=2кбар) синтезированы полевые шпаты, содержащие галлий и германий. При 750 и 650°C (P=2 кбар) проведены опыты по катионообменным равновесиям с раствором 1M SrCl₂. Синтезированы их твердые растворы. Уточнены параметры элементарных ячеек синтезированных полевых шпатов и их твердых растворов. Данные полевые шпаты синтезированы впервые.

Ключевые слова: синтез, полевые шпаты, галлий, германий, твердые растворы

Синтез галлий- и германийсодержащих полевых шпатов проводили из стехиометричных смесей карбонатов и оксидов, предварительно отожжённых при 1300°C в течении 12 часов. Затем проводили гидротермальный синтез полевых шпатов из пиросинтетического материала при 650 и 750°C и давлении 2 и 3 кбар. Пиросинтетические образцы помещали в платиновые (или золотые) ампулы, в которые заливали небольшое количество воды ~10 мас.%. Длительность опытов составляла 12-21 суток. После опытов образцы изучали методами микронзондового и рентгеновского анализов.

Составы синтезированных твердых продуктов опытов определялись методом локального рентгеноспектрального микроанализа с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+. Условия анализа при использовании только энергодисперсионного спектрометра были следующие: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co 0.3 нА, время анализа в точке 70 с. Рентгеновское изучение твердых растворов галлий-содержащих щелочных полевых шпатов проводилось на дифрактометре HZG-4 и "Bruker" в режиме постоянного сканирования. В качестве внутреннего стандарта применялся кремний спектральной чистоты ($a=5.4307$ [Å]). Использовался полигональный метод коррекции рентгеновских отражений (Kroll et.al., 1995; Котельников, 1995). Полученные результаты позволили рассчитать параметры элементарных ячеек твердых растворов. Уточнение параметров элементарных ячеек (ПЭЯ) проводилось по 45–103 отражениям в интервале углов 6.5–44.5° (Θ). Расчет параметров выполнялся с использованием программ LCC, PUDI, MINCRYST (Burnham, 1991; Chichagov, 1994). Значения ПЭЯ приведены в таблице 1.

Кроме гидротермального синтеза использовали метод катионообменных равновесий: $\text{CaAlGaSi}_2\text{O}_8 + \text{SrCl}_2(\text{aq}) = \text{SrAlGaSi}_2\text{O}_8 + \text{CaCl}_2(\text{aq})$. Данный метод позволил получить твердые растворы полевых шпатов с замещением кальция на стронций. ПЭЯ твердых растворов также приведены в таблице 1. Полученные данные полезны для

изучения кристаллохимических особенностей твердых растворов каркасных алюмосиликатов и развития представлений о геохимии редких элементов в земной коре.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0002.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек галлий- и германий содержащих полевых шпатов

Полевой шпат	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	n
NaAlGe ₃ O ₈	8.387(1)	13.292(2)	7.281(1)	94.28(1)	115.97(1)	90.66(1)	726.8(3)	58
KAlGe ₃ O ₈	8.854(2)	13.842(2)	7.315(2)	90.0	115.48(1)	90.0	809.3(3)	40
CaAl ₂ Ge ₃ O ₈	8.289(2)	12.695(2)	7.309(1)	93.43(2)	116.67(2)	93.31(1)	682.9(4)	41
CaAlGaSi ₂ O ₈	8.217(1)	12.940(1)	7.121(1)	93.02(1)	115.74(1)	91.29(1)	680.2(2)	70
BaAlGaSi ₂ O ₈	8.661(1)	13.105(1)	7.232(1)	90.0	114.57(1)	90.0	746.6(3)	60
Ca _{0.6} Sr _{0.4} AlGaSi ₂ O ₈	8.309(1)	13.014(2)	7.170(1)	91.90(1)	116.13(1)	91.44(1)	695.1(2)	56
Ca _{0.5} Sr _{0.5} AlGaSi ₂ O ₈	8.347(2)	13.015(2)	7.134(1)	91.95(1)	115.68(1)	91.09(1)	697.5(3)	49
CaAlGaSiGeO ₈	8.233(2)	13.456(1)	7.191(1)	93.10(1)	115.18(1)	91.79(1)	718.6(3)	54
SrAlGaSiGeO ₈	8.482(2)	13.367(2)	7.228(2)	90.0	115.11(1)	90.0	742.1(4)	37
BaAlGaSiGeO ₈	8.746(2)	13.266(2)	7.259(2)	90.0	114.85(1)	90.0	764.3(4)	52

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котельников А.Р. Изоморфизм в каркасных алюмосиликатах. Автореф. дисс. ... докт. геол.-мин. наук. М.: МГУ. 1995. 36 с.
2. Burnham C.W. Least-squares refinement of crystallographic lattice parameters for IBM PC/XT/AT and compatibles. Cambridge MA02138: Harvard University. 1991 (program description) 24 p.
3. Chichagov A.V. Information-calculating system on crystal structure data of minerals (MYNCRYST). Materials Science Forum. 1994.Vol. 166–169. Trans. Tech. Publications. Switzerland. P. 187–192.
4. Kroll H., Kotelnikov A.R., Goettlicher J., Valyashko E.V. (K,Sr)-feldspar solid solutions: the volume behaviour of heterovalent feldspars. Eur. J. Mineral. 1995. V. 7. P. 489–499.

UDC 550.89:549.07

SYNTHESIS OF FELDSPARS WITH GALLIUM AND GERMANIUM

Kotelnikov A.R., Korneeva A.A., Kosova S.A., Suk N.I., Drozhzhina N.A.
*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS),
 Chernogolovka, Moscow region
 kotelnik1950@yandex.ru*

Abstract. Feldspars containing gallium and germanium were synthesized by pyrosynthesis (at 1300°C) and hydrothermal recrystallization (at 650°C and P=2 kbar). Experiments on cation exchange equilibria with 1M SrCl₂ solution were conducted at 750 and 650°C (P=2 kbar). Their solid solutions were synthesized. The unit cell parameters of the synthesized feldspars and their solid solutions were clarified. These feldspars were synthesized for the first time.

Keywords: synthesis, feldspars, gallium, germanium, solid solutions

ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ И ИХ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ

Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Ахмеджанова Г.М., Дрожжина Н.А.

Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН

(ИЭМ РАН), г. Черноголовка Московской обл.

kotelnik1950@yandex.ru

Аннотация. При температуре 500-900°C и давлении 1-3 кбар изучены твердые растворы полевых шпатов различного состава и изучены их катионообменные реакции с растворами. По экспериментальным данным рассчитаны параметры Маргулеса для описания избыточных энергий смешения твердых растворов и уточнены параметры элементарных ячеек. Проведено сравнение с изученными ранее полевыми шпатами. Предложены эмпирические зависимости для расчета энергетических параметров модели Маргулеса и объемов элементарных ячеек для различных минералов с полевошпатовой структурой.

Ключевые слова: полевые шпаты, синтез, твердые растворы, термодинамические функции, кристаллохимические параметры

Экспериментально при температуре 500-900°C и давлении 1-3 кбар изучены реакции катионного обмена твердых растворов полевых шпатов с водно-солевыми флюидами. Изучены полевые шпаты с изоморфными замещениями таких элементов, как: Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, Fe³⁺, Si, Ge, P, As. Кроме того, применяли метод синтеза твердых растворов полевых шпатов при различных температурах для построения фазовых диаграмм. Методики и результаты опытов изложены в работе (Котельников, 1995). На основании оригинальных (Котельников, 1995; Kroll H., et al., 1995) и литературных данных рассчитаны избыточные функции смешения твердых растворов полевых шпатов. Данные по величинам избыточных функций смешения твердых растворов позволяют провести сравнение для широкого круга изученных полевых шпатов и фельдшпатоидов. Величины отклонения от идеальности удобно оценивать, используя интегрированные значения величин G^e и V^e (Котельников, 1995), которые получают при интегрировании величин избыточных функций:

$$G_{\text{int}}^e = \int_0^1 G^e dX_i; \quad (1)$$

$$V_{\text{int}}^e = \int_0^1 V^e dX_i; \quad (2)$$

где X_i – мольная доля i -го минала полевых шпатов.

Эти интегрированные величины позволяют проводить сравнение различных твердых растворов каркасных алюмосиликатов вне зависимости от типа изоморфных замещений. В то же время величина G_{int}^e может использоваться только для сравнения суммарного отклонения твердых растворов от идеальности. Для термодинамических расчетов используются величины параметров модели Маргулеса, или численные значения коэффициентов активности. Для сравнения отклонений от идеальности различных твердых растворов эти величины (W^{G1} , W^{G2}) было необходимо привести к одной температуре. Это было сделано на основе обобщения литературных данных различных исследователей. В таблице 1 приведены коэффициенты полиномов зависимостей параметров Маргулеса от температуры: $W^{G1,2} = A + B \cdot T + C \cdot T^2$. Ранее было показано (Котельников и др., 2021), что величины $\langle T-O \rangle$ и R_i^T для полевых шпатов находятся в линейной зависимости:

$$\langle T-O \rangle = 1.2596 + 0.89324 \times (R_i^T) [A]. \quad (3)$$

Величина R_i^T – средний размер катиона в тетраэдрической позиции кристаллической структуры полевых шпатов. Поэтому можно рассчитывать средние длины связей $\langle T-O \rangle$ для полевошпатовых структур на основе данных о среднем размере катиона в тетраэдрической

позиции. Для оценки свойств твердых растворов полевых шпатов удобно использовать параметр $A3 = \Delta R_i \times [<T-O>]^3$, (Котельников, 1995).

Поскольку величины G_{int}^c для всех изученных твердых растворов полевых шпатов имеют положительные значения независимо от типа изоморфизма, то для нахождения зависимостей использованы абсолютные величины $A3$. Для твердых растворов со структурой анортита (Ca-Sr; Sr-Ba и Ca-Ba полевые шпаты) значение $A3 = 2 \times (\Delta R_i) \times [R_i^T]^3$, что обусловлено удвоением параметра c решетки анортитового типа.

Таблица 1. Значения коэффициентов полиномов для расчета параметров Маргулеса (вида $W^{G1,2} = a + b \times TK + c \times (TK)^2$) твердых растворов полевых шпатов.

Система Fsp	Изом.	a (W ^{G1})	B	c	a (W ^{G2})	B	c
Na-Ca-Al-Si	Na-Ca	89.7000	-0.14300	0.000060	84.1800	-0.14250	0.000060
Na-Ca-Ga-Si	Na-Ca	-1.4750	0.00106	—	10.6370	-0.00290	—
Na-Sr-Al-Si	Na-Sr	20.8380	-0.01340	—	27.4050	-0.01760	—
Na-Ba-Al-Si	Na-Ba	15.6300	-0.00512	—	22.0500	-0.00855	—
K-Ca-Al-Si	K-Ca	65.023	-0.0397	—	51.902	-0.0345	—
K-Sr-Al-Si	K-Sr	31.0600	-0.01860	—	40.2500	-0.02960	—
K-Ba-Al-Si	K-Ba	28.8100	-0.02380	—	49.5100	-0.04461	—
Rb-Ba-Al-Si	Rb-Ba	8.870	-0.00305	—	12.2060	-0.00460	—
Ca-Sr-Al-Si	Ca-Sr	60.0360	-0.04192	—	59.7260	-0.04169	—
Sr-Ba-Al-Si	Sr-Ba	26.4190	-0.01601	—	26.2810	-0.01590	—
Ca-Ba-Al-Si	Ca-Ba	81.0700	-0.05500	—	81.8200	-0.04370	—
Na-K-Al-Si	Na-K	21.1000	-0.01010	—	31.0500	-0.01380	—
Na-K-Ga-Si	Na-K	19.6000	-0.00875	—	31.8600	-0.01399	—
Na-Rb-Al-Si	Na-Rb	110.8000	-0.09170	—	148.9000	-0.11850	—
K-Rb-Ga-Si	K-Rb	7.1390	-0.00345	—	6.8640	-0.00320	—
Na-K-Al-Ge	Na-K	30.7200	-0.01400	—	30.9400	-0.00600	—
Na-B-Al-Si	B-Al	66.1370	-0.05464	—	38.4600	-0.02828	—
Ca-Ba-Al-Ge	Ca-Ba	65.0820	-0.04400	—	44.5230	-0.02535	—
K-Rb-Al-Si	K-Rb	9.9950	-0.00630	—	9.9950	-0.00630	—

Зависимость значений G_{int}^c (750°C) от величины $A3$ описывается следующим уравнением регрессии:

$$G_{int}^c = -0.1309 + 1.8508 \times A3; S_x = 0.36; V_x = 17\%; E_x = 0.17; E_x(\text{отн}) = 8\% \quad (4)$$

Для параметров модели Маргулеса (при 750°C) рассчитаны следующие зависимости от величины $A3$:

$$W^{G1} = -0.2230 + 9.6265 \times A3; S_x = 3.2; V_x = 28\%; E_x = 1.6; E_x(\text{отн}) = 14\% \quad (5)$$

$$W^{G2} = -2.246 + 13.1489 \times A3; S_x = 3.3; V_x = 24\%; E_x = 1.6; E_x(\text{отн}) = 12\% \quad (6)$$

Таким образом, существует четкая связь величин избыточных энергий и кристаллохимических параметров. Величины радиусов катионов в тетраэдрической позиции и изоморфных катионов позволяют оценивать степень неидеальности твердых растворов различных полевых шпатов в температурном интервале 500-850°C.

Выводы

1. Для различных твердых растворов полевых шпатов рассчитаны температурные зависимости коэффициентов Маргулеса для описания избыточных энергий смешения твердых растворов.

2. Показана количественная связь параметров Маргулеса (W^{G1} и W^{G2}) с кристаллохимическими параметрами полевошпатовых твердых растворов.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котельников А.Р. Изоморфизм в каркасных алюмосиликатах. Автореф. дисс. докт. геол.-мин. наук. М.: МГУ. 1995. 36 с.
2. Kroll H., Kotelnikov A.R., Goettlicher J., Valyashko E.V. (K,Sr)-feldspar solid solutions: the volume behaviour of heterovalent feldspars. *Eur. J. Mineral.* 1995. V. 7. P. 489–499.
3. Котельников А.Р., Сук Н.И., Ахмеджанова Г.М., Котельникова З.А. Экспериментальное изучение катионообменных равновесий твердых растворов галлиевых полевых шпатов $(\text{Na,K})\text{GaSi}_3\text{O}_8$ с водно-солевым флюидом $(\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O})$ при 550°C и 1.5 кбар. *Петрология.* 2021. Т. 29. № 5. С. 552–566.

UDC 550.89:549.07

FELDSPARS AND THEIR SOLID SOLUTIONS: AN EXPERIMENTAL STUDY

Kotelnikov A.R., Suk N.I., Kotelnikova Z.A., Akhmedzhanova G.M., Drozhzhina N.A.
*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS),
Chernogolovka, Moscow region
kotelnik1950@yandex.ru*

Abstract. At a temperature of 500-900°C and a pressure of 1-3 kbar, solid solutions of feldspars of various compositions and their cation-exchange reactions with solutions were studied. Based on experimental data, Margules parameters were calculated to describe excess mixing energies of solid solutions and unit cell parameters were refined. A comparison with previously studied feldspars was made. Empirical dependencies for calculating the energy parameters of the Margules model and unit cell volumes for various minerals with a feldspar structure were proposed.

Keywords: feldspars, synthesis, solid solutions, thermodynamic functions, crystallochemical parameters.

УДК 550.8.01

О ФЛЮИДНОЙ СТАДИИ ВНЕДРЕНИЯ МАНТИЙНОЙ ИНТРУЗИИ В ЗЕМНУЮ КОРУ ПО ДАННЫМ СЕЙСМИЧЕСКИХ НАБЛЮДЕНИЙ МОГТ И ГСЗ.

Кузин А.М.
ИПНГ РАН
amkouzin@ya.ru

Аннотация. Моделирование процессов интрузивного магматизма проводится в геохимии, петрологии, тектонике, тектонофизике и в других разделах наук о Земле. Внедрение интрузии в земную кору рассматривается как непрерывный процесс. На фрагментах региональных сейсмических профилей (МОГТ, ГСЗ), проходящих через разновозрастные тектонические структуры, в средней и нижней частях были выявлены области газонасыщенности, возможно связанные с интрузивным магматизмом. Совместное рассмотрение сейсмических данных и данных магнито-теллурических зондирований позволило выделить начальную стадию при внедрении интрузии, которая представляет собой вторжение мантийного флюида преимущественно в газовой фазе. На этой стадии происходит изменение физико-химических свойств геосреды, диспергация, аморфизация, метасоматоз и др.

Ключевые слова. Магматизм, флюид, параметры и характеристики сейсмического поля

Миграция флюида в земную кору происходит в виде «горячей» и «холодной» ветвей дегазации. Ранее особенности отображения зон вторжения мантийных флюидных потоков по данным МОГТ-ГСЗ не рассматривались. На сейсмических разрезах ГСЗ неоднородности геологического строения разделяются по скорости продольных (V_p) и поперечных волн (V_s). Для поперечных волн это, прежде всего, жесткость матрицы породы и фазовый состав флюида, заполняющего трещинно-пористое пространство.

Основным глубинным признаком повышенного содержания газа в тектонических блоках пород или доменах выступает параметр V_p/V_s , когда низким значениям V_p отвечают повышенные или средние значения V_s . В этом случае низкие значения V_p/V_s могут быть интерпретированы жестким и пористым телом с содержанием газа. Относительно повышенные значения V_p и V_p/V_s при пониженных значениях V_s могут быть связаны с повышенным содержанием воды (Кузин, 2022). Другим признаком газонасыщенности геосреды являются области повышенного рассеяния, которые на временном разрезе представлены малоинтенсивной сейсмической записью, а области водонасыщенности - динамически интенсивной записью. Природа образования зон интенсивной и бледной записи подробно изложена в (Кузин, 2022). Электропроводность земной коры делится на два типа проводимости: флюидная и электронная. Флюидный тип связан с водными растворами солей (1–2 % от общего объема). Образование жидкой фазы флюида на глубине связано с дегидратацией. Образование электронно-проводящих пород объясняется глубоким метаморфизмом. Электронные аномалии делятся на два типа. Первый тип – узкие вытянутые зоны высокой продольной проводимости в тысячи сименсов и более. Второй тип аномалий представлен широкими областями пониженного сопротивления фундамента с проводимостью от единиц до десятков сименсов (Жамалетдинов, 2009).

Вторжение флюида преимущественно в газовой фазе отчетливо видно на временном разрезе геотраверса «Татсейс» (рис. 1а). На временах, соответствующих глубинам нижней и средней частей консолидированной коры, фиксируется гетерогенная горизонтальная зона

интенсивной сейсмической записи. Основной вклад в интенсивность помимо горизонтальных отражений вносят наклонные отражения. На разрезе граница Мохоровичича уверенно прослеживается по резкому изменению интенсивности отраженных волн ($T_0 = 13\text{--}17$ сек.).

На интервале Московская синеклиза (МС) – Котельнический свод (КС) – Кировско-Кажимский прогиб ККП) фиксируется значительная по размерам (более 200 км) область динамически слабо интенсивной записи, отображающая картину вторжения мантийного флюида в земную кору. С севера на юг она прослеживается вплоть до склона Южно-Татарского свода. На времени 8–10 сек, начиная с центральной части КС и до границы с ККП, фиксируются динамически интенсивные аномалии сложной формы, образующие купол. Возможно, его возникновение обусловлено внедрением интрузии. Северо-западный фрагмент геотраверса на интервале КС – ККП почти параллелен фрагменту геотраверса «Костомукша – Семипалатинск» и проходит примерно на 400 км южнее между 58° и 57° с.ш. Область вторжения хорошо коррелируется с доменом (блоком) низкой скорости (рис. 1а, 1б) и пониженными значениями V_p на границе Мохоровичича на интервале Сысольское поднятие – Кажимский прогиб. Присутствие на кровле границы Мохо, под Сысольским поднятием домена с низкой скоростью подтверждает вывод о вторжении мантийного флюида и образование КС. Полосовые аномалии электропроводности в этой области вторжения не зафиксированы. Возможно, что внедрение коромантийной смеси происходит при относительно низких температурах и сверхвысоких давлениях флюида, и судя по временному разрезу - преимущественно в газовой фазе.

На разрезе опорного профиля 1-ЕВ в районе 61° с. ш. (включая Онежское озеро) наблюдается структура вторжения, её протяженность по границе Мохо составляет около 120 км (рис. 1в). Северная и южная части разреза профиля 1-ЕВ различаются интенсивностью отражающих границ. В этом проявляется сходство между разрезом по «Татсейс» и разрезом по 1-ЕВ: на обоих разрезах южная часть более контрастная. В верхней части коры в центре разреза профиля 1-ЕВ в Ладужской области вторжения ($H \approx 10$ км) наклонные отражающие границ, образуют подобие купола (рис. 2в). На разрезе электросопротивления ему отвечает область высокого сопротивления (рис. 2г). Сопоставление геоэлектрического и сейсмического разрезов показывает, что кровля и подошва проводящей области соответствуют области повышенных расслоенных пакетов отражающих горизонтов. Онежская область вторжения полностью лежит на оси полосовой аномалии электропроводности. Возможно, на временном разрезе к полосовым аномалиям электропроводности относятся интенсивные наклонные отражения. Онежская и Ладужская области вторжения контрастно выделяются в консолидированной коре аномально высокими значениями проводимости (Рис. 1г).

Главный Уральский разлом на временном разрезе разделяет область слабоинтенсивной записи между Центрально-Уральским поднятием и Тагильско-Магнитогорским прогибом (рис. 2а, б). Над ней в средней-верхней частях коры выделяется область интенсивной записи в обрамлении зон слабоинтенсивной сейсмической записи. На разрезе V_p (рис. 2в) последняя на границе Мохо представлена контактом доменов ($V_p=8.16$ км/с и $V_p=8.00$ км/с). С этим контактом коррелируется зона Главного Уральского разлома. Над границей Мохо находятся два домена с пониженной (слева) и низкой (справа) скоростью. В целом домены пониженной скорости образуют овоид, характерный для картины отражающих границ в разрезе МОГТ.

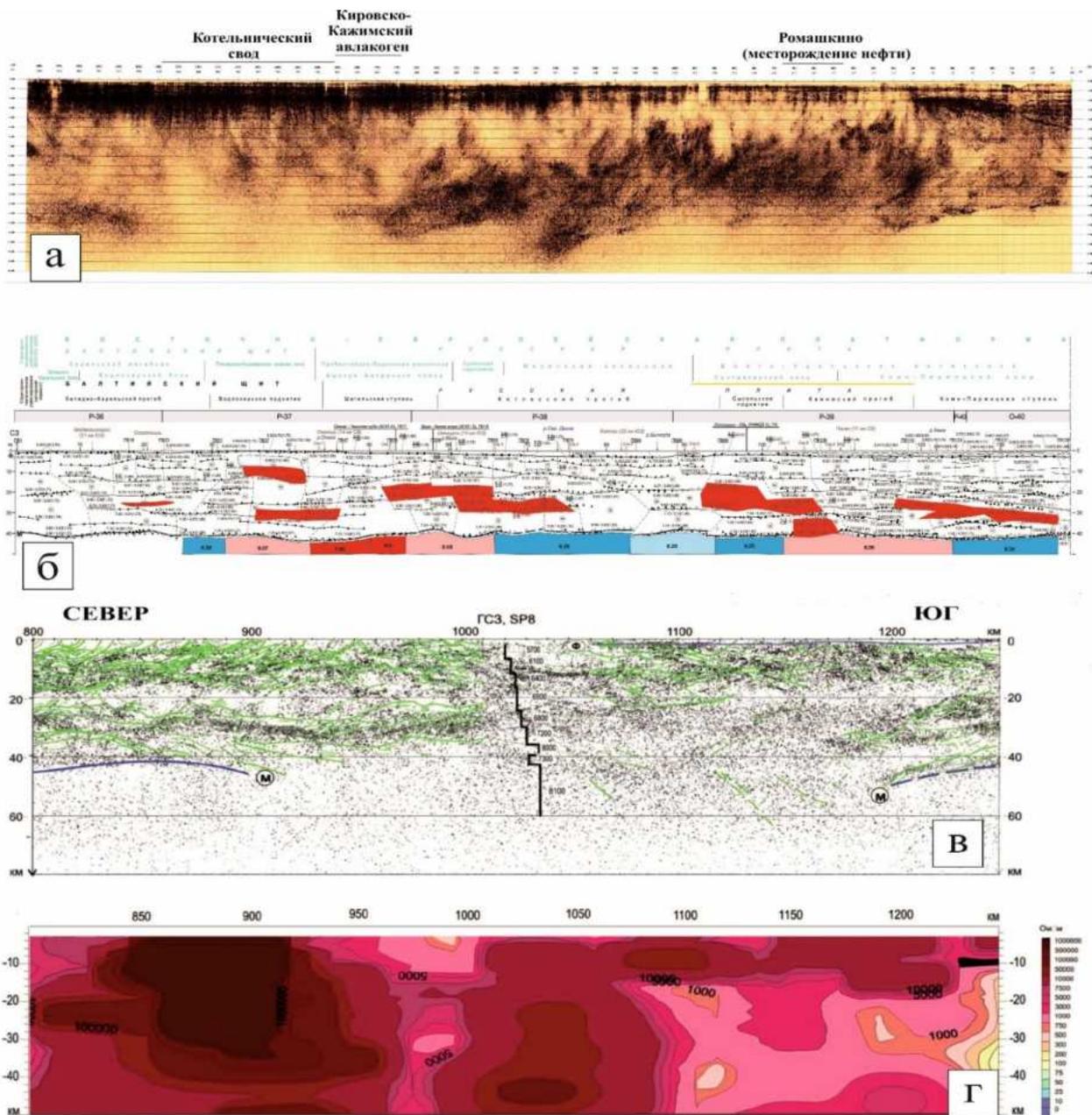


Рис. 1. а – Временной мигрированный разрез по геотраверсу МОГТ «Татсейс» (Трофимов, 2014); б – Глубинный сейсмический разрез ГС3 по геотраверсу «Костомукша – Семипалатинск» (Проект Рубин, 2013). Красным и розовым цветом в разрезе консолидированной коры выделены домены с пониженными значениями V_p . На границе Мохоровичича синим и красным цветом выделены блоки с повышенной и пониженной скоростью V_p ; в – Опорный профиль 1–ЕВ, мигрированный разрез МОГТ Восточная часть Балтийского щита: – в интервале 800–1270 км; г – геоэлектрический разрез (Сулейманов и др., 2007).

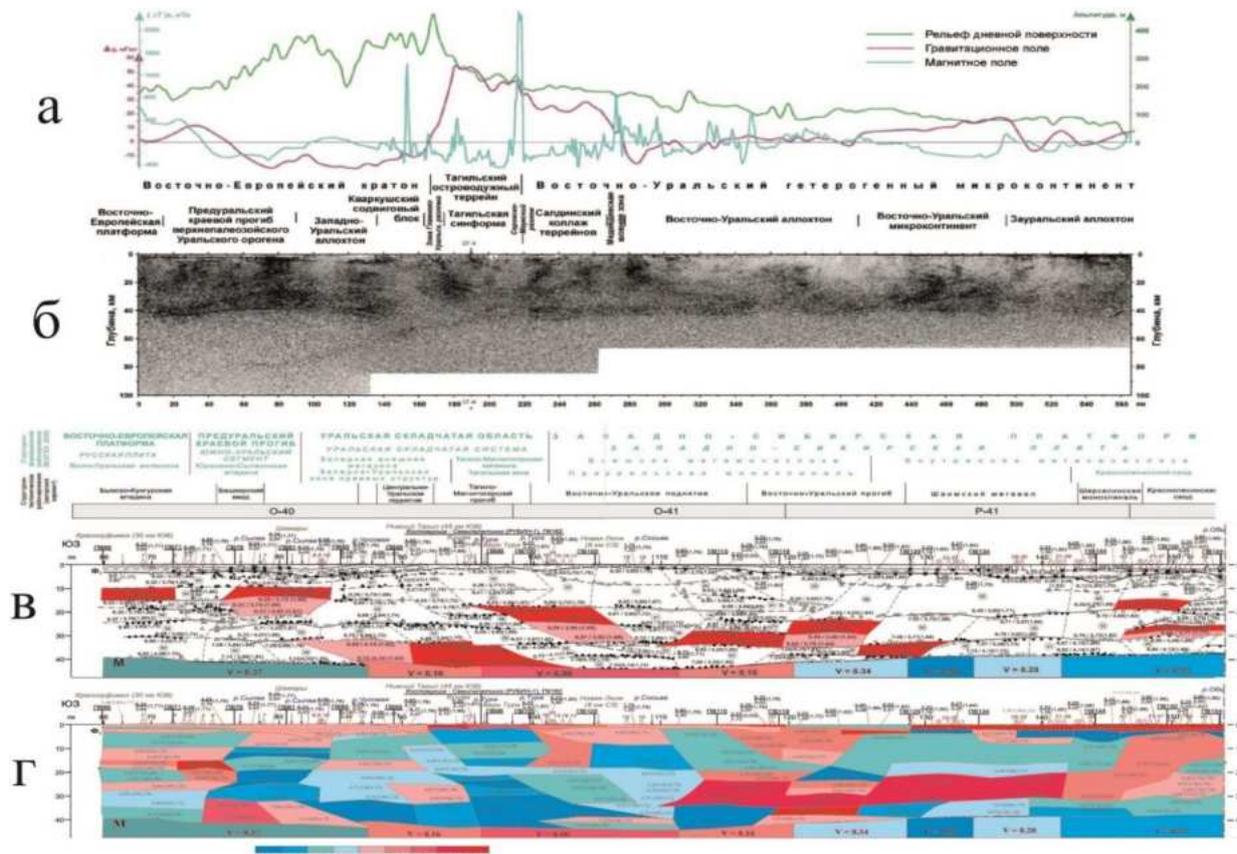


Рис. 2. а – Графики рельефа дневной поверхности, гравитационного и магнитного поля; **б** – глубинный разрез МОВ-ОГТ в мгновенных амплитудах после углубленной обработки (Рыбалка и др., 2008); **в** – Сейсмический разрез ГСЗ «Нижний Тагил – Уренгой» (Проект Рубин, 2013) с доменами пониженной скорости продольных волн. На рисунке они выделены красным цветом; **г** – Сейсмический разрез ГСЗ «Нижний Тагил – Уренгой» (Проект Рубин, 2013), отношения скорости продольных волн к скорости поперечных волн (V_p/V_s)

Совсем другая картина распределения параметра V_p/V_s представлена на рисунке. 3г. Под Тагильско-Магнитогорским прогибом и до самой границы Мохо находятся домены с пониженными значениями V_p/V_s . Зона Главного Уральского разлома совпадает с контактами доменов с низкими значениями V_p/V_s . Область преимущественно пониженных значений V_p/V_s (схожая с овоидом) простирается от Предуральского краевого прогиба до Восточно-Уральского прогиба. Большая часть доменов с пониженными значениями V_p/V_s и V_p находится на подошве коры ($H \approx 30$ км), в границах Уральской складчатой области (рис. 2в, 2г). Следовательно, область слабоинтенсивной сейсмической записи на интервале «подошва коры – граница Мохоровичича» может быть интерпретирована как область повышенного содержания флюида в газовой фазе.

Выводы. Внедрению магмы предшествовало внедрение газовой фазы флюида. Волновая картина на профилях МОГТ указывает на огромное пространство рассеяния упругой энергии. Возможным источником её образованием является вторжение смеси газов, в которой значительный объем составляют водород и гелий. Такие свойства этих газов в преобразовании горных пород как аморфизация, «фоновое» разрушение и взрывное выделение при насыщении, перенос других более тяжелых газов, восстановление структуры кристаллической решетки после диффузии, образование ОН и H_2O . Последнее (ОН и H_2O) позволяет объяснить увеличение водонасыщенности (влажности) нижней части

коры. Таким образом, области вторжения могут быть разделены на два типа: преимущественно с газонасыщенным флюидом и преимущественно со смешанным газово-водным составом. По возрасту газонасыщенные области более молодые, чем области смешанного состава. Наиболее молодые области могут не находить отображения в аномалиях электропроводности. Аномалии с электронной проводимостью коррелируются с древними областями вторжения. Возможна активизация этих областей в форме газовыделения, что, по-видимому, наблюдается в нефтегазоносных районах.

*Работа выполнена в рамках госзаказа. Рег. номер Минобрнауки России - FMME-2025-0012
Номер гос. НИОКТР в РОСРИД - 125021302095-2.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жамалетдинов А.А. Электронно-проводящие структуры континентальной литосферы // Комплексные геолого-геофизические модели древних щитов. Труды Всероссийской (с международным участием) конференции. - Апатиты: Изд. Геологического института КНЦ РАН. 2009. С 71–77.
2. Кузин А.М. О методологии геологической интерпретации // Проблемы минерагении, экономической геологии и минеральных ресурсов: Часть I. Основные проблемы геологии и рудообразования, кластерная эволюционная минерагения и минеральные ресурсы. Часть II. Воспоминания, научно-популярные и литературные произведения: Научно-литературный альманах / Гл. ред. В.И. Старостин; Фонд имени академика В.И. Смирнова. – Москва: МАКС Пресс, 2022. (Смирновский сборник – 2022). С. 100-135. <https://elibrary.ru/gvnr-cr> <https://doi.org/10.29003/m3133.SC-2022>
3. Проект Рубин – 1990. Профиль ГСЗ «Костамукша – Семипалатинск», «Нижний Тагил – Уренгой» // Атлас «Опорные геолого-геофизические профили России». Глубинные сейсмические разрезы по профилям ГСЗ, отработанным в период с 1972 по 1995 год. Электронное издание. СПб.: ВСЕГЕИ. 2013. С. 48–50.
4. Рыбалка А.В., Петров Г.А., Кашубин С.Н. Юхлин К. Среднеуральский трансект ESRU // Строение и динамика литосферы Восточной Европы. Результаты исследований по программе EUROPROBE. М.: ГЕОКАРТ: ГЕОС, 2006. С. 390-401.
5. Сулейманов А.К., Берзин Р.Г., Заможная Н.Г. Липилин А.В. Результаты комплексных глубинных геолого-геофизических исследований Восточноевропейского кратона (опорный геофизический профиль 1-ЕВ) // Модели земной коры и верхней мантии по результатам глубинного сейсмопрофилирования. Материалы Международного научно-практического семинара. Роснедра, ВСЕГЕИ. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2007. С. 224-228.

ON THE FLUID STAGE OF MANTLE INTRUSION INTO THE EARTH'S CRUST BASED ON SEISMIC OBSERVATIONS USING MOGT AND GSS METHODS.

*Kuzin A.M.
IPNG RAS
amkouzin@ya.ru*

Abstract. Modeling of intrusive magmatism processes is carried out in geochemistry, petrology, tectonics, tectonophysics, and other branches of Earth sciences. The intrusion into the Earth's crust is considered a continuous process. The parameters and characteristics of the seismic field allow identifying zones predominantly saturated with gas and water in the profile.

Areas of gas saturation, possibly associated with intrusive magmatism, were identified in the middle and lower parts of regional seismic profiles (MOGT, GSS), which pass through tectonic structures of different ages. A joint analysis of seismic data and magnetotelluric sounding data allowed us to identify the initial stage of intrusion, which represents the invasion of mantle fluid primarily in the gas phase. At this stage, changes in the physicochemical properties of the geologic medium occur, including dispersion, amorphization, metasomatism, and others.

Keywords: Magmatism, fluid, parameters and characteristics of the seismic field.

УДК 544.33:546.185

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$

Шорников С.И.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
sergey.shornikov@gmail.com*

Аннотация. В настоящей работе впервые были выполнены расчеты активностей оксидов в литиево-фосфатных расплавах в области температур 700–1800 К в рамках разработанной полуэмпирической модели с целью уточнения ее параметров. Параметрами модели являлись рассчитанные из экспериментальных и теоретических данных значения стандартных энергий Гиббса образования простых оксидов и фосфатов лития. Сопоставление рассчитанных величин активностей оксидов и энергии смешения в расплавах системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$ показывает типичные закономерности, характерные для щелочно-фосфатных расплавов.

Ключевые слова: термодинамические свойства оксидных расплавов, система $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$

Физико-химические свойства фосфатов лития и их расплавов представляют значительный интерес для производства литий-ионных аккумуляторов, обладающих повышенной безопасностью и циклической стабильностью.

В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$ установлены LiPO_3 ($2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_4\text{O}_{10}$), $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_4\text{O}_{10}$) и литиофосфат Li_3PO_4 ($6\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_4\text{O}_{10}$), которые плавятся конгруэнтно при температурах 938, 1158 и 1498 К. Два последних фосфата лития существуют в различных структурных модификациях в зависимости от температуры. В литературе также упоминаются соединения $\text{Li}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ($10\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_4\text{O}_{10}$) и $\text{Li}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ ($3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_4\text{O}_{10}$), диссоциирующие при температурах, не превышающих 400 К (Meadowcroft, Richardson, 1963). Один из вариантов высокотемпературной области диаграммы состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$ приведен на рис. 1 (Xie et al., 2020).

Немногочисленные экспериментальные данные о термодинамических свойствах LiPO_3 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и Li_3PO_4 рассмотрены в обзорах (Ong et al., 2008; Jin et al., 2019; Xie et al., 2020). Отметим, что оцениваемые величины энтальпий смешения этих соединений при температуре 298 К находятся в довольно узком диапазоне от –272 до –255 кДж/моль (Wagman et al., 1981).

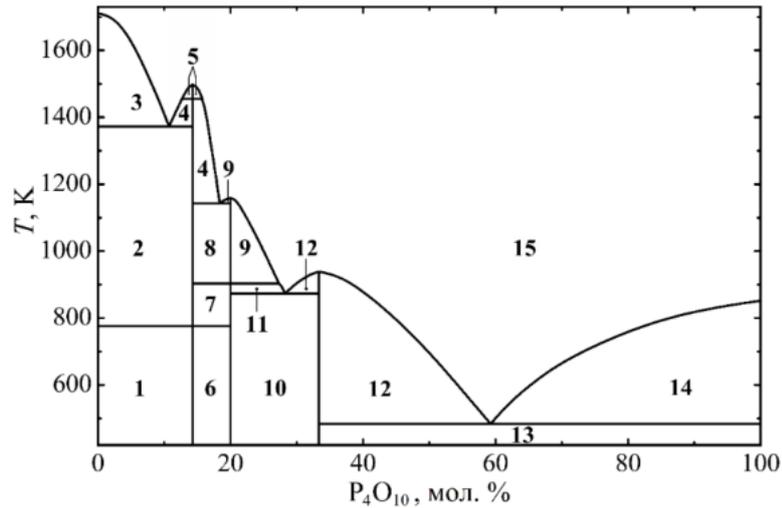


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$: 1 – $\text{Li}_2\text{O} + \alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$; 2 – $\text{Li}_2\text{O} + \beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$; 3 – $\text{Li}_2\text{O} + \text{жидкость}$; 4 – $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4 + \text{жидкость}$; 5 – $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4 + \text{жидкость}$; 6 – $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4 + \alpha\text{-Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$; 7 – $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4 + \alpha\text{-Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$; 8 – $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4 + \beta\text{-Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$; 9 – $\beta\text{-Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{жидкость}$; 10 – $\alpha\text{-Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{LiPO}_3$; 11 – $\alpha\text{-Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{жидкость}$; 12 – $\text{LiPO}_3 + \text{жидкость}$; 13 – $\text{LiPO}_3 + \text{P}_4\text{O}_{10}$; 14 – $\text{P}_4\text{O}_{10} + \text{жидкость}$; 15 – жидкость .

Подобно другим расплавам щелочно-фосфатных систем $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$ (Shornikov, 2024) и $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$ (Shornikov, 2024a), испарение расплавов системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$ происходит с образованием газообразного метафосфата (Ратьковский и др., 1974, 1976; Алиханян и др., 1975; Стеблевский и др., 1977, 1978) по следующей реакции:



который впоследствии диссоциирует, образуя газообразные молекулярные формы – (Li) , (LiO) , (Li_2O) , (P) , (P_2) , (PO) , (PO_2) , (PO_3) и (O_2) , а также димер $(\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_6)$ (квадратными и круглыми скобками обозначены конденсированная и газовая фазы). Как следует из рис. 1, полученные в этих экспериментальных работах зависимости парциального давления LiPO_3 в паре над LiPO_3 от обратной температуры согласуются между собой в пределах погрешностей.

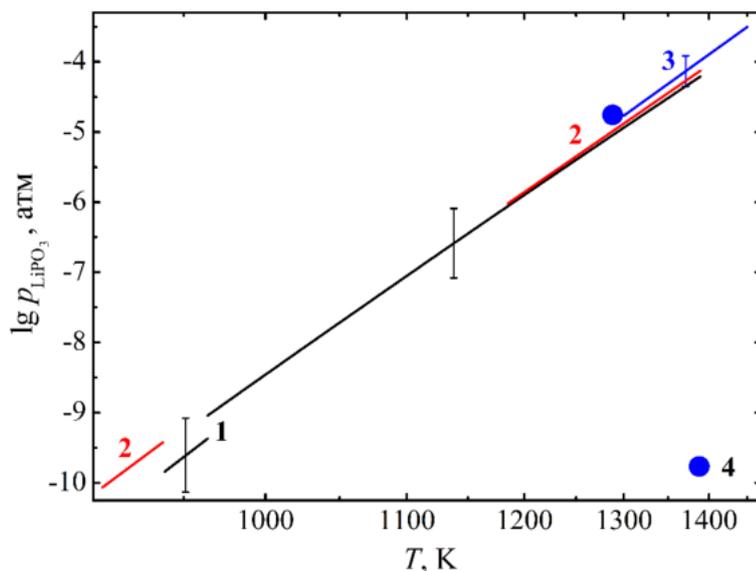


Рис. 2. Температурная зависимость логарифма парциального давления LiPO_3 в паре над LiPO_3 , определенная масс-спектрометрическим методом в работах (Ратьковский и др., 1974, 1976) (1, 2), (Алиханян и др., 1975; Стеблевский и др., 1977) (3, 4).

В настоящей работе были впервые выполнены расчеты активностей оксидов в расплавах системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$ в диапазоне температур 700–1800 К в рамках разработанной полуэмпирической модели (Shornikov, 2019). Параметрами модели являлись рассчитанные из экспериментальных и теоретических данных значения стандартных энергий Гиббса (ΔG°) образования простых оксидов (Li_2O и P_4O_{10}) и фосфатов лития (Li_3PO_4 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Li}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$, LiPO_3). Исходные величины стандартных энергий Гиббса образования простых оксидов в кристаллическом и жидком состоянии, а также информация о возможных равновесиях в газовой фазе над расплавом с участием атомарных и молекулярных форм (Li , Li_2 , LiO , Li_2O , Li_2O_2 , P , P_2 , P_3 , P_4 , PO , PO_2 , PO_3 , P_2O_3 , P_2O_4 , P_2O_5 , P_3O_6 , P_4O_6 , P_4O_7 , P_4O_8 , P_4O_9 , P_4O_{10} , O , O_2 , O_3 , O_4 , а также LiPO_3) были приняты на основании справочных данных (Глушко, 1978–1982; Varin, 1995), а также результатов Ратьковского и др. (1974). Величины ΔG° конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над расплавом были использованы для нахождения условий равновесия при заданном составе расплава и температуре.

Сопоставление полученных в настоящей работе результатов расчетов активностей оксидов и энергии смешения в расплавах в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$ при температуре 1673 К с таковыми для расплавов систем $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$ (Shornikov, 2024) и $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$ (Shornikov, 2024a) показывает типичные закономерности, характерные для щелочных расплавов (рис. 3). Так, из рис. 3А можно заметить определенную близость концентрационных зависимостей активностей P_4O_{10} , и симбатное понижение активности щелочного оксида в ряду: $\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O}$. Наблюдаемая характерная зависимость определяется последовательностью химического взаимодействия в щелочно-фосфатных расплавах, как видно из рис. 3В. Минимальные значения энергии смешения в расплавах находятся в довольно широкой области концентраций от 22 до 27 мол. % P_4O_{10} , что обусловлено близостью значений энтальпий смешения мета- и ортофосфатов, а также невысокими величинами их энтропий смешения.

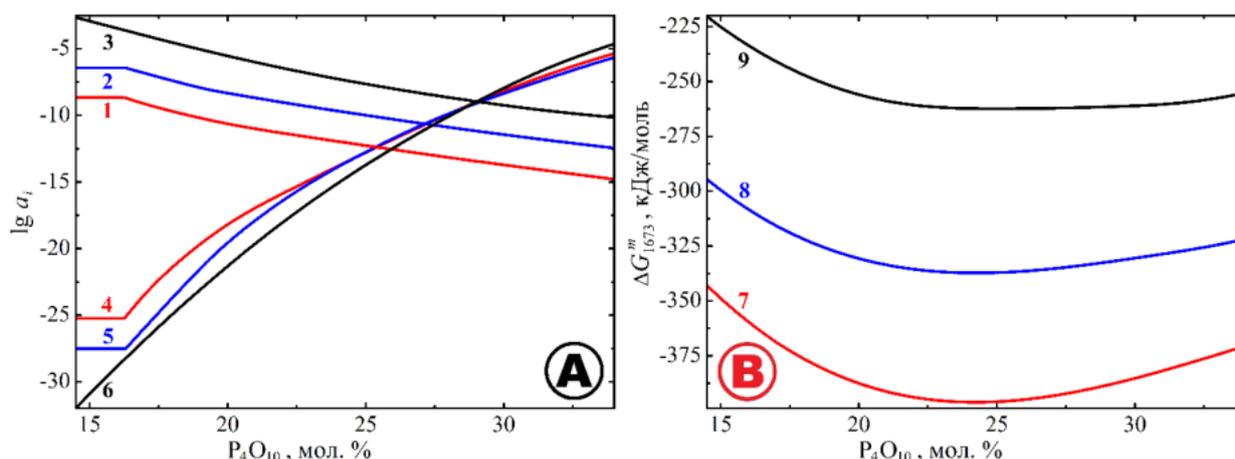


Рис. 3. Активности оксидов (А) и энергия смешения (В) в расплавах систем $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$ (1, 4, 7), $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$ (2, 5, 8) и $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$ (3, 6, 9), рассчитанная в работах (Shornikov, 2024) (1, 4, 7), (Shornikov, 2024a) (2, 5, 8) и в настоящей работе (3, 6, 9) при температуре 1673 К.

Таким образом, в настоящей работе впервые рассчитаны термодинамические свойства расплавов системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$ в области температур 700–1800 К. Сопоставление рассчитанных величин активностей оксидов и энергии смешения в расплавах системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$ подтверждает типичные закономерности, характерные для калиево- и натриево-фосфатных расплавов.

Источники финансирования: госзадание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиханян А.С., Стеблевский А.В., Горгораки В.И., Соколова И.Д. Термодинамические свойства метафосфатов щелочных металлов // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 3. С. 629–632.
2. 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 / М.: Наука, 1978–1982.
3. Ратьковский И.А., Крисько Л.Я., Бутылин Б.А., Новиков Г.И. Исследование процесса парообразования LiPO_3 с помощью масс-спектрометра // Докл. АН БССР. 1974. Т. 18. № 5. С. 435–438.
4. Ратьковский И.А., Ашуйко В.А., Урих В.А., Крисько Л.Я. Энергетика образования газообразных метафосфатов щелочных металлов // Изв. ВУЗ. Химия и химич. технология. 1976. Т. 19. № 5. С. 675–677.
5. Стеблевский А.В., Алиханян А.С., Горгораки В.И., Соколова И.Д. Термическая устойчивость метафосфатов щелочных металлов // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. № 1. С. 23–26.
6. Стеблевский А.В., Алиханян А.С., Соколова И.Д., Горгораки В.И. Термодинамика процессов испарения пирофосфата натрия и ортофосфатов натрия и лития // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 2. С. 309–315.
7. Barin I. Thermochemical data of pure substances / Weinheim: VCH, 1995. 2003 p.
8. Jin L., Wang J., Rousselot S., Dolle M., Chartrand P. Experimental and thermodynamic study of Li–O and Li_2O – P_2O_5 systems // Can. J. Chem. Eng. 2019. V. 97. № 8. P. 2234–2241.
9. Meadowcroft T.R., Richardson F.D. Heats of formation of some crystalline and glassy phosphates // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. № 7. P. 1564–1571.
10. Ong S.P., Wang L., Kang B., Ceder G. Li–Fe–P–O₂ phase diagram from first principles calculations // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 5. P. 1798–1807.
11. Shornikov S.I. Thermodynamic modelling of evaporation processes of lunar and meteoritic substance // Geochem. Int. 2019. V. 57. № 8. P. 865–872.
12. Shornikov S.I. Thermodynamic properties of the K_2O – P_4O_{10} melts // Experiment in Geosciences. 2024. V. 30. № 1. P. 70–73.
13. Shornikov S.I. Thermodynamic properties of the Na_2O – P_4O_{10} melts // Experiment in Geosciences. 2024a. V. 30. № 1. P. 67–70.
14. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Nuttall R.L. Selected values of chemical thermodynamic properties / U.S. NBS Technical Note 270–8. 1981. 149 p.
15. Xie W., Wei S., Hudon P., Jung I.H., Qiao Z., Cao Z. Critical evaluation and thermodynamic assessment of the R_2O – P_2O_5 (R = Li, Na and K) systems // CALPHAD. 2020. V. 68. #101718.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE Li_2O – P_4O_{10} MELTS

Shornikov S.I.

*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry & Analytical Chemistry RAS, Moscow
sergey.shornikov@gmail.com*

Abstract. Calculations of the thermodynamic properties of Li_2O – P_4O_{10} melts in the temperature range of 700–1800 K were carried out for the first time within the framework of the developed semi-empirical model. A comparison of the calculated oxide activities and the mixing energy in the Li_2O – P_4O_{10} melts confirms the typical rules characteristic of potassium- and sodium-phosphate melts.

Key words: thermodynamic properties of oxide melts, the Li_2O – SiO_2 system

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Шорников С.И.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
sergey.shornikov@gmail.com

Аннотация. В рамках разработанной полуэмпирической модели проведены расчеты термодинамических свойств расплавов $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в области температур 1000–2000 К. Рассчитанные значения парциальных давлений молекулярных форм газовой фазы, а также активностей оксидов и энергий смешения в расплавах сопоставлены с имеющейся информацией.

Ключевые слова: термодинамические свойства оксидных расплавов, система $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Физико-химические свойства силикатов лития и их расплавов представляют значительный интерес для производства керамики и лаков, в строительстве, а также в других отраслях современной промышленности (Tulyaganov et al., 2025). Предполагается, что изотопы лития потенциально могут раскрыть роль жидкой воды в ранней Солнечной системе (Sephton et al., 2013).

В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ установлено наличие следующих силикатов лития: Li_4SiO_4 ($2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), Li_2SiO_3 ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) и $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$), которые плавятся конгруэнтно при температурах 1528, 1474, и 1307 К, соответственно. Соединение Li_8SiO_6 ($4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) разлагается при температуре 1104 К, соединение $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ($3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) существует в ограниченном температурном интервале 1493–1503 К. Силикаты лития $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$) и $\text{Li}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ ($2\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$) (Takahashi, Yoshio, 1970) диссоциируют при температурах, не превышающих 600 К. Высокотемпературная область диаграммы состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ приведена на рис. 1 (Claus et al., 1996; Lee et al., 2025).

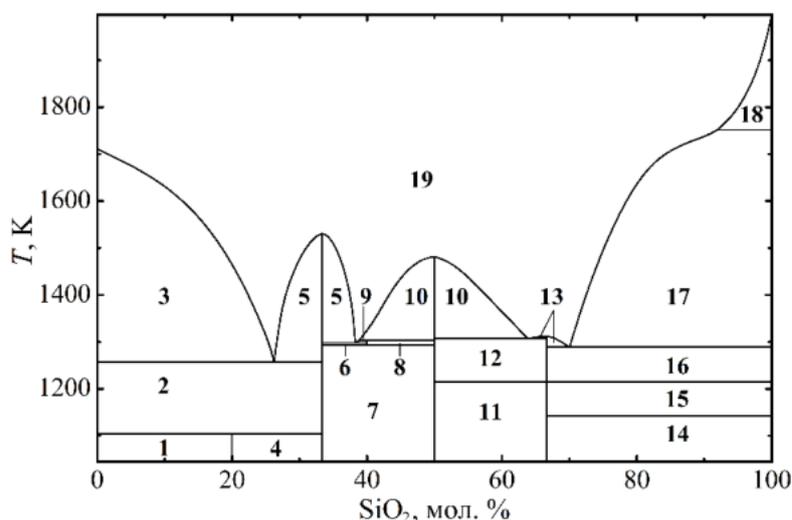


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$: 1 – $\text{Li}_2\text{O} + \text{Li}_8\text{SiO}_6$; 2 – $\text{Li}_2\text{O} + \text{Li}_4\text{SiO}_4$; 3 – $\text{Li}_2\text{O} + \text{жидкость}$; 4 – $\text{Li}_8\text{SiO}_6 + \text{Li}_4\text{SiO}_4$; 5 – $\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{жидкость}$; 6 – $\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$; 7 – $\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{Li}_2\text{SiO}_3$; 8 – $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{Li}_2\text{SiO}_3$; 9 – $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{жидкость}$; 10 – $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{жидкость}$; 11 – $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \alpha\text{-Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; 12 – $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \beta\text{-Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; 13 – $\beta\text{-Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{жидкость}$; 14 – $\alpha\text{-Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$ (β -кварц); 15 – $\alpha\text{-Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$ (тридимит); 16 – $\beta\text{-Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$ (тридимит); 17 – SiO_2 (тридимит) + жидкость; 18 – SiO_2 (крystalлит) + жидкость; 19 – жидкость.

Немногочисленные данные об энтальпиях образования и фазовых переходах, а также температурных зависимостях теплоемкостей Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 и $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ рассмотрены в обзорах (Barin, 1995; Konar et al., 2017; De Abreu, Fabrichnaya 2024). Парциальные давления Li , LiO , Li_2O , Li_3O , SiO , O_2 и Li_2SiO_3 , идентифицированных в паре над Li_2SiO_3 (Nakagawa et al., 1981; Ikeda et al., 1982; Penzhorn et al., 1988; Asano, Nakagawa, 1989) и Li_4SiO_4 (Ikeda et al., 1982; Ihle et al., 1989), были определены масс-спектрометрическим методом при испарении расплавов из платиновых эффузионных ячеек Кнудсена в интервале температур 1100–1900 К. Как следует из рис. 2, полученные результаты различаются на порядок и содержат значительные погрешности.

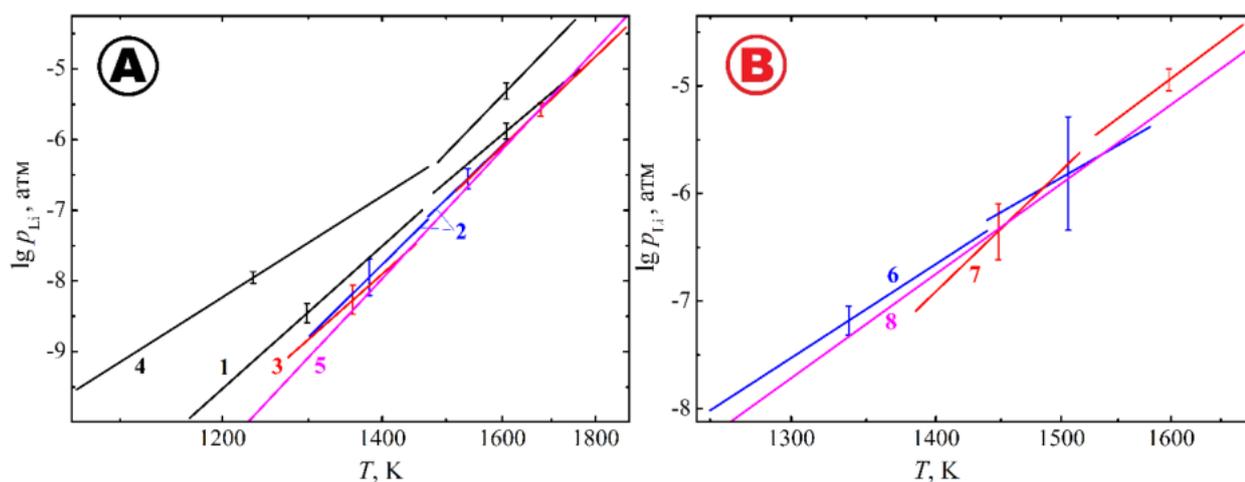


Рис. 2. Температурные зависимости парциального давления Li в паре над Li_2SiO_3 (A) и Li_4SiO_4 (B), определенные масс-спектрометрическим методом в работах (Nakagawa et al., 1981; Asano, Nakagawa, 1989) (1, 4), (Ikeda et al., 1982) (2, 6), (Penzhorn et al., 1988; Ihle et al., 1989) (3, 7), а также рассчитанные в настоящей работе (5, 8).

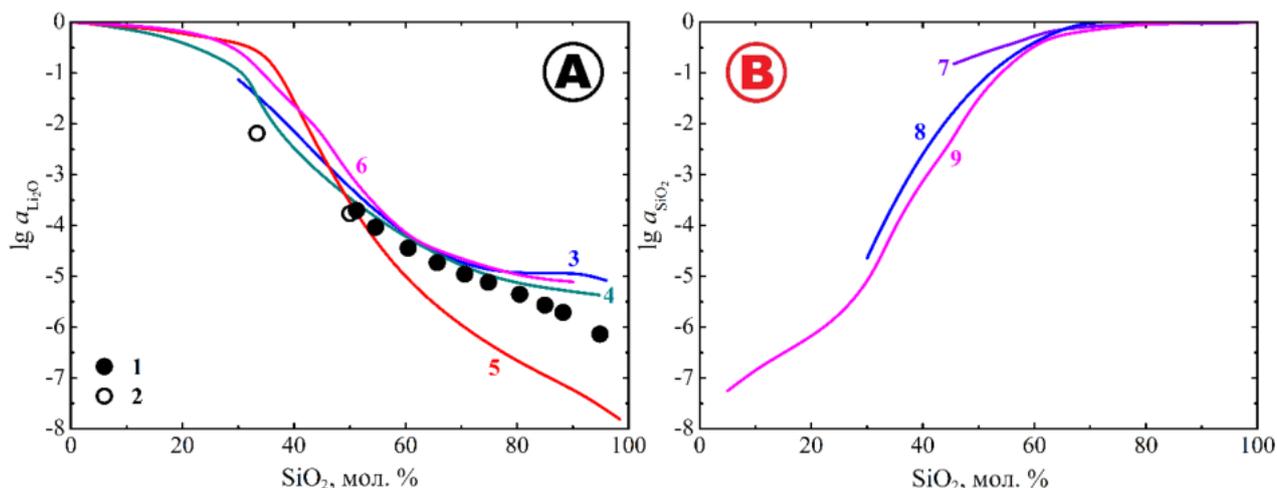


Рис. 3. Активности Li_2O (A) и SiO_2 (B) в расплавах системы Li_2O – SiO_2 , определенные методом э. д. с. в работе (Шульц и др., 1986) при температуре 1473 К (1) и масс-спектрометрическим методом в работе (Ikeda et al., 1982) при температуре 1600 К (2), а также рассчитанные в работах (Charles, 1967) (3, 8), (Konar et al., 2017) (4), (De Abreu, Fabrichnaya, 2024) (5), (Callow, 1950) (7), и в настоящей работе (6, 9) при температурах 1600 (1) и 1673 (2–8) К.

Шульц и др. (1986) определили методом э. д. с. активности оксида лития в расплавах системы Li_2O – SiO_2 в области составов от 50 до 90 мол. % SiO_2 в интервале температур 1173–1473 К (рис. 3A). Термодинамические свойства расплавов были рассчитаны с учетом

нормирования экспериментальных данных на таковые справочные для метасиликата лития Li_2SiO_3 . Полученные ранее масс-спектрометрическим методом в работе (Ikeda et al., 1982) активности оксида лития в Li_4SiO_4 и Li_2SiO_3 при температуре 1600 К не противоречили этим результатам (рис. 3А).

В настоящей работе были выполнены расчеты термодинамических свойств расплавов в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в области температур 1000–2000 К с помощью полуэмпирической модели (Shornikov, 2019). Параметрами модели являлись рассчитанные из экспериментальных и теоретических данных значения стандартных энергий Гиббса (ΔG°) образования простых оксидов (Li_2O и SiO_2) и силикатов лития (Li_8SiO_6 , Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 , $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ и $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Исходные величины стандартных энергий Гиббса образования простых оксидов в кристаллическом и жидком состоянии, а также информация о возможных равновесиях в газовой фазе над расплавом с участием атомарных и молекулярных форм (Li , Li_2 , LiO , Li_2O , Li_2O_2 , Si , Si_2 , Si_3 , Si_4 , SiO , SiO_2 , Si_2O_2 , Li_2SiO_3 , O , O_2 , O_3 и O_4) были приняты на основании справочных данных (Barin, 1995), а также результатов работ (Nakagawa et al., 1981; Penzhorn et al., 1988). Величины ΔG° конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над расплавом были использованы для нахождения условий равновесия при заданном составе расплава и температуре.

Результаты расчетов активностей Li_2O в расплавах в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ при температуре 1673 К (Рис. 3А) соответствуют экспериментальным данным (Ikeda et al., 1982; Шульц и др., 1986), полученным при более низких температурах (1473 и 1600 К) и совпадают с таковыми, рассчитанными в работах (Charles, 1967; Konar et al., 2017). Рассчитанные в работе (De Abreu, Fabrichnaya, 2024) величины активностей Li_2O в области составов от 50 до 95 мол. % SiO_2 существенно меньшие, чем экспериментальные данные, полученные при более низких температурах, а также чем результаты остальных расчетов, выполненных при той же температуре.

Активности SiO_2 (Рис. 3В) в литиево-силикатных расплавах экспериментально не определялись. Рассчитанные в настоящей работе значения близки к результатам, полученным в работе (Charles, 1967). Результаты расчетов, выполненных в работе (Callow, 1950), значительно отличаются от них и не соответствуют имеющимся экспериментальным данным о расплавах Li_2SiO_3 (Barin, 1995).

Дальнейший расчет парциальных давлений молекулярных форм газовой фазы над расплавами Li_2SiO_3 и Li_4SiO_4 показал удовлетворительное соответствие имеющимся данным, полученным масс-спектрометрическим методом. Рис. 2 иллюстрирует указанное соответствие для случая температурной зависимости парциального давления Li (преобладающего компонента газовой фазы над мета- и ортосиликатами лития): рассчитанные значения p_{Li} близки к экспериментальным значениям, полученным в работах (Nakagawa et al., 1981; Ikeda et al., 1982; Penzhorn et al., 1988; Ihle et al., 1989).

Рассчитанные величины энергии смешения расплавов в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_3$ при температуре 1673 К (рис. 4) совпадают с таковыми, рассчитанными в работе (Charles, 1967) и соответствуют последовательности химического взаимодействия в щелочно-силикатных расплавах в ряду: $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

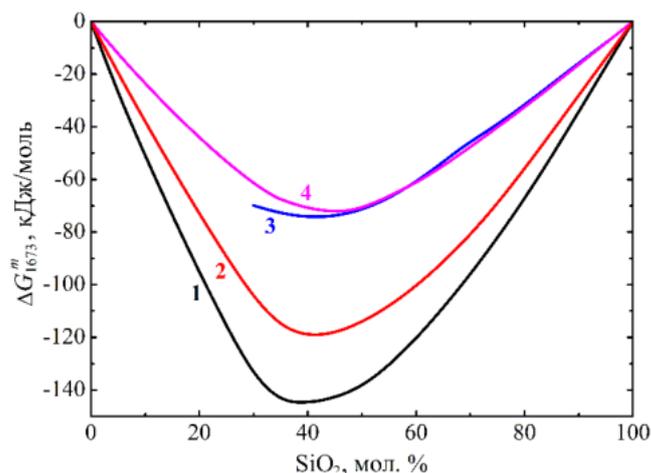


Рис. 4. Энергия смешения в расплавах систем $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (1), $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (2), $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (3, 4), рассчитанная в работах (Shornikov, 2013) (1), (Shornikov, 2014) (2), (Charles, 1967) (3) и в настоящей работе (4) при температуре 1673 К.

Таким образом, в настоящей работе рассчитаны термодинамические свойства расплавов в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в области температур 1000–2000 К. Полученные значения парциальных давлений молекулярных форм газовой фазы, а также активностей оксидов и энергий смешения в расплавах соответствуют имеющейся экспериментальной и теоретической информации.

Источники финансирования: госзадание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шульц М.М., Кожина Е.Л., Шахматкин Б.А. Термодинамические свойства расплавов системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ // Вестник ЛГУ. 1986. Сер. 4. № 1. С. 55–60.
2. Asano M., Nakagawa H. Vaporization of lithium metasilicate in a graphite Knudsen cell // J. Nucl. Mater. 1989. V. 161. № 2. P. 190–196.
3. Barin I. Thermochemical data of pure substances. Weinheim: VCH, 1995. 2003 p.
4. Callow R.J. Activities in alkali oxide – silica melts // Trans. Faraday Soc. 1950. V. 46. № 8. P. 663–673.
5. Charles R. . Activities in $\text{Li}_2\text{O}-$, $\text{Na}_2\text{O}-$, and $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ solutions // J. Amer. Ceram. Soc. 1967. V. 50. № 12. P. 631–641.
6. Claus S., Kleykamp H., Smykatz-Kloss W. Phase equilibria in the $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_2\text{SiO}_3$ region of the pseudobinary $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ system // J. Nucl. Mater. 1996. V. 230. № 1. P. 8–11.
7. De Abreu D.A., Fabrichnaya O. Critical experiments and thermodynamic modeling of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ system // Solids. 2024. V. 5. № 2. P. 303–320.
8. Ihle H.R., Penzhorn R.D., Schuster P. The thermochemistry of lithium silicates in view of their use as breeder materials // Fusion Engineering & Design. 1989. V. 8. P. 393–397.
9. Ikeda Y., Tamaki M., Matsumoto G., Amioka K., Mizuno T. Mass spectrometric studies of lithium-containing oxides at high temperature // Spectrochim. Acta B. 1982. V. 37. № 8. P. 647–658.
10. Konar B., Van Ende M.A., Jung I.H. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the $\text{Li}-\text{O}$, and $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ systems // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 5. P. 2189–2207.
11. Lee J., Lauriano P., Jung I.H. Liquidus of SiO_2 in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, and $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ systems // J. Amer. Ceram. Soc. 2025. V. 108. № 3. P. e20255.

12. Nakagawa H., Asano M., Kubo K. Mass spectrometric study of the vaporization of lithium metasilicate // *J. Nucl. Mater.* 1981. V. 102. № 3. P. 292–297.
13. Penzhorn R.D., Ihle H.R., Schuster P., Zmbov K. The evaporation process of solid lithium metasilicate // *J. Nucl. Mater.* 1988. V. 155. P. 471–475.
14. Sephton M.A., James R.H., Fehr M.A., Bland P.A., Gounelle M. Lithium isotopes as indicators of meteorite parent body alteration // *Met. & Planet. Sci.* 2013. V. 48. № 5. P. 872–878.
15. Shornikov S.I. Thermodynamic properties of the K_2O-SiO_2 melts // *Experiment in Geosciences.* 2013. V. 19. № 1. P. 108–111.
16. Shornikov S.I. Thermodynamic properties of sodium-silicate melts // *Experiment in Geosciences.* 2014. V. 20. № 1. P. 48–51.
17. Shornikov S.I. Thermodynamic modelling of evaporation processes of lunar and meteoritic substance // *Geochem. Int.* 2019. V. 57. № 8. P. 865–872.
18. Tulyaganov D.U., Alves M.F., Dimitriadis K., Murtazaev S., Agathopoulos S., Fernandes H.R. Fundamentals and advances in production and application of non-stoichiometric lithium disilicate glass-ceramics: a brief review // *Ceram. Int.* 2025. V. 51. № 12A. P. 15067–15076.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE Li_2O-SiO_2 MELTS

Shornikov S.I.

*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry & Analytical Chemistry RAS, Moscow
sergey.shornikov@gmail.com*

Abstract. Within the framework of the developed semi-empirical model, the calculations were made of thermodynamic properties of the Li_2O-SiO_2 melts in the temperature region 1000–2000 K. The calculated values of the partial pressures of vapor species as well as the oxide activities and the mixing energies of melts are compared with available information.

Key words: thermodynamic properties of oxide melts, the Li_2O-SiO_2 system

УДК 523.3

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТРЁХ ПОСТОЯННО ЗАТЕНЁННЫХ И ДВУХ НОРМАЛЬНО ОСВЕЩАЕМЫХ ДНИЩ ЛУННЫХ КРАТЕРОВ**Базилевский А.Т.¹, Красильников А.С.¹, Ли Юань², Майкл Г.Г.³**¹ГЕОХИ РАН, ²Университет Суджоу, Китай, ³CAS Институт геохимии, Китай
atbas@geokhi.ru

Аннотация. В работе на примере трёх околополярных и двух кратеров на средних широтах изучена морфология поверхности, соответственно, постоянно затенённых и нормально освещаемых днищ этих кратеров. Изучались околополярные кратеры Фаустини, Шумейкер и Хаурт, и кратеры средних широт Макробий, и Босс. Установлено, что в морфология поверхности днищ всех пяти изученных кратеров доминируют ударные (метеоритные) кратеры диаметром от нескольких до нескольких сотен метров. Для днищ кратеров Макробий и Босс характерно также наличие пологосклонных холмов. На днищах околополярных кратеров встречаются малые кратеры с «лопастными» валами, что, возможно, указывает на присутствие в материале мишени значительных содержаний льда воды.

Ключевые слова: Луна, кратеры, постоянно затенённые днища, нормально освещаемые днища, реголит, лёд воды

С помощью фотогеологического анализа снимков, полученных камерами ShadowCam и LROC NAC, с привлечением данных измерений лазерным альтиметром LOLA, изучалась морфология поверхности постоянно затененных днищ околополярных кратеров Фаустини (81.18° ю.ш., 84.31° в.д., D = 42.5 км), Шумейкер (88.14° ю.ш., 84.31° в.д., D = 51 км) и Хаурт (87.45° ю.ш., 5.17° в.д., D = 51 км) и нормально освещаемых днищ кратеров средних широт Макробий (21.26° с.ш., 84.31° в.д., D = 63 км) и Босс (45.75° с.ш., 84.31° в.д., D = 50 км). Показано, что на днищах всех пяти изучавшихся кратеров в морфологии поверхности доминируют кратеры с диаметрами от нескольких до сотен метров. На днищах кратеров Макробий и Босс наблюдаются пологосклонные холмы, которых нет на днищах кратеров Фаустини, Шумейкер и Хаурт, т.е. днища изучавшихся околополярных кратеров в масштабе первых километров более плоские. На днищах околополярных кратеров наблюдаются кратеры с «лопастными» валами морфология вала которых несколько похожа на «лопастную», характерную для окончаний выбросов из кратеров Марса. Образование таких валов, по-видимому, связано с присутствием в материале мишени значительных содержаний льда H₂O. Такие кратеры составляют первые проценты от общего количества рассматриваемых. Они распределены в разных местах исследуемых участков и различаются по размеру. Возможно, это свидетельство того, что лед воды в материале мишени распределен неравномерно по площади и по глубине залегания. На днищах кратеров Макробий и Босс изредка наблюдаются кратеры с морфологией вала, напоминающей лопастную. Это наблюдение требует дальнейшего изучения.

Сравнительное изучение морфологии поверхности вечно затененных и освещаемых Солнцем участков поверхности Луны недавно проводилось на примере днища кратера Шумейкер и районов работы Лунохода-2 и Apollo-16 (Basilevsky, Li, 2024), но учитывая специфику накопления реголита в топографических депрессиях, – это зоны положительного баланса (см., например, Базилевский и др., 2020), – интересно сравнить морфологию поверхности в одинаковых геоморфологических ситуациях, в данном случае на днищах кратеров с диаметрами несколько десятков километров.

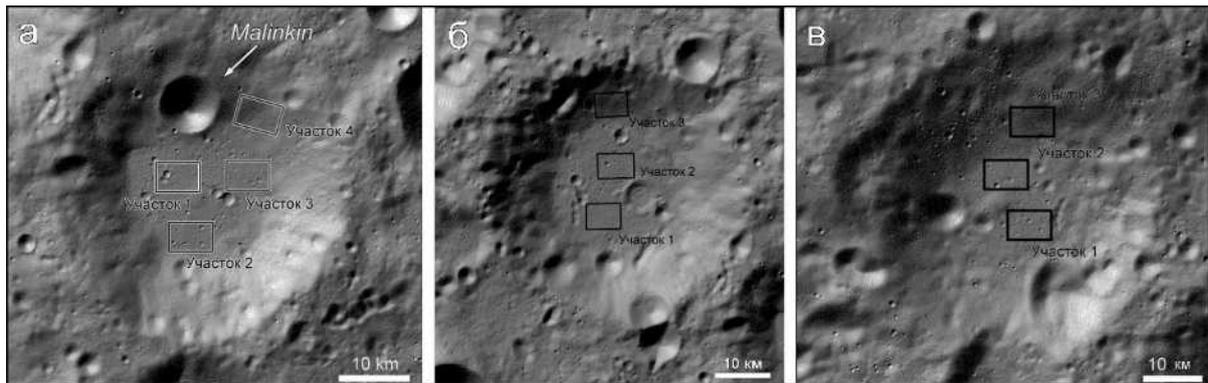


Рис. 1. а) общий вид кратера Фаустини с участками исследований; б) общий вид кратера Шумейкер с участками исследований; в) общий вид кратера Хауворт с участками исследований. Изображения получены методом отмывки (Верещака и Ковалева, 2016) из цифровых моделей рельефа.

Как видно на рисунке 1, постоянно затенённые днища трёх рассматриваемых кратеров имеют, в основном равнинный характер. Участки исследований на них размером 4.5 x 6 км расположены на примерно горизонтальных поверхностях этих днищ за пределами кратеров диаметром более одного километра и относительно крупных положительных форм рельефа.

На рисунке 2а показано ShadowCam изображение участка 1 на днище кратера Фаустини. Видно, что морфология поверхности здесь определяется наличием кратеров диаметром десятки – сотни метров. В левой части участка находится кратер диаметром 1140 м с «лопастной» морфологией его вала (Рис. 2б).

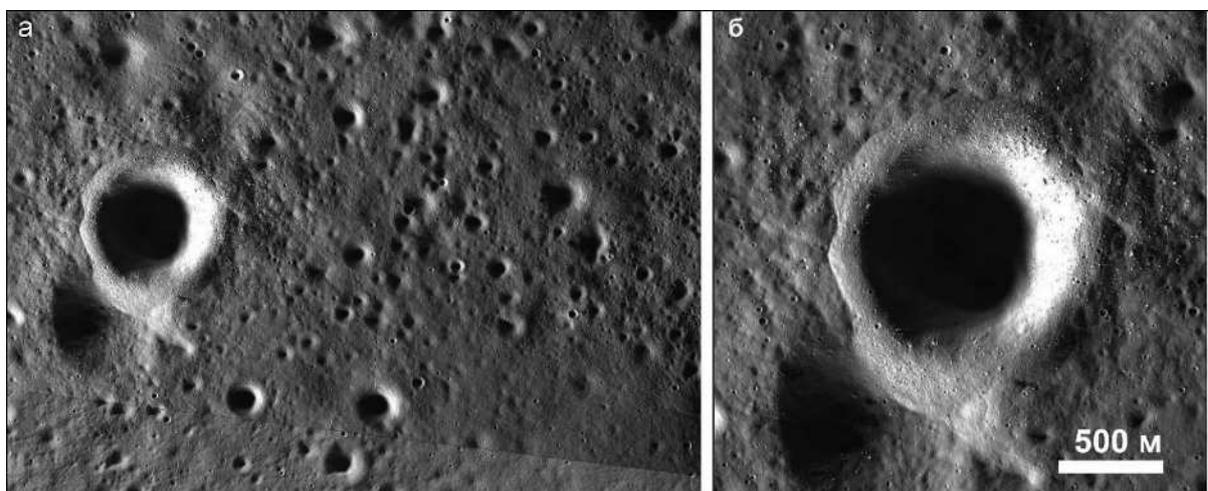


Рис. 2. а) ShadowCam изображение Участка исследований 1 на днище кратера Фаустини; б) детальное изображение кратера с «лопастным» валом.

На рисунке 2 виден рельеф поверхности с преобладанием ударных (метеоритных) кратеров диаметром десятки и сотни метров. В левой части рисунка 2а виден кратер ($D = 1140$ м) с «лопастным валом». Это кратер с наиболее четко выраженной (среди изученных нами) морфологией вала такого типа. Впервые этот конкретный кратер был описан в работе Robinson и др. (2024), в которой была предложена возможная причина такой морфологии вала – присутствие в материале мишени значительных содержаний льда воды. На участках исследований на днищах кратеров Фаустини, Шумейкер и Хауворт количество кратеров диаметром ≥ 150 м с «лопастной» морфологией вала изменяется от 3 до 9. В пределах участков

исследований кратеры с «лопастным» валом распределены по площади и размерам неравномерно, что вероятно указывает на неравномерное распределение льда воды в мишени.

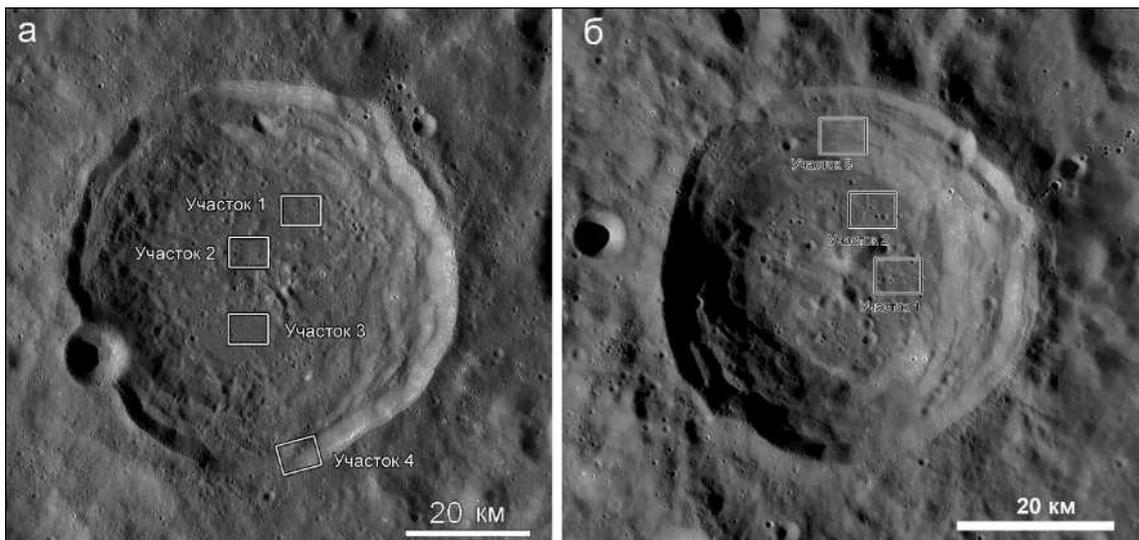


Рис. 3. а) общий вид кратера Макробий с участками исследований; б) общий вид кратера Босс с участками исследований; мозаики снимков WAC_GLOBAL_E300N0450_1350_100M.

На рис. 3. видно, что поверхность дниц кратера Макробий и Босс – это равнина, осложненная холмами с поперечником от сотен метров до 3–5 км и кратерами с диаметрами менее 2 км. Кроме того, у кратера Босс есть немного смещенная к северу центральная горка поперечником 5 × 6 км.

На рисунке 4а показано ShadowCam изображение участка 2 на днище кратера Босс. Видно, что морфология поверхности здесь определяется наличием кратеров диаметром десятки – сотни метров. Кроме того, видны несколько пологосклонных холмов, на которые накладываются эти кратеры.

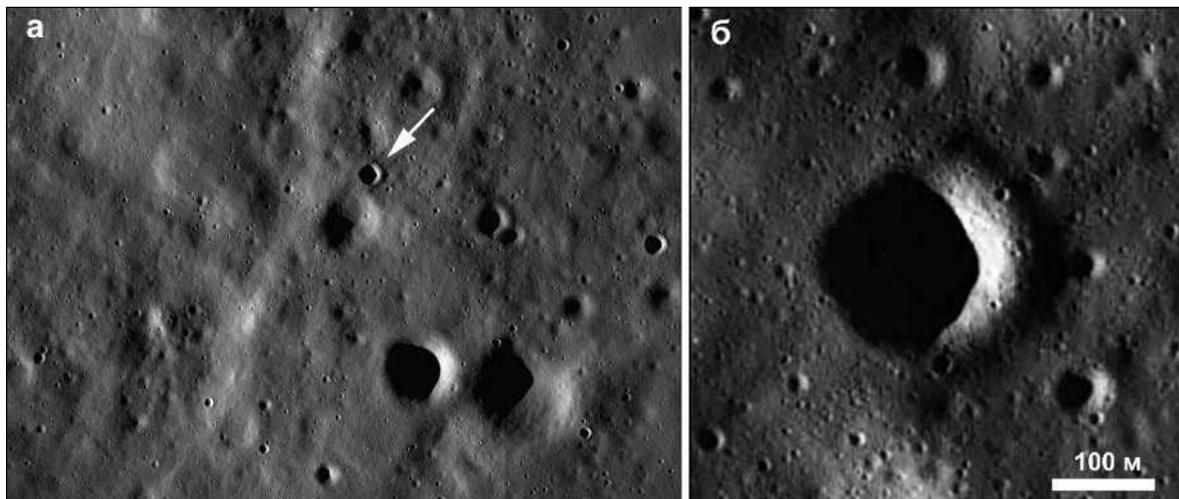


Рис. 4. а) ShadowCam изображение Участка исследований 2 на днище кратера Босс; б) детальное изображение кратера диаметром 217 м (стрелка на рис. 4а), морфология вала которого напоминает «лопастную».

На рисунке 4 виден рельеф поверхности с преобладанием ударных (метеоритных) кратеров диаметром десятки и сотни метров и несколько пологосклонных холмов. Среди кратеров диаметром ≥ 150 м изредка встречаются индивиды, морфология вала которых напоминает «лопастную». Их количества на участках исследований варьируют от одного до трёх.

Из приведенных выше данных следует, что в морфологии поверхности днищ пяти изученных кратеров преобладают ударные кратеры с диаметрами от десятков до сотен метров. То есть, доминирующий процесс переработки поверхности и в постоянно затененных, и в нормально освещаемых местах, это метеоритная бомбардировка. На днищах кратеров Макробий и Босс наблюдаются пологосклонные холмы, которых нет на днищах околополярных кратеров. Возраст трех рассмотренных околополярных кратеров донектарский (Тье и др., 2015), а возраст кратера Макробий – раннеимбрийский (Wilhelms и др., 1987) и возраст кратера Босс – позднеимбрийский (Lunar Impact Crater Database, 2009–2011). Возможно, отсутствие пологосклонных холмов на днищах околополярных кратеров связано с тем, что первичные неровности на днищах ударных кратеров с диаметрами в десятки километров были сглажены поступлением обломочного материала выбросов из близких и удаленных кратеров. А интенсивность бомбардировки Луны в донектарское время была намного выше, чем в имбрийское, и, соответственно, поступление материала выбросов из других кратеров в рассматриваемые нами околополярные кратеры было гораздо большим, чем в кратеры Макробий и Босс.

Источники финансирования: Работа выполнена по госзаданию ГЕОХИ РАН (А.Т. Базилевский, А.С. Красильников) и на средства Суджоусского Профессионального Университета (Юань Ли) и CAS Института геохимии, Китай (Г.Г. Майкл).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базилевский А.Т. и др. Механизмы разрушения малых кратеров Луны. *Астрономический Вестник*. 2020. Т. 54, № 5, 387-396.
2. Верещака Т.В., Ковалева О.В. Изображение рельефа на картах. М.: Научный мир, 2016. 184 с.
3. Basilevsky A.T. and Li Yuan. Surface morphology inside the PSR area of lunar polar crater Shoemaker in comparison with that of the sunlit areas. *Planet. and Space Science*. 2024, V. 241. 105839. 10 p.
4. Robinson M.S., Mahanti P., Bussey D.B.J and 11 co-authors. Seeing in the shadows // 55th Lunar and Planet. Sci. Conf. 2024. Abstract 1669.
5. Тье А.Р., Fassett, C.I., Head, J.W., and 5 co-authors., 2015. The age of lunar south circumpolar craters Haworth, Shoemaker, Faustini, and Shackleton. *Icarus* 255, 70–77.
6. Wilhelms D.E., McCauley J.F, Trask N.J. The geologic history of the Moon. USGS Professional Paper 1348. 1987.
7. Lunar Impact Crater Database, 2009–2011.

SURFACE MORPHOLOGY OF THREE PERMANENTLY SHADOWED AND TWO NORMALLY ILLUMINATED FLOORS OF LUNAR CRATERS

Basilevsky A.T.¹, Krasilnikov A.S.¹, Li Yuan², Michael G.G.³

¹*Vernadsky institute RAN, Moscow, Russia,*

²*Suzhou Vocational University, SuZhou, China;* ³*CAS Institute of Geochemistry, Guizhou, China, atbas@geokhi.ru*

Abstract. On the example of three near-polar craters and two craters on the middle latitudes the corresponding surface morphology of permanently shadowed and normally illuminated floors of these craters has been studied. Under study were near-polar craters Faustini, Shoemaker and Haworth and the middle-latitude craters Macrobius and Boss. It was found that the surface morphology of all five studied craters is dominated by impact (meteoritic) craters with diameters from several to several hundreds of meters. For the floors of craters of Macrobius and Boss the presence of gentle-sloped hills is also typical.

On the floors of the near-polar craters small craters with “lobate” rims are observed, that probably indicate the presence in the target material of significant content of water ice.

Keywords: The Moon, craters, permanently shadowed floors, normally-illuminated floors, regolith, water ice.

УДК: 539.12

ВИРТУАЛЬНО-КОРПУСКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ ГРАВИТАЦИИ В КОСМОСЕ И ЕГО ДЕЙСТВИЕ НА ФОТОНЫ СВЕТА И ДВИЖЕНИЕ СОЛНЦА В ГАЛАКТИКЕ

Баренбаум А.А.
ИПНГ РАН, Москва
azary@mail.ru

Аннотация. Автором ранее показано, что закон всемирного тяготения Ньютона, действующий мгновенно на расстоянии, имеет виртуально-корпускулярную природу. Притяжение тел в этом законе физически осуществляют элементарные частицы – гравитоны, которые являются безмассовыми виртуальными векторными бозонами. Математически адекватно притяжение описывается тензором в векторном пространстве, ранг которого в общем случае определяется числом тел, создающих в каждой точке физического пространства силу притяжения в соответствии с законом тяготения Ньютона. Данный механизм привлечен к изучению действия в космосе полей гравитации на фотоны света и на движение Солнца в Галактике. В первом случае этим механизмом объяснены красные смещения в законе Хаббла и происхождение космического микроволнового фона. А во втором – с использованием закона тяготения Ньютона создана модель, позволяющая построить единую для фанерозоя и докембрия стратиграфическую шкалу и уточнить спиральное строение Галактики.

Ключевые слова: закон всемирного тяготения Ньютона, виртуально-корпускулярный механизм гравитации, закон красных смещений Хаббла, галактическая модель геологической цикличности

Введение. Ранее на основе анализа результатов работ (Шноль, 2009; Козырев, 1991), выявивших влияние Солнца, Луны, планет и близких звезд на околоземное поле гравитации, нами получен вывод (Баренбаум, 2024, 2024а, 2024б, Varenbaum, 2025), что физический механизм притяжения в законе всемирного тяготения Ньютона является корпускулярным. Притяжение в законе Ньютона, действующее мгновенно на расстоянии, физически создают *гравитоны*, являющиеся безмассовыми *виртуальными векторными бозонами*. Их энергия $\sim 10^{-4}$ эВ, а время жизни $\sim 10^{-9}$ сек. Гравитоны не «прилетают» на Землю из космоса, а создают силу притяжения взаимодействующих тел на их месте непосредственно в них самих.

Математически адекватно «виртуально-корпускулярный» механизм притяжения Ньютона описывается тензором в векторном поле гравитации, ранг которого определяется числом тел, мгновенно создающих в каждой точке физического пространства силу притяжения по закону тяготения Ньютона. Причем во многих случаях можно ограничиться учетом сил притяжения, лишь интересующих тел. При перемещении тел из одной точки физического пространства в другую изменение поля гравитации происходит квантовыми скачками.

Очевидно, что виртуально-корпускулярный механизм действует по-разному на микро- и макрообъекты. Его действие в космосе обсуждается на двух примерах. В первом примере с позиций данного механизма рассмотрено взаимодействие фотонов света с космическими полями гравитации, позволяющее объяснить закон Хаббла и происхождения космического микроволнового фона (КМФ), альтернативно принятого в космологии. Во втором примере этот механизм применен при расчете параметров орбиты движения Солнца в Галактике с использованием данных астрономии и геологии.

Пример 1. Для обоснования решения проблем космологии виртуально-корпускулярным механизмом тяготения Ньютона (Varenbaum, 2020, 2025) автор построил две теоретические модели (Баренбаум, 2018, 2019). Первая модель объясняет красные смещения света в законе Хаббла тем, что при взаимодействии с полями гравитации на пути к Земле, фотоны теряют энергию, испуская электромагнитные кванты много меньшей энергии. Процесс идет до тех пор, пока энергия фотонов не достигнет температуры космического пространства $T = 2.725$ К. При этом, с одной стороны, свет от далеких источников «краснеет», а с другой, возникают кванты с энергией $\sim 10^{-4}$ эВ, являющиеся космическим микроволновым фоном. Модель позволяет также измерить среднюю плотность космического вещества и для постоянной Хаббла $H_0 = 67$ км/с/Мпк установить, что этим веществом являются звезды, присутствующие в космическом пространстве и участвующие в космохимическом круговороте.

Круговорот изучает вторая модель, объясняющая энергетический спектр КМФ (Smoot, 1992) участием гравитонов. Согласно модели, круговорот сопровождается разрушением в галактиках «старых» звезд и образованием из их газопылевых продуктов «молодых» ОВ-звезд высокой светимости. Процесс круговорота находится в динамическом равновесии при температуре космического пространства $T = 2.725$ К. При данной температуре плотность энергии, выделяемой при синтезе ${}^4\text{He}$ из ${}^1\text{H}$ в ОВ-звездах и высвечиваемой ими в оптическом диапазоне, совпадает с плотностью энергии КМФ. Этот вывод нами получен на основании работ (Regener, 1933; Burbidge and Hoyle, 1998). Э. Регенер измерил поток энергии оптического излучения звезд ночного неба и определил по нему температуру космического пространства $T \approx 2.8$ К. а авторы второй работы заключили, что легкие химические элементы (D, ${}^3\text{He}$, ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$, ${}^9\text{Be}$, ${}^{10}\text{B}$ и ${}^{11}\text{B}$), образовались не в момент космологического взрыва, а синтезированы из водорода, как и ${}^4\text{He}$, в ОВ-звездах за последние ~ 100 млрд лет.

Рассчитанные параметры круговорота в космическом пространстве приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры космохимического круговорота.

Параметры космического пространства при $H_0 = 67$ км/с/ Мпк	Значение параметра
Средняя плотность барионного вещества	7.7×10^{-23} кг/м ³
Концентрация «старых» звезд массой ($0.5 M_{\odot}$)	$\sim 3 \times 10^{-3}$ пк ⁻³
Концентрация «молодых» ОВ-звезд массой ($50 M_{\odot}$)	$\sim 1.5 \times 10^{-7}$ пк ⁻³ ,
Отношение концентраций «молодых» и «старых» звезд	$\sim 2 \times 10^{-4}$
Поток света ОВ-звезд около Земли (Regener, 1933)	3.53×10^{-3} эрг·см ⁻² ·с ⁻¹
Плотность излучаемой ОВ-звездами энергии (Burbidge, Hoyle, 1998)	4.37×10^{-13} эрг/см ³
Плотность энергии КМФ (Smoot, 1992)	4.2×10^{-13} эрг/см ³
Средняя энергия фотонов КМФ (Smoot, 1992)	6×10^{-4} эВ
Время жизни «молодых» ОВ-звезд в галактиках	5×10^7 лет
Время жизни «старых» звезд в Метагалактике	$\sim 10^{13}$ лет
Период круговорота и среднее время жизни галактик	$\sim 10^{13}$ лет

Параметры круговорота (Табл. 1) позволяют заключить (Varenbaum, 2025):

1. Закон красных смещений Хаббла и фоновое микроволновое излучение являются следствиями космохимического круговорота барионного вещества, вызванного образованием и гибелью звезд и галактик в Метагалактике.

2. При величине постоянной Хаббла $H_0 = 67$ км/с/Мпк процесс космохимического круговорота пребывает в состоянии термодинамического равновесия при средней температуре космического пространства $T = 2.725$ К.

3. Температура космического пространства $T = 2.725$ К однозначно определяется периодом круговорота барионного вещества $\sim 10^{13}$ лет при соотношении участвующих в круговороте молодых ОВ и «старых» звезд равном 2×10^{-4} .

Пример 2. Применимость виртуально-корпускулярного механизма тяготения к звездам покажем на примере определения параметров орбиты Солнца в Галактике с использованием галактической модели геологической цикличности (Баренбаум, 2010; Баренбаум, Титоренко, 2020; Varenbaum, 2022), которая объясняет ключевые события прошлого Земли ее бомбардировками галактическими кометами в моменты попадания Солнца в струйные потоки и спиральные рукава Галактики. Последняя версия модели прошла апробацию при уточнении спирального строения Галактики и определении ее гравитационного потенциала по параметрам орбиты Солнца, а также использовалась при построении высокоточной геохронологической шкалы фанерозоя и докембрия.

Версия галактической модели (Баренбаум, Титоренко, 2020) в проекции на плоскость Галактики приведена на рис. 1, а на рис. 2 результаты вычисленных по модели времен попадания Солнца в струйные потоки и спиральные рукава Галактики для последних 600 млн лет сопоставлены с границами периодов и эр геохронологической шкалой фанерозоя.

В этой версии модели наша Галактика имеет 4 одинаковых рукава электромагнитной природы, закрученные в спирали логарифмического типа (I – IV), которые вращаются как целое вокруг центра Галактики с периодом $T_G = 200$ млн лет, и 2 газопылевых струйных потока (1 и 2), закрученных в спирали Архимеда. Оба потока истекают со скоростью 300 км/с по касательной из противоположных точек быстро вращающегося ядерного диска Галактики. Диск наклонен к галактической плоскости на угол 20° и прецессирует с периодом своего вращения $T_d = 50$ млн лет. Истекающее из диска вещество веерообразно распространяется в плоскости диска, конденсируясь в кометы и звезды. Наиболее активно процессы конденсации протекают в рукавах на расстоянии радиуса коротации R^* от центра, где радиусы кривизны спиралей логарифмического и архимедова типов совпадают.

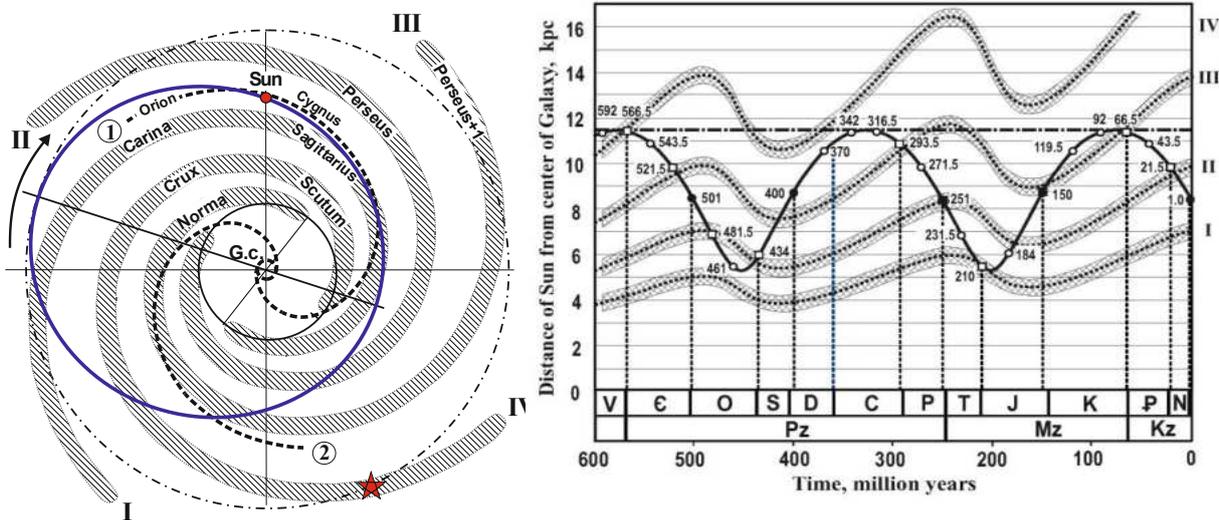


Рис. 1. Спиральная конструкция Галактики и положение Солнца на орбите (эллипс) в проекции на плоскость Галактики в современную эпоху. Полосы – спиральные галактические рукава, пунктирные линии – два архимедовых струйных потока. Звездочка – место в рукаве IV, где ранее образовалась Солнечная система.

Рис. 2. Изменение во времени положения Солнца относительно центра Галактики и ее рукавов. Точки с цифрами на орбите Солнца обозначают времена (млн лет) попадания Солнца в струйные потоки. Внизу приведена геохронологическая шкала фанерозоя с указанием ее границ ранга систем и эр.

Расчеты показывают, что после возникновения в рукаве IV на расстоянии R^* от центра Солнце движется по эллиптической орбите, линия апсид которой вращается вокруг центра в прямом направлении с периодом $T_\alpha = 2$ млрд лет. Одновременно Солнце совершает колебания малой амплитуды поперек галактической плоскости с периодом $T_Z = 50$ млн лет. При движении по орбите Солнце через 20-37 млн лет пересекает рукава и струйные потоки Галактики и тогда на время $\sim 1-5$ млн лет все планеты подвергаются бомбардировкам галактическими кометами.

На Земле все такие события получили отражение в стратиграфической шкале фанерозоя в виде ее границ, ранг которых определяется интенсивностью кометных бомбардировок (Рис. 2). Времена наиболее интенсивных бомбардировки определяют границы эратем и эр, менее интенсивных – границ систем, а слабые – границ отделов шкалы. Границы отделов отвечают попаданиям Солнца в струйные потоки, границы систем – его попаданиям одновременно в струйные потоки и спиральные галактические рукава, а такие же его попадания при R^* определяют границы палеозойской (Pz) и кайнозойской (Kz) эр. Для мезозоя (Mz) это правило не выполняется, и ее границу геологи относят к очень интенсивной кометной бомбардировке на P/T-границе.

Подчеркнем, что точность расчета границ шкалы и параметров спирального строения Галактики в целом выше, чем у данных геологии и астрономии, использованных при разработке галактической модели. При этом высокая точность расчета достигается лишь при условии, что орбитальное движение Солнца находится в резонансе с вращением рукавов и ядерного диска Галактики. Так, за один оборот линии апсид своей орбиты Солнце выполняет 8 полных оборотов по орбите и 9 оборотов вокруг центра, Галактика и ее ядерный диск делают 10 и 80 оборотов, а Солнце совершает 80 колебаний поперек галактической плоскости. Заметим также (Barenbaum, 2023), что в резонансе с периодом вращения линии апсид солнечной орбиты $T_\alpha = 2$ млрд лет прецессирует также плоскость эклиптики Солнечной системы.

Вряд ли нужно доказывать, что в классической механике такой многочастотный резонанс требует мгновенного действия закона тяготения Ньютона одновременно во всей Галактике. Очевидно, что виртуально-корпускулярный механизм гравитации полностью удовлетворяет этому требованию.

Заключение

1. Показано, что виртуально-корпускулярный физический механизм притяжения Ньютона с участием виртуальных гравитонов действует мгновенно на всех расстояниях.
2. Виртуально-корпускулярный механизм притяжения Ньютона в равной степени применим как к объектам микромира, так и к объектам звездной массы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баренбаум А.А. (2010) Галактоцентрическая парадигма в геологии и астрономии. М.: ЛИБРОКОМ. 2010. 546 с.
2. Баренбаум А.А. (2018) Природа красных смещений в спектрах далеких галактик // Инженерная физика. № 6. С.18-23. DOI: 10.25791/infi zik.06.2018.044
3. Баренбаум А.А. (2019) Происхождение микроволнового космического фона // Инженерная физика. № 1. С.39-48. DOI: 10.25791/infi zik.01.2019.392.
4. Баренбаум А.А. (2024) Обсуждение экспериментов С.Э. Шноля: обнаружение корпускулярных свойств околоземного гравитационного поля // Труды ВЕСЭМПГ-2024. – М.: ГЕОХИ РАН. 2024. С.221-226.
5. Баренбаум А.А. (2024а) Обсуждение экспериментов С.Э. Шноля: обнаружение корпускулярных свойств гравитации, открытие гравитонов и физическая природа гравитации // Материалы десятой международной научной конференции: Физическое и

- математическое моделирование процессов в геосредах. – М.: ИПМех РАН. 2024. С. 56-61.
6. Баренбаум А.А. (2024б) О механизме гравитационного притяжения ньютона и физической природе гравитации // Материалы VIII Российской конференции: Основания фундаментальной физики и математики (ОФФМ-2024). М.: РУДН. С. 154-159.
 7. Баренбаум А.А., Титоренко А.С. (2020) Галактическая модель геологической цикличности: оптимизация параметров и тестирование по данным геологии и астрономии //Труды ВЕСЭМПГ-2020. – М: ГЕОХИ РАН, 2020, С. 210-215.
 8. Козырев Н.А. (1991) Избранные труды /Составители А.Н Дадаев, Л.С. Шихобалов. – Ленинград. Ленинградский университет. 448 с.
 9. Шноль С.Э. (2009) Космофизические факторы в случайных процессах. – Stockholm: Svenska fysikarkivet, 388 p.
 10. Barenbaum A.A. (2021) Hubble's Law and the Cosmic Microwave Background in the Absence of the Big Bang // Book: Research Trends and Challenges in Physical Science. 2021. Vol. 4. 119–130.
 11. Barenbaum A.A. (2022) Solution of Problem Questions of Astronomy and Geology Using the Optimized Galactic Model // Book: Physical and Mathematical Modeling of Earth and Environment Processes – 2022. DOI: 10.1007/978-3-031-25962-3_21.
 12. Barenbaum A.A. (2023) On the issue of “True polar wander” Phenomenon and Its Alternative Physical Interpretation Based on Galactic Model // Book: Processes in GeoMedia – Volume VII. (Springer). T. Chaplina (Ed.) pp. 49-69. DOI: 10.1007/978-981-99-6575-5.
 13. Barenbaum A.A. (2025) Experiments of S. Shnol, the Physical Nature of Gravitation, Hubble’s Law and Cosmic Microwave Background Radiation // Springer Nature Switzerland AG. V. Karev (Ed.): PMMEEP 2023, SPEES, pp.1–20, 2025. https://doi.org/10.1007/978-3-031-88459-7_48
 14. Burbidge G., Hoyle F. (1998) The origin of helium and other light elements // Ap J. №1. 509, L1–L3.
 15. Regener E. (1933) The Energy Flux of Cosmic Rays // Zeitschrift für Physik. V.80. P. 666 -669.
 16. Smoot G.F. et al. (1992) Structure in the COBE differential microwave radiometer first-year maps // Astrophysical Journal Letters V.396, L1-L5

VIRTUAL-CORPUSCULAR MECHANISM OF GRAVITY IN SPACE AND ITS EFFECT ON LIGHT PHOTONS AND SUN MOTION IN GALAXY

Barenbaum A.A.
OGRI RAS, Moscow
azary@mail.ru

Abstract. The author has previously shown that Newton's law of universal gravitation, acting instantly at a distance, has a virtual-corpuseular nature. The attraction of bodies in this law is physically carried out by elementary particles – gravitons, which are massless virtual vector bosons. Mathematically adequately, attraction is described by a tensor in vector space, the rank of which is generally determined by the number of bodies that create an attractive force at each point of physical space in accordance with Newton's law of gravitation. This mechanism is involved in studying the action of gravitational fields in space on light photons and on Sun motion in Galaxy. In the first case, this mechanism explains the redshifts in Hubble’s law and the cosmic microwave background origin. And in the second, using Newton's law of universal gravitation, a model was created that allows us to construct a single stratigraphic scale for the Phanerozoic and Precambrian and to clarify the Galaxy spiral structure.

Keywords: *Newton's law of universal gravitation, virtual-corpuseular mechanism of gravitation, Hubble's law of redshifts, galactic model of geological cyclicity.*

ПЛАНАРНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ В ЦИРКОНЕ ИЗ ИМПАКТИТОВ И УСЛОВИЯ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Глазовская Л.И.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический
факультет, Москва
Liudmilaglazov@yandex.ru

Аннотация. Изучено образование планарных элементов (PDFs) в цирконе из импактитов. Выявлены планарные элементы в различных по степени преобразования цирконах: в цирконе, содержащем рейдит (высокоплотную модификацию циркона) и не содержащих рейдит; в цирконе с зонами распада на ZrO_2 и SiO_2 (как в кайме, так и в центральной части зерна); в цирконе, содержащем гранулярные каймы, и в цирконе с каймой оплавления.

Ключевые слова: импактиты, циркон, рейдит, планарные элементы, гранулярные текстуры, плавленые стекла

Планарные элементы, (или как принято в зарубежной литературе планарные микроструктуры) относятся к диаплектовым преобразованиям минералов в импактитах, и происходящих на твердо фазовом уровне преобразования вещества. Планарные элементы (PDFs) — это закрытые структуры (в отличие от планарных трещин, которые являются открытыми трещинами), и представляют собой зоны оптических нарушений и вырождения кристаллического состояния вдоль плоскостей скольжения блоков кристаллической решетки друг относительно друга под действием ударного сжатия. Ориентировка планарных элементов зависит от ударной нагрузки. Планарные элементы — это узкие (1-2 мкм) и частые (2-5 мкм) зоны пониженного двупреломления, которые располагаются сериями. Между ними располагаются зоны более слабо деформированного вещества. Планарные элементы наблюдаются в двух, трех чаще всего до 5 направлений, но встречаются устойчиво повторяющиеся и в 10 направлениях, которые измеряются с применением столика Федорова или с использованием метода EBSD картирования. Планарные элементы диагностируются по BSE изображениям и методом просвечивающей микроскопии. Планарные элементы наблюдаются для многих минералов, чаще всего для кварца (Рис. 1), полевых шпатов и описаны в импактитах и продуктах ядерных взрывов. Среди планарных элементов встречаются декорированные разности, в которых в виде жидкостных включений находятся капельки расплава или газовые включения (Рис. 2). В цирконе планарные элементы в природных импактитах встречаются редко и, в основном, изучены по результатам экспериментов.

Планарные микроструктуры (PDFs) по циркону описаны в экспериментах по ударному метаморфизму в интервале ударных давлений 20-80 ГПа (Wittmann et al., 2006). Мы получили новые данные по планарным элементам в цирконе из природных импактитов (Логойская структура, Белоруссия). Они наблюдаются в широком интервале ударного преобразования циркона: в зернах, содержащих и не содержащих рейдит (высокоплотную модификацию циркона), а также в зернах с гранулярными каймами. При переходе в рейдит сингония циркона сохраняется, но увеличивается плотность структуры. Рейдит, полиморфная модификация циркона со структурой шеелита, образовавшийся при высоком давлении, был обнаружен сросшимся с цирконом в образцах, подвергнутых удару (Glazovskaya et al., 2024).

Рейдит устойчив до температуры 1100°C. При более высоких температурах он переходит обратно в циркон. Зерно циркона с планарными элементами, показанное на рисунке 3, образовалось при неравномерном распределении температур, так как в нем есть

области с сохранившимся рейдитом (температура ниже 1100°C) и области частичного распада на ZrO_2 и SiO_2 , который происходит при температуре выше 1673°C . Планарные элементы в цирконе наблюдаются в зернах с каймой плавленого стекла по циркону, в диаплектовом стекле по циркону.

Планарные микроструктуры в цирконах были описаны в четырех крупных импактных структурах (Маникуаган, Рошешуар, Садбери, Вредефорт), сохранившихся на разных уровнях земной коры, а также из структуры Маниитсок (образовавшейся 3 млрд лет назад) в Западной Гренландии (Garde et al. 2023). В структуре Маникуаган плоские деформации, PDFS, в цирконе содержат большое количество крошечных пор диаметром менее 50 нм, и являются декорированными планарными элементами идентично таким же планарным структурам в кварце (Рис. 2), возникшим в результате воздействия ударных нагрузок.

Присутствие планарных элементов в зернах с отсутствием рейдита по экспериментальным данным наблюдается в интервале давлений 20 - 40 ГПа, с полным превращением в рейдит при давлении 60 ГПа. Присутствие стекла по циркону подтверждено методом микрорамановской спектроскопии. Рассмотрено перераспределение микроэлементов между цирконом, содержащим планарные элементы, и каймой плавленого стекла по циркону. Отмечено накопление калия, натрия и гафния в кайме.

Такое широкое распространение планарных элементов позволяет оценить условия их образования в каждом конкретном случае.

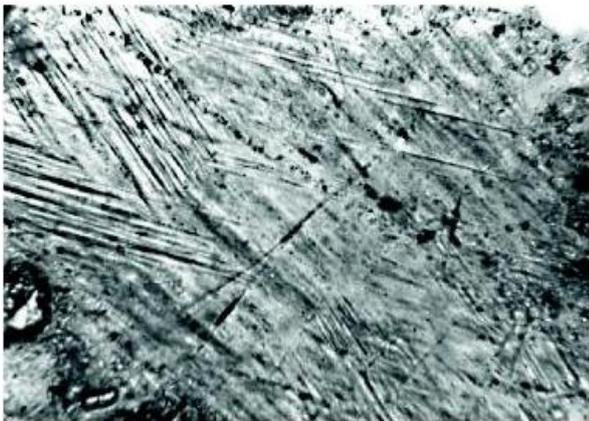


Рис 1. Планарные элементы в кварце (5 направлений) из Воротилловской скважины (Пучеж Катунская астроблема), николи скрещены, поперечник сьемка 4,5 мм.

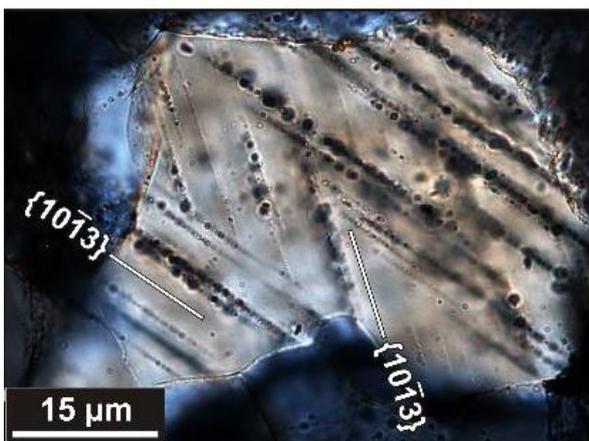


Рис 2. Декорированные планарные элементы в кварце (сросток двух индивидов). Импактная структура Хогтон (Канада).

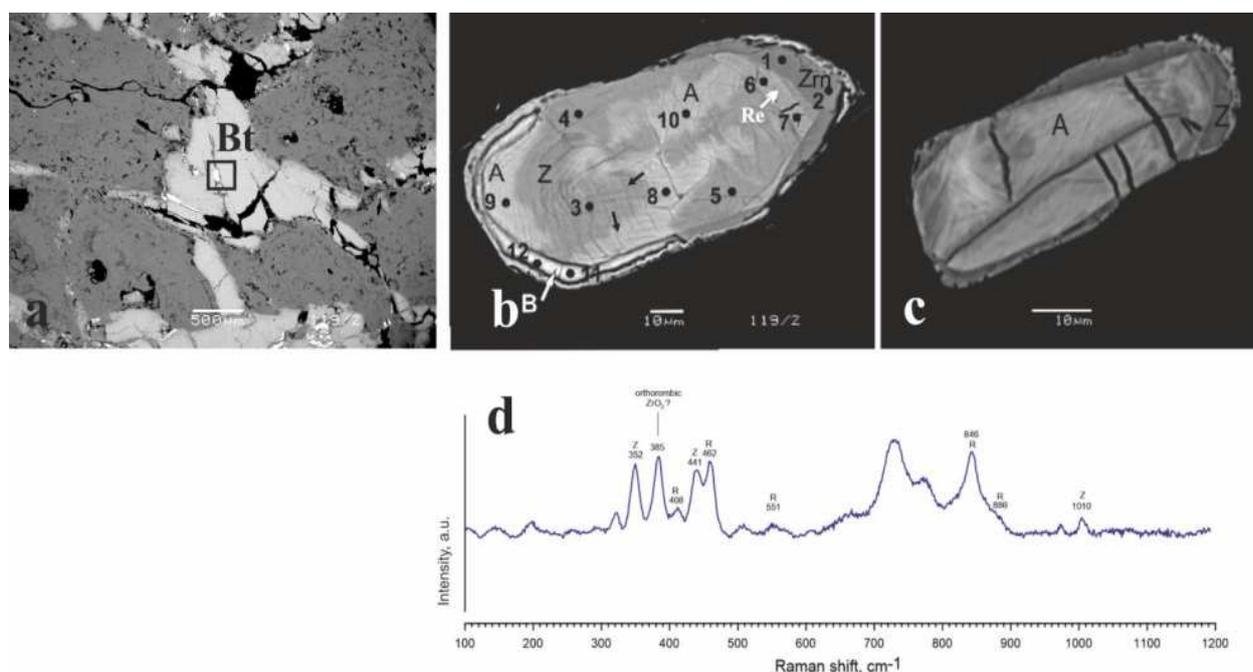


Рис. 3 а, б - планарные элементы (PDFs) в зерне циркона, находящемся в трещине биотита. Направления планарных элементов показаны стрелками (Рис. 3б). Зерно содержит рейдит (Re), доказанный методом рамановской спектроскопии. Зерно циркона (Рис. 3б) содержит светлые области из-за тонкого распыления ZrO_2 , доказанного анализами. Кайма (показанная –В на Рис. 3б) представлена ZrO_2 . Зерно циркона с планарными элементами и отсутствием рейдита (Рис. 3 с). Рис. 3d – рамановский спектр рейдита, показанного на Рис. 3б.

Выводы:

1. Планарные элементы в цирконе образуются и сохраняются при ударном преобразовании циркона в широком интервале температур от 1100°C до 1676°C, выше которой циркон может плавиться.
2. Давление, при котором происходит образование планарных элементов в цирконе из зювитов Логойской структуры, таким образом, можно оценить в интервале 40 -70 ГПа для зерен, содержащих и не содержащих рейдит, а также для зерен с гранулярными каймами.

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова. Мы благодарим сотрудников центра коллективного пользования “Электронно-зондовый микроанализ минерального вещества” (Геологический факультет МГУ, кафедра петрологии и вулканологии) за помощь в исследованиях на сканирующем электронном микроскопе JSM-IT500 (фирма Jeol, Япония) с энерго-дисперсионным спектрометром Oxford X-MaxN (Oxford Instrument Ltd., Великобритания). Это оборудование и оборудование к спектрометру LabRam HR EVO (химический факультет) приобретено за счет средств “Программы развития Московского университета”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Erickson et al., 2013. Experimental constraints on the onset of PFs, together with the absence of reidite, suggest a pressure range from 20 to 40 GPa.
2. Erickson T.M., Cavosie A.J., Moser D.E., Barker I.R. and Radovan H.A. 2013. Correlating Planar Microstructures in Shocked Zircon from the Vredefort Dome at Multiple Scales: Crystallographic Modeling, External and Internal Imaging, and EBSD Structural Analysis. //American Mineralogist 98: 53–65.

3. Cavosie A.J. and Folco L. 2021. Shock-Twinned Zircon in Ejecta from the 45-m-Diameter Kamil Crater in Southern Egypt. In Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution VI, edited by W.U. Reimold, and C. Koeberl, vol. 550, 419–430. Boulder, CO: Geological Society of America Special Paper. [https://doi.org/10.1130/2021.2550\(17\)](https://doi.org/10.1130/2021.2550(17)).
4. Garde A.A, Johansson L., N. Keulen N., Schreiber A., Wirth R. Zircon Microstructures in Large, Deeply Eroded Impact Structures and Terrestrial Seismites. // Journal of Petrology, 2023, 64, 1–23. <https://doi.org/10.1093/petrology/egad079>.
5. Glazovskaya L.I., Shcherbakov V.D., Piryazev A.A. 2024. Logoisk impact structure, Belarus: Shock transformation of zircon. // *Meteoritics and Planetary Science*, v. 59, № 1, p. 88-104.
6. Wittmann A., Kenkmann T., and Schmitt R.T. 2006. Shock-Metamorphosed Zircon in Terrestrial Impact Craters. // *Meteoritics & Planetary Science* 41: 433–454.

PLANAR DEFORMATIONS IN ZIRCON FROM IMPACTITES AND CONDITIONS OF THEIR FORMATION

Glazovskaya L.I.

*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow
Liudmilaglazov@yandex.ru*

Abstract. The formation of planar microstructures (PDFs) in zircon from impactites has been studied. Planar microstructures in various degrees of zircon transformation have been identified: in zircon containing reidite (a high-density modification of zircon) and not containing reidite, in zircon with zones of decomposition into ZrO_2 and SiO_2 (both in the rim and in the central part of the grain), in zircon containing granular structures and in zircon with a melting rim.

Keywords: impactites, zircon, planar microstructures, zircon melting, granular zircon textures.

УДК 550.4

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХОНДРИТОВОЙ СТРУКТУРЫ УГЛИСТЫХ МЕТЕОРИТОВ ПРИ $T = 1000^\circ\text{C}$, $P = 1$ КБАР В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА

Горбачев П.Н., Безмен Н.И.

*Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН,
г. Черноголовка
p_gor@mail.ru*

Аннотация. Хондриты – разновидность каменных метеоритов, характеризующаяся наличием хондр – овальной формы раскристаллизованных силикатных выделений в Fe-сульфидно-металлической матрице. Углистые хондриты, составляющие ультраосновную группу хондритов, богатых Mg, Ca и щелочными металлами, представляют особый интерес. Наиболее спорным моментом является вопрос об условиях образования хондр. Проведенные эксперименты продолжают моделирование хондритовой структуры с использованием сосуда высокого газового давления (СВД) с водородной поддержкой при $T=1000^\circ\text{C}$ и давлении 1 Кбар с использованием модельного состава, отвечающему углистым хондритам.

Ключевые слова: хондрит, эксперимент, моделирование, хондры, матрица

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили в сосуде высокого газового давления (СВГД) с внутренним нагревом. Стартовым составом служила модельная смесь, близкая по составу безводному метеориту Orgail. Смесь в виде порошка запрессовывали в графитовую капсулу с крышкой \varnothing 6 мм и высотой 15 мм. Капсулу помещали в Pt ампулу \varnothing 7 мм и высотой 60 мм, после чего добавляли воду и парафин. Температура экспериментов составляла 1000°C, $P = 1$ кбар, $X_{H_2} = 0.3$, длительность 24 час. После опыта из Pt ампулы извлекали графитовую капсулу и делали запрессовку. На рис. 1 представлен образец после опыта. Затем образец изучали оптическими методами и на микрозонде.

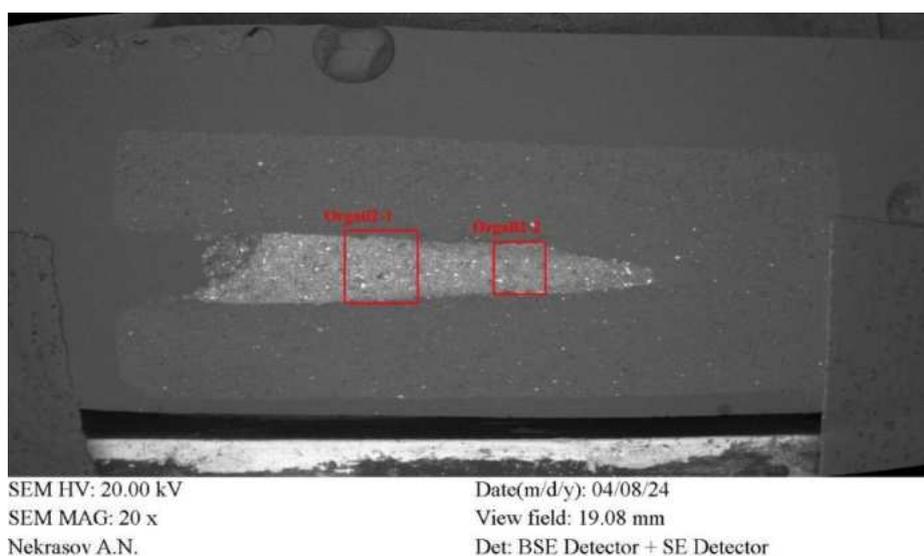


Рис. 1. Общий вид закалочного образца после опыта.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Результаты эксперимента представлены в табл. 1 и на рис. 2.

Таблица 1. Сравнение составов (мас. %) углистого хондрита Orgail с общим составом образца, полученного в ходе эксперимента.

	Orgail	Опыт*	Матрица**	Хондра***
Na ₂ O	0.8	0.75	0.50	2.26
MgO	17.01	29.24	31.97	14.36
Al ₂ O ₃	1.78	1.22	1.7	10.25
SiO ₂	24.28	34.14	35.69	62.09
K ₂ O	0.08	0.11	0.14	0.54
CaO	1.31	1.24	1.13	6.22
H ₂ O	21.41		0.48	1.58
MnO	0.2	0.25	0.43	0.31
FeO	12.26	22.21	20.62	1.28
FeS	16.22			
NiO	1.32	1.22	0.63	0.06
C	3.34			
Total	100	100	100	100

Углистый хондрит Orgail (Войткевич и др, 1990), *средний состав закалочного образца, полученного в эксперименте, **средний состав матрицы закалочного образца, ***средний состав микровключений округлой формы (хондр).

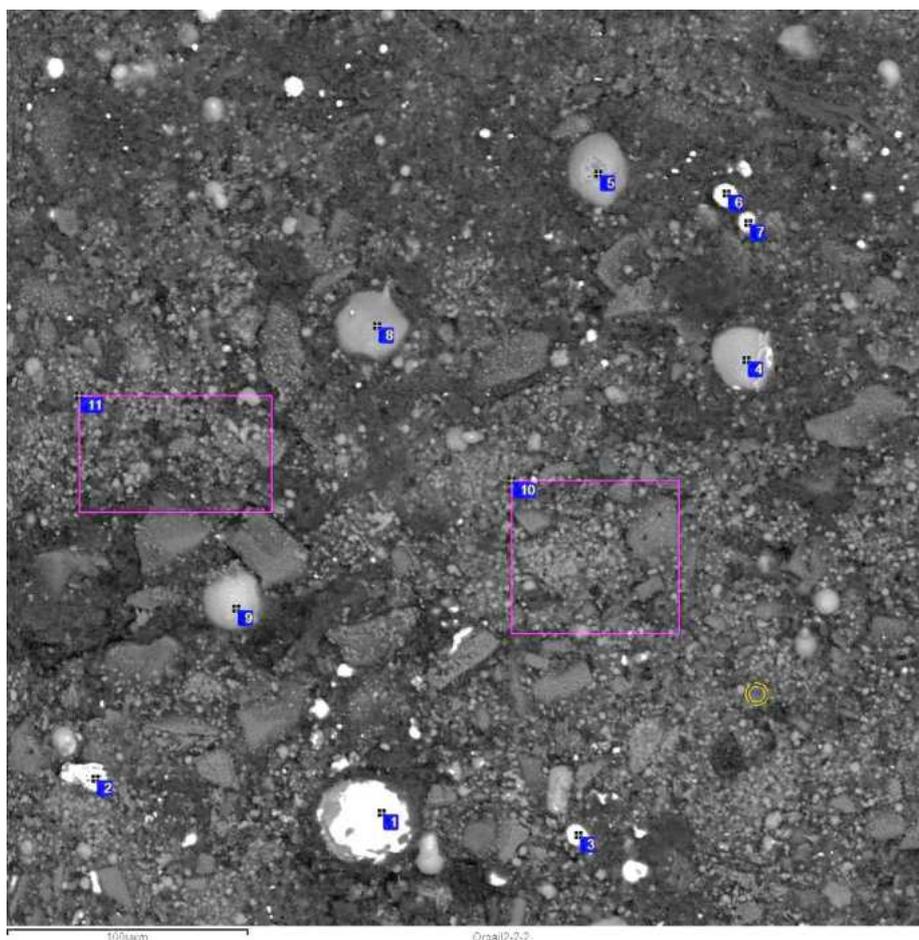


Рис. 2. Микрофотография участка закалочного образца с точками анализа.

Закаленный образец, химический состав которого близок к составу исходной смеси, имеет кристаллическую неравномерно зернистую структуру с округлыми силикатными включениями, по химическому и фазовому составу сходную с углистыми хондритами (таблица 1, рис. 2).

Матрица (участки анализа 10, 11) характеризуется микрозернистой текстурой, ультра-основного состава, с высоким содержанием магния (до 34 мас.% MgO), железа (до 19 мас. % FeO) с включениями силикатных, Fe-металлических и Fe-сульфидных фаз.

Силикатная фракция представлена микровключениями круглой и овальной формы (хондрами) размером от 10 до 40 мкм, состава магнезиального базальта, оливина форстеритового и ортопироксена энстатитового составов.

Рудная фракция состоит из сростков металлических фаз, почти чистого Fe, Fe-Ni сплава с переменным содержанием Fe и Ni (от 3-6 до 16-22 вес.% Ni), а также троилита.

Особенности текстуры, химического и фазового состава закаленных образцов свидетельствуют о том, что перекристаллизация модельной стартовой смеси в ходе эксперимента приводила к формированию углистых хондритов.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF 2022-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Войткевич Г.В, Кокин А.В. и др. Справочник по геохимии. Москва, Недра, 1990.

MODELING OF THE CHONDRITE STRUCTURE OF CARBONACEOUS METEORITES AT T = 1000°C, P = 1 Kbar IN THE PRESENCE OF HYDROGEN

Gorbachev P.N., Bezmen N.I.

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS
Chernogolovka, Moscow district, Russia
p_gor@mail.ru*

Abstract. Chondrites are a type of stony meteorites characterized by the presence of chondrules – oval-shaped crystallized silicate precipitates in an Fe-sulfide-metal matrix. Carbonaceous chondrites, which make up the ultramafic group of chondrites rich in Mg, Ca and alkali metals, are of particular interest. The most controversial issue is the question of the conditions of chondrule formation. The experiments conducted continue the modeling of the chondrite structure using a high- gas-pressure vessel (HGPV) with hydrogen support at T = 1000°C and a pressure of 1 K Bar using a model composition corresponding to carbonaceous chondrites.

Keywords: chondrite, experiment, modeling, chondrules, matrix.

УДК 523.42

ПРОСТРАНСТВЕННО-ГЕНЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ КОРОН – ИСТОЧНИКОВ МОЛОДЫХ ЛОПАСТНЫХ ПОЛЕЙ И КРУПНЫХ ВУЛКАНОВ ВЕНЕРЫ

Гусева Е.Н., Иванов М.А.

*ГЕОХИ РАН, 119991, Москва, Россия
guseva@geokhi.ru, ivanov.m@geokhi.ru*

Аннотация. Мы проанализировали регионы концентрации корон-источников лопастных равнин и крупных вулканов Венеры и установили, что: (1) они генетически не связанные структуры, пространственно разобщены во многих регионах, но в некоторых регионах встречаются совместно; (2) короны-источники связаны с региональными зонами растяжения, вулканы ассоциируются с этими зонами в меньшей степени; (3) сводовые короны концентрируются в рифтовых зонах, преимущественно, в двух регионах: Ulfrun и Parga, что, возможно, объясняется реактивацией корон в поздний (атлийский) период; (4) вулканы имеют более широкое распространение, чем сводовые короны. Около половины вулканов концентрируются в регионах: Ulfrun, Parga и Eistla и не связаны с зонами растяжения; (5) регионы концентрации крупных вулканов и сводовых корон-источников маркируют области локализации молодого вулканизма Венеры.

Ключевые слова: Венера, топография, короны, вулканы, молодые лавы, лопастные равнины, рифтовые зоны, пояса борозд, рифтогенез и поздний вулканизм

Короны – крупные округлые формы рельефа, диаметром до 2500 км (Stofan и др., 1992; Crumpler, Aubele, 2000). Их кольцевое обрамление (топографический вал) состоит из сближенных борозд и/или гряд (Barsukov и др., 1986; Nikishin, 1990; Pronin, Stofan, 1990). Как правило, структуры обрамления подтоплены материалом равнин, окружающих короны (Stofan и др., 1992). В большинстве случаев вулканизм корон проявлен внутри их вала. Формирование корон связывают с восходящими мантийными диапирами (Nikishin, 1990; Pronin, Stofan, 1990; Smrekar, Stofan, 1997).

Ранее мы установили, что короны характеризуются тремя топографическими классами (Гусева, Иванов, 2022). (1) класс D: сводовые поднятия прогрессивной стадии

эволюции родительского диапира; (2) класс W: сложные депрессии с центральным пиком соответствующие стадии, когда сводовое поднятие проседает без тепловой поддержки диапира; (3) класс U: простые депрессии регрессивной стадии. Короны, вероятно, формировались преимущественно в гиневрийский и частично в атлийский периоды геологической истории Венеры (Basilevsky, Head, 1995; 2000; Ivanov, Head, 2011). Типичные пространственные ассоциации корон указывают на вероятную генетическую связь корон с региональными зонами растяжения (Stofan и др., 1997; Ivanov, Head, 2015).

Вулканическая активность большинства корон утасла, в основном, в до-атлийский период (Basilevsky, Head, 1995; 2000; Ivanov, Head, 2011). Лишь малая доля корон (около 17% всей популяции) проявляет вулканизм в виде потоков лопастных равнин (Гусева, Иванов, 2023). Так как короны атлийского возраста в большинстве случаев являются источниками лопастных равнин, то возникает вопрос, как они пространственно и/или генетически связаны с вулканами с их массовыми излияниями атлийских лопастных равнин?

Большинство вулканов сформировались в поздний атлийский период (Head и др., 1992; Crumpler и др., 1997; Ivanov, Head, 2011, 2025). Их склоны покрыты множеством лавовых потоков, которые образуют комплексы молодых лопастных равнин (Head и др., 1992; Basilevsky, Head, 2007; Ivanov, Head, 2013; Hahn, Byrne, 2023). Лопастные равнины иногда пересекаются трещинами/грабенами рифтовых зон, а иногда подтапливают их, что указывает на близ-синхронное формирование рифтов и равнин (Ivanov, Head, 2013).

Целью работы было определить, как короны - источники лопастных равнин соотносятся с крупными вулканами по характеру пространственного и размерного распределения, а также установить признаки генетической связи между ними.

Мы изучили морфологические и топографические особенности корон-источников лопастных равнин (90 корон) и крупных вулканов (88 построек) Венеры.

Обрамление корон образовано либо молодыми структурами рифтов, либо более древними структурами поясов борозд, либо теми и другими структурами. Наиболее частые источники молодых лавовых потоков - либо структуры растяжения на валу корон, либо пучки радиальных грабенов, расходящихся из центра короны. В более редких случаях источник излияния находится внутри короны, но его морфологические особенности скрыты. Среди корон-источников чаще встречаются сводовые короны D класса со средним диаметром до 240 км (рис. 1а), 40 из 90 корон (около 44% всей популяции). Их внутренняя часть приподнята и находится на более высоком топографическом уровне, чем окружающая местность за пределами вала короны. Эти короны характеризуют прогрессивную стадию роста куполообразной структуры, когда родительский диапир все еще обладает достаточной положительной плавучестью, чтобы смещать литосферный барьер вверх (Smrekar, Stofan, 1997). Реже, короны-источники характеризуются сложными депрессиями с центральным пиком класса W со средним диаметром до 280 км (Рис. 1б) или простыми депрессиями класса U со средним диаметром до 235 км (Рис. 1в), по 25 из 90 корон (28%). Согласно модельным результатам (Smrekar, Stofan, 1997), наличие депрессии во внутренней части короны указывает на регрессивные стадии их эволюции, когда родительский диапир потерял положительную плавучесть из-за сброса тепла.

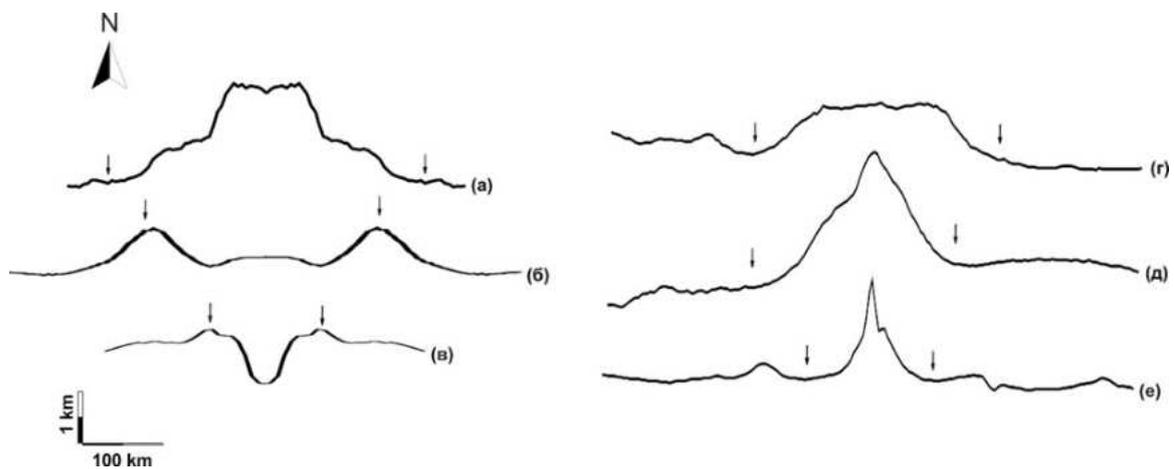


Рис. 1 (а-е). Топографические профили корон (слева) и вулканов (справа): а – корона Nahas-tsan Mons, класс D; б – корона Ereshkigal, класс W; в – корона Rind, класс U; г – вулкан Kokuanyuti Mons, группа 1; д – вулкан Idunn Mons, группа 2; е – вулкан Xochiquetzal Mons, группа 3. Стрелками показано обрамление корон и основание вулканов.

Для изучения пространственных и генетических соотношений вулканов и корон-источников молодых лав, мы использовали новый каталог крупных вулканов (Ivanov, Head, 2025), составленный после тщательной проверки исходного каталога (Crumpler, Aubele, 2000).

Крупные вулканы характеризуются тремя размерными группами (Ivanov, Head, 2025): (1) наиболее крупные со средним диаметром 520 км и уплощенной вершиной (Рис. 1г); (2) средние, конической формы со средним диаметром 280 км с малыми размерами вершинной области, где часто расположена кальдера поршневого типа (Рис. 1д); (3) малые, конической формы подобны по форме вулканам из группы 2, но имеют заметно меньший средний диаметр 140 км и часто лишены вершинной кальдеры (Рис. 1е). Наиболее распространены на поверхности Венеры малые конические вулканы (около 48% всей популяции). Менее распространены уплощенные с плоской вершиной (26%) и средние конические вулканы (26%).

Мы проанализировали регионы концентрации корон-источников молодых лав и крупных вулканов с помощью статистических методов (метод главных компонент, дискриминантная функция) и выявили, что они пространственно разобщены во многих регионах, но в некоторых регионах они встречаются совместно (Рис. 2). Мы выделили 18 регионов их концентрации и проанализировали пространственные и генетические соотношения изучаемых структур. Короны - источники молодых лав и крупные вулканы генетически не связанные структуры. Они пространственно разобщены во многих регионах, например, в областях Metis, Ulfrun, Rusalka, Atla, Imdr и Alpha (Рис. 2).

В некоторых регионах они встречаются совместно: Tethus, Hinemoa-Beta, Laufey, Eistla, Bell, Ovda-Tellus, Parga-N и S. В регионах Lakshmi, Aino и Lada источниками лопастных равнин являются только короны, а в Kawelu – только вулканы. Во всех выделенных регионах короны связаны с региональными зонами растяжения: поясами борозд (например, Tethus) и/или рифтовыми зонами (например, Ulfrun). Вулканы ассоциируются с этими зонами в меньшей степени (например, Eistla).

Основная часть (63%, 25 из 40) всей популяции сводовых корон - источников молодых лавовых полей («ранней» стадии эволюции корон) сосредоточена на поверхности в регионах Ulfrun и Parga. Сводовые короны локализуются в этих регионах в зонах рифтовой трещиноватости и, возможно, реактивированы в поздний атлийский период геологической истории Венеры. Примерно половина (52%, 46 из 88) всей популяции крупных вулканов локализована в тех же регионах Ulfrun и Parga, а также в регионе Eistla.

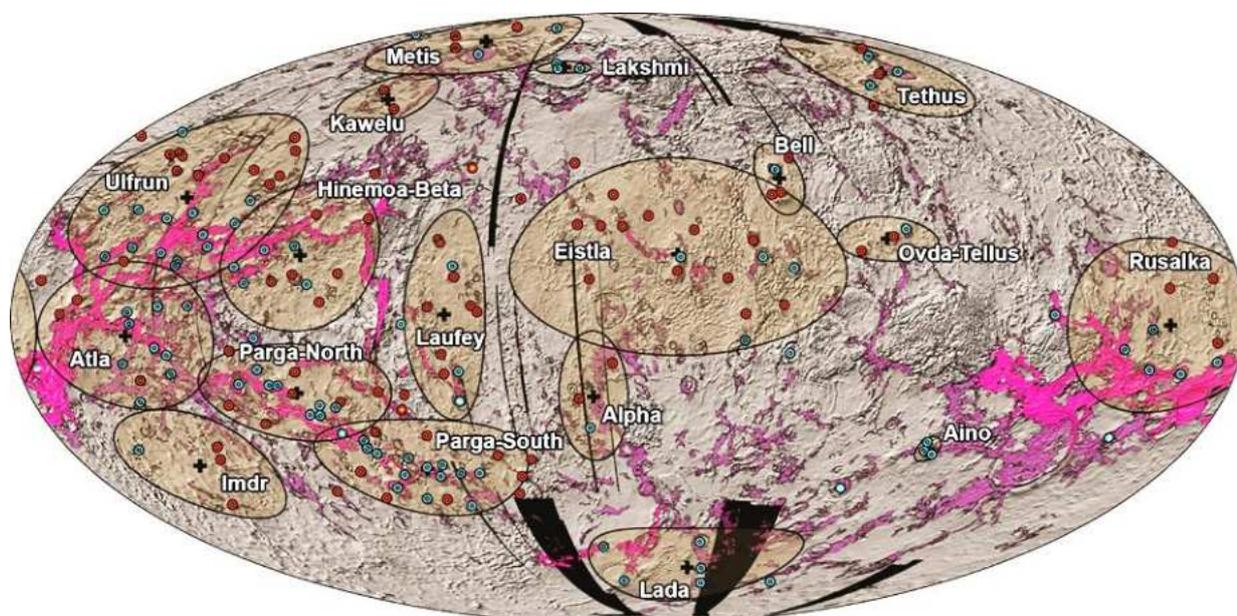


Рис. 2. Регионы Венеры, где преимущественно концентрируются крупные вулканы и короны-источники лопастных равнин. Красными точками показаны вулканы, синими - короны. Фиолетовые зоны - пояса борозд, розовые зоны - рифты. Основа - топография поверхности, полученная методом Hillshade. Карта в равноплощадной проекции Mollweide. Геологические границы по Глобальной геологической карте Венеры (Ivanov, Head, 2011).

На основе полученных результатов, мы можем сделать следующие выводы: (1) короны-источники лавовых полей и крупные вулканы – генетически не связанные структуры, которые пространственно разобщены во многих регионах, но в некоторых регионах встречаются совместно; (2) во всех регионах концентрации структур, короны – источники лавовых полей связаны с региональными зонами растяжения, вулканы ассоциируются с этими зонами в меньшей степени; (3) сводовые короны – источники концентрируются в зонах рифтовой трещиноватости, преимущественно, в двух регионах: Ulfrun и Parga. Возможно, такая ассоциация корон с рифтами объясняется реактивацией корон в поздний (атлийский) период геологической истории планеты; (4) крупные вулканы имеют более широкое распространение, чем сводовые короны. Около половины вулканов концентрируются в регионах: Ulfrun, Parga и Eistla. Их локализация не связана с региональными зонами растяжения; (5) регионы концентрации крупных вулканов и сводовых корон – источников лавовых полей маркируют области локализации молодого вулканизма Венеры.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусева Е.Н., Иванов М.А. Короны Венеры: геологические, топографические и морфометрические характеристики. Астр. Вестн. 2022. Т.56. №2. 84-91.
2. Гусева Е.Н., Иванов М.А. Пространственные и генетические соотношения корон, лопастных равнин и рифтовых зон Венеры. Астр. Вестн. 2023. Т.57. №2. 113-123.
3. Barsukov V.L., Basilevsky A.T., Burba G.A., Bobinna N.N., Kryuchkov V.P., Kuzmin R.O., Nikolaeva O.V., Pronin A.A., Ronca L.B., Chernaya I.M., and 20 co-authors. The geology and geomorphology of the Venus surface as revealed by radar images obtained by Venera 15 and 16. JGR. 1986. V.91. № B4. D378-D398.
4. Basilevsky A.T., Head J.W. Global stratigraphy of Venus: Analysis of a random sample of thirty-six test areas. EMP. 1995. V.66. 285-336.

5. Basilevsky A.T., Head J.W. Geologic units on Venus: Evidence for their global correlation. PSS. 2000. V.48. 75-111.
6. Basilevsky A.T., Head J.W. Beta Regio, Venus: Evidence for uplift, rifting, and volcanism due to a mantle plume. ICR. 2007. V.192. 167-186.
7. Crumpler L.S., Aubele J., Senske D., Keddie S., Magee K., Head J. Volcanoes and centers of volcanism on Venus. In Bougher S., Hunten D., Phillips R. (Eds.), Venus II: Geology, geophysics, atmosphere, and solar wind environment. The Univ. of Arizona Press. 1997. 697-756.
8. Crumpler L.S., Aubele J. Volcanism on Venus, in Encyclopedia of Volcanoes, Houghton B., Rymer H., Stix J., McNutt S., Sigurdson H., Eds., San Diego: Acad. Press. 2000. 727-770.
9. Hahn R.M., Byrne P.K. A Morphological and Spatial Analysis of Volcanoes on Venus. JGR. 2023. 128. e2023JE007753.
10. Head J.W., Crumpler L.S., Aubele J.C., Guest J., Saunders R.S. Venus volcanism: Classification of volcanic features and structures, associations, and global distribution from Magellan data. JGR. 1992. V.97. 13.153-13.197.
11. Ivanov M.A., Head J.W. Global geological map of Venus. PSS. 2011. V.59. 1559-1600.
12. Ivanov M.A., Head J.W. The history of volcanism on Venus. PSS. 2013. V.84. 66-92.
13. Ivanov M.A., Head J.W. The history of tectonism on Venus: A stratigraphic analysis // PSS. 2015. 113-114. 10-32.
14. Ivanov M.A., Head J.W. Large volcanoes on Venus: Morphology, morphometry, and stratigraphy. ICR. 2025. V.429. 116404.
15. Nikishin A.M. Tectonics of Venus: A review, EMP. 1990. V.50/51. 101-125.
16. Pronin A.A., Stofan E. Coronae on Venus: Morphology and distribution. ICR.1990. V.87. 452-474.
17. Smrekar S.E., Stofan E.R. Corona formation and heat loss on Venus by coupled upwelling and delamination. SCI. 1997. V.277. 1289-1294.
18. Stofan E.R., Hamilton V.E., Janes D.M., Smrekar S.E. Coronae on Venus: morphology and origin//in: Bougher S.W., Hunten D.M., Phillips R.J. (Eds.). Venus II Geology, Geophysics, Atmosphere, and Solar Wind Environment. Univ. of Arizona Press. Tucson. 1997. 931-965.
19. Stofan E.R., Sharpton V.L., Schubert G., Baer G., Bindschadler D.L., Janes D.M., Squyres S.W. Global distribution and characteristics of coronae and related features on Venus: Implications for origin and relation to mantle processes. JGR. 1992. V.97 (E8). 13.347-13.378.

SPATIAL-GENETIC RELATIONSHIPS OF CORONAE – SOURCES OF YOUNG LOBATE FIELDS AND LARGE VOLCANOES OF VENUS

Guseva E.N., Ivanov M.A.

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, 119991, Moscow, Russia
guseva@geokhi.ru, ivanov.m@geokhi.ru*

Abstract. We analyzed the regions of concentration of the coronae that represent the sources of young lobate plains and the large volcanoes of Venus and found that: (1) these features are genetically unrelated structures, spatially separated in many regions, but occur together in places; (2) the coronae are associated with regional extension zones, the volcanoes are associated with these zones to a lesser extent; (3) dome-like coronae are concentrated in rift zones, mainly in two regions: Ulfrun and Parga; (4) volcanoes are more widespread than the dome-like coronae. About half of the volcanoes are concentrated in three regions: Ulfrun, Parga, and Eistla and are not associated with extension zones. These regions likely mark the areas of localization of young volcanism on Venus.

Keywords: Venus, topography, coronae, volcanoes, young lavas, lobate plains, rift zones, groove belts, rifting and late volcanism

СРАВНЕНИЕ РИФТОГЕНЕЗА И ВУЛКАНИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОБЛАСТЕЙ АТЛА И БЕТА, ВЕНЕРА

Гусева Е.Н., Иванов М.А.

ГЕОХИ РАН, 119991, Москва, Россия

guseva@geokhi.ru, ivanov.m@geokhi.ru

Аннотация. Мы оценили масштабы проявления рифтогенеза и вулканизма в областях Атла и Бета в пределах изогипсы 2 км и выявили, что: (1) рифтогенез примерно в 2 раза, а вулканизм примерно в 4.5 раза более широко распространены в области Атла, чем в области Бета; (2) молодой вулканический материал в изучаемых областях, в основном, связан с крупными вулканами; (3) в области Атла присутствует несколько корон, а в области Бета их нет. Такие значительные различия в масштабах рифтогенеза и вулканизма, вероятно, отражают разные литосферные свойства в пределах регионов Атла и Бета. Область Бета характеризуется скоплениями тессер, которые отсутствуют в области Атла. Вероятно, тессерная местность в области Бета могла играть роль реологического/плотностного фильтра для восходящих потоков мантийного вещества, что уменьшало для них проницаемость литосферы.

Ключевые слова: Венера, топография, рифтовые зоны, вулканы, лопастные равнины, короны, рифтогенез, вулканическая активность

Области Атла и Бета – крупные сводовые поднятия, расположенные в области БАФ (Бета-Атла-Фемида) (Campbell и др., 1984; Stofan и др., 1995; Basilevsky и Head, 2007). Они характеризуются крупными гравиметрическими аномалиями до 200-300 мГл (Konopliv, Sjogren, 1994; Sjogren и др., 1997; Konopliv и др., 1999), развитием мощных зон растяжения и концентрацией молодой (атлийской) вулканической активности в виде полей лопастных равнин (Masursky и др., 1980; Shaber, 1982; Head и др., 1992; Basilevsky, Head, 2000; Ivanov, Head, 2011; 2013). Сочетание этих особенностей изучаемых областей интерпретируется как результат воздействия восходящих мантийных потоков (McGill и др., 1981; Campbell и др., 1984; Kiefer, Hager, 1991; Stofan и др., 1995; Smrekar и др., 1997; Vezolainen и др., 2004; Davaille и др., 2017).

Из вершин сводовых поднятий областей Атла и Бета распространяются молодые рифтовые зоны – протяженные (тысячи км) и широкие (сотни км) пояса трещин и грабенов, которые местами сопровождаются проявлениями вулканизма (Masursky и др., 1980; Schaber, 1982; Campbell и др., 1984; Head и др., 1992; Ivanov, Head, 2015; Guseva, 2016). Вулканизм обычно проявляется в виде обширных лопастных равнин, поля которых могут достигать сотен километров в поперечнике и часто распространяются из крупных вулканов, но иногда не имеют различимого источника (Head и др., 1992; Crumpler и др., 1997; Smrekar и др., 1997; Ivanov, Head, 2011; 2013; 2015).

Целью работы было оценить масштабы проявлений рифтогенеза и вулканизма в изучаемых областях путем подсчета общих площадей рифтовых зон и лопастных равнин, пространственно связанных с различными типами источников. Области Атла и Бета относятся к топографическому домену возвышенностей (Masursky и др., 1980), а их граница определяется по высотной изолинии 2 км. Площади сводов в пределах этой изогипсы составляют: для области Атла около 3.17×10^6 км² и для области Бета около 3.26×10^6 км². Площади отдельных рифтовых полигонов и лавовых полей лопастных равнин были взяты с глобальной геологической карты (Ivanov, Head, 2011).

Сводовое поднятие области Атла составляет около 1200-1600 км в поперечнике и приблизительно 2.5 км в высоту (Phillips, Malin, 1984; Senske и др., 1992). Сводовое поднятие области Бета крупнее и выше, чем поднятие области Атла: около 2000 км в поперечнике, меридионально вытянуто на 2500 км и достигает в высоту около 4-5 км

(McGill и др., 1981; Campbell и др., 1984; Stofan, Smrekar, 1995; Smrekar и др., 1997; Basilevsky, Head, 2007). Эти различия топографических особенностей сводовых поднятий объясняются тем, что они сформированы на разном геологическом основании. В области Бета распространены крупные массивы тессеры, в области Атла встречаются лишь единичные останцы тессеры (Ivanov, Head, 1996). Вероятно, воздымание в области Атла началось в пределах среднегорий – щитовых и региональных равнин (высота 0-2 км, Masursky и др., 1980), а в области Бета – на возвышенностях (выше 2 км, Masursky и др., 1980) тессерной местности (Senske и др., 1992).

Сводовые поднятия областей Атла и Бета характеризуются как рифтонесущие: из их вершин распространяются рифтовые зоны. В области Атла рифтогенез проявлен более масштабно, чем в области Бета. Мы изучили топографические особенности областей и оценили общую площадь рифтовых зон: около 1.89×10^6 км² для области Атла (рис. 1а) и около 0.83×10^6 км² для области Бета (рис. 1б). Рифтовые зоны изучаемых областей характеризуются общими топографическими особенностями: в области заложения (на своде) и затухания – это простые V-образные депрессии, в средней части – сложные W-образные депрессии с центральным поднятием. С рифтовыми зонами областей Атла и Бета пространственно ассоциируют лавовые равнины (Head и др., 1992; Stofan, Smrekar, 1995; Smrekar и др., 1997; Ivanov, Head, 2015).

Лавовые равнины характеризуются как стратиграфически молодые комплексы (подразделение pl), как в области Атла, так и в области Бета. На территории изучаемых регионов они связаны с крупными вулканами, рифтами, иногда с коронами. Мы оценили общую площадь лопастных равнин в области Атла примерно в 1.75×10^6 км². Все проявления лопастных равнин представлены материалом, извергнутым из крупных вулканов Ozza и Maat Mons (d ~ 576 и 427 км, h ~ 2.2 и 6.1 км, соответственно, Ivanov, Head, 2025). Общая площадь лопастных равнин в области Бета составляет около 0.38×10^6 км²; этот материал был извергнут из крупного вулкана Theia Mons (d ~ 520 км, h ~ 1.7 км, Ivanov, Head, 2025).

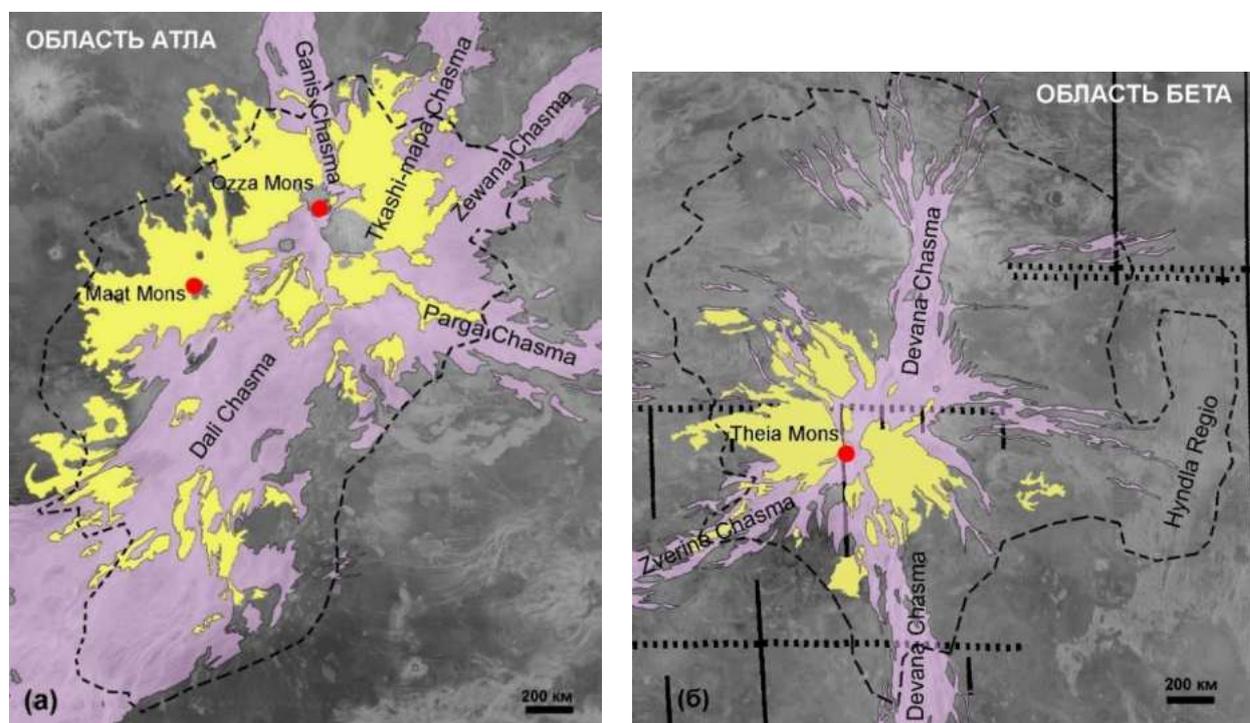


Рис. 1. Области Атла (а) и Бета (б); лопастные равнины – желтые и рифтовые зоны - сиреневые; красные точки – крупные вулканы; черные пунктирные линии – изогипсы 2 км. Геологические границы по (Ivanov, Head, 2011).

Кроме того, область Атла характеризуется наличием нескольких корон, в основном, сводового топографического класса, в области Бета такие структуры отсутствуют (Guseva, Ivanov, 2020).

Результаты нашего исследования можно суммировать следующим образом: (1) рифтогенез примерно в 2 раза, а вулканизм примерно в 4.5 раза более широко распространены в области Атла, чем в области Бета; (2) молодой вулканический материал в изучаемых областях, в основном, связан с крупными вулканами; (3) в области Атла присутствует несколько корон, а в области Бета их нет. Такие значительные различия в масштабах рифтогенеза и вулканизма, вероятно, отражают разные литосферные свойства в пределах регионов Атла и Бета. Область Бета характеризуется скоплениями тессер, которые отсутствуют в области Атла. Вероятно, тессерная местность в области Бета могла играть роль реологического/плотностного фильтра для восходящих потоков мантийного вещества, что уменьшало для них проницаемость литосферы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Basilevsky A.T., Head J.W. Rifts and large volcanoes on Venus: Global assessment of their age relations with regional plains // JGR. 2000. 105. 24583-24611.
2. Basilevsky A.T., Head J.W. Beta Regio, Venus: Evidence for uplift, rifting, and volcanism due to a mantle plume // ICR. 2007. 192. 167-186.
3. Campbell D.B., Head J.W., Harmon J.K., Hine A.A. Venus volcanism and rift formation in Beta Regio // SCI. 1984. 226. 167-170.
4. Crumpler, L.S., Aubele, J.C., Senske, D.A., Keddie, S.T., Magee, K.P., and Head, J.W., Volcanoes and centers of volcanism on Venus // Venus II / Eds Bougher S., Hunten D., Phillips R. Univ. Arizona Press. 1997. 697-756.
5. Davaille A., Smrekar S.E., Tomlinson S. Experimental and observational evidence for plume-induced subduction on Venus // Nature Geoscience. 2017. V. 10(5). 349-355.
6. Guseva E.N. Classification of the Rift Zones of Venus: Rift Valleys and Graben Belts // SSR. 2016. 50 (3). 184-196.
7. Guseva E.N., Ivanov M.A. Structures of Coronae on Venus: Results of Topographic and Geologic Analysis // SSR. 2020. V. 54. № 6. 497-503
8. Head J.W., Crumpler L.S., Aubele J.C., Guest J., Saunders R.S. Venus volcanism: Classification of volcanic features and structures, associations, and global distribution from Magellan data // JGR. 1992. 97. 13.153-13.197.
9. Ivanov M., Head J. Tessera terrain on Venus: A survey of the global distribution, characteristics, and relation to surrounding units from Magellan data // JGR. 1996. 101 (E6). 14861-14908.
10. Ivanov M.A., Head J.W. Global geological map of Venus // PSS. 2011. 59. 1559-1600.
11. Ivanov M.A., Head J.W. The history of volcanism on Venus // PSS. 2013. 84. 66-92.
12. Ivanov M.A., Head J.W. The history of tectonism on Venus: A stratigraphic analysis // PSS. 2015. 113-114. 10-32.
13. Ivanov M.A., Head J.W. Large volcanoes on Venus: Morphology, morphometry, and stratigraphy // ICR. 2025. V. 429. 116404.
14. Kiefer W., Hager B. A mantle plume model for the equatorial highlands of Venus // JGR. 1991. 96. 20497-20966.
15. Konopliv A.S., Banerdt W.B., Sjogren W.L. Venus Gravity: 180th degree and order model // ICR. 1999. 139. 3-18.

16. Konopliv A.S., Sjogren W.L. Venus spherical harmonic gravity model to degree and order 60 // ICR. 1994. V. 112. P. 42-54.
17. Masursky H., Eliason E., Ford P.G., McGill G.E., Pettengill G.H., Schaber G.G., Schubert G. Pioneer-Venus radar results: Geology from the images and altimetry // JGR. 1980. 85 (A13). 8232-8260.
18. McGill G.E., Steenstrup S.J., Barton C., Ford P.G. Continental rifting and the origin of Beta Regio, Venus // GRL. 1981. 8 (7). 737-740.
19. Phillips R.J., Malin M.C. Tectonics of Venus, Ann. Rev. // EPS. 1984. V. 12. P. 411-443.
20. Schaber G.G. Venus: limited extension and volcanism along zones of lithospheric weakness // GRL. 1982. V.9. 499-502.
21. Senske D.A., Schaber G.G., Stofan E.R. Regional topographic rises on Venus: Geology of western Eistla Regio and comparison to Atla Regio and Beta Regio//JGR. 1992. V.97. 339513420.
22. Sjogren W.L., Banerdt W.B., Chodas P.W., Konopliv A.S., Balmino G., Barriot J.P., Arkani-Hamed J., Colvin T.R., Davies M.E. The Venus Gravity Field and Other Geodetic Parameters // Venus II / Eds Bougher S., Hunten D., Phillips R. Univ. Arizona Press. 1997. 1125-1161.
23. Smrekar S.E., Stofan E.R., Kiefer W.S. Large volcanic rises on Venus // Venus II / Eds Bougher S., Hunten D., Phillips R. Univ. Arizona Press. 1997. 845-878.
24. Stofan E.R., Smrekar S.E. Large topographic rises on Venus: Implications for mantle upwelling // JGR. 1995. 100. 23.317-23.327.
25. Vezolainen A.V., Solomatov V.S., Basilevsky A.T., Head J.W. Uplift of Beta Regio: Three-dimensional model // JGR. 2004. V. 109. 1-8.

COMPARISON OF RIFTING AND VOLCANIC ACTIVITY OF ATLA AND BETA REGIONES, VENUS

Guseva E.N., Ivanov M.A.

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, 119991, Moscow, Russia
guseva@geokhi.ru, ivanov.m@geokhi.ru*

Abstract. We assessed the scales of rifting and volcanism in Atla and Beta Regiones within a 2-km elevation contour and found that: (1) rifting is approximately 2 times and volcanism is approximately 4.5 times more widespread in Atla than in Beta; (2) young volcanic material in the study areas is mainly associated with large volcanoes; (3) several coronae are present in Atla, while they are absent in Beta. Such significant differences in the scale of rifting and volcanism probably reflect different lithospheric properties within Atla and Beta Regiones. Beta is characterized by abundant tesserae that are absent in Atla. It is likely that the tessera terrain in Beta may have served as a rheological/density filter for upwelling mantle flows, reducing the lithospheric permeability for them.

Keywords: Venus, topography, rift zones, volcanoes, lobate plains, coronae, rifting, volcanic activity

УДК: 552.63; 548/549

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА ОЛИВИНА И ХРОМИТА ПАЛЛАСИТА СЕЙМЧАН

Жаркова Е.В., Лоренц К.А., Луканин О.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского

Российской академии наук, Москва

zharkova@geokhi.ru; c-lorenz@yandex.ru; lukanin@geokhi.ru

Аннотация. С целью реконструкции редокс условий формирования палласитов электрохимическим методом на установке с двумя твердыми электролитами проведено измерение собственной летучести кислорода (fO_2) кристаллов оливина и хромита, выделенных из метеорита Сеймчан, принадлежащего к палласитам главной группы. Температурные тренды fO_2 оливина и хромита Сеймчана во всем изученном интервале 800-1050°C располагаются примерно параллельно линии буфера WM (на 1 лог. единицу ниже WM) и практически совпадают между собой, что свидетельствует о равновесии минералов. Полученные данные сравниваются с имеющимися определениями fO_2 для оливинов из различных типов метеоритов. При $T > 900^\circ\text{C}$ значения fO_2 для минералов Сеймчана заметно превышают fO_2 оливинов палласитов главной группы. Это можно интерпретировать как позднее окислительное событие в истории формирования палласита, связанное с разрушением родительского тела.

Ключевые слова: метеориты, оливин, хромит, собственная летучесть кислорода

Введение

Палласиты – метеориты, образовавшиеся в результате смешения материала Fe,Ni ядра и оливиновой мантии астероида, испытавшего магматическую дифференциацию. Палласиты главной группы (MGP) состоят из зерен оливина Fa 11-13 (Fe/Mn=36-54, ат.), окруженных никелистым железом. Наряду с температурой и давлением, существенное влияние на вид и состав минеральных фаз, а также межфазовое распределение редких элементов на разных этапах формирования метеоритов и их родительских тел оказывают окислительно-восстановительные условия, определяемые величиной летучести кислорода. Предыдущие электрохимические исследования демонстрируют значительные вариации летучести кислорода (fO_2) при минералообразовании в метеоритах различного типа (Righter et al. 1990; Brett and Sato, 1984; Holmes, Arculus, 1982; Osadchii et al. 2017).

С целью реконструкции редокс условий формирования палласитов электрохимическим методом на установке с двумя твердыми электролитами проведено измерение собственной летучести кислорода (fO_2) кристаллов оливина и хромита из метеорита Сеймчан (ахондрит, палласит главной группы). Определение fO_2 для палласитового хромита выполнено впервые.

Методика

Измерения fO_2 проводились на высокотемпературной установке с двумя твердыми электролитами, в интервале температур от 800 до 1050°C при 1 атм. (Кадик и др., 1989; Жаркова и др., 2012; Арискин и др., 2017). В опытах использовались небольшие зерна оливина и хромита (фракция 1-3 мм, массой 70-90 мг), выделенные из Сеймчана путем растворения в HCl и затем тщательно отобранные под микроскопом, чтобы избежать присутствия других инородных включений. Состав оливина и хромита из метеорита Сеймчан приведены в таблице 1.

Таблица 1. Состав оливина и хромита из метеорита Сеймчан.

Образец	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	Сумма	Fo
Оливин	48,8	н.п.о.	41,1	н.п.о.	н.п.о.	11,2	0,3	101,4	88,6
σ (N=20)	0,1		0,1			0,1	0,0		
хромит	7,18	1,64	0,33	0,57	69,7	20,2		99,6	
σ (N=5)	0,14	0,06	0,05	0,05	0,60	0,2			

Примечание: N – число анализов, σ – стандартное отклонение, н.п.о. – ниже предела определения

Результаты и краткое обсуждение

Результаты измерения fO_2 представлены на диаграмме в координатах $\log fO_2$ 1/T,K (Рис. 1). Для сравнения на этой же диаграмме показаны линии основных реперных буферных равновесий: кварц-фаялит-магнетит (QFM), вюстит-магнетит (WM), железо-вюстит (IW), кварц-фаялит-железо (QFI) при 1 атм,

Температурная зависимость fO_2 для обоих образцов описывается линейными уравнениями вида $\log fO_2 = A - B/T, K$, где «А» и «В» константы, которые приведены на рис. 1 и в табл. 2. Температурные тренды fO_2 оливина и хромита в Сеймчане во всем изученном интервале 800-1050°C располагаются примерно параллельно линии буфера WM (на 1 лог. единицу ниже WM) и практически совпадают между собой, что свидетельствует о равновесии этих минералов.

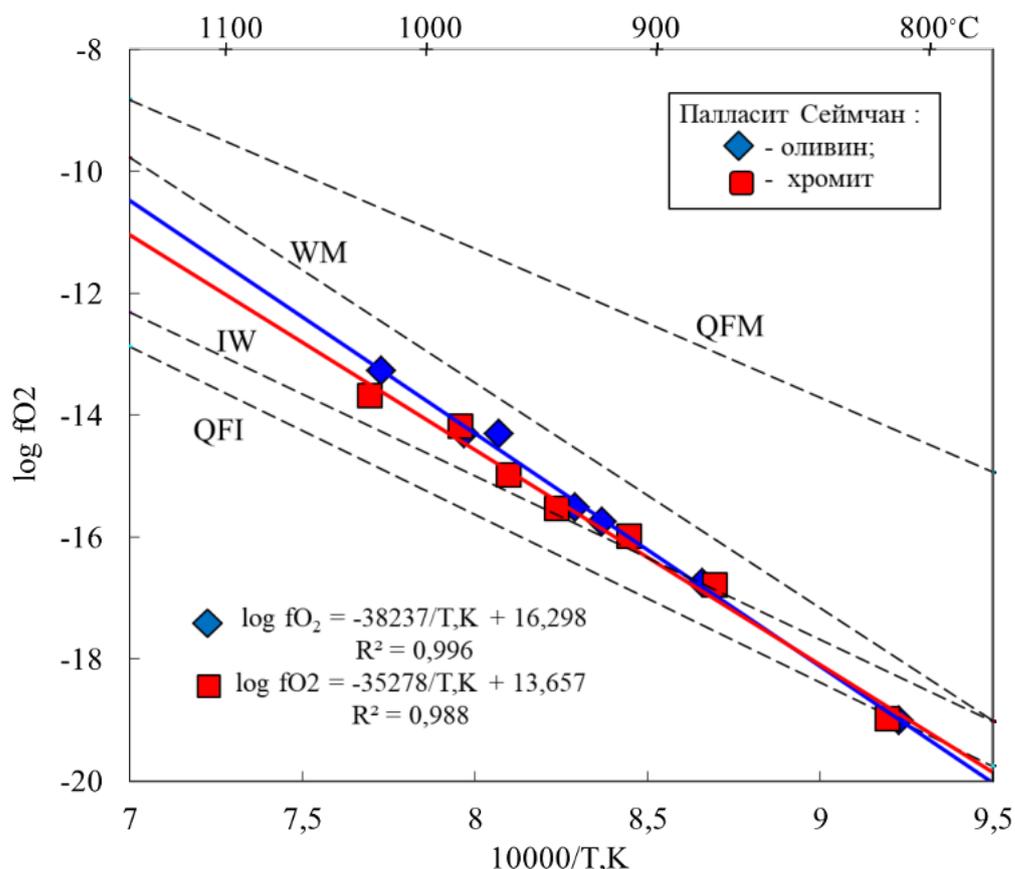


Рис. 1. Зависимость собственной летучести кислорода от обратной температуры для оливина и хромита палласита Сеймчан. Штриховые линии – буферные равновесия: кварц-фаялит-магнетит (QFM), вюстит-магнетит (WM), железо-вюстит (IW), кварц-фаялит-железо (QFI).

Таблица 2. Значения коэффициентов «А» и «В»
в эмпирической зависимости $\log fO_2 = A - B/T$.

	Образец	А	В	*R ²	**n
1	Оливин	16,298	38297	0,996	7
2	хромит	13,657	35278	0,988	7

*R² - величина достоверности аппроксимации; **n-количество экспериментальных точек.

Предыдущие электрохимические определения fO_2 в MGP (Holms, et al. 1982; Righter et al. 1990), выполненные по оливину показали, что равновесные значения fO_2 для минералов в этой группе палласитов при температурах 800-1150°C находятся в интервале IW–IQF-1 (Рис. 2), что близко к интервалу значений fO_2 в обыкновенных хондритах H и LL групп (Osadchii et al. 2017). Исследования MGP палласита Salta показали еще более низкие (на 2-2.5 лог. ед. ниже IQF) значения fO_2 (Brett and Sato, 1984). Как видно из рис. 2, температурные тренды fO_2 оливина и хромита из Сеймчан при T ниже 900°C пересекают T - fO_2 область стабильности MGP. При более высоких температурах они находятся в более окисленной области, характерной для других групп палласитов. Вместе с тем минеральный состав и изотопный состав кислорода в оливине палласита Сеймчан соответствуют составу MGP. Более высокие значения fO_2 можно интерпретировать как позднее окислительное событие в истории палласита, вероятно, связанное с разрушением родительского тела.

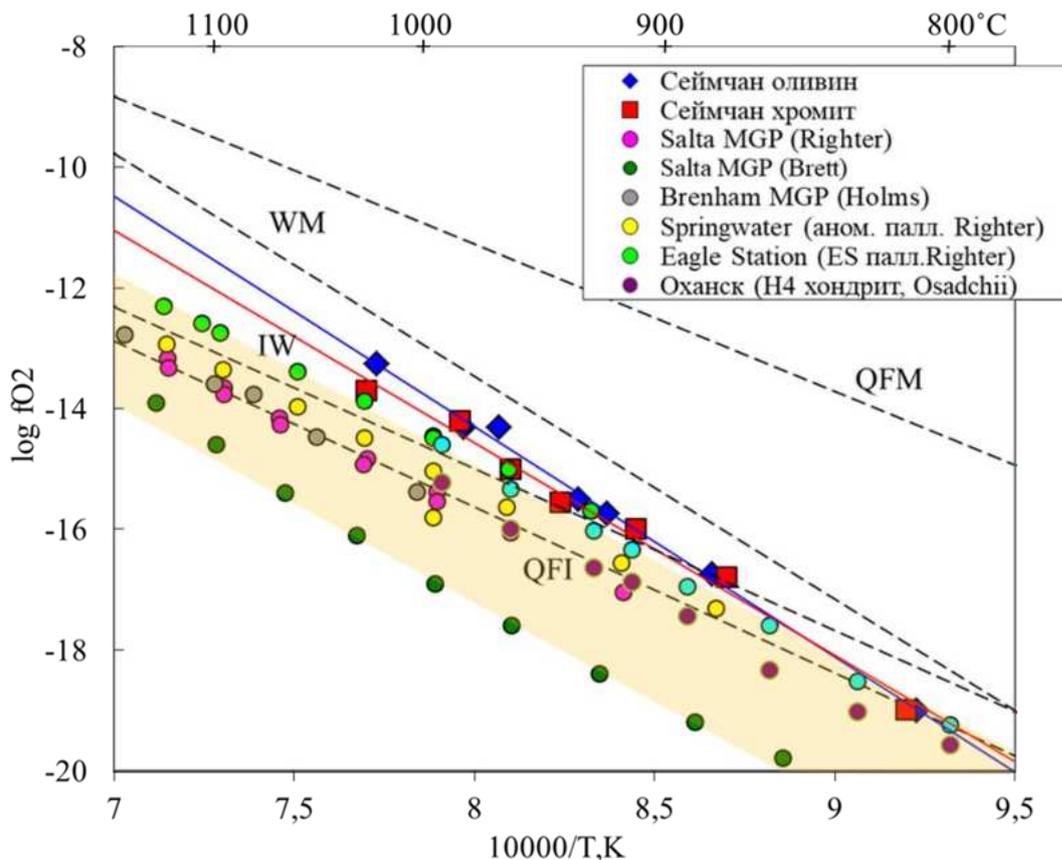


Рис. 2. Сравнение экспериментальных данных авторов с литературными данными по определению собственной fO_2 минералов в различных типах метеоритов - палласитах (Righter et al. 1990; Brett and Sato, 1984; Holmes and Arculus, 1982) и в обыкновенных хондритах (Osadchii et al. 2017).

Заключение

1. Электрохимические измерения собственной fO_2 оливина и хромита из палласита Сеймчан в интервале 800-1050°C свидетельствуют об их равновесности и соответствуют значениям fO_2 примерно на 1 лог. единицу ниже буфера MW.

2. Более высокие значения fO_2 оливина и хромита палласита Сеймчан по сравнению с другими палласитами главной группы при $T > 900^\circ\text{C}$ можно интерпретировать как более позднее окислительное событие в истории палласита, вероятно, связанное с разрушением родительского тела.

Работа выполнена по Госзаданию ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арискин А.А. и др. 2017. Окислительно-восстановительный режим формирования ультрамафитов и габброидов Йоко-Довыренского массива (по результатам измерений собственной летучести кислорода в оливине). Геохимия. № 7. С. 579–593.
2. Жаркова Е.В. и др. 2012. «Память» минералов глубинного происхождения. Экспериментальное определение собственной летучести кислорода кристаллов, Вестник ОНЗ РАН. №4. NZ9001. doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.
3. Кадик А.А. и др. 1988. Окислительно-восстановительные условия в верхней мантии: экспериментальное определение летучести кислорода минералов перидотитовых ксенолитов вулкана Шаварын-Царам (Монголия). Геохимия. № 6. С. 783-793.
4. Brett R. and Sato M. 1984. Intrinsic oxygen fugacity measurements on seven chondrites, a pallasite, and a tektite and redox state of meteorite parent bodies. Geochim. Cosmochim. Acta. V. 48. P. 111-120.
5. Holmes R.D. and Arculus R.J. 1982. Metal-silicate redox reactions: Implications for core-mantle equilibrium and the oxidation state of the upper mantle. Lunar and Planetary Institute Technical report №83-01. Conference on Planetary Volatiles abstracts, P. 77-80.
6. Righter K. et al. 1990. Electrochemical measurements and thermodynamic calculations of redox equilibria in pallasite meteorites: Implications for the eucrite parent body. Geochim. Cosmochim. Acta, 54(6), 1803–1815. doi:10.1016/0016-7037(90)90409-e.
7. Osadchii V.O. et al. 2017. Determination of the equilibrium fO_2 in bulk samples of H, L, and LL ordinary chondrites by solid-state electrochemistry. Meteoritics and Planetary Science. V. 52. No 10. P. 2275-2283.

DETERMINATION OF INTRINSIC OXYGEN FUGACITY OF OLIVINE AND CHROMITE PALLASITE SEIMCHAN

Zharkova E.V., Lorenz K.A., Lukanin O.A.

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry
of the Russian Academy of Sciences, Moscow
zharkova@geokhi.ru; c-lorenz@yandex.ru; lukanin@geokhi.ru*

Abstract. In order to reconstruct the redox conditions of pallasite formation, the intrinsic oxygen fugacity (fO_2) of olivine and chromite crystals isolated from the Seymchan meteorite, a main-group pallasite, was measured using the electrochemical method on a setup with two solid electrolytes. The temperature trends of fO_2 for Seymchan olivine and chromite in the entire studied range of 800-1050°C are located approximately parallel to the WM buffer line (1 log unit below WM) and practically coincide with each other, which indicates the equilibrium of the minerals. The obtained data are compared with the available fO_2 determinations for olivines from different types of meteorites. At $T > 900^\circ\text{C}$, the fO_2 values for the Seymchan minerals significantly exceed the fO_2 of olivines from the main-group pallasites. This can be

interpreted as a late oxidative event in the history of pallasite formation associated with the destruction of the parent body.

Keywords: meteorites, olivine, chromite, intrinsic oxygen fugacity

УДК 523.42

РУСЛО БАЛТИС ВАЛЛИС НА ВЕНЕРЕ: ТОПОГРАФИЧЕСКАЯ КОНФИГУРАЦИЯ, МОРФОЛОГИЯ И ВЕРОЯТНЫЙ СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ

Иванов М.А.¹, Хэд Дж.²

¹Институт геохимии и аналитической химии, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия;

²Университет Брауна, Провиденс, США

mikhail_ivanov@brownb.edu james_head@brownb.edu

Аннотация: Baltis Vallis - крупнейшее русло на поверхности Венеры (ок. 8000 км длиной). В качестве вещества, прорезавшего его, предлагались коматииты, высокощелочные ультрамафиты, карбонатиты, сера и даже вода. Воду можно свободно исключить из этого списка. Остальные потенциальные агенты эрозии можно разделить на две группы: (1) температура плавления существенно выше, чем у базальтов; (2) температура плавления существенно ниже, чем у базальтов. Жидкости из первой группы могут эродировать базальтовые равнины термически и механически, а низкотемпературные жидкости из второй группы - только механически. Длина Baltis Vallis, его постоянная ширина в несколько километров и полное отсутствие притоков означают, что канал формировался из одного источника при излиянии очень большого объема эродирующего агента. Такие излияния низкотемпературных жидкостей привело бы к образованию форм рельефа, типичных для катастрофических прорывов воды на Земле и Марсе. Отсутствие таких форм в ассоциации с Baltis Vallis может указывать на то, что канал формировался за счет термической эрозии.

Ключевые слова: Венера, вулканизм, Baltis Vallis, топография, эрозия, продольный профиль

Введение: Балтис Валлис (Baker et al., 1992) представляет собой русло, прорезанное в результате течения жидкости неизвестной природы. Такие русла получили название "каналы" в отличие от извилистых риллей (Komatsu et al., 1993), формирующихся в областях вулканической активности. Венерианские каналы отличаются от риллей по длине, более сглаженным очертаниям, отсутствию видимого источника излияний и неизвестному направлению течения вещества. Окончания Балтис Валлис располагаются примерно на 184.51° в.д., 47.33° с.ш. и 166.96° в.д., 11.383° с.ш., а его общая протяженность составляет примерно 8300 километров. Это самый протяженный канал из известных на Венере. До сих пор не известно, какое из видимых окончаний русла представляет его истинное начало и в каком направлении текла жидкость, сформировавшая его (Baker et al., 1992; Conrad, Nimmo, 2023). Другой важной проблемой является природа жидкости. В предыдущих работах предлагались разные кандидаты, от воды (Jones, Pickering, 2003) до коматиитов (Baker et al., 1992; Kargel, et al., 1994).

В нашем исследовании, мы использовали изображения поверхности Венеры, переданные КА Магеллан с наилучшим пространственным разрешением (F-maps, ~75 m/px), топографическую карту Венеры и глобальную геологическую карту масштаба 1:10 000 000 (Ivanov, Head, 2011) в попытке ввести ограничения на три главных проблемы, связанные с происхождением русла Балтис Валлис. (1) Какова топографическая конфигурация русла и что она может говорить об истории топографии и тектоники Венеры? (2) Каковы характерные черты морфологии русла и как они помогают понять направление течения жидкости? (3) Какой класс жидкостей мог сформировать русло?

Стратиграфическое положение русла Балтис Валлис: Все русло Балтис располагается в пределах наиболее распространенного на Венере нижнего подразделения региональных равнин, rp1 (Ivanov, Head, 2011), и местами заполнено материалом верхнего подразделения равнин, rp2 (Basilevsky, Head, 1996). Сеть извилистых гряд пересекает как оба подразделения, так и само русло. Такие соотношения твердо устанавливают общую последовательность событий и говорят о том, что русло формировалось либо совместно с нижним подразделением равнин, либо на завершающих этапах их становления, но до начала отложения материала верхнего подразделения и общей деформации извилистыми грядами (Basilevsky, Head, 1996). Таким образом, формирование русла приходится на период вулканического режима обновления поверхности, который сменил более ранний тектонический режим (Ivanov, Head, 2015).

Форма продольного топографического профиля русла Балтис Валлис: Форма профиля ранее исследовалась в нескольких работах (Baker et al., 1992; Komatsu, Baker, 1994; Stewart, Head, 1999; Conrad, Nimmo, 2023), в которых авторы отмечали существование как длинноволновых, так и коротковолновых топографических вариаций вдоль профиля. В недавнем исследовании (Conrad, Nimmo, 2023) были отмечены две характеристические длины волны, 225 ± 15 и $\sim 3500 \pm 1200$ километров (здесь и далее, разброс значений - 1 сигма). В нашем анализе, мы также определили две длины волны; из них короткая (200-250 км) совпадает с определенной ранее (Conrad, Nimmo, 2023). Длинноволновая компонента в нашем исследовании, однако, существенно короче, 1000-2000 км (Рис. 1). Кроме того, для всего русла отчетливо заметен общий тренд понижения рельефа с юга на север (Рис. 1); средний уклон на протяжении всего русла составляет примерно 0.007 градусов. Несмотря на то, что общий градиент очень мал, коэффициент корреляции между расстоянием вдоль профиля и высотой местности достаточно высок (значим) и составляет примерно 0.68. Длинноволновые и коротковолновые вариации рельефа отличают профиль русла Балтис Валлис от типичного продольного профиля земных рек, формировавшихся в стабильной тектонической обстановке (Knighton, 1984) или флювиальных русел на Марсе.

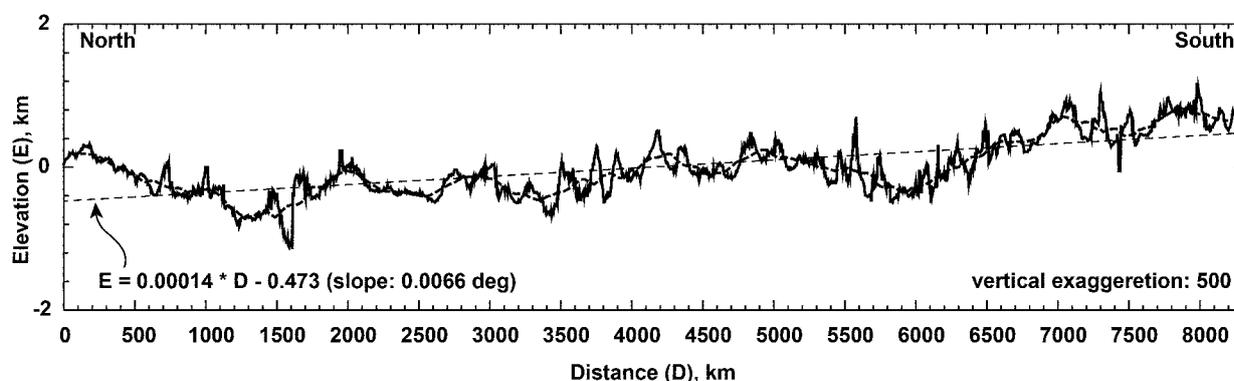


Рис. 1. Продольный профиль русла Балтис Валлис (сплошная жирная линия); жирный пунктир: сглаженный профиль (скользящее окно 250 км); тонкий пунктир: аппроксимирующая линейная функция (ее уравнение показано в нижнем левом углу диаграммы).

Морфологические особенности русла Балтис Валлис: На протяжении всей длины, русло имеет примерно одинаковую ширину, составляющую 2.6 ± 0.4 км, которая не меняется систематически ни в одну, ни в другую сторону вдоль русла. Балтис Валлис не имеет притоков и только в одном месте (между 38.78 и 40.10° с.ш.) русло раздваивается и имеет дополнительное русло длиной 150-160 км. В пределах русла известен только один остров 8 км длиной, 2 км шириной и вытянутый в северном направлении (Conrad, Nimmo, 2023). Такие формы рельефа как сухие водопады, острова обтекаемой формы и вторичные (паразитные) русла не отмечены в ассоциации с руслом Балтис Валлис на всем его протяжении. Также, нигде не отмечены "мосты" или цепочки провалов, которые могли бы свидетельствовать о частичном подповерхностном течении жидкости, сформировавшейся

русло (Lang, Hansen, 2006). Все перечисленные характеристики Балтис Валлис однозначно свидетельствуют о его формировании за счет течения потока эродирующей жидкости по поверхности (Baker et al., 1992; Kargel, et al., 1994).

Детальный анализ изображений высокого разрешения позволил установить наличие потоков вещества, исходящих из северной оконечности русла (Рис. 2). Если эти потоки представляют последние порции жидкости, прорезавшей русло, то их появление у северного окончания свидетельствуют о возможном течении жидкости в северном направлении, что совпадает с общим топографическим градиентом русла (Рис. 1). Форма острова, который виден в северной трети русла, также согласуется с течением жидкости с юга на север (Conrad, Nimmo, 2023).

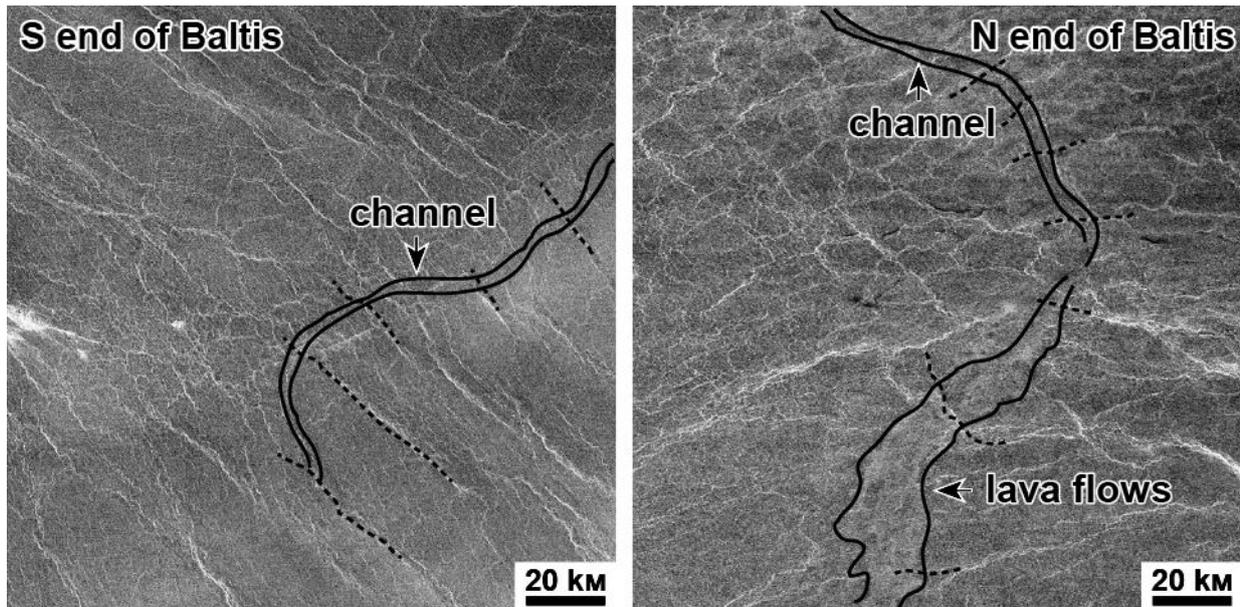


Рис. 2. Южное и северное окончание русла Балтис Валлис. Северное окончание характеризуется лавовыми потоками, истекающими из русла. Пунктиром показаны извилистые гряды, пересекающие русло.

Обсуждение результатов и выводы: Результаты нашего топографического и морфологического анализа русла Балтис Валлис можно суммировать следующим образом. (1) Топографический профиль русла ясно указывает на то, что и коротко- и длинноволновые вариации рельефа образовались после того, как русло было сформировано (Baker et al., 1992; Komatsu, Baker, 1994; Stewart, Head, 1999). Таким образом, Венера продолжала свою топографическую и, очевидно, тектоническую эволюцию после становления наиболее распространенного типа вулканических равнин (rpl) в середине вулканического режима обновления поверхности (Ivanov, Head, 2013, 2015). Амплитуда длинноволновых вариаций рельефа, однако, мала и составляет примерно 300-600 м (Рис. 1). Амплитуда коротковолновых вариаций систематически меньше и составляет десятки- первые сотни метров. Следовательно, топографические вариации продольного профиля русла Балтис Валлис свидетельствуют о заметном снижении магнитуды топографических изменений по сравнению с тектоническим режимом, когда формировались значительно более выразительные топографические детали, такие как тессеры и пояса гряд и борозд (Ivanov, Head, 2013, 2015), высота которых составляет сотни метров — первые километры.

(2) Форма острова в пределах русла и потоки, истекающие из его северного окончания (Рис. 2), свидетельствуют о направлении течения жидкости с юга на север, что совпадает с ориентацией общего топографического градиента русла (Рис. 1). Такое совпадение дает основания думать, что несмотря на постформационные локальные и региональные изменения рельефа, общая топографическая конфигурация как самого русла

Балтис Валлис, так и его обширного окружения оставалась неизменной. То есть, постформационные вариации рельефа не были в состоянии скрыть или радикально изменить региональную топографическую ситуацию, которая была сформирована при тектоническом режиме обновления поверхности в течение Фортиунианский периода геологической истории Венеры (Ivanov, Head, 2013, 2015).

(3) Формирование русла за счет поверхностного стока говорит о том, что оно было образовано за счет либо механической, либо тепловой эрозии. В качестве агентов такой эрозии предлагались коматииты, высокощелочные ультрамафитовые расплавы, карбонатиты, сера и даже вода. Жидкая вода не могла существовать на поверхности Венеры в пост-тессерное время (Way, Del Genio, 2020) и ее роль в формировании русла Балтис Валлис не может рассматриваться как вероятная. Другие агенты эрозии могут быть разделены на две группы по их температуре плавления относительно базальтов, которые слагают вулканические равнины подразделения $\text{rp}1$. Температуры плавления коматиитов и других ультрамафических расплавов существенно выше температуры плавления базальтов, а температуры плавления карбонатитов и серы - существенно ниже. Таким образом, высокотемпературные жидкости могли эродировать базальтовые равнины, вмещающие русло, как термически, так и механически (например, при переносе крупных обломков вмещающих пород до их итогового расплавления). Низкотемпературные жидкости могли бы эродировать равнины только механическим путем.

Длина русла, его постоянная ширина и полное отсутствие притоков означают, что огромное количество эродирующей жидкости было извержено из единого источника. Извержения низкотемпературных жидкостей, обладающих только механической эродирующей способностью, должно приводить к образованию форм рельефа типичных для катастрофических прорывов воды и хорошо известных на Земле и Марсе (Baker, Nummedal, 1978; Baker, et al., 2015). Полное отсутствие таких форм в ассоциации с руслом Балтис Валлис указывает на то, что при его формировании доминировала тепловая эрозия и, следовательно, тяжелые и высокотемпературные расплавы типа коматиитов или других ультрамафитов представляют собой наиболее вероятные жидкости, ответственные за образование русла.

Источники финансирования: госзадание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baker V.R. and Nummedal D., (1978) The Channeled Scabland, A Guide to the geomorphology of the Columbia Basin, Washington, Baker, V.R., Nummedal, D., eds., Washington DC.
2. Baker V.R., G. Komatsu T.J. Parke, V.C. Gulick, J.S. Kargel, Lewis J.S. (1992), Channels and valleys on Venus: Preliminary analysis of Magellan data, J. Geophys. Res., v. 97, p. 13421-13444.
3. Baker V.R., Hamilton C.W., Burr D.M., Gulick V.C., Komatsu G., Luo W., Rice J.W., Rodriguez J.A.P., (2015). Fluvial geomorphology on Earth-like planetary surfaces: A review, Geomorphology, v. 245, p. 149-182.
4. Basilevsky A.T., Head J.W., (1996). Evidence for rapid and widespread emplacement of volcanic plains on Venus: Stratigraphic study in the Baltis Valley region, Geophys. Res. Lett., v. 23, p. 1497-1500.
5. Conrad J.W., Nimmo F., (2023), Constraining characteristic morphological wavelengths for Venus using Baltis Vallis, Geophys. Res. Lett., v. 50, e2022GL101268.
6. Jones A.P., Pickering K.T (2003), Evidence for aqueous fluid-sediment transport and erosional processes on Venus, J. Geophys. Res., v. 160, p. 319–327.

7. Ivanov M.A., Head J.W (2011), Global geological map of Venus, *Planet. Space Sci.*, v. 59, p. 1559-1600.
8. Ivanov M.A., Head J.W (2013), The history of volcanism on Venus, *Planet. Space Sci.*, v. 84, p. 66-92.
9. Ivanov M.A., Head J.W (2015), The history of tectonism on Venus: A stratigraphic analysis, *Planet. Space Sci.*, v. 113-114, p. 10-32.
10. Kargel J.S., Kirk R.L., Fegley B., Treiman A.H., (1994), Carbonate-sulfate volcanism on Venus? *Icarus*, v. 112, p. 219-252.
11. Knighton D. (1984), *Fluvial forms and processes*, London, Edward Arnold, 218 pp.
12. Komatsu G., Baker, V.R., Gulick V.C., Parker T.J., (1993), Venusian channels and valleys: Distribution and volcanological implications, *Icarus*, v. 102, p. 1-25.
13. Komatsu G., and Baker V.R., (1994), Plains tectonism on Venus: Inferences from canali longitudinal profiles, *Icarus*, v. 110, p. 275-286.
14. Lang N.P. and Hansen V.L., (2006), Venusian channel formation as a subsurface process, *J. Geophys. Res.*, v. 111, E04001.
15. Stewart E.M. and Head J.W (1999), Stratigraphic relations and regional slopes in the Baltis Vallis region, Venus: Implications for the evolution of topography, *Lunar Planet. Sci. Conf. 30*, Abstract 1173.
16. Way M.J. and Del Genio A.D., (2020), Venusian habitable climate scenarios: Modeling Venus through time and applications to slowly rotating Venus-like exoplanets, *J. Geophys. Res.*, v. 125, e2019JE006276.

BALTIS VALLIS, VENUS: TOPOGRAPHIC CONFIGURATION, MORPHOLOGY, AND POSSIBLE MODE OF FORMATION.

Ivanov M.A.¹, Head J.W.²

¹*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, Moscow, Russia;*

²*Brown University, Providence, USA;*

mikhail_ivanov@brown.edu, james_head@brown.edu

Abstract. Baltis Vallis is the largest canali-type feature on Venus (it is ~8,00 km long). Types of liquids that have carved the channel of erosion ranging from komatiites through alkaline ultramafic melts, carbonatites and sulfur, up to water. Water can be easily excluded from this list. The other liquids can be divided into two groups: (1) those with the melting temperature higher than that of basalts and (2) those with the melting temperature lower than that of basalts. Liquids from the first group can erode the surrounding basaltic plains both mechanically and thermally. The low-temperature liquids can erode the plains in the mechanical way only. The length of Baltis Vallis, its constant width, and lack of tributaries imply that the channel has been formed by eruptions of huge amounts of materials from a single source. Such eruptions of the low-temperature liquids would cause formation of landforms typical of cataclysmic water discharges on Earth and Mars. The complete absence of such landforms in association with Baltis Vallis suggests that the channel was formed by the thermal erosion.

Keywords: Venus, volcanism, Baltis Vallis, topography, erosion, longitudinal profile.

ОЦЕНКА ФАКТОРА СМЕШЕНИЯ МЕСТНОГО И ПРИВНЕСЁННОГО МАТЕРИАЛА В ВЫБРОСАХ КРАТЕРА ЛАНГРЕН

Красильников А.С., Иванов М.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

119991 ГСП-1 Москва, ул. Косыгина, 19

krasilnikov_as@geokhi.ru

Аннотация. На основе данных о содержании оксида железа в лучах кратера Лангрэн установлена зависимость, описывающая отношение вещества Моря Изобилия к материалу выбросов кратера. Данное отношение представляет собой фактор смешения местного и привнесённого вещества, образованного при выпадении выбросов из кратеров. Полученные данные позволяют уточнить существующие на данный момент модели смешения.

Ключевые слова: Луна, Лангрэн, Море Изобилия, лучи, выбросы, фактор смешения

Введение

Определение фактора смешения материала при выпадении выбросов ударных кратеров является одной из важнейших задач, решение которой поможет уточнить наши знания о распределении вещества на Луне. Понимание распределения вещества даёт информацию о составе тех или иных выбросов, а также их происхождении. Однако существующие модели сильно разнятся, в связи с этим фактор смешения материала требует изучения.

Фактор смешения местного и привнесённого вещества

Существует ряд моделей (McGetchin et al., 1973; Pike, 1974; Fassett et al., 2011; Housen et al., 1983; Sharpton, 2014), которые дают представление о мощности отложений выбросов, однако не учитывают неизбежное смешение вещества выбросов с подстилающим реголитом. При образовании покрова выбросов происходит выпадение разноразмерного материала, образующего вторичные ударные кратеры в широком диапазоне диаметров, в результате чего реголит приповерхностных слоёв перемешивается с материалом выбросов. Подход к решению проблемы смешения был предложен в работе Oberbeck и др. (1975), где приводились результаты исследования, по количественной оценке, отношения объёмов местного и привнесённого материала выбросов (фактор смешения μ). Oberbeck и др. (1975) провели ряд экспериментов и изучили вторичные кратеры некоторых первичных кратеров на Луне и им удалось выявить эмпирическую зависимость изменения значения μ по мере удаления от кратера:

$$\mu = 0.0183 \cdot R^{0.87} \quad (1),$$

где R – расстояние от середины радиуса кратера до места расчёта его выбросов.

Oberbeck и др. (1975) привели аргументы, что данная зависимость может применяться не только для определения степени смешения выбросов кратера Коперник, но и для других крупных лунных кратеров. Значение R было выбрано равным расстоянию от середины радиуса кратера до места расчёта по той причине, что не представляется возможным определить, из какой части кратера вылетел фрагмент, который впоследствии образовал вторичный кратер.

В своей работе Petro и Pieters (2006) сравнивали результаты различных моделей образования отложений выбросов, в том числе модели со смешением материала и без. Авторы установили, что результаты, полученные при использовании модели смешения (Oberbeck и др. 1975), плохо сопоставимы с геохимическими и петрографическими

особенностями грунта Аполлона-16 (Korotev, 1997). Такое несоответствие привело Petro и Pieters (2006) к заключению, что фактор смещения μ , рассчитываемый по формуле (1), надо уменьшить в два раза.

Оценка смещения местного и привнесённого вещества на основе данных о содержании оксида железа в лучах кратера Лангрэн

На данный момент не имеется точных подтверждений правильности моделей смещения материала. С целью их уточнения было проведено сравнение моделей с данными по содержанию оксида железа в лунном реголите, оценённому по результатам экспедиции Клементина (Lucey and Blewett, 2000).

За объект исследования были взяты лучи кратера Лангрэн (Рис. 1), который был выбран так как:

(1) он находится на границе Моря Изобилия и континента, а часть его лучей хорошо различимы на темной и ровной морской поверхности;

(2) возраст кратера, 3.44 млрд. лет (Ivanov et al., 2023), практически совпадает с возрастом морской поверхности Моря Изобилия, 3.45 млрд. лет (Ivanov et al., 2023), что минимизирует разницу в старении реголита лучей и морской поверхности за счёт механической переработки реголита.

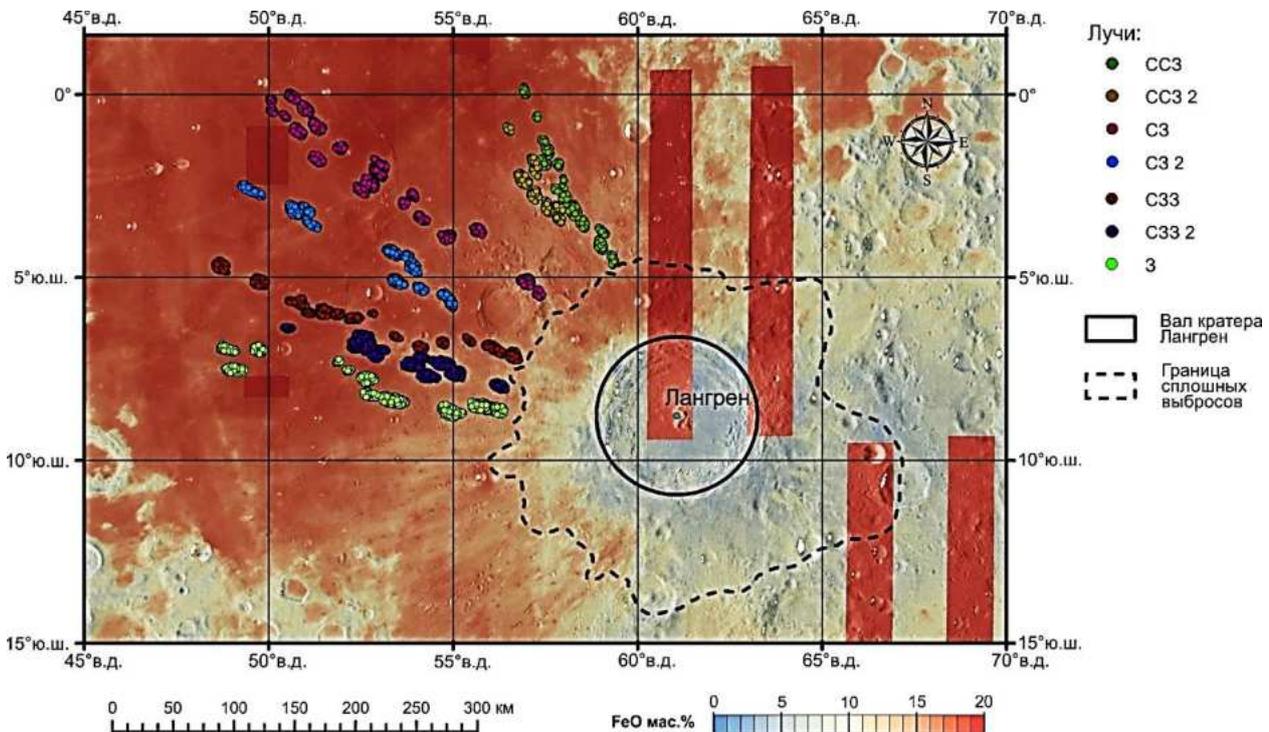


Рис. 1. Карта содержания FeO в районе кратера Лангрэн и лучи, использованные в расчётах.

В исследовании использовались только те лучи, которые залегают на пологой поверхности моря. В пределах каждого из них случайным образом выбирались точки, в которых определялось модельное содержание FeO. Полученные оценки содержания FeO образуют чётко выраженный тренд увеличения оксида железа, в зависимости от расстояния от центра кратера (Рис. 2), который описывается линейной функцией:

$$\text{FeO} = 0,0000236 \cdot D + 9,62 \quad (2),$$

где D – расстояние от центра кратера в метрах, FeO – содержание оксида железа в вес.%.

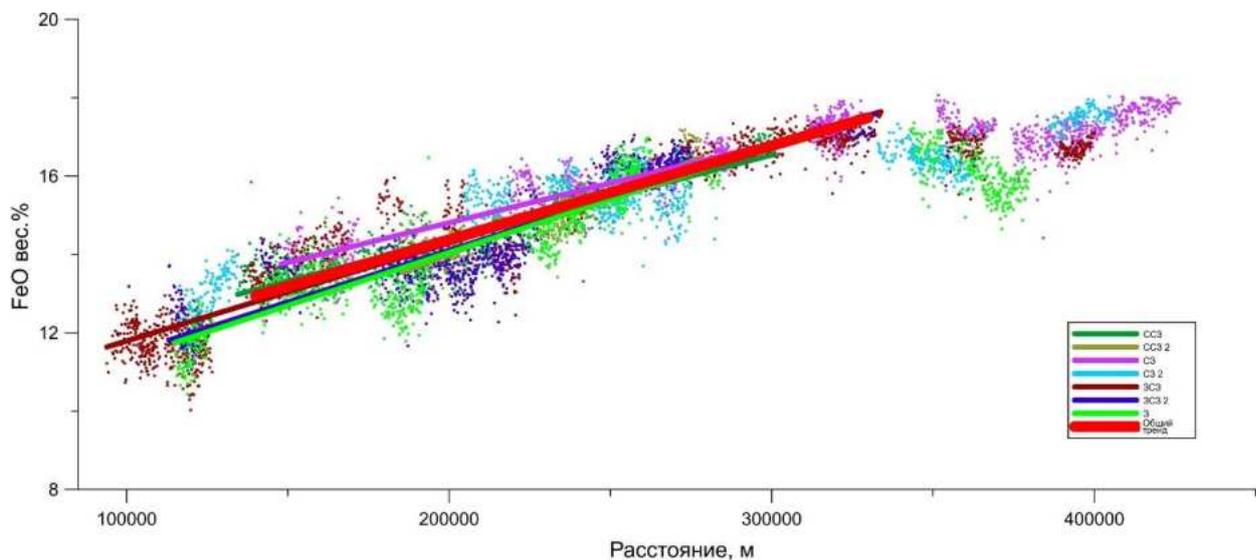


Рис. 2. Изменение количества оксида железа в лучах кратера Лангрэн в зависимости от расстояния от его центра.

На расстоянии примерно 3 диаметров кратера (~300 км) кривая выполаживается, и роста содержания железа в лучах уже не наблюдается, а локальные понижение значений содержаний FeO связаны с присутствием лучей кратера Тихо. Мы рассматриваем увеличение содержания оксида железа как результат смешения двух конечных членов: морского, со средним содержанием FeO 17.5 вес.%, и материкового, со средним содержанием FeO 5.5 вес.%. Установленная зависимость (2) показывает, что сразу за пределами зоны сплошных выбросов на расстоянии ~150 км от центра кратера содержание оксида железа составляет ~13.16 вес.%, что при указанных содержаниях оксида железа в конечных членах соответствует соотношению материкового и морского компонента в пропорции 36 и 64 вес.%. На расстоянии 330 км, там, где начинается горизонтальная часть графика, содержание оксида железа оценивается величиной ~17.5 вес.%, что практически совпадает со средним содержанием FeO в реголите Моря Изобилия и, следовательно, соответствует практически 100% морского компонента.

Полученная зависимость (2) позволяет предложить формулу для оценки пропорции привнесённого/местного вещества (F/L) в диапазоне расстояний от зоны сплошных выбросов (~100 км), до той, где местный реголит абсолютно доминирует (~300 км):

$$L/F = 0,2 * \exp(0,013D) \quad (3)$$

где D - расстояние от центра кратера в километрах.

Формула (3) не является альтернативной для оценки степени смешения, но позволяет получать интегральную оценку пропорций местного и привнесённого вещества.

Источники финансирования: Работа выполнена по госзаданию ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Fassett C.I., Head J.W., Smith D.E., Zuber M.T., Neumann G.A. (2011) Thickness of proximal ejecta from the Orientale Basin from Lunar Orbiter Laser Altimeter (LOLA) data: Implications for multi-ring basin formation. *Geophys.* 38, L17201.
2. Housen K.R., Schmidt R.M., Holsapple K.A. (1983) Crater ejecta scaling laws: fundamental forms based on dimensional analysis. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 88, 2485–2499.

3. Ivanov M.A., Head J.W., Hisenger H. (2023) New insights into the regional and local geological context of the Luna 16 landing site. *Icarus* 400, 115579.
4. Korotev R.L. (1997) Some things we can infer about the Moon from the composition of the Apollo 16 regolith. *Meteor. and Planet. Sci.* 32(4), 447–478.
5. Lucey P.G. (2004) Mineral maps of the Moon. *Geophys. Res. Lett.* 31, L08701.
6. McGetchin T.R., Settle M., Head J.W. (1973) Radial thickness variation in impact crater ejecta: implications for lunar basin deposits. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 209(2), 226–236.
7. Oberbeck V.R., Hörz F., Morrison R.H., Quaide W.L., Gault D.E. (1975) On the origin of the lunar smooth-plains. *The Moon* 12, 19–54.
8. Petro N.E., Pieters C.M. (2006) Modeling the provenance of the Apollo 16 regolith. *J. Geophys. Res.* 111, 1–13.
9. Pike R.J. (1974) Ejecta from large craters on the Moon: Comments on the geometric model of McGetchin et al. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 23(3), 265–271.
10. Sharpton V.L. (2014) Outcrops on lunar crater rims: Implications for rim construction mechanisms, ejecta volumes and excavation depths. *J. Geophys. Res. Planets* 119, 154–168.

DETERMINATION OF THE MIXING FACTOR OF LOCAL AND FOREIGN MATERIAL IN THE LANGRENUS CRATER EJECTA

Krasilnikov A.S., Ivanov M.A.

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, 119991, Moscow, Russia
krasilnikov_as@geokhi.ru*

Abstract. Based on the data on the iron oxide content in the rays of the Langrenus crater, a relationship has been definite that describes the ratio of the Mare Fecunditatis regolith to the material of the crater ejecta. This ratio represents a mixing factor of local and foreign material formed during the fall of craters ejecta. The data obtained make it possible to refine the currently existing mixing models.

Keywords: The Moon, Langrenus, Mare Fecunditatis, rays, ejecta, mixing factor

УДК 550.3

ПЕТРОМАГНИТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СРЕДНЕОРДОВИКСКИХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД ЛЕНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ

Леонова М.А.¹, Марков Г.П.¹, Жанг Р.², Павлов В.Э.¹

¹*Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, г. Москва, Россия*

²*Чжэцзянский Университет, г. Цинхуа, Китай*

gpmarkov@yandex.ru

Аннотация. В настоящее время считается, что событие Великой ордовикской биодиверсификации, а также среднеордовикское импактное событие (аномально высокая концентрация палеометеоритов в среднеордовикских слоях осадочных пород по всему миру) связаны с распадом (разрушением) родительского тела L-хондрита в поясе астероидов между Марсом и Юпитером примерно 465 млн. лет назад и последующим поступлением продуктов этого распада на Землю.

В данной работе впервые сделана попытка обнаружить петромагнитные признаки образцов осадочных горных пород, обогащенных космическим веществом, в среднеордовикском разрезе р. Лынна (Ленинградская обл.).

В результате проведенных сравнительных исследований образцов горных пород из разреза р. Лынна и известных современных метеоритов не удалось установить явных петромагнитных признаков присутствия космического вещества в разрезе р. Лынна, однако обнаруженное качественное различие высокотемпературных зависимостей магнитной восприимчивости образцов

из «метеоритного» слоя и других слоев разреза свидетельствует о возможности петромагнитной идентификации «метеоритных» слоев.

Ключевые слова: средний ордовик, осадочные последовательности, импактные слои, петромагнетизм, магнитная восприимчивость, метеориты

Введение

В настоящее время исторические споры эволюционистов и катастрофистов, споры о магматической или импактной причине массовых вымираний на Земле еще не завершены, тем не менее подавляющим большинством исследователей признано, что астрономические события могут играть важную, иногда решающую роль в эволюции жизни на Земле. Так, например, считается, что событие Великой ордовикской биодиверсификации, а также среднеордовикское импактное событие (аномально высокая концентрация палеометеоритов в среднеордовикских слоях осадочных пород по всему миру) связаны с распадом (разрушением) родительского тела L-хондрита в поясе астероидов между Марсом и Юпитером примерно 465 млн. лет назад и последующим поступлением продуктов этого распада на Землю.

В связи с этим остро стоит вопрос о необходимости получения летописи импактных событий (хотя бы, крупнейших). Осадочные последовательности являются наиболее важным, полным и перспективным архивом импактных событий в истории Земли, однако методы определения импактных событий в осадочных отложениях пока остаются достаточно сложными, трудоемкими и дорогостоящими. Так, в работе (Lindskog & at all, 2020) путем растворения достаточно большой массы породы (порядка 120 кг) в соляной кислоте было выделены зерна хромшпинели космического происхождения из так называемого «метеоритного» слоя разреза р. Лынна (Ленинградская обл.), обогащенного космическим веществом после распада указанного выше родительского тела, положение которого в разрезе достаточно точно определено биостратиграфическим методом (Lindskog at all, 2012).

Задача обнаружения импактных горизонтов («палеометеоритных» слоев) в древних осадочных последовательностях петромагнитным методом, насколько нам известно, никогда в явном виде не ставилась. В данной работе сделана попытка обнаружить петромагнитные признаки слоев осадочных пород, обогащенных космическим веществом, в разрезе среднеордовикских осадочных пород р. Лынна. Кроме того, задача обнаружения петромагнитных признаков «метеоритных» слоев в осадочных породах является не только новой, но и достаточно нетривиальной, поскольку осадочные породы обычно слабо магнитные и любые петромагнитные признаки у них, в том числе метеоритные магнитные признаки, относительно слабо выражены. Поэтому мы посчитали целесообразным сравнить петромагнитные результаты, полученные на образцах из «метеоритного» слоя разреза р. Лынна, в частности, низко- и высокотемпературные зависимости магнитной восприимчивости и индуктивной намагниченности с аналогичными результатами, полученными на образцах современных метеоритов (Meteoritical Bulletin, N84 (2000) – N102 (2013)).

Исследуемые образцы

Отбор образцов горных пород осуществлялся вдоль всего разреза р. Лынна, включая «метеоритный» слой, с шагом 10-15 см. Всего было отобрано около 100 образцов, из них 8 образцов – из «метеоритного» слоя.

Основные сведения об исследуемых метеоритах приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные сведения об исследуемых метеоритах
(Meteoritical Bulletin, No84 (2000) – No102 (2013)).

№ п/п	Название метеорита	Тип	Год находки	Страна
1	Agoudal	железный	2000	Марокко
2	Al Haggounia 001	энстатитовый хондрит	2006	Марокко
3	Northwest Africa 2965 (NWA2965)	энстатитовый хондрит	2005	Алжир
4*	Northwest Africa (NWA869)	L-хондрит	2000 (2001)	Сев-зап. Африка
5	Jikharrar 001	ахондрит	2022	Ливия
6	Muonionalusta	железный (октаэдрит)	1906	Швеция

*Поскольку «метеоритный» слой в разрезе Лынна генетически связан с распадом родительского тела L-хондрита, в работе будут приведены только результаты для L-хондрита NWA869.

Методика измерений

Образцы горных пород и метеоритов были исследованы в лаборатории Главного геомагнитного поля и петромагнетизма ИФЗ РАН стандартными петромагнитными методами. Измерения естественной остаточной намагниченности отобранных образцов горных пород проводились на спин-магнитометре JR-6 (AGICO, Чехия). Регистрация магнитной восприимчивости и ее анизотропии и температурных зависимостей $k(T)$ проводилась на каппаметре MFK1-FA (AGICO, Чехия). В области отрицательных температур регистрировались кривые $k(T)$ самопроизвольного нагрева (со скоростью в среднем примерно $3,7^\circ\text{C}/\text{мин}$) образца от -194 до 0°C . В области положительных температур снимались температурные зависимости восприимчивости при нагреве образца от комнатной температуры до 700°C и последующем охлаждении от 700°C до комнатной температуры со скоростью $13,7^\circ\text{C}/\text{мин}$. Начальная магнитная восприимчивость измерялась в лабораторном магнитном поле как тангенс угла наклона частной петли магнитного гистерезиса на частоте 976 Гц с максимальной амплитудой магнитного поля 200 А/м.

Высокотемпературные зависимости индуктивной намагниченности M_s в магнитном поле $0,5$ Тл в интервале температур от комнатной до 800°C при нагреве и охлаждении со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{сек}$ регистрировались с помощью вибротермоманометра конструкции Ю.К. Виноградова (ГО «Борок» ИФЗ РАН).

Результаты измерений

На рис. 1 представлены распределения по ρ Лынна следующих петромагнитных характеристик (слева направо): удельной магнитной восприимчивости (нормированной на массу образца), частотной зависимости магнитной восприимчивости $(k_{lf} - k_{hf})/k_{lf}$ (lf и hf – низкая и высокая частоты измерения k), нормированной на массу образца естественной остаточной намагниченности, типа кривых $k(T)$ нагрева до 700°C (типы кривых 1 и 2 показаны справа внизу).

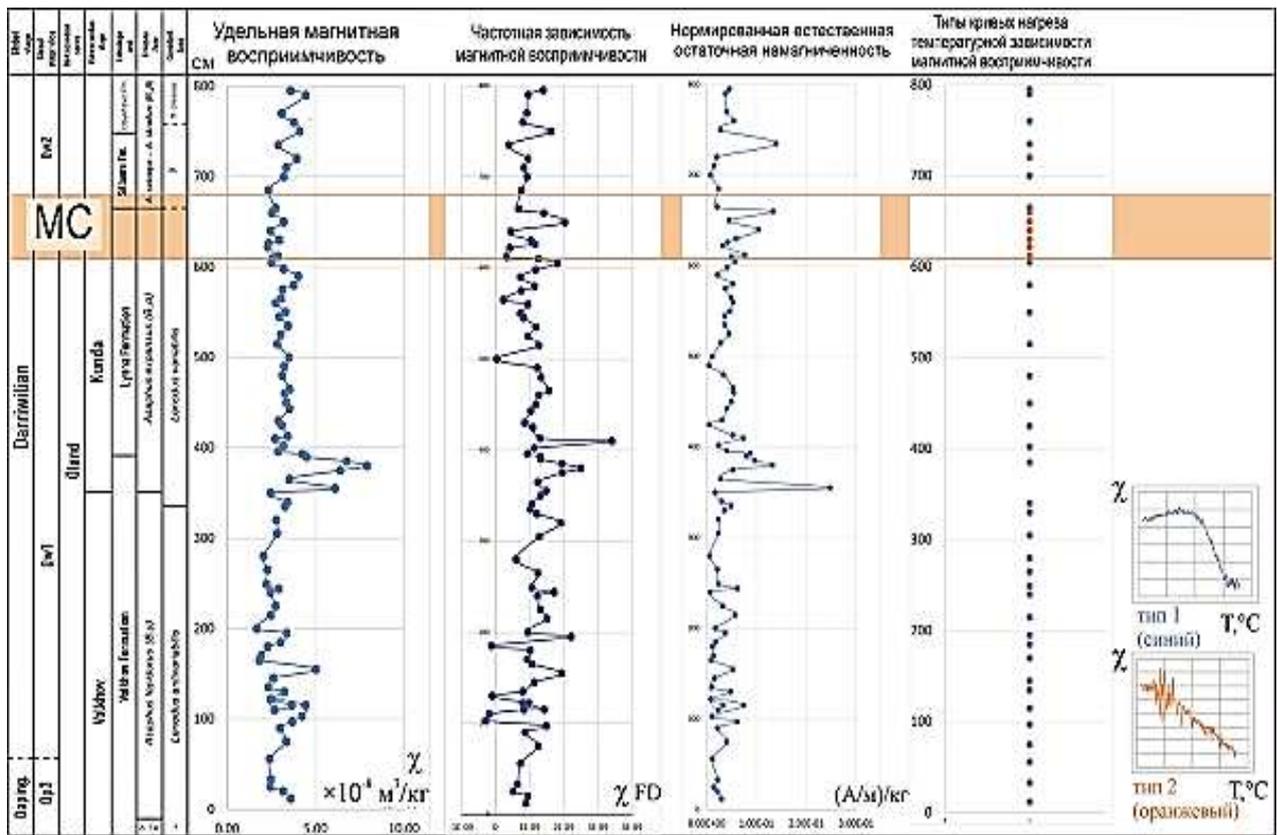


Рис. 1. Сводная диаграмма распределения некоторых петромагнитных свойств горных пород по разрезу р. Лынна (выделен MC – метеоритный слой).

Из рис. 1 видно, что распределения по разрезу всех измеренных характеристик имеют достаточно равномерно стохастический вид без заметного выделения MC. Исключение составляет лишь тип кривых нагрева $k(T)$, в распределении которого в MC почти точно попадает только тип 2.

Типичная низкотемпературная зависимость $k(T)$ образца горных пород из «метеоритного» слоя разреза р. Лынна (обр. B65) и зависимость $k(T)$ L-хондрита NWA869 в диапазоне температур от -194 до 0°C представлены на рис. 2, который показывает, что некоторое сходство кривых нагрева $k(T)$ наблюдается только в начальном интервале температур (от -190 до $\sim -180^\circ\text{C}$).

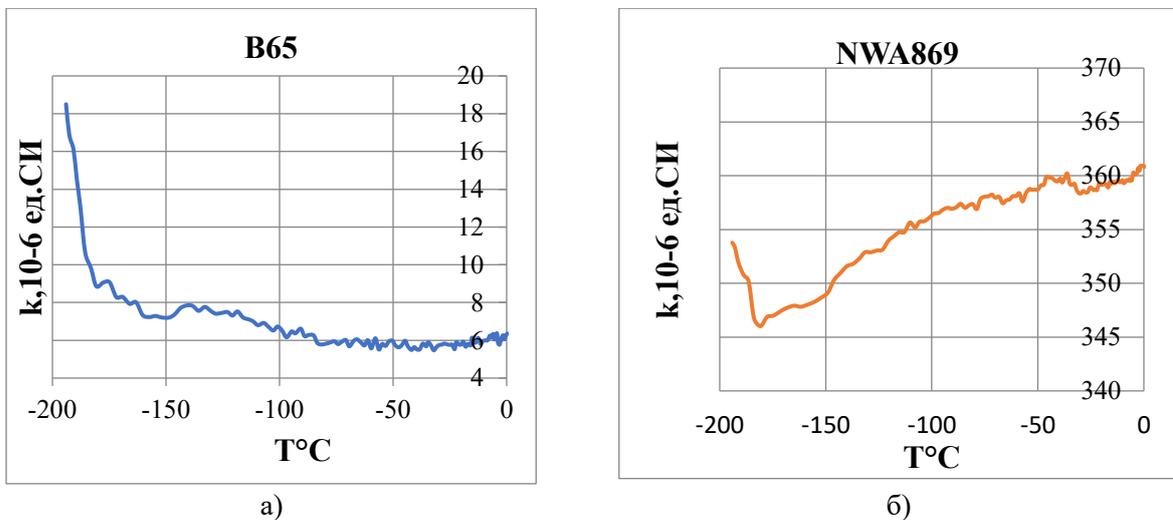


Рис. 2. Низкотемпературные зависимости магнитной восприимчивости: а) – обр. из «метеоритного» слоя разреза р. Лынна, б) – L-хондрит NWA869.

На рис. 3 представлены кривые $k(T)$ тех же образцов в высокотемпературном интервале (от комнатной температуры до 700°C), в котором кривые $k(T)$ образцов горных пород и метеорита существенно различны.

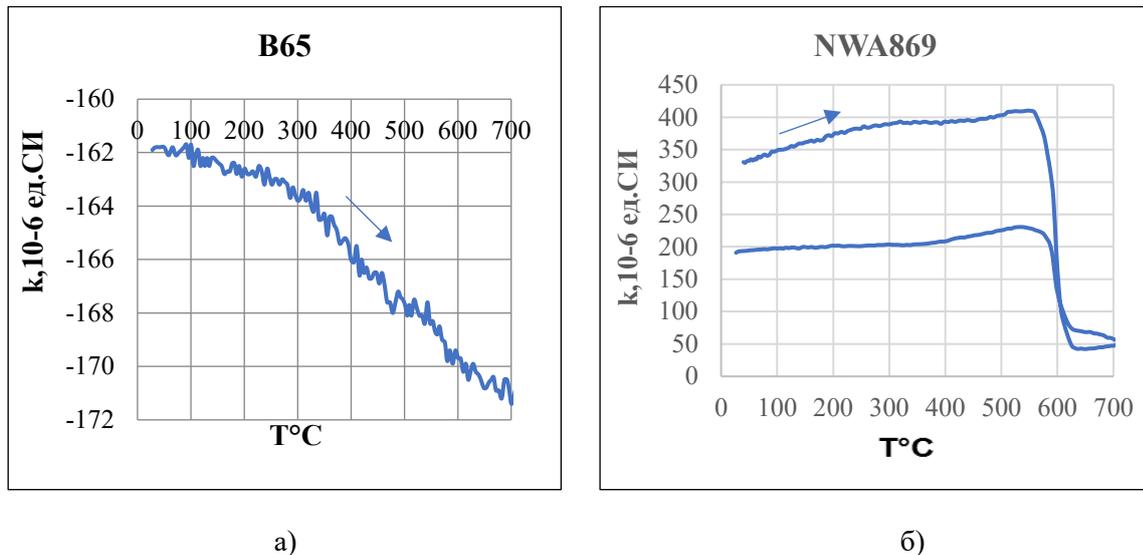


Рис. 3. Высокотемпературные зависимости магнитной восприимчивости:
а) – обр. из «метеоритного» слоя разреза р. Лынна (кривая охлаждения не показана),
б) – L-хондрит NWA869.

Высокотемпературные зависимости индуктивной намагниченности $M_s(T)$ тех же образцов при нагреве до 800°C и последующем охлаждении до комнатной температуры представлены на рис. 4, который показывает также существенное различие кривых.

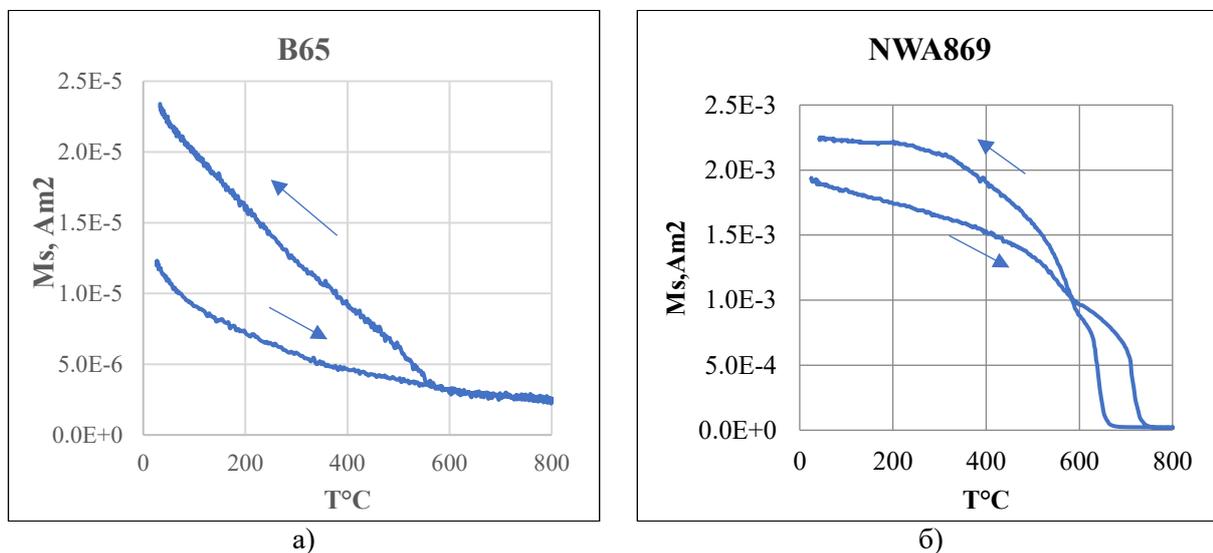


Рис. 4. Высокотемпературные зависимости индуктивной намагниченности в поле $0,5 \text{ Тл}$: а) – обр. из «метеоритного» слоя разреза р. Лынна, б) – L-хондрит NWA869.

Выводы

Качественное различие высокотемпературных зависимостей магнитной восприимчивости образцов из «метеоритного» слоя и других слоев разреза свидетельствует о возможности петромагнитной идентификации «метеоритных» слоев в осадочных последовательностях. Дальнейшие исследования позволят подтвердить или опровергнуть этот вывод.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования "Петрофизика, геомеханика и палеомагнетизм" ИФЗ РАН при финансовой поддержке РФФ (грант № 24-27-00370).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anders Lindskog, Mats E. Eriksson, Jan A. Rasmussen, Andrei Dronov and Christian M.Ø. Rasmussen. Middle Ordovician carbonate facies development, conodont biostratigraphy and faunal diversity patterns at the Lynna River, northwestern Russia //Estonian Journal of Earth Sciences, 2020, 69, 1, 37–61.
2. Lindskog A., Schmitz, B., Cronholm, A., Dronov, A.A. Russian record of a Middle Ordovician meteorite shower: Extraterrestrial chromite at Lynna River, St. Petersburg region. // Meteoritics and Planetary Science. 2012.V.47, Issue 8, p. 1274-1290.
3. Meteoritical Bulletin, N84 (2000) – N102 (2013).

PETROMAGNETIC STUDIES OF THE MIDDLE ORDOVICIAN SEDIMENTARY ROCKS OF THE LENINGRAD REGION

Leonova M.A.¹, Markov G.P.¹, Zhang R.², Pavlov V.E.¹

¹*Schmidt Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Zhejiang Normal University, Jinhua, China*

gpmarkov@yandex.ru

Abstract. It is currently believed that the event of the Great Ordovician biodiversification, as well as the Middle Ordovician impact event (an abnormally high concentration of paleometeorites in the Middle Ordovician sedimentary rock layers around the world) They are associated with the decay (destruction) of the parent body of L-chondrite in the asteroid belt between Mars and Jupiter about 465 million years ago and the subsequent arrival of the products of this decay on Earth. In this work, for the first time, an attempt was made to detect petromagnetic signs of sedimentary rock samples enriched in cosmic matter in the Middle Ordovician section of the Lynna River (Leningrad region). As a result of comparative studies of rock samples from the Lynn River section and known modern meteorites, it was not possible to establish obvious petromagnetic signs of the presence of cosmic matter in the Lynn River section, however, the detected qualitative difference in the high-temperature dependences of the magnetic susceptibility of samples from the "meteorite" layer and other layers of the section indicates the possibility of petromagnetic identification of "meteorite" layers.

Keywords: Middle Ordovician, sedimentary sequences, impact layers, petromagnetism, magnetic susceptibility, meteorites

УДК 524-1/-8

МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФРАГМЕНТОВ: ОБЪЕКТ, ВЗРЫВ, ГИПОТЕЗА ЖЕЛЕЗНОГО БОЛИДА

Максе Л.П.

ОДО «СТРИМ», Могилев, Беларусь

larissa_maxe@rambler.ru

Аннотация. Морфологический анализ фрагментов взорвавшегося в атмосфере объекта проведен на основе базы данных, предоставленных в цифровой форме, сведений, характеризующих фрагменты, научно-исследовательской информации. Очевидец наблюдал яркий, светящийся объект, который летел с высокой скоростью до момента взрыва и разлета фрагментов низко над поверхностью.

Предоставленные им данные показали, что фрагменты близки по составу и подобны метеоритам, но имеют отличия. В формах и макрорельефе фрагментов зафиксированы результаты сверхзвуковых процессов разрушения и синтеза. Отмечено, что сверхбыстрое критическое нагружение вызвало локализованный вязкопластический сдвиг и проявление сверхпластичности метеоритного железа. Автор предложил гипотезу о железном болиде и связи с разрушением планетезималей в прошлом. Отмечена научная ценность фрагментов болида, взрыв которого зафиксирован в формах, макрорельефе, отпечатках ударно-волновых структур на коре плавления.

Ключевые слова: фрагменты, болид, сверхпластичность, взрыв, ударно-волновые структуры

Введение. К образованию астероидов, которые, попадая в атмосферу Земли после длительной космической эволюции, становятся яркими железными болидами, миллиарды лет назад приводило разрушение планетезималей. Астероиды могут быть разрушены не только в результате столкновений, но и приливным гравитационным воздействием планет. Захваченные гравитационным полем Земли, переходя на орбиту сближения, астероиды становятся метеорами или метеоритами (метеороидами). Входя на гипер- и сверхзвуковой скорости в атмосферу Земли, свою космическую эволюцию они заканчивают за несколько, иногда десятков, секунд полной абляцией в атмосфере (метеоры) или частичной, и падением оставшейся части на поверхность (метеориты), изредка случаются катастрофы. Не долетая до поверхности, крупные яркие метеороиды – болиды часто взрываются в атмосфере.

Взрыв объекта, похожего на болид, над пустынной местностью наблюдал очевидец в 2008 году. Под углом к горизонту движение ярко светящегося объекта с запада на восток сопровождалось конусом зеленой спирали за ним. Через десять лет очевидец события (далее – Поисковик) начал поиск и сбор фрагментов взорвавшегося объекта. В собранной Поисковиком коллекции часть камней выделяются визуально, но фрагментов с регмаглиптами среди них нет. Плотность, форма, особенности рельефа, черная блестящая поверхность – характеристики, по которым Поисковик отобрал из своей коллекции фрагменты, отнеся их к взрывному событию, которое он наблюдал.

Кроме сведений о самом событии и ряда вопросов, автору была направлена цифровая база данных части отобранных Поисковиком фрагментов взорвавшегося объекта. Предоставленную информацию о наблюдаемом событии и цифровые материалы (изображения, данные испытаний) Поисковик разрешил использовать в научных публикациях. Объем информации о взрыве, который наблюдал Поисковик, и собранных им фрагментах, оказался достаточным для постановки вопроса о происхождении объекта, природе взрыва, а также для проведения неформального анализа данных той части фрагментов, сведения о которых были предоставлены автору. Исходя из объема и формы предоставленных данных (цифровой, в основном) и результатов собственного информационного поиска, автор поставил цель: провести междисциплинарный морфологический анализ фрагментов взрыва объекта, предложить гипотезу происхождения и взрыва объекта.

Объекты и методы. Исходная форма и вещественный состав взорвавшегося объекта неизвестны. В настоящее время собранные Поисковиком фрагменты и пробы для исследования ни автору, ни другим интересующимся переданы быть не могут (что не исключено в дальнейшем). Исходя из объема полученной и дополнительно собранной информации, для достижения цели работы автор использовал метод морфологического анализа, для проведения которого в базу данных были включены цифровые изображения, спутниковые снимки, результаты лабораторных испытаний, показания Поисковика, результаты научно-исследовательских работ в области задач анализа.

Морфологический анализ фрагментов. Информационный обзор и морфологический анализ данных был проведен, с учетом того, что по происхождению

фрагменты объекта могли быть как техногенными, так и терригенными (теллурическим железом) либо внеземными. Фрагменты были разделены на три группы по их данным. В первую группу включили фрагменты, имеющие на одной из сторон следы вязкопластического течения и разрушения, характерные для металлов и сплавов, подвергнутых сильному нагружению (растяжению, кручению). Во второй группе – фрагменты, соответствующие скальному типу фрагментации, который наблюдается при разрушении горных пород взрывом. К третьей – отнесли фрагменты, имеющие признаки сплавления, рис. 1.



Рис. 1. а – фрагмент первой группы – со следами (конусами) вязкопластического разрушения; б, в – фрагменты второй группы, разрушенные по скальному типу; г – фрагмент третьей группы, претерпевший сплавление; д – полосы (углубления) на коре плавления, образовавшие «ромбы».

Кора плавления присутствует на фрагментах всех трех групп, но имеет отличия. Тонкая кора плавления покрывает конусы и ямки – макрорельефные выступы на одной из сторон фрагмента первой группы, рис. 1а. Тонкая, черная, блестящая кора плавления равномерно покрывает фрагменты второй группы со всех сторон, рис. 1б, в. На фрагменте третьей группы имеется натек на кору продукта сплавления, рис. 1г. На фрагменте первой группы – кора плавления с «ромбом», рис. 1д.

Поисковиком были предоставлены данные экспресс-анализа элементного состава, значения некоторых физических характеристик фрагментов, но без привязки к конкретному фрагменту. Плотность фрагментов, измеренная Поисковиком, оказалась близка и была чуть меньше плотности железных метеоритов, им была отмечена очень высокая прочность металла фрагментов, взятых для получения спилов. Видманштеттеновые структуры Поисковик не наблюдал, при измерении электропроводности и магнитных свойств тонкой черной коры плавления он отметил аномалии. Кроме того, Поисковик обнаружил, что некоторые фрагменты обладают собственным магнитным полем. Такие фрагменты могут приобрести особую научную ценность, если окажутся метеоритами, поскольку магнитные метеориты формируются только в магнитном поле. Наличие магнитного поля у астероидов, происходящих от планетезималей, а также появление магнитного поля у метеоритов имеет научное объяснение (Maurel et al., 2020., Zhang, Bercovicia, 2023).

Повреждения, возникающие в местах нарушения сплошности материала при нагружении, превышающем предел его прочности, имеют характерные особенности. Макрорельеф фрагментов первой группы визуализирует факт и указывает на разрушение под воздействием сильного растяжения или кручения. Плавные углубления-ямки, вытянутые вверх и усеченные чуть наклонно конусы расположены только на одной стороне фрагмента, рис. 1а. Предположительно, воздействие деформирующих сил на объект началось на этапе сближения с планетой и усилилось в атмосфере при торможении, вращении, колебаниях донного давления. При приближении к поверхности в некоторой динамически нагруженной части объекта произошел резкий переход в область структурной сверхпластичности, появилось множество зон локализации сверхпластичности, с образованием в каждой характерного сужения (шейки). Разрыв сплошности произошел практически мгновенно как обрыв всех шеек сверхпластичного течения. Быстрым охлаждением в атмосфере обрыв шеек зафиксирован в форме конусов, рис. 1а.

Микрокристаллические сплавы многих металлов обладают свойством сверхпластичности, в том числе и метеоритное железо – никелистый сплав железа (Перевезенцев, Свирина, 1998, Шарифуллина и др., 2018). Сверхбыстрое, вероятно, сверхзвуковое, развитие сети трещин определило тип разрушения объекта с фрагментацией по скальному типу (Морозов и др., 2015). При анализе макрорельефа отмечен факт: вершины некоторых фрагментов (второй группы) «срезаны» углублением в форме сегмента шара (диаметром 3 – 5 см).

На коре плавления многих фрагментов имеются прямые, узкие полосы – углубления (иногда приподнятости), которые при пересечении образуют «ромбы», рис. 1а, в – д. Профиль углублений указывает на то, что воздействие было оказано на тонкий слой магнетита в пластичном состоянии. При мощных взрывах начальная скорость разлета осколков (снарядов, фрагментов оболочек, кусков пород) сверхзвуковая. Соответственно, скорость фрагментов, которые пересекали поток плазмы, обтекавшей объект до момента его взрыва, также была сверхзвуковой. Закономерности сверхзвуковой аэродинамики ограничивают зону протекания реакции узким пристеночным слоем. Следовательно, при взрыве объекта окисление железа с образованием коры плавления – тонкого слоя магнетита – протекало в режиме плазмодинамического синтеза (ПДС) (Циммерман и др., 2022). Ограничение теплового обмена в экзотермической реакции вызвало разогрев металла, поэтому фрагменты (второй группы) имеют округленные ребра. В отличие от раздувания полости внутри при образовании микросфер магнетита (в процессе ПДС, при сварке, абляции метеороидов), в реакции ПДС, обтекающей фрагмент до смыкания, сначала образуется оксид Fe_2O_3 , именно он, отдавая железу кислород, формирует слой магнетита Fe_3O_4 (остывающий в атмосфере). Взорвавшийся объект «запатентовал» способ получения магнетита в форме тонкого покрытия на фрагментах, а не в форме полых микросфер как в промышленном ПДС (Циммерман и др., 2022).

Учитывая сверхзвуковое движение объекта в коконе плазмы и его низко высотный взрыв, образовавшиеся на магнетитовой коре полосы и «ромбы» можно рассматривать как морфологические отпечатки ударно-волновых структур, образованных скачками уплотнения. И полосы, и структуры-ромбы представляют собой «натуральную» визуализацию сверхзвуковых течений, закрепленную химически и физически на поверхности ПДС магнетита (Знаменская, 2021). В полосах-углублениях коры плавления Поисковиком были обнаружены микрокристаллы, похожие на минералы ударного происхождения, что также указывает на уникальность фрагментов.

«Подготовленность» объекта. Особенности форм и макрорельефа фрагментов дают основания предположить, что возникновение сил, вызвавших разрыв металла, может быть обусловлено как составом объекта, так и высокой степенью его «подготовленности» к разрушению. Легче других могут разрушаться астероиды «пересобранные» гравитацией из остатков и фрагментов планетезималей, обломков астероидов, льда и пыли. Испытав действие приливных гравитационных сил планет, крупные астероиды могут дробиться на фрагменты, которые продолжают сталкиваться, вращаясь, их вращение может ускорять и солнечный свет (эффект Ярковского). Астероид, имеющий металлическую часть, вовлеченный гравитацией в орбиту Земли, переходит на траекторию сближения, ориентируясь центром масс и изменяя свою вращательную динамику (Воропаев и др., 2020, Лобанова, Мельников, 2024). При входе в атмосферу он становится болидом, подвергаясь внутренним сдвиговым напряжениям, которые вызваны торможением, абляцией части вещества, возрастанием давления на торце и донного вакуума, к вращению могут добавиться толчки. В момент приближения объекта к поверхности сверхбыстрая, критическая по величине деформация в его теле привела к возникновению области локализации пластического сдвига – локализованному адиабатическому сдвигу. Так как это сверхбыстрый локальный цикл, включающий пластическое деформирование материала, переход работы в теплоту и тепловое разупрочнение, то метеоритное железо объекта, обладая структурной сверхпластичностью, в критических условиях было «готово»

к локальному разрушению – разрыву (Перевезенцев, Свирина, 1998 Шарифуллина и др., 2018).

Гипотеза железного болида. «Гипотеза железного болида» основывается на результатах проведенного морфологического анализа данных, предоставленных Поисковиком. Наличие в составе астероида части ядра протопланеты, прошедшей полную или даже частичную дифференциацию вещества, может обуславливать магнетизм, при этом «родителями» астероидов с переплавленным и остывшим металлом, ахондритным силикатом и хондритными наслоениями могут быть разные части давно разрушившихся планетезималей (Maurel et al., 2020., Zhang, Bergovicia, 2023). Взрыву и разрушению железного болида предшествовала космическая эволюция астероида, который мог унаследовать или приобрести вещество планетезимали, в таком случае болид, кроме металлического осколка, мог включать «обрывок» силикатной мантии, которая, претерпев абляцию в атмосфере, была отброшена взрывом. Воздействие приливных сил Земли изменило эволюцию болида, разрушающие деформации при движении в атмосфере в итоге привели к взрыву. При приближении к поверхности на «узкое место» между железной «головой» болида и его мантийным «хвостом», пронизанным застывшими жилами железа, могли воздействовать разнонаправленные силы деформации, создавая момент кручения, их мог дополнять фактор аэродинамической неустойчивости.

Заключение. Фрагменты, собранные Поисковиком, представляют лишь часть свидетельств события – взрыва железного болида, и они обладают научной ценностью, превышающей коммерческую. В формах и макрорельефе фрагментов болида закреплены результаты сверхзвуковых процессов, как разрушения, так и синтеза. Так в макрорельефе фрагментов проявилось свойство сверхпластичности метеоритного железа, которое зафиксировалось в конусах адиабатического сдвига как фактора разрушения. Большая часть фрагментов покрыта магнетитом, который образовался в процессе ПДС в плазме самого болида. Остывшая, магнетит сформировал кору плавления, в которой зафиксировались отпечатки ударно-волновых структур. Фрагменты болида необходимо сохранить, не повреждая, чтобы передать для исследования в специализированную национальную организацию.

Автор выражает благодарность пожелавшему остаться анонимным Поисковику, который предоставил данные и разрешил использовать их в научных публикациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воропаев С.А., Джианго Ян, Барриот Жан-Пьер. Разрыв вытянутого малого тела приливными силами Земли при подлете: возможные сценарии. *Астрономический вестник*, 2020, Т 54, № 2, стр. 171 – 182.
2. Знаменская И. Методы панорамной визуализации и цифрового анализа теплофизических полей. *Обзор //Научная визуализация*. 2021. 13. № 3. С. 125-158. URL: <http://svjournal.org/2021-3/13/?lang=ru>.
3. Лобанова К.С., Мельников А.В. О влиянии деформаций астероида при тесном сближении с Землей на его вращательную и орбитальную динамику. *Известия Главной Астрономической Обсерватории в Пулковке*, № 235. с. 30 – 43. doi:10.31725/0367-7966-2024-235-30-43.
4. Морозов В.А., Савенков Г.Г., Барахтин Б.К., Лукин А.А., Гунько Ю.Ф., Рудомёткин К.А. Скорость трещин при сверхбыстром нагружении. *Письма в ЖТФ*, 2015, том 41, вып. 3, стр. 26 – 32.
5. Перевезенцев В.Н., Свирина Ю.В. Высокоскоростная сверхпластичность микрокристаллических сплавов в условиях локального плавления границ. *Журнал технической физики*. 1998, том 68, № 12, стр. 38 – 42.

6. Циммерман А.И., Шаненков И.И., Сивков А.А., Ивашутенко А.С., Насырбаев А.Р., Власов В.А. Исследование влияния типа инертного газа на процесс плазмодинамического синтеза оксидов железа. Известия РАН. Серия физическая, 2022, том 86, № 10, с. 1479 – 1485.
7. Шарифуллина Э.Р., Швейкин А.И., Трусов П.В. Обзор экспериментальных исследований структурной сверхпластичности: эволюция микроструктуры материалов и механизмы деформирования // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2018. – № 3. – С. 103 – 127. DOI: 10.15593/perm.mech/2018.3.11.
8. Maurel Clara, Bryson James F.J., Lyons Richard J., Ball Matthew R., Chopdekar Rajesh V., Scholl Andreas, Ciesla Fred J., Bottke William F., Weiss Benjamin P. Meteorite evidence for partial differentiation and protracted accretion of planetesimals. Sci. Adv. 2020; 6. P 1 – 9.
9. Zhang Zhongtian, Bercovicia David. Generation of a measurable magnetic field in a metal asteroid with a rubble-pile core. PNAS 2023, Vol. 120, No. 32. P 1 – 8. <https://doi.org/10.1073/pnas>.

MORPHOLOGICAL ANALYSIS OF FRAGMENTS: OBJECT, EXPLOSION, IRON BOLIDE HYPOTHESIS

Махе Л.Р.

*ALC «STRIM», Mogilev, Belarus,
larissa_maxe@rambler.ru*

Abstract. A morphological analysis of fragments of an object that exploded in the atmosphere was carried out on the basis of a database provided in digital form, information characterizing the fragments, and scientific research information. An eyewitness observed a bright, glowing object that flew at high speed until the explosion and fragments flew low above the surface. The data provided showed that the fragments are similar in composition and visually are similar to meteorites, but have differences. The results of supersonic destruction and synthesis processes are recorded in the shapes and macrorelief of the fragments. It is noted that ultrafast critical load caused localized viscoplastic shift and manifestation of superplasticity of meteoritic iron. The author proposed the hypothesis of an iron bolide connecting it with the destroying of planetesimals in past. The scientific value of the fragments of the bolide is noted, the explosion of which is recorded in shapes, macrorelief, and impressions of shock wave structures on the magnetite crust of the fragments.

Keywords: fragments, bolide, superplasticity, explosion, shock wave structures

УДК 523.42

ЭВОЛЮЦИЯ ВУЛКАНИЗМА ЦЕНТРАЛЬНОГО ТИПА НА ВЕНЕРЕ (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ)

Малышев Д.Г., Иванов М.А.

*ГЕОХИ РАН, Москва, Россия
malyshev@geokhi.ru*

Аннотация. Целью данного исследования является разработка объективных критериев для классификации и разделения вулканов и корон на поверхности Венеры с использованием методов машинного обучения. В отличие от существующих подходов, основанных на ручном анализе топографических профилей и диаметров, мы предлагаем использовать вариационный автоэнкодер (VAE) для извлечения признаков с последующей кластеризацией. Методология включает сбор и

предобработку данных радарных снимков миссии «Магеллан», обучение VAE и применение алгоритмов кластеризации (KMeans, DBSCAN) для выявления подклассов геологических структур. Результаты работы могут быть использованы для автоматизации анализа поверхности Венеры и подготовки к будущим миссиям.

Ключевые слова: Венера, вулканы, короны, вариационный автоэнкодер, кластеризация, машинное обучение, SAR-изображения

Введение

Классификация геологических объектов на поверхности Венеры остаётся важной задачей планетарной науки. Основным источником данных — радарные изображения, полученные спутником «Магеллан» (1990–1994), покрывшие 98% поверхности планеты (Saunders R.S., Spear A.J., Allin P.C. et al., 1992). По этим данным были выделены более 1700 крупных вулканических образований, среди которых особое внимание уделяется коронам и вулканам (Crumpler L.S. et al., 1997).

Несмотря на десятилетия исследований, до сих пор не существует строгих объективных критериев для отделения корон от вулканов. Классификации строятся либо на основе топографических профилей (для корон) (Guseva E.N., 2020; Stofan E.R. et al., 1992; Stofan E.R. et al., 1997), либо на параметрах вроде диаметра и высоты (для вулканов) (Crumpler L.S. et al., 1997; Hahn R.M., Byrne P.K., 2023; Ivanov M.A., 2025). Наша работа направлена на составление новой классификации корон и вулканов, используя максимальное количество параметров, извлекаемых из изображений и топографии, а также поиск новых, объективных признаков различия между этими структурами с помощью методов машинного обучения.

Объект исследования: крупные и средние вулканы, а также короны на поверхности Венеры, зафиксированные на радарных снимках миссии «Магеллан».

В отличие от предыдущих исследований, где применялись классификаторы и ручные методы, мы используем вариационный автоэнкодер (Variational AutoEncoder, VAE) для извлечения признаков, что позволяет учесть больше параметров и повысить точность анализа. Кроме того, наша методология включает кластеризацию, что может выявить новые подклассы вулканов и корон.

Обзор литературы

Ранее машинное обучение применялось на SAR-снимках Венеры в основном для задач детекции малых вулканов. В работах (M.C., Asker L., Smyth P. et al., 1998; Đuranovic D. et al., 2023) использовались PCA и алгоритмы YOLO, однако они страдали от шума в данных и ограниченности объёма размеченной информации.

Использование автоэнкодеров, особенно вариационных (VAE), становится популярным для задач извлечения признаков и кластеризации. В статье (Lu S., Li R., 2022) описан подход Deep Autoencoder Clustering (DAC), эффективно улучшающий результаты K-Means за счёт представлений, полученных автоэнкодером. Работа (Kovalenko A., Demyanenko Y., 2019) показывает, что VAE можно использовать для кластеризации визуально схожих изображений без разметки: латентное пространство преобразуется с помощью t-SNE (12) и успешно разделяет классы. Также полезен опыт статьи (Semenikhin T.A., 2024), где VAE использовался для классификации временных последовательностей изображений в астрономии, демонстрируя применимость модели для анализа сложных и шумных данных.

Ранее для кластеризации вулканических построек на Венере использовались вероятностная функция плотности (Probability Density Function, PDF) (Edgardo C.-T., 2014; Edgardo C.-T., 2024), а также методы машинного обучения, такие как DBSCAN (Hahn R.M., Byrne P.K., 2023). В данных работах приводятся примеры кластеризации вулканических

центров на Венере по их координатам, в результате получаются пространственные кластеры.

Цель работы

В нашей работе мы собираемся использовать максимальное количество параметров. VAE позволит извлечь более информативные признаки по сравнению с другими методами, что улучшит качество кластеризации и разделения вулканов и корон. Полученные кластеры могут нести в себе информацию, полезную для интерпретации эволюции вулканических центров на Венере.

Основная часть

Данные

Как уже было отмечено выше, данные, с которыми мы будем работать – это радарные снимки, полученные в ходе миссии «Магеллан». Мы собрали датасет из следующих источников: короны – 446 снимков из работ (Stofan E.R. et al., 1992; Stofan E.R. et al., 1997); крупные вулканы – 136 снимков, включая 16 спорных объектов (возможные короны) (Hahn R.M., Byrne P.K., 2023; Ivanov M.A., 2025) и средние вулканы – 106 снимков (Hahn R.M., Byrne P.K., 2023). Все снимки были дополнены топографическими данными.

Каждое изображение размером 4096×3839 пикселей было разделено на части размером 512×512, что позволило получить 44 032 фрагмента (аналогично для топографии), которые были сгруппированы в двухканальные изображения. К полученным снимкам были применены аугментации: повороты на 90 градусов, отражения, повороты.

На данном этапе работ мы не разделяли выборку на обучение-валидацию-тест, т.к. сейчас мы тестируем модель на возможность генерации исходных снимков. Однако, далее мы будем делить наш датасет в соотношении train-test как 80-20%.

Методология

Первоначально мы пытались обучить автоэнкодер на основе U-Net (Ronneberger O., 2015), однако он оказался ресурсоёмким. Далее мы применили Vanilla VAE из репозитория (Subramanian A.K., 2020), адаптировав архитектуру под наши данные. Архитектура состоит из энкодера и декодера. Энкодер последовательно преобразует входное изображение в латентное представление (вектор признаков) путём сжатия информации. На выходе энкодера формируются два вектора: среднее значение μ (вектор средних значений) и логарифм дисперсии $\log\sigma^2$ латентного распределения. Далее применяется репараметризация для получения выборки из нормального распределения:

$$z = \mu + \sigma\epsilon, \epsilon \sim N(0, 1). \quad (1)$$

Декодер восстанавливает исходное изображение из латентного вектора. Таким образом, модель обучается воспроизводить исходные изображения на выходе, одновременно упрощая их представление в сжатом виде.

Используемая функция потерь состоит из двух компонент:

- 1) **Функция реконструкции** (Mean Squared Error, MSE), измеряющая отличие между входным изображением x и реконструированным \hat{x} :

$$L_{recon} = \|x - \hat{x}\|^2 \quad (2)$$

- 2) **Дивергенция Кульбака-Лейблера** (KLD), измеряющая отличие между полученным латентным распределением и стандартным нормальным распределением:

$$L_{KLD} = -\frac{1}{2}\sum(1 + \log\sigma^2 - \mu^2 - \sigma^2) \quad (3)$$

Итоговая функция потерь:

$$L_{total} = \alpha \cdot L_{recon} + \beta \cdot L_{KLD}, \quad (4)$$

где $\alpha = 0.95$ и $\beta = 0.05$ — весовые коэффициенты, подобранные экспериментально.

Мы провели эксперименты с различной размерностью скрытого пространства, используемыми функциями потерь и регуляризацией.

Для кластеризации мы планируем применить Silhouette Coefficient (5). Данный коэффициент показывает, насколько в среднем объекты схожи внутри одного кластера и различны с объектами других кластеров. Для одного образца силуэт определяется следующим образом:

$$s = \frac{b - a}{\max(a, b)}, \quad (5)$$

где: a — среднее расстояние между образцом и всеми другими точками в том же классе; b — среднее расстояние между образцом и всеми другими точками в следующем ближайшем кластере. Использование данной метрики позволит понять, насколько полученные кластеры разделимы для нашего анализа.

Результаты

На текущем этапе модели не демонстрируют значительного улучшения качества восстановления. На данном этапе мы провели эксперименты обучения на всем датасете с архитектурой VAE, приведенной выше, на 20 эпохах. Сгенерированные и оригинальные изображения представлены на рисунке 1. По результатам визуального анализа было решено не продолжать обучение данной модели, так как она не обеспечивает достаточной реконструкции изображений. Пока причина подобных результатов не совсем ясна, мы будем продолжать экспериментировать с архитектурой модели, а также проведем дополнительную обработку входных данных на предмет ошибок.

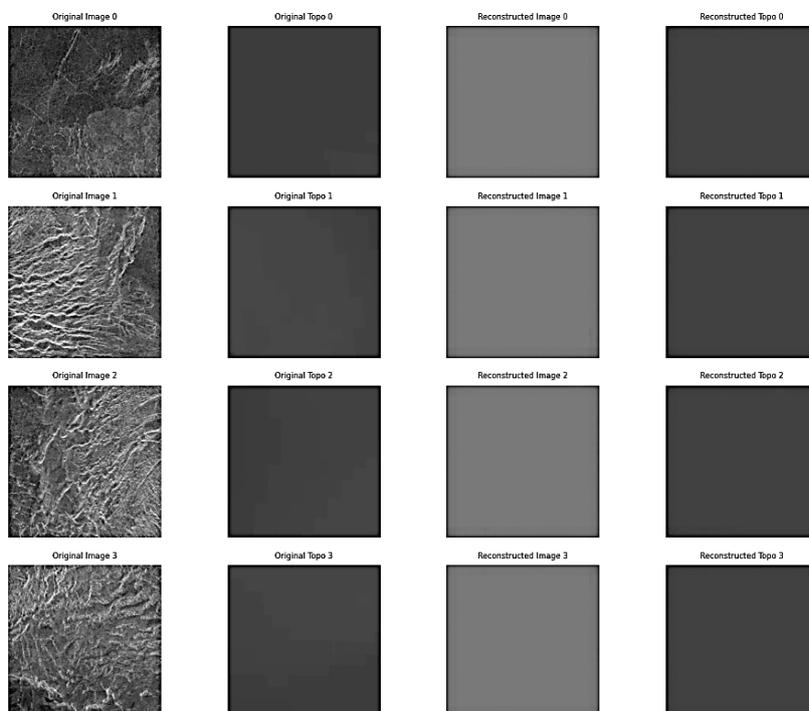


Рис. 1. – Результат генерации изображений автоэнкодером. Первые два столбца – оригинальные снимки и топография, третий и четвертый – результат реконструкции.

Выводы

Мы реализовали и протестировали вариационный автоэнкодер для задачи представления SAR-изображений корон и вулканов Венеры. Несмотря на низкое качество реконструкции на текущем этапе, модель показывает потенциал как инструмент для будущей кластеризации и разработки объективных критериев классификации. Работа будет продолжена в направлении улучшения архитектуры и анализа латентного пространства с дальнейшей кластеризацией на признаках, полученных из латентного пространства VAE.

Дальнейшие эксперименты

В качестве следующих шагов запланирована работа по следующим экспериментам:

- 1) Анализ входных данных на предмет артефактов и ошибок;
- 2) Модификации архитектуры автоэнкодера;
- 3) Подбору гиперпараметров и регуляризации;
- 4) Проведению кластеризации латентного пространства и его визуализации.

Источник финансирования: Работа была выполнена по Госзаданию ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Magellan Mission summary / R.S. Saunders, A.J. Spear, P.C. Allin et al. // J. Geophys. Res. – 1992. – Vol. 97, № E8. – P. 13067–13090.
2. Volcanoes and centers of volcanism on Venus / Crumpler L.S., Aubele J.C., Senske D.A., Keddie S.T., Magee K.P., Head J.W. // In: Bougher, S.W., et al. (Eds.), Venus II: Geology, Geophysics, Atmosphere, and Solar Wind Environment. Tucson, AZ: University of Arizona Press. – 1997. – pp. 697–756.
3. Guseva E.N. Structures of Coronae on Venus: Results of Topographic and Geologic Analysis / E.N. Guseva, M.A. Ivanov // Solar System Research. – 2020. – Vol. 54, № 6. – P. 497–503.
4. Global Distribution and Characteristics of Coronae and Related Features on Venus: Implications for Origin and Relation to Mantle Processes / Stofan E.R., Sharpton V.L., Schubert G. et al] // J. Geophys. Res. – 1992. – Vol. 97, № E8. – P. 13347–13378.
5. Coronae on Venus: Morphology and origin / Stofan E.R., Hamilton V.E., Janes D.M., Smrekar S.E. // In: Bougher, S.W., et al. (Eds.), Venus II: Geology, Geophysics, Atmosphere, and Solar Wind Environment. Tucson, AZ: University of Arizona Press. – 1997. – pp. 931–967.
6. Hahn R.M., Byrne P.K. A morphological and spatial analysis of volcanoes on Venus // Journal of Geophysical Research: Planets. – 2023, № 128, e2023JE007753. <https://doi.org/10.1029/2023JE007753>.
7. Ivanov M.A. Large volcanoes on Venus: Morphology, morphometry, and stratigraphy / M.A. Ivanov, J.W. Head // Icarus. – 2025. – Vol. 429, 116404.
8. Learning to Recognize Volcanoes on Venus / Burl M.C., Asker L., Smyth P. et al. // Machine Learning. – 1998. – Vol. 30. – P. 165–194.
9. Localization and Classification of Venusian Volcanoes Using Image Detection Algorithms / Đuranovic D., Baressi Šegota S., Lorencin I., Car Z. // Sensors. – 2023. – Vol. 23, 1224.
10. Lu S., Li R. (2022). DAC–Deep Autoencoder-Based Clustering: A General Deep Learning Framework of Representation Learning. In: Arai, K. (eds) Intelligent Systems and Applications. IntelliSys 2021. Lecture Notes in Networks and Systems, vol 294. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-82193-7_13
11. Kovalenko A., Demyanenko Y. Image clustering by autoencoders // Information Technology and Nanotechnology – 2019 – p. 243-249. 10.18287/1613-0073-2019-2391-243-249.
12. <https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.manifold.TSNE.html>
13. Semenikhin T.A. Neural network architecture for artifacts detection in ZTF survey // Systems and Means of Informatics – 2024 – V. 34, № 1. – P. 70-79.

14. Edgardo C.-T. Insights into the dynamics of planetary interiors obtained through the study of global distribution of volcanoes II: Tectonic implications from Venus. // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2014. – V. 281. – P. 70–84.
15. Edgardo C.-T. Magmatic-volcanic clusters and subclusters in Venus: Tectonic implications. // Earth-Science Reviews. – 2024. – V. 252, 104750.
16. Ronneberger O. U-Net: Convolutional Networks for Biomedical Image Segmentation. / Ronneberger, O., Fischer, P., Brox, T. // In: Navab, N., Hornegger, J., Wells, W., Frangi, A. (eds) Medical Image Computing and Computer-Assisted Intervention – MICCAI 2015. MICCAI 2015. Lecture Notes in Computer Science. – 2015. – V. 9351. https://doi.org/10.1007/978-3-319-24574-4_28/
17. Subramanian A.K. (2020). PyTorch-VAE. GitHub repository. Retrieved from <https://github.com/AntixK/PyTorch-VAE>

EVOLUTION OF CENTRAL-TYPE VOLCANISM ON VENUS (PRELIMINARY RESULTS)

Malyshev D.G., Ivanov M.A.

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Academy of Sciences,
Moscow, Russia
malyshev@geokhi.ru*

Abstract. This study aims to develop objective criteria for the classification and differentiation of volcanoes and coronae on the surface of Venus using machine learning techniques. Unlike existing approaches based on manual analysis of topographic profiles and diameters, we propose employing a variational autoencoder (VAE) for feature extraction followed by clustering. The methodology involves collecting and preprocessing radar imagery data from the Magellan mission, training the VAE, and applying clustering algorithms (K-means, DBSCAN) to identify subclasses of geological structures. The results of this work can be used to automate the analysis of Venus' surface and aid in preparations for future missions.

Keywords: Venus, volcanoes, coronae, variational autoencoder, clustering, machine learning, SAR imagery

УДК 552.61

ФРАГМЕНТ (КЛАСТ) УГЛИСТОГО ХОНДРИТА В ЖЕЛЕЗНОМ МЕТЕОРИТЕ ЭЛЬГА

Хисина Н.Р., Теплякова С.Н., Корочанцев А.А., Абдрахимов А.М.

*ГЕОХИ РАН, Москва
khisina@gmail.com*

Аннотация. По результатам исследований с использованием ТЕМ, SEM и Рамановской спектроскопии, установлено, что расплавный карман в одном из силикатных включений железного метеорита Эльга представляет собой переплавленный фрагмент углистого хондрита, захваченный родительским телом метеорита Эльги при столкновении с другим космическим телом.

Ключевые слова: железный метеорит Эльга, углистые хондриты, углеводороды, макромолекулярный углерод, сидерит, саркопсид, жидкостная несмешиваемость в расплавах, ТЕМ, EELS, Рамановская спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ. Методами TEM, SEM и рамановской спектроскопии исследован расплавный карман (область локального ударного плавления), обнаруженный в одном из силикатных включений (Рис. 1) в железном метеорите Эльга (Хисина и др. 2017; Хисина и др., 2019). Расплавный карман (Рис. 1б) демонстрирует жидкостную несмесимость между фосфидом (шрейберзит $(\text{FeNi})_3\text{P}$) и кислород-содержащими фазами - сидеритом (область 1) и саркопсидом (область 2). Результаты указывают на необычный состав вещества расплавного кармана, минералогия и валовая химия которого не согласуются с минералогией и химией силикатных включений в этом метеорите. (1). Высокое содержание оксидного Fe в расплавном кармане не согласуется с низким содержанием FeO (около 3 масс.%) в SiO_2 стекле силикатных включений. (2). В расплавном кармане в качестве катионов присутствуют только Fe и Si (при этом Fe доминирует). (3). Чистый сидерит и чистый саркопсид – основные кислород-содержащие фазы в расплавном кармане - не встречаются в обыкновенных хондритах и железных метеоритах. Эти противоречия привели к выводу, что расплавный карман представляет переплавленный инородный фрагмент, захваченный родительским телом Эльги при столкновении с другим космическим телом. Идентифицированные в расплавном кармане углеродистые соединения позволили отнести аккрецированный фрагмент к классу углистых хондритов.

РЕЗУЛЬТАТЫ. В области 1 расплавного кармана зерна сидерита укрупняются, теряют глобулярную форму и приобретают извилистые границы с шрейберзитом (Рис. 2а). Вокруг зерен сидерита обычно наблюдаются узкие SiO_2 -содержащие каймы, которые в крупных выделениях сидерита носят незамкнутый характер (Рис. 2а) и выглядят замкнутыми в мелких зернах сидерита округлой формы (Рис. 3). В SiO_2 -содержащих каймах наблюдаются мелкие включения Ni-фосфида (Рис. 2а).

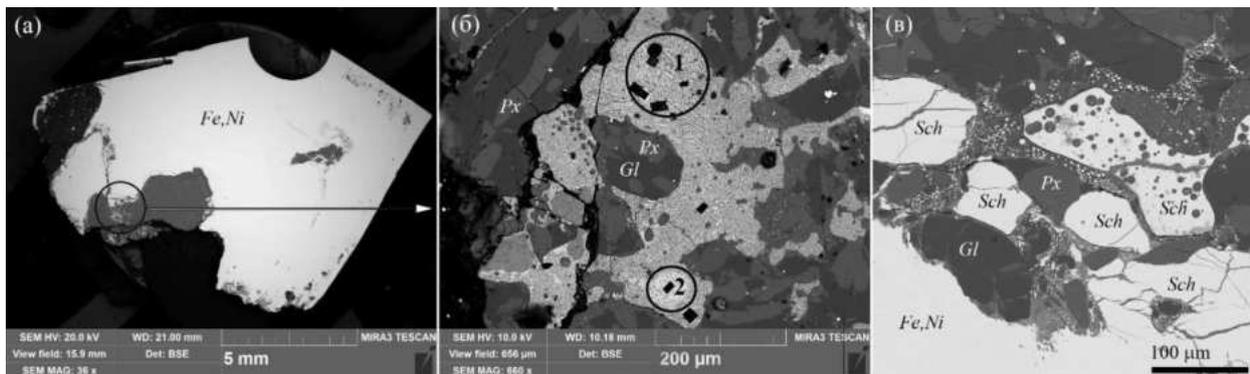


Рис. 1. (а) – Общий вид шлифа. Силикатное включение (серое) в Fe,Ni металле (серое). Внутри силикатного включения находится расплавный карман (область, обозначенная кружком). Оптическое изображение в отраженном свете. (б) BSE/SEM изображение расплавного кармана. Кружками обозначены исследованные участки. Область 1 – сидерит-фосфидная жидкостная несмесимость. Область 2 – фосфат-фосфидная жидкостная несмесимость. Черные прямоугольники – участки шлифа, вырезанные для изготовления FIB препаратов. *Px* – пироксены, *Gl* – силикатное стекло. (в) – Брекчированный участок силикатного включения на границе с Fe,Ni металлом содержит обломки шрейберзитовой каймы (*Sch*), пироксены и силикатное стекло. В силикатном стекле присутствуют множественные глобулы Fe,Ni металла (белое) образованные при смешении силикатного расплава и расплавленного Fe,Ni металла.

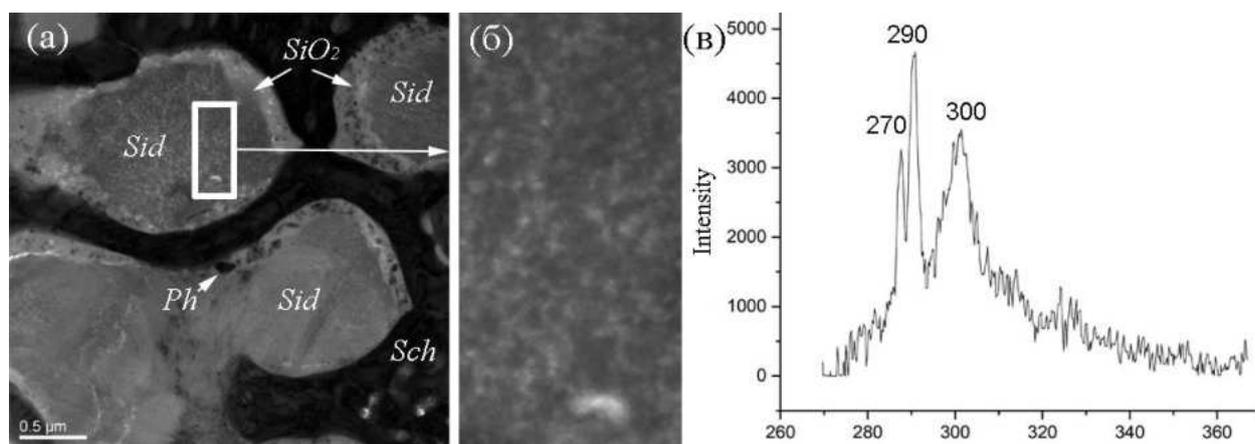


Рис. 2. (а) – Выделения сидерита (*Sid*) в шрейберзитовой матрице (*Sch*). В сидерите на границе с шрейберзитом наблюдается SiO_2 кайма, содержащая включения Ni-фосфида (черное) и белые точечные включения углеродистого вещества. В сидерите присутствуют сыпь светлых выделений, образованных углеводородами (фенолы, арильные эфиры). HAADF/TEM изображение. (б) – Увеличенное изображение участка, выделенное прямоугольником на (а). (в) – EELS спектр сидерита. Пики при 290 эв и 300 эв относятся к карбонату, пик при 270 эв соответствует фенольной группе углеводов.

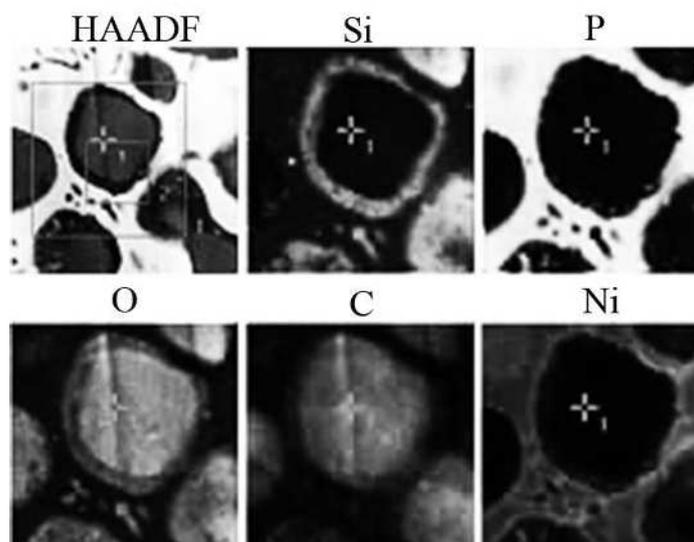


Рис. 3. Элементное картирование глобулярного зерна сидерита, имеющего SiO_2 – кайму.

В сидерите и в саркопсиде идентифицировано углеродистое вещество, присутствие которого подтверждается EELS спектрами (Рис. 2в) и рамановскими спектрами (Рис. 4б) соответственно. В сидерите методом EELS обнаружены структуры с углеродной связью, присущей фенолам и арильным эфирам (Рис. 2в). Полученные данные согласуются с характеристиками EELS спектров углеродистого вещества в филлосиликатах и глинах углеродистых хондритов Orgueil, Ivuna, Tagish Lake (Garvie et al., 2005; 2007). Рамановские спектры саркопсида свидетельствуют о присутствии углерода в sp^2 гибридизованном состоянии, характерном для ароматических углеводородов (Рис. 4б). Наряду с углеродистым веществом в сидерите и в саркопсиде наблюдаются скопления мелких включений Ni-фосфида.

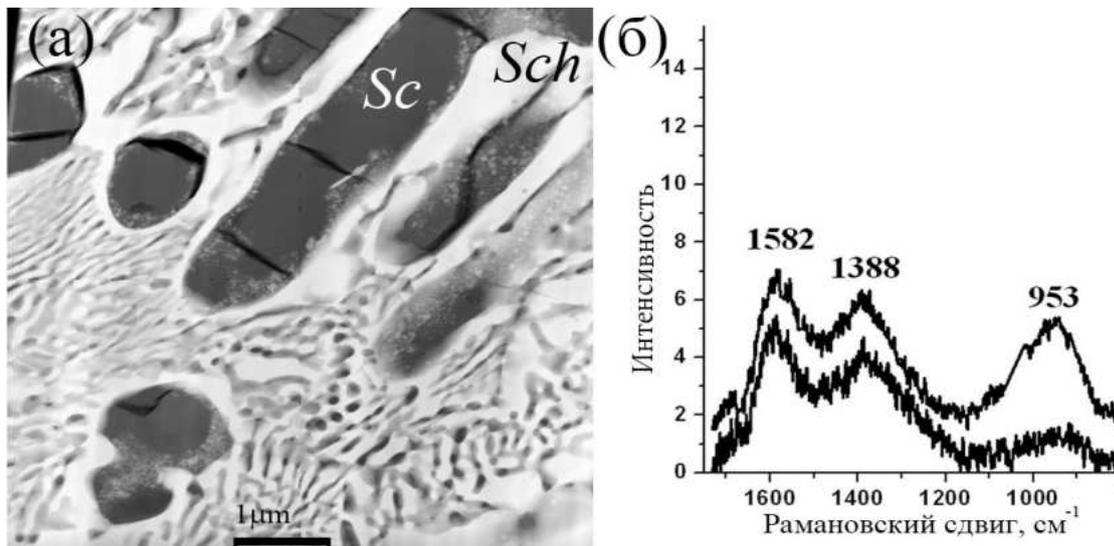


Рис. 4. Саркопсид в области 2 расплавленного кармана. (а) Сыпь мелких зерен Ni-фосфида в саркопсиде (Sc). HAADF/TEM изображение. (б) Рамановский спектр саркопсида. Пики при 1388 см⁻¹ и при 1582 см⁻¹ относятся к углероду в sp² гибрилизированном состоянии, пик при 953 см⁻¹ соответствует саркопсиду.

Заключение

Углеродистое вещество в рассеянной форме часто присутствует в обыкновенных хондритах. Компактные фрагменты (класты) углистых хондритов иногда встречаются в веществе Н-хондритов (Patzek et al., 2018; Kebukawa et al., 2017; Rubin et al., 2005). Происхождение таких кластов объясняют столкновениями в космосе небольших тел углистых хондритов (ударник) с крупными телами Н-хондритов (мишень). В результате столкновений могло происходить дробление углистых хондритов и инкорпорирование образующихся фрагментов в реголит родительского тела Н-хондрита. В метеорите Эльга это могло произойти после дифференциации родительского тела и образования металлического ядра. Захороненный в силикатном веществе Эльги фрагмент углистого метеорита состоял из магнетита, углеродистых соединений и силикатов. Можно предположить, что именно благодаря магнетиту данный фрагмент в Эльге сохранил свою целостность. Последующее катастрофическое ударное событие могло привести к смешению в кратерном выбросе вещества углистого хондрита, силикатного вещества и FeNi металла Н-хондрита. Высокие температуры ударного нагрева углистого фрагмента по сравнению с окружающей силикатной матрицей Эльги объясняются наличием газов и низким ударным сопротивлением углистого вещества. Как известно, ударная волна при прохождении через такое вещество теряет кинетическую энергию, которая переходит в тепловую энергию. В обыкновенных хондритах часто наблюдаются Mg-Ca-карбонаты с небольшими примесями Fe. Предполагается, что они образованы на родительских телах в результате водного изменения (гидротермальный процесс). Представленные нами результаты свидетельствуют о том, что в определенных условиях существует и другой механизм образования карбонатов – путем кристаллизации из содержащего углеводороды ударного расплава.

Авторы статьи благодарят Р. Вирта за участие в получении TEM данных и А.А. Ширяева за помощь в получении рамановских спектров.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хисина Н.Р., Теплякова С.Н., Сенин В.Г., Ширяев А.А., Аверин А.А. Углеродсодержащие фазы в зонах ударного плавления метеорита Эльга // Геохимия. 2017. Т. 62. № 4. С. 287-301.
2. Хисина Н.Р., Вирт Р., Абдрахимов А.А. Жидкостная несмесимость в областях локального ударного плавления метеорита Эльга. Геохимия. 2019. Т. 64. № 8. С. 837-847.
3. Garvie L.A.J., Buseck P.R. Prebiotic carbon in clays from Orgueil and Ivuna (CI), and Tagish Lake (C2 ungrouped) meteorites // Meteorit. Planet. Sci. 2007. V. 42. № 12. P. 2111–2117.
4. Garvie L.A.J., Craven A.J. Structure and bonding of carbon in clays from CI carbonaceous chondrites // 36th Annual Lunar and Planetary Science Conference. 2005. P. 1515.
5. Kebukawa Y., Zolensky M.E., Chan Q.H.S., Nagao K., Kilcoyne A.L D., Bodnar R.J., Cody G.D. (2017) Characterization of carbonaceous matter in xenolithic clasts from the Sharps (H3.4) meteorite: Constraints on the origin and thermal processing // Geochim. Cosmochim. Acta. 2017. V. 196. P. 74–101
6. Patzek M., Bischoff A., Visser R., John T. Mineralogy of volatile-rich clasts in brecciated meteorites // Meteorit. Planet. Sci. 2018. V. 53. P. 2519-2540.
7. Rubin A.E., Trigo-Rodriguez J.M., Kunihiro T., Kallemeyn G.W., Wasson J.T. Carbon-rich chondritic clast PV1 from the Plainview H-chondrite regolith breccia: Formation from H3 chondrite material by possible cometary impact // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. № 13. P. 3419–3430.

CARBONACEOUS CHONDRITE CLAST IN THE ELGA IRON METEORITE

Khisina N.R., Teplyakova S.N., Korochantsev A.V., Abdrakhimov A.M.
Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow
khisina@gmail.com

Abstract. The TEM, SEM and Raman spectroscopy study showed that a melt pocket in one of the silicate inclusions in the Elga iron meteorite is a clust of carbonaceous chondrite trapped by Elga's parent body in a collisional event.

Keywords: iron meteorite Elga, carbonaceous chondrites, macromolecular carbon, siderite, sarcopside, liquid immiscibility in melts, TEM, EELS, Raman spectroscopy

УДК 523. 3-1/-8

ПЕРВОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ ЧАСТИЦ С ОЛОВОМ И МЕДЬЮ В МАГНИТНОЙ КОМПОНЕНТЕ КОСМИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ИЗ АНТАРКТИДЫ, СОБРАННОГО МАГНИТНОЙ ЛОВУШКОЙ

Цельмович В.А.¹, Кузина Д.М.², Муфтахетдинова Р.Ф.³, Яковлев Г.А.³, Ежов В.Ф.⁴, Четвериков Ю.О.⁴, Булат С.А.^{3,4}

¹ГО «Борок» ИФЗ РАН», ²ФГАОУ ВО КФУ, Казань, Россия; ³ФГАОУ ВО УрФУ, Екатеринбург, Россия, ⁴НИЦ "Курчатовский институт" – ПИЯФ, Гатчина, Россия
tselm@mail.ru

Аннотация. Антарктида считается лучшим местом для оценки количества и состава поступающего на Землю космического вещества. Особые условия Антарктиды позволяют отбирать пробы и определять в них тип и количество космических и иных частиц, попавших в пробу за время

отбора. Результат сбора пыли зависит от условий и времени сбора, в том числе от конструкции ловушки. Сбор пыли при помощи ловушки из NdFeB магнитов на станции «Восток» был проведен в период с 27.12.2023 по 23.01.2024 г. Микроструктура и состав 132 частиц проанализированы микроскопическими методами в ГО «Борок», УрФУ, КФУ. В пробах обнаружены железосодержащие (магнитные) частицы космической пыли (КП) или микрометеоритов (ММ), схожие с такими же частицами, ранее найденными многими авторами, выделившими их из различных объектов. Особенностью частиц, обнаруженных нами в одной из проб, было содержание в них олова (Sn) (в металлической и оксидной формах) и (металлической) меди (Cu). С учетом того, что Sn крайне редко встречается в метеоритах, а в пробах находки были множественными, мы считаем, что они могут иметь как метеоритное, так и техногенное происхождение.

Ключевые слова: Антарктида, NdFeB магнитная ловушка, космическая пыль, микрометеориты, техногенное вещество, олово, медь, железо, электронная микроскопия

Введение. Метеориты чаще всего находят в пустынях Земли, к которой относят и Антарктиду, где найдено две трети метеоритов (Meteorite Bulletin Database, <https://www.lpi.usra.edu/meteor/>). Больше всего находок - на ледниках, которые текут вместе с замороженными в них камнями, часть которых остаётся у подножия гор. Хотя Антарктида идеально подходит для сбора метеоритов, тем не менее во льдах трудно найти современные микрометеориты, хотя ряд коллекций уже создан (Concordia и Fuji - van Ginneken M et al., 2024). Авторами была предпринята попытка сбора и регистрации магнитной компоненты КП и ММ при помощи ловушки из NdFeB магнитов. Однако, без внимания не были оставлены все компоненты обнаруженных пылевых частиц.

Объект и методы исследования. Для сбора КП и ММ 27.12.2023 г. были установлены две NdFeB ловушки с месячной и годичной экспозициями (Рис.1а, б).

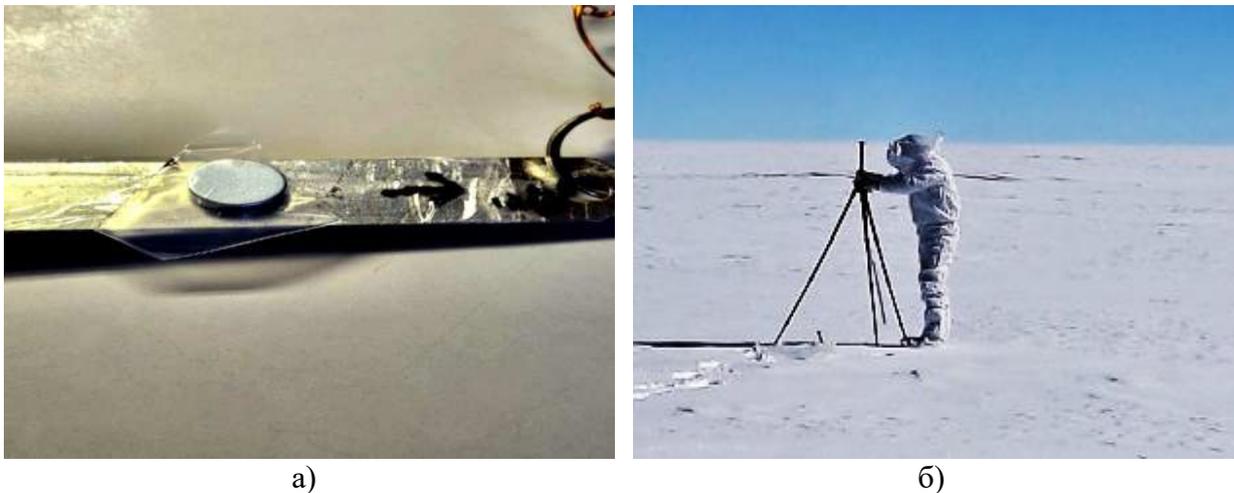


Рис.1. а) NdFeB магнит в полиэтиленовом пакете – ловушка для метеоритов; б) монтаж NdFeB магнитов для сбора космической пыли.

Ловушки были вывезены снегоходом на полигон с координатами 78.497824 S 106.748117 E в 4 км от станции Восток и установлены на штативах на расстоянии друг от друга (рис. 1а, б). Установка ловушек производилась в чистой одежде (одетой на месте) в 50 метрах выше по ветру от места остановки снегохода. 23 января 2024 г. одну из двух сборок (ловушек) демонтировали в чистых условиях и отправили на НЭС «Академик Трешников» для доставки в лабораторию ПИЯФ «НИЦ КИ». Вторая ловушка была оставлена для годовой экспозиции и была снята в феврале 2025 г. (доставка в Санкт-Петербург в мае-июне 2025 г.). Образцы были направлены в ГО «Борок» ИФЗ РАН (образец №5, высота установки 1м), УрФУ (образец №4), междисциплинарный центр «Аналитическая микроскопия» КФУ (образец №3). Образцы проанализировали на

оптических металлографических микроскопах Olympus BX51M, Carl Zeiss Axiovert 40 MAT, сканирующих электронных микроскопах FE-SEM ΣIGMA VP, Tescan Mira3, Merlin компании Carl Zeiss (Германия), оснащенном детектором элементного анализа Aztec X-MAX.

Результаты. Обсуждение и выводы. При просмотре пылевых частиц, обнаруженных на поверхности NdFeB магнитов, было обнаружено 132 частицы размером от 0,5 мкм до 200 мкм. С наиболее пригодных для анализа частиц при помощи энергодисперсионного спектрометра было снято 54 спектра, рассчитаны составы частиц.

Выделены следующие компоненты собранной пыли:

1. Микрометеориты: частицы Fe-Ni сплавов, камасита и тэнита, Рис. 2а, 2б, таб. 2а, 2б.
2. Компонента редкого метеорита, или техногенные, частицы «чистых» Sn и Cu (Рис. 3 а- д), сплава Fe-Ti.
3. Терригенная компонента: частицы NaCl, предположительно компонент аэрозолей морской соли (рис. 4а); частицы алюмосиликатов, кальцитов, магнетит (Mt) (Рис. 4 б-в), кварца.
4. Фоновая космическая компонента: чистое самородное Fe.

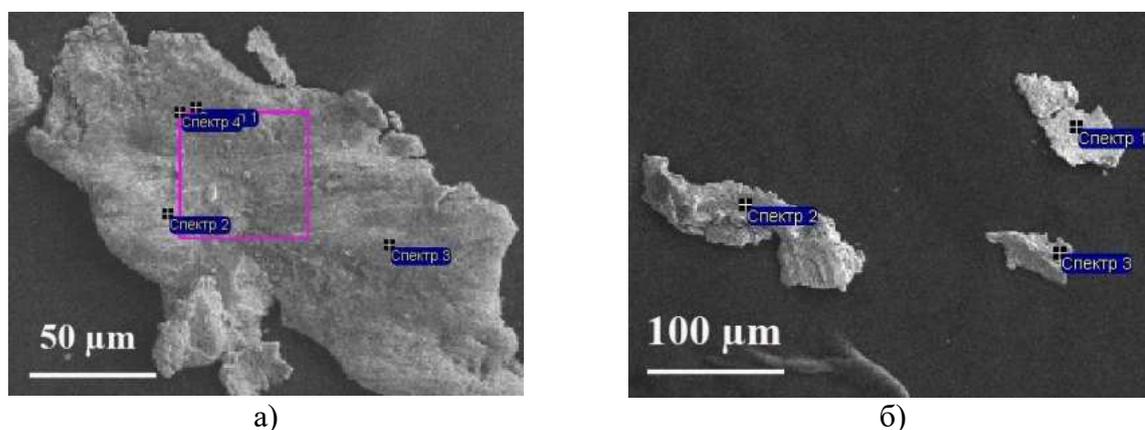


Рис.2. а) частицы микрометеоритов (составы приведены в таб.1а); б) частицы Fe-Ni сплава и железистого алюмосиликата (составы приведены в таб. 1б).

На рис. 2а и 2б показаны типичные для микрометеоритов Fe-Ni частицы и частица железистого алюмосиликата (рис. 2б, спектр 2). В таблицах 1а и 1б приведены составы частиц.

Таблица 1а.

Спектр	O	Mg	Si	Fe	Co	Ni	Итог
Спектр 1				57.81	0.78	41.42	100.00
Спектр 2	1.38		0.28	72.73	1.30	24.32	100.00
Спектр 3				88.32	2.17	9.51	100.00
Спектр 4	5.26	2.97	1.89	60.93	0.97	27.98	100.00

Таблица 1б.

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Fe	Co	Ni	Итог
Спектр 1									92.17	2.13	5.71	100.0
Спектр 2	25.7	3.64	11.78	0.71	16.31	2.60	1.43	3.26	32.68	0.63	1.27	100.0
Спектр 3	17.5	0.86	9.36	0.66	6.87				40.19	0.58	24.02	100.0

Обнаруженные частицы схожи с ранее описанными (Бадюков и др., 2018) тонкозернистыми шлаковидными метеоритами из Новоземельской коллекции – умеренно нагретыми при пролете в атмосфере, не переплавленными (претерпевшими слабый нагрев при торможении в атмосфере), при этом часть их сохранила свою первоначальную структуру. Схожесть морфологии и состава образцов из Арктики и Антарктики позволяет сделать заключение о единой природе их происхождения, близких условиях накопления и сохранности. Обнаружение Sn в виде оксидов, самородного Sn и сплава Sn с Fe является неожиданным и нетипичным. В метеоритном веществе олово присутствует крайне редко, но в железистых метеоритах в виде сплавов было найдено (Wampler J. et al., 2020) а также в хондритах (Creech et al., 2019). Sn - редкий рассеянный элемент, по распространенности в земной коре олово занимает 47-е место. Кларковое содержание олова в земной коре составляет, по разным данным, от $2 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-3}$ % по массе. Основной минерал Sn — касситерит (оловянный камень) SnO_2 , содержащий до 78,8% Sn. Незначительное содержание Sn находят в углистых CI и CM хондритах (Alexander et al., 2013). Наши находки дают основание предположить, что источником Sn и Cu могут быть либо редкие метеориты, либо разрушенные электронные компоненты сгоревших спутников, трасса падения которых при их затоплении в океане проходит над Антарктидой. Нами было обнаружено 6 частиц, содержащих Sn в металлической или оксидной форме (при этом ранее в Антарктике таких находок нами не было сделано), в виде пленок на Fe (Рис. 3а-е, таблица 2). На рис. 4. показаны терригенные частицы: а) NaCl ; б) CaCO_3 , Mt (магнетит); в) обломочный Mt с плёнкой Fe.

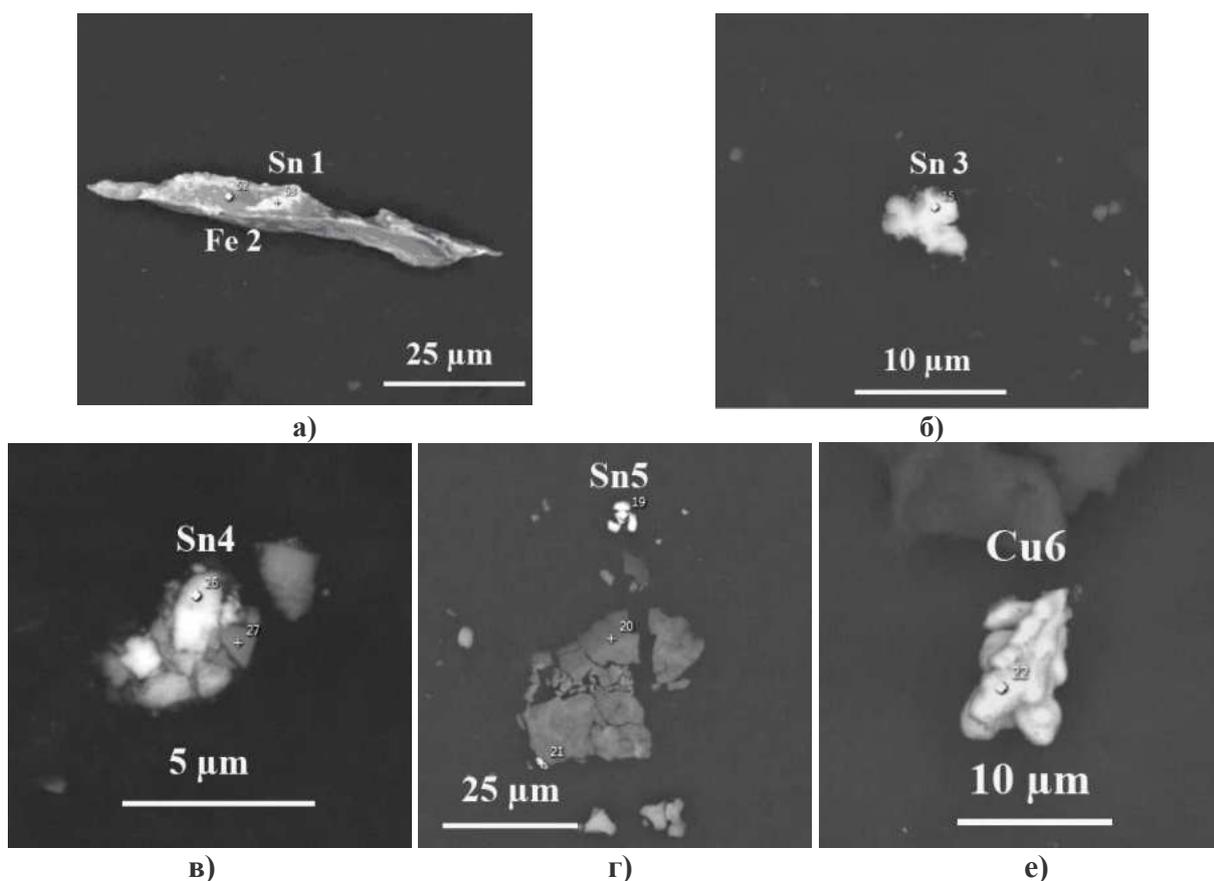


Рис.3: а) - плёнки Sn на Fe; в) - г – Sn в металлической и оксидной форме; е) частица Cu

Таблица 2. Составы частиц на рис.3

Спектр	O	Al	Fe	Sn	Cl	Cu	Итог
Спектр Sn1 рис.3 а)	7.11	0.15	24.79	67.95	0.00	0.00	100.00
Спектр Fe2 рис.3 а)	4.66	0.21	91.34	2.95	0.00	0.84	100.00
Спектр Sn3 рис.3 б)	42.54	0.15	0.48	56.40	0.43	0.00	100.00
Спектр Sn4 рис.3 в)	55.17	0.00	9.06	35.77	0.00	0.00	100.00
Спектр Sn5 рис.3 г)	11.70	0.00	0.00	88.30	0.00	0.00	100.00
Спектр Cu6 рис.3 е)	0.77	0.00	0.00	00.00	0.00	99.23	100.00

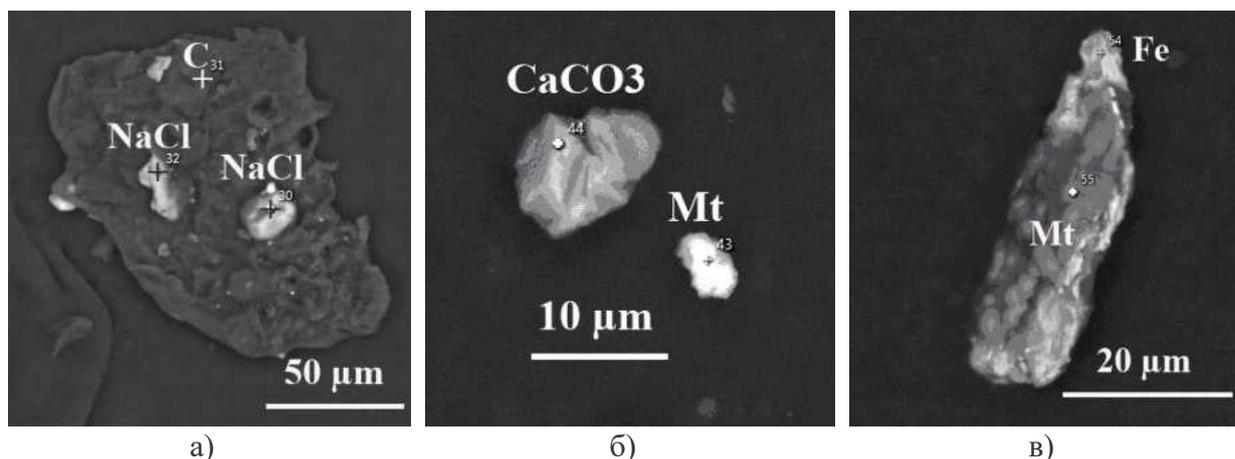


Рис. 4. Терригенные частицы: а) NaCl; б) CaCO₃, Mt (магнетит); в) обломочный Mt с плёнкой Fe.

Выводы. В собранных на станции Восток в Антарктиде при помощи NdFeV магнитной ловушки частицах идентифицированы частицы космогенного (Fe, FeNi), терригенного (NaCl, CaCO₃, Mt) и редкого космогенного или антропогенного (Sn, Cu) происхождения, размером от 0,5 до 200 мкм в поперечнике. Исследования частиц, собранных там же магнитной ловушкой с годовой экспозицией, позволят прояснить последний вывод. В случае его подтверждения (нужна изотопия олова) это будет первая в своем роде находка олова в магнитной фракции КП из Антарктиды.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФЗ РАН и НИЦ КИ-ПИЯФ, а также при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» и Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бадюков Д.Д., Брандштеттер Ф., Топа Д. (2015) Тонкозернистые шлаковидные и непереплавленные микрометеориты: их источники и связь с космическими сферулами. Геохимия. № 11, С. 1026–1039. <https://doi.org/10.1134/S0016702918110022>
2. Alexander C.M.O.'D., Howard K.T., Bowden R., Fogel M.L. (2013) The classification of CM and CR chondrites using bulk H, C and N abundances and isotopic compositions // Geochim. et Cosmochim. Acta. V. 123. P. 244–260.
3. Creech J.B. and Moynier F. (2019). Tin and zinc stable isotope characterisation of chondrites and implications for early Solar System evolution, Chemical Geology, 511_81-90.

Ключевые слова: Ca–Al–включения хондритов, испарение, масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена

Многие исследователи придерживаются традиционного мнения, что Ca–Al–включения хондритов (CAIs) образовались при конденсации газа солнечного состава в ближайших окрестностях молодого Солнца (Grossman, 1972; Grossman et al., 2000). Согласно альтернативной точке зрения CAIs образовались при конденсации звездного газа за пределами и задолго до образования солнечной небулы (Cameron, Lodders, 2004) в процессе разлета газа и конденсата (пыли) при взрыве Сверхновой типа *TP-AGB* (Thermally Pulsing Asymptotic Giant Branch) (Sahijpal, Soni, 2006) или богатой кислородом звезды типа белого карлика (White Dwarf Star) (Meyer, Bermingham, 2020). Из данных наблюдения изотопных аномалий в CAIs следует, что звездное вещество было заброшено в протосолнечную систему в виде газа и конденсата, оставивших память об короткоживущих изотопах – ^{26}Al , ^{41}Ca , ^{60}Fe , ^{107}Pd . Предполагается также возможность доставки из звезды типа белого карлика в протосолнечную небулу звездных тугоплавких минералов (Meyer, Bermingham, 2020) и, в частности, перовскита, как носителя нерадиогенных изотопов ^{48}Ca и ^{50}Ti (Dauphas et al., 2014).

Испарение перовскита CaTiO_3 из молибденовой эффузионной ячейки Кнудсена было изучено масс-спектрометрическим методом в температурном интервале 1791–2441 К (Shornikov, 2019, 2019a, 2020). 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).

Установленный молекулярный состав газовой фазы над перовскитом (Shornikov, 2019) свидетельствовал о испарении перовскита с образованием газообразной формы по реакции:



дальнейшая диссоциация которой приводила к образованию в газовой фазе значительного количества атомарных и молекулярных форм, типичных для простых оксидов (Ca, CaO, Ti, TiO, TiO₂, O, O₂):



На основании полученных в восстановительных условиях величинах парциальных давлений (p_i) форм пара были рассчитаны активности (a_i) оксидов в перовските (Shornikov, 2019a) по следующим соотношениям (Lewis, Randall, 1923):

$$a_{\text{CaO}} = \frac{p_{\text{CaO}}}{p_{\text{CaO}}^\circ} = \frac{p_{\text{Ca}} p_{\text{O}}}{p_{\text{Ca}}^\circ p_{\text{O}}^\circ} \quad (6)$$

$$a_{\text{TiO}_2} = \frac{p_{\text{TiO}_2}}{p_{\text{TiO}_2}^\circ} = \frac{p_{\text{TiO}} p_{\text{O}}}{p_{\text{TiO}}^\circ p_{\text{O}}^\circ}, \quad (7)$$

из которых были определены равновесные парциальные давления и концентрации (x_i) молекулярных форм пара над перовскитом, приведенные в табл. 1 (p_i и p_i° – величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над перовскитом и простым оксидом). Используемые в расчетах термодинамические данные о реакциях (3) – (5) были взяты из работы (Глушко и др., 1978–1982).

Таблица 1. Парциальные давления и концентрации молекулярных форм пара над перовскитом.

Форма пара	Парциальное давление p_i , атм			Концентрация x_i , мол.			$x_{i, 2400} / x_{i, 1800}$
	1800 К	2241 К	2400 К	1800 К	2241 К	2400 К	
O	6.25×10^{-10}	8.38×10^{-7}	5.98×10^{-6}	3.0×10^{-1}	1.5×10^{-1}	1.7×10^{-1}	0.6
O ₂	2.64×10^{-11}	5.84×10^{-8}	4.87×10^{-7}	1.3×10^{-2}	1.1×10^{-2}	1.4×10^{-2}	1.1
Ca	6.10×10^{-10}	5.57×10^{-7}	3.05×10^{-6}	2.9×10^{-1}	1.0×10^{-1}	8.6×10^{-2}	0.3
CaO	2.47×10^{-13}	1.83×10^{-9}	1.80×10^{-8}	1.2×10^{-4}	3.3×10^{-4}	5.1×10^{-4}	4.3
Ti	2.25×10^{-15}	1.67×10^{-10}	2.12×10^{-9}	1.1×10^{-6}	3.0×10^{-5}	6.0×10^{-5}	56
TiO	3.73×10^{-11}	4.75×10^{-7}	3.80×10^{-6}	1.8×10^{-2}	8.6×10^{-2}	1.1×10^{-1}	6.1
TiO ₂	8.05×10^{-10}	3.58×10^{-6}	2.20×10^{-5}	3.8×10^{-1}	6.5×10^{-1}	6.2×10^{-1}	1.6
CaTiO ₃	4.87×10^{-15}	3.58×10^{-9}	7.74×10^{-8}	2.3×10^{-6}	6.5×10^{-4}	2.2×10^{-3}	945

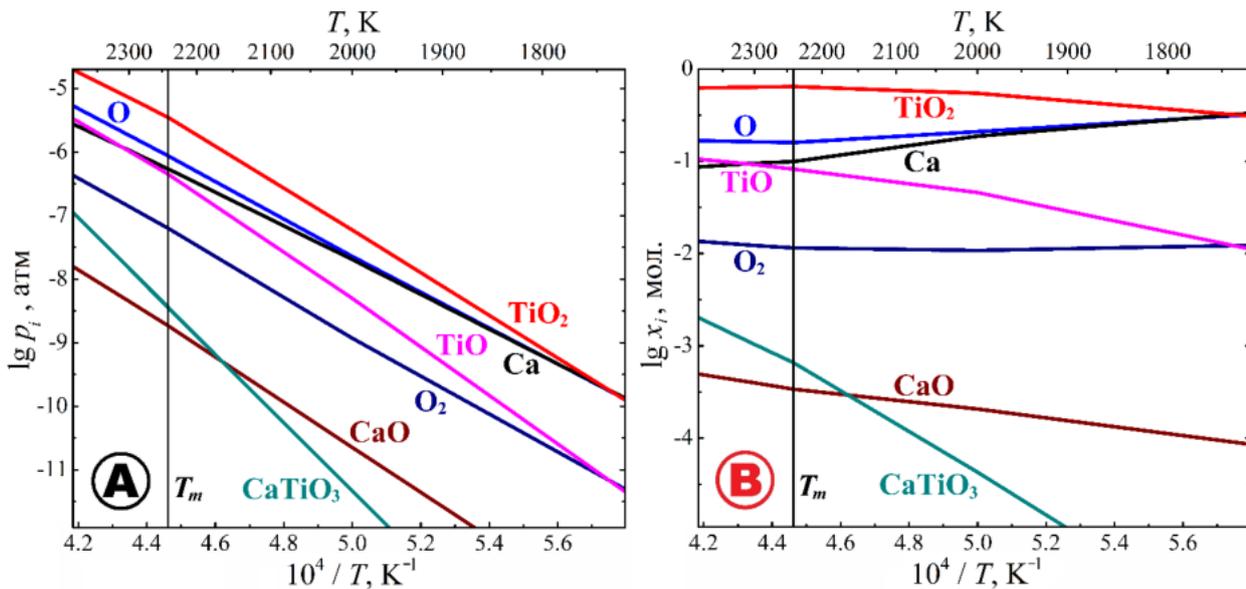


Рис. 1. Зависимости логарифма парциального давления (А) и мольной доли (В) молекулярных форм газовой фазы над перовскитом от обратной температуры.

Полученные в равновесных условиях термодинамические данные о перовските можно использовать для оценки pT -условий конденсации вещества CAIs во внешней оболочке звезды перед ее взрывом или в процессе взрыва и разлета газа и конденсата. В частности, при температуре 2200 К (что несколько ниже температуры плавления перовскита, равной 2241 К) парциальные давления доминирующих форм пара составляют (атм): $p(\text{TiO}_2) = 2.17 \times 10^{-6}$; $p(\text{O}) = 5.05 \times 10^{-7}$; $p(\text{Ca}) = 3.18 \times 10^{-7}$; $p(\text{TiO}) = 2.55 \times 10^{-7}$; парциальное давление пара стехиометричной перовскиту газообразной молекулярной формы $p(\text{CaTiO}_3) = 1.28 \times 10^{-9}$ атм (Рис. 1А). Следует отметить, что устойчивость молекулы CaTiO_3 , которая растет с ростом температуры (Рис. 1В), может служить подтверждением

гипотезы о совместной доставке в одном соединении (минерале-носителе) богатых нейтронами аномальных изотопов ^{48}Ca и ^{50}Ti .

Источники финансирования: госзадание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник (под ред. В.П. Глушко) / М.: Наука. 1978–1982.
2. Cameron A.G.W., Lodders K. Interpretation of the meteoritic extinct radioactivity – mean life relation // *Lunar & Planet. Sci. Conf.* 2004. Abs. № 1181.
3. Dauphas N., Chen J.H., Zhang J., Papanastassiou D.A., Davis A.M., Travaglio C. Calcium-48 isotopic anomalies in bulk chondrites and achondrites: evidence for a uniform isotopic reservoir in the inner protoplanetary disk // *Earth & Planet. Sci. Lett.* 2014. V. 407. P. 96–108.
4. Grossman L. Condensation in the primitive solar nebula // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1972. V. 36. № 5. P. 597–619.
5. Grossman L., Ebel D.S., Simon S.B., Davis A.M., Richter F.M., Parsad N.M. Major element chemical and isotopic compositions of refractory inclusions in C3 chondrites: the separate roles of condensation and evaporation // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2000. V. 64. № 16. P. 2879–2894.
6. Lewis G.N., Randall M. Thermodynamics and the free energy of chemical substances / N.Y. and London: McGraw-Hill book comp., 1923. 676 p.
7. Meyer B.S., Bermingham K.R. Exploding white dwarf stars and the carriers of nucleosynthetic isotope anomalies // *Lunar & Planet. Sci. Conf.* 2020. Abs. № 2326.
8. Sahijpal S., Soni P. Stellar nucleosynthetic contribution of extinct short-lived nuclei in the early solar system and the associated isotopic effects // *Met. & Planet. Sci.* 2006. V. 41. № 6. P. 953–976.
9. Shornikov S.I., Archakov I. Yu., Chemekova T. Yu. A mass spectrometric study of vaporization and phase equilibria in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system // *Russ. J. Phys. Chem.* 2000. V. 74. № 5. P. 677–683.
10. Shornikov S.I. Mass spectrometric investigation of evaporation processes of perovskite // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2019. V. 93. № 6. P. 1024–1031.
11. Shornikov S.I. High temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties of CaTiO_3 perovskite // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2019a. V. 93. № 8. P. 1428–1434.
12. Shornikov S.I. Study of CaO--TiO_2 melts by Knudsen effusion mass spectrometry // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 94. № 7. P. 1289–1299.

CONDENSATION PARAMETERS OF PEROVSKITE AS THE LEAST VOLATILE COMPOUND OF CAIs MATTER

Shornikov S.I., Yakovlev O.I.

*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry & Analytical Chemistry RAS, Moscow
sergey.shornikov@gmail.com*

Abstract. Thermodynamic data on perovskite obtained by the Knudsen effusion mass spectrometric method in the temperature range of 1791–2441 K are considered. The presented information can be used to evaluate the pT -conditions of CAIs matter condensation in the outer shell of a star before its explosion or during the explosion and expansion of gas and condensate.

Key words: Ca–Al–inclusions of chondrites, evaporation, Knudsen effusion mass spectrometric method

УДК. 550.8.01

О СТРУКТУРНО-ТЕКСТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ МАССИВОВ ПОРОД ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ФЛЮИДНЫХ ПОТОКОВ ПО ДАННЫМ СЕЙСМИЧЕСКИХ НАБЛЮДЕНИЙ.

Кузин А.М.

ИПНГ РАН, Москва,

amkouzin@ya.ru

Аннотация. Вторжение флюида в земную кору оказывает не только существенное влияние на вещественный состав, но и приводит к образованию специфических структур земной коры. К ним относятся кольцевые и вихревые структуры. В зависимости от масштаба проявления процесса вторжения их происхождение связывают с интрузивным магматизмом, вулканизмом и плюмтектоникой. Овоидные (лепестковые) структуры, полученные при сейсмических наблюдениях по методу отраженных волн, могут быть образованы, помимо внедрения плюма (интрузии), и другими процессами: сменой механизма разрушения с глубиной, обтеканием более твердых неоднородностей в геосреде разрывными нарушениями.

Впервые на пересекающихся глубинных разрезах ГСЗ по значениям скорости продольных волн, отношению скорости продольных волн к скорости поперечных волн и по особенностям сейсмических границ была выделена вихревая структура, которая соответствует объемной модели внедрения плюма.

Ключевые слова: магматизм, скорости продольных и поперечных волн, вихревые и кольцевые структуры

Основную информацию о свойствах и положении глубинных горизонтов дает сейсмический метод. Его развитие и совершенствование в последние десятилетия позволили получать новую информацию о распределении упругих свойств и сейсмических границах в консолидированной коре и в достаточно хорошо изученном осадочном чехле. Дегазация Земли - важнейший фактор эволюции геологической среды. «Горячая» и «холодная» ветви дегазации Земли во многом определяют направления развития структурных и физико-химических процессов в эволюции Земли. Дегазация явилась причиной смены парадигмы в интерпретации данных сейсмических методов. Оказалось, что влияние флюидов на параметры и характеристики волнового поля не меньшее, чем влияние вещественного состава и типа разрушения пород (Кузин, 2011).

Основными отражающими границами при региональных наблюдениях МОГТ в консолидированной коре являются литрические разломы. М.В. Минцем была предложена гипотеза образования чашеобразных структур (овоидов) (Глубинное строение..., 2010). Изучение внутренней структуры Токмовского свода и других синформных структур позволило сделать вывод о том, что их формирование сопровождалось вращением синформного или чашеобразного блока, которое могло быть вызвано вращением вещества плюма (Рис. 1а).

Эта гипотеза была подкреплена результатами решения задачи по изучению тепловой модели плюма (Добрецов, Кирдяшкин; 1994). При моделировании плюмового потока было обнаружено, что осесимметричное состояние конвективного перемещения потока вещества нарушается: восходящее течение по оси канала и нисходящее у стенок канала. Восходящее течение происходит у одной стенки, нисходящее у другой. Поток по высоте разбивается на ячейки, длина которых в 2,5-4 раза больше диаметра канала. На границе ячеек наблюдается смещение потоков от одной стенки к другой и частичное их перемешивание. В результате канал представляет собой бегущую волну с винтовым вращением около вертикали, проходящей через источник нагрева. Амплитуда отклонения от оси составляет 1-2 диаметра и возрастает вверх по каналу. По мнению (Добрецов, Кирдяшкин; 1994) винтообразные перемещения при функционировании плюма могут вызывать на поверхности земли образование круговых и S-образных или петлеобразных структур.

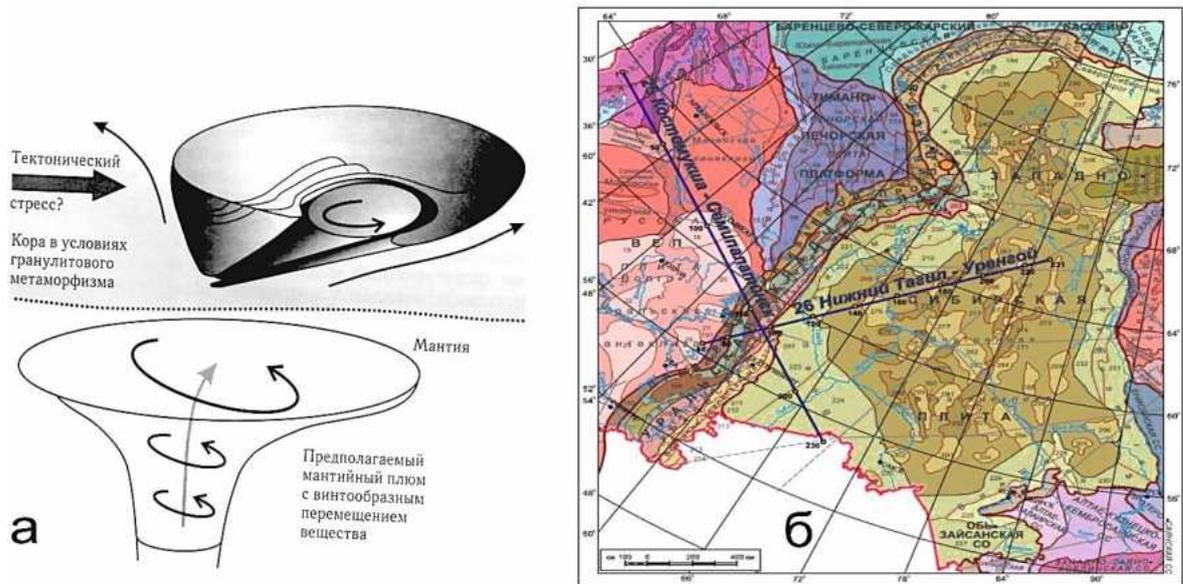


Рис. 1. а - Модель мантийного плюма с винтообразным перемещением вещества (Глубинное строение..., 2010). б – схема расположения профилей проекта РУБИН (Проект РУБИН, 2013).

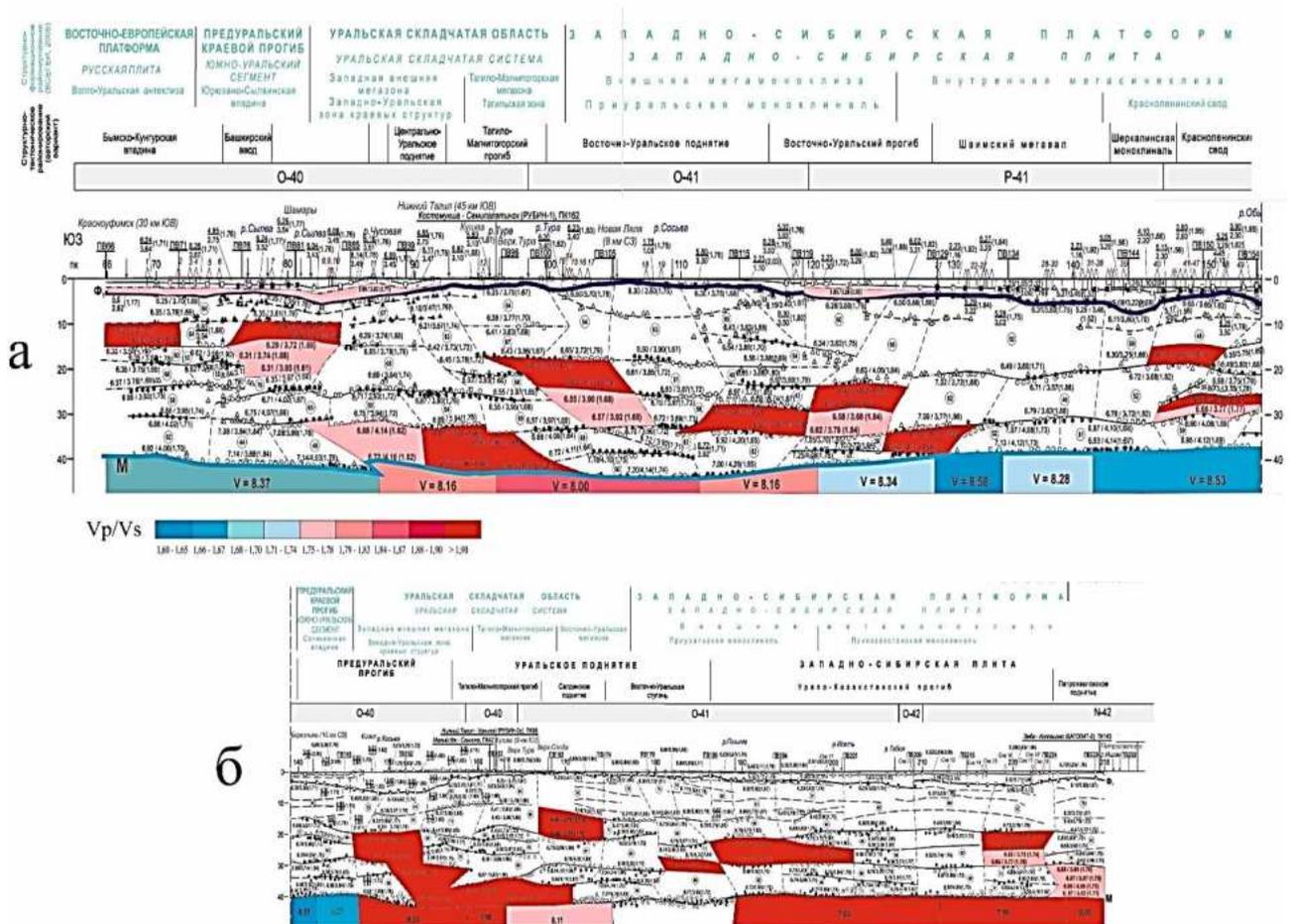


Рис. 2. Фрагменты глубинных разрезов профилей ГСЗ по проекту РУБИН, красным цветом выделены домены пониженной скорости в коре и на границе Мохо, синим цветом выделены блоки повышенной скорости на границе Мохо. а – профиль «г. Нижний Тагил – г. Уренгой»; б – геотраверс «г. Костомукша – г. Семипалатинск» (Проект РУБИН, 2013)

В тектонике региональные вихревые структуры стали известны с середины прошлого века и установлены в различных тектонических провинциях. Отношение мощности земной коры к мантии приблизительно составляет 1:100. На этом фоне даже локальные конвективные мантийные потоки флюидов должны оказывать влияние на структуру земной коры. Однако существенного присутствия структур вращения вещества не наблюдается, при фактически повсеместном наличии кольцевых или вихревых структур. Поэтому более реальным будет вихревое перемещение флюида и его носителей – трещин и пор. Действительно, данные региональных сейсмических наблюдений МОГТ показывают, что наклонные отражающие границы встречаются на всех глубинных уровнях, включая верхнюю мантию. Отдельные отражающие границы непрерывно прослеживаются на глубины 70-80 км и более, пересекая все уровни реологической расслоенности земной коры. Например, несколько отражающих границ в районе Татарского свода по геотраверсу Татсейс прослеживаются до 50-60 км. Если исключить зоны субдукции, то возможным источником может быть вихревая расслоенность, вызванная миграцией флюидов и/или обтеканием волнами деформаций и напряжений более твердых неоднородностей среды. По данным МОГТ вихревые структуры были выделены в зонах вертикальных разрывных нарушений осадочного комплекса пород (Гринь Н., Гринь Д., 2008).

На рис. 2 представлены фрагменты глубинных разрезов ГСЗ, на которых выделены домены с пониженной скоростью продольных волн (V_p). На профиле «г. Нижний Тагил - г. Уренгой» наблюдается хорошее подобие с теоретической моделью плюма. Лепестковая структура имеет асимметричное строение, на границе Мохоровичича она переходит в зону низкой скорости протяженностью в несколько сотен километров. Формирование лепестковой структуры, вероятно, проходило на стадиях «горячей» и затем «холодной» дегазации, на что указывает присутствие горизонта пониженной скорости в базальной части осадочного чехла.

В мантийных условиях по данным экспериментальных исследований (Рябчиков, 2000) флюиды не только содержат летучие компоненты, но и растворяют петрогенные элементы, экстрагируют многие литофильные и халькофильные элементы-примеси. Высокие растворимости ряда силикатных компонентов в водных флюидах характерны для кремнезема, силикатов, алюмосиликатов натрия и калия. Суммарная растворимость силикатных компонентов во флюидах на глубине порядка 120 км может достигать уровня легкорастворимых солей. Это доказывает эффективность флюидного массопереноса в верхней мантии и возможность надкритического (постепенного) перехода между водными растворами и богатыми водой силикатными расплавами. Ф.А. Летниковым (2000) выделены два вида механизмов переноса флюидов в литосфере. Первый заключается в миграции флюида через систему пор и трещин. При этом одним из наиболее эффективных способов является скольжение пленок флюида вдоль плоскостей расщепления, например, в бластомилонитах. Второй — это образование самостоятельных флюидных систем (сквозьмагматических растворов) из магматических сплавов при уменьшении давления и температуры. Энергетически образование листрических или наклонных разрывных нарушений в кольцевых или вихревых структурах при флюидной проработке коры должно быть более предпочтительно, чем только за счет смещения тектонических блоков без флюидной проработки. Вихревая структура, выделенная на рис 2, может представлять интерес для изучения зональности (её проекции) распределения химических элементов и соединений.

Влияние мантийной конвекции флюидов в земной коре подтверждается в тектоническом строении территорий современного вулканизма. Например, дугообразные по форме речные долины создают концентрический рисунок, совпадающий с кольцевой структурой (Масуренков и др., 2010). Преимущественными направлениями простирающихся отражающих поверхностей в пределах Южно-Татарского свода в консолидированной коре по данным структурных построений автора являются северо-восточное и северо-западное. В целом картина распределения отражающих поверхностей в кристаллическом фундаменте нередко напоминает чешуйчатую структуру, когда отражающие поверхности с меньшей глубиной залегания находятся внутри более глубокозалегающих, то есть образуют лепестковую структуру. Образование лепестковых структур подтверждает общее свойство геосреды – конвергентность (сходимость) геологических процессов.

Лепестковые структуры являются не только открытыми для миграции флюидов структурами, но и могут генерировать очаги землетрясений. Так, На Гармском геодинамическом полигоне были выявлены наклонные, выполаживающиеся с глубиной сейсмогенные дуги, которые соответствуют надвигам на крыльях Такжикской депрессии, расположенной в центральной части

полигона (Гусева и др., 1983). Возможное присутствие вихревых структур, связанное с флюидными потоками, имеет место в Памиро-Гиндукушской сейсмогенной зоне. Большинство гипоцентров землетрясений образуют плотное скопление на глубинах между 70 км и 350 км. Очаги коровых землетрясений лежат на глубине от 0 до 40 км. Коровая и мантийная сейсмичность отделены друг от друга почти асейсмичным интервалом глубин 40-70 км. В целом сейсмофокальная зона ориентирована аструктурно по отношению к Памиру. В Гиндукушской части фокальной зоны по мере перехода от поверхности к более глубоким горизонтам происходит плавный разворот субгоризонтальной оси укорочения (сжатия) от 114° до 182° . Для самого глубокого интервала глубин 200-350 км субгоризонтальная ось сжатия тензора сеймотектонической деформации оказывается ориентированной почти субмеридионально вкост простирания сейсмофокальной (Шевченко и др., 2011).

Заключение

Впервые по данным ГСЗ в разрезе консолидированной коры выделена вихревая структура, отождествляемая с вторжением мантийного флюида. Образование вихревых структур является общим явлением в геологической среде при миграции флюидных потоков. Подобно тому, как вода сохраняет унаследованное простирание трещиноватости в осадочном чехле (Грачев, 2007), сквозькоровые флюиды формируют вихревые, кольцевые, линейные зоны трещиноватости или уплотнения пород в породах консолидированной коры.

*Работа выполнена в рамках госзаказа. Рег. номер Минобрнауки России - FMME-2025-0012
Номер гос. НИОКТР в РОСРИД - 125021302095-2.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глубинное строение, эволюция и полезные ископаемые раннедокембрийского фундамента Восточно-Европейской платформы: Интерпретация материалов по опорному профилю 1-ЕВ, профилям 4В и Татсейс: В 2 т. + комплект цвет. прил. – М.: ГЕОКАРТ: ГЕОС, 2010. – Т.2 400 с. + 32 с. цвет. вкл. (РОСНЕДРА, РАН, ГЕОКАРТ).
2. Гусева Т.В., Лукк А.А., Певнев А.К., Сквородкин Ю.П., Шевченко В.И. Геодинамика района Гармского полигона в Таджикистане // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1983, № 7, 10-36 с.
3. Грачев А.Ф. О природе закономерной ориентировки трещин в горизонтально залегающих осадочных породах Восточно-Европейской платформы // Физика Земли, № 5, 2007, 24-42 с.
4. Гринь Н.Е., Гринь Д.Н. Затухание сейсмических волн и прогнозирование путей движения флюидов // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезисы. Материалы Всероссийской конференции, 22-25 апреля 2008 г. – М.: ГЕОС, 2008., 134-237 с.
5. Добрецов Н.Л., Кирдяшкин А.Г. Глубинная геодинамика. Тр. ОИГГМ СО РАН; вып. 830, Новосибирск: НИЦ ОИГГМ СО РАН, 1994. 299 с.
6. Кузин А.М. Пространственно-фазовая локализация месторождений углеводородов и отображение конвергентности процессов флюидизации в геологической среде по сейсмическим данным / Сборник трудов «Дегазация Земли и генезис нефтяных месторождений. К 100-летию со дня рождения П.Н. Кропоткина. ГЕОС, Москва, 2011, 276-301 с.
7. Летников Ф.А. Флюидный режим эндогенных процессов в континентальной литосфере и проблемы металлогении / Проблемы глобальной геодинамики: Материалы Теоретического семинара ОГГГН РАН, 1998-1999 гг. Под ред. Д.В. Рундквиста - М.: ГЕОС, 2000. 204-225 с.

8. Масуренков Ю.П., Собисевич А.Л., Комкова Л.А., Лаверова Н.И. Флюидно-магматические системы Северного Кавказа. М.: ИФЗ РАН, 2010, 280 с
9. Проект Рубин – 1990. Профиль ГСЗ «Костамукша – Семипалатинск», «Нижний Тагил – Уренгой» //Атлас «Опорные геолого-геофизические профили России». Глубинные сейсмические разрезы по профилям ГСЗ, отработанным в период с 1972 по 1995 год. Электронное издание. СПб.: ВСЕГЕИ. 2013. С. 48–50.
10. Рябчиков И.Д. Флюидный режим мантии Земли / Проблемы глобальной геодинамики: Материалы Теоретического семинара ОГГГН РАН, 1998-1999 гг. Под ред. Д.В. Рундквиста - М.: ГЕОС, 2000. 195-203 с.
11. Шевченко В.И., Арефьев С.С., Лукк А.А. Близвертикальные скопления очагов землетрясений, не связанные с тектонической структурой земной коры // Физика Земли, № 4, 2011, 16-38 с.

ON STRUCTURAL-TEXTURAL CHANGES IN ROCK MASSES UNDER THE IMPACT OF FLUID FLOWS BASED ON SEISMIC OBSERVATIONS

Kuzin A.M.

IPNG RAS, Moscow

amkouzin@ya.ru

Abstract. The invasion of fluid into the Earth's crust not only significantly affects the material composition but also leads to the formation of specific Earth crust structures. These include ring and vortex structures. Depending on the scale of the invasion process, their origin is associated with intrusive magmatism, volcanism, and plume tectonics. Oval (petal-like) structures obtained during seismic observations using reflected wave methods may be formed, in addition to plume (intrusion) penetration, by other processes such as the change in failure mechanisms with depth, or the flow around harder heterogeneities in the geological medium by discontinuities. For the first time, a vortex structure was identified on intersecting deep GSS cross-sections based on the velocity of longitudinal waves, the ratio of longitudinal to transverse wave velocities, and the features of seismic boundaries, corresponding to a volumetric model of plume intrusion.

Keywords: magmatism, velocities of longitudinal and transverse waves, vortex and ring structures.

УДК 550.4.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УДАЛЕНИЯ УРАНА МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ ФОСФОРА ИЗ ПРОБЫ ВОДЫ, ОТОБРАННОЙ ВБЛИЗИ ШЛАМОХРАНИЛИЩ «ЭХЗ»

Артемьев Г.Д.^{1,2}, Мироненко М.В.¹, Сафонов А.В.²

¹ГЕОХИ РАН, Москва, ²ИФХЭ РАН, Москва

artemyev@geokhi.ru

Аннотация. Одним из типов инженерных барьеров безопасности на объектах ядерно-топливного цикла являются реактивные барьеры, создаваемые путем нагнетания реагентов в водоносный горизонт. Это приводит к изменениям условий среды и иммобилизации загрязнителей за счет протекающих химических реакций между внесенными реактивами и загрязненным раствором. В данной работе проведено экспериментальное и численное моделирование этих взаимодействий для оценки эффективности удаления урана различными реагентами на основе фосфора.

Ключевые слова: Инженерные барьеры безопасности, реактивные барьеры, фосфор, уран, численное равновесное моделирование

Аварии и повреждения защитных сооружений на объектах ядерно-топливного цикла часто приводят к неконтролируемому распространению загрязняющих веществ. Такие инциденты могут привести к загрязнению источников питьевой воды и водоемов высокотоксичными и радиоактивными соединениями.

Для предотвращения миграции поллютантов используются различные инженерные барьеры безопасности. Одной из их разновидностей являются реактивные барьеры, создаваемые путем нагнетания реагентов в водоносный горизонт через систему скважин, что приводит к изменениям условий среды и иммобилизации загрязнителей. Цель работы: оценка эффективности удаления урана различными реагентами на основе фосфора с использованием пробы подземной воды, отобранной вблизи шламохранилища предприятия ЯТЦ.

Объектом исследования являлись пробы воды, отобранные из верхнего водоносного горизонта вблизи АО «ПО «Электрохимический завод». Химический состав воды представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав проб, мг/л.

HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Si ⁴⁺	NO ₃ ⁻	Ba ²⁺	ΣU
177	41	67	253	56	0,04	41,6	4,19	1,32	375	0,08	3

Эксперимент моделировал процесс образования инженерного реактивного барьера в условиях, приближенных к реальным. В пробу воды добавлялся уран в концентрации 100 мг/л, после этого этот раствор смешивался с реактивами в концентрации 1 г/л для растворимых и 2,5 г/л для нерастворимых добавок. В работе в качестве реагентов были использованы:

1. Ортофосфат натрия (Na₃PO₄);
2. Дигидрофосфат натрия (NaH₂PO₄)
3. Апатитовая руда
4. Нефелиновые хвосты – продукт, получаемый после отделения апатитового концентрата, содержит ~70% нефелина и ~30% апатита;

5. Фосфоритная мука - минеральное фосфорное удобрение, получаемое при тонком размоле фосфоритов

Для анализа изменения концентрации остаточного урана в растворе был использован метод масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) (Табл. 2). Установлено, что, эффективность осаждения урана в эксперименте с апатитовой рудой достигает 99,2%, что является наилучшим показателем из всех реагентов. В экспериментах с фосфатом натрия, дигидрофосфатом натрия и фосфоритной мукой зафиксировано 79%-86% удаления урана. Можно предположить, что в этих случаях, иммобилизация урана происходит в результате образования малорастворимых фосфатов кальция и уранила (отенит, мета-отенит) и адсорбции на фосфате кальция, из-за чего и достигается высокий процент осаждения.

Таблица 2. Эффективность осаждения урана из раствора фосфорсодержащими реагентами.

Реагент	% осаждения U
Na ₃ PO ₄	86,0
NaH ₂ PO ₄	79,0
Нефелиновые хвосты	52,6
Апатитовая руда	99,2
Фосфоритная мука	79,9

Анализ образовавшегося осадка проводился методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе Tescan MIRA3 с анализатором Oxford ULTIMAX 100. Результаты анализа приведены в табл.3. Важно отметить, что уран был обнаружен во всех осадках. В осадках помимо урана также были обнаружены Na, Al, Si, попавшие при осаждении взвесей, а также присутствующие в составе некоторых реагентов (нефелиновые хвосты, апатитовая руда, фосфоритная мука). В экспериментах с растворимыми соединениями были обнаружены урановые фазы в виде отенита - кальциевого фосфата уранила (Рис. 1,2), об этом свидетельствуют характерные формы обнаруженных кристаллитов.

В экспериментах с добавлением апатита, апатитовой руды, нефелиновых хвостов и молочной сыворотки обнаружено образование уранинита (Рис. 3,4,5). В эксперименте с фосфоритовой мукой по всему исследуемому образцу были обнаружены агрегаты сложного состава, преимущественно состоящие из Ca и P, однако

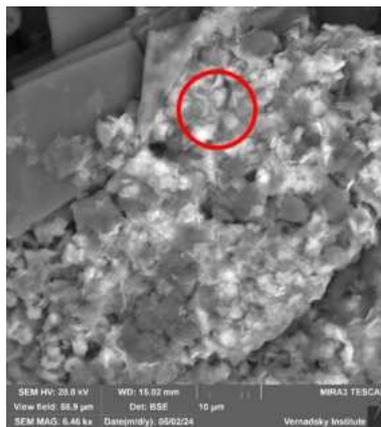


Рис. 1 - Na₃PO₄

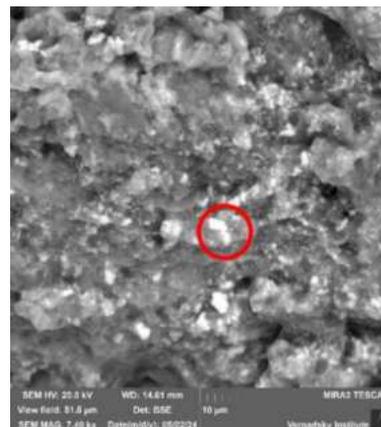


Рис. 2 – NaH₂PO₄

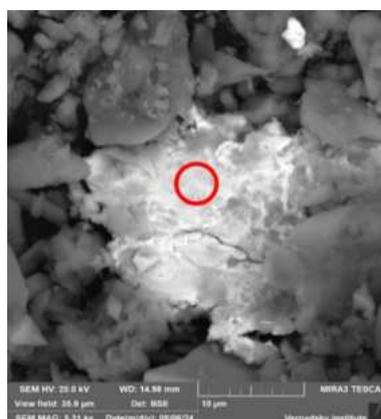


Рис. 3. Апатитовая руда.

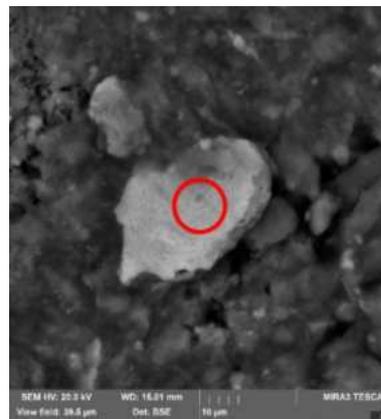


Рис. 4. Нефелиновые хвосты.

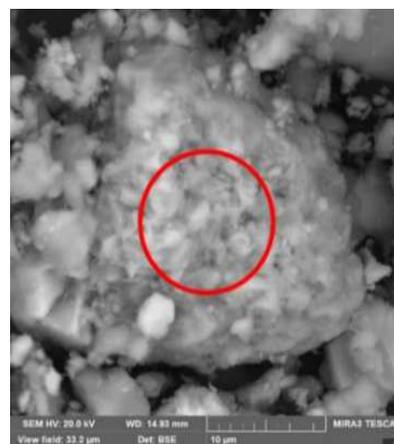


Рис. 5. Фосфоритная мука.

небольшое содержание урана в этих фазах по сравнению с другими образцами, скорее всего свидетельствует о сорбции урана этими фазами.

Таблица 3. - Химический состав обнаруженных фаз (масс. %).

Фото	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	FeO	UO ₂
Na ₃ PO ₄	2.50	5.86	4.89	9.95	7.42	37.27	2.20	29.92
NaH ₂ PO ₄	1.22	3.13	1.89	2.87	42.45	28.99	1.05	18.40
Фосфоритная мука	3.36	3.06	3.65	5.39	44.32	36.11	0.72	3.40
Нефелиновые хвосты	0.00	6.14	7.04	10.49	7.60	12.68	15.81	40.25
Апатитовая руда	1.87	3.84	13.43	28.39	2.65	5.74	4.03	40.04

Было проведено численное равновесное моделирование взаимодействия названных реактивов с исходным раствором с использованием программного обеспечения GEOSCHEQ, методом минимизации свободной энергии. Результаты расчетов принципиально согласуются с полученными экспериментальными данными.

В системе присутствовали 16 независимых компонентов (O, H, K, Mg, Ca, Al, U, C, Si, N, P, S, Na, Cl, Mn, charge), 73 потенциальные твердые фазы, 120 компонентов водного раствора, 5 компонентов газовой фазы. Ниже представлены рассчитанные новообразованные минеральные ассоциации.

Таблица 4. Результаты численного моделирования.

TEMPERATURE 10.00 C PRESSURE 1.100 bar		Na ₃ PO ₄	
ONE COMPONENT SOLIDS			
N	PHASE	MOLE	VOLUME, cm ³
1	DOLOMITE	0.0004009917	0.03
2	Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ *6	0.0000062489	0.00
OH-Cl apatite			
0.001181			
N	SPECIES	MOLE	MOL.FRACTION
95	CHLORAPATITE	0.19429E-16	0.16451E-13
96	HYDROXYAPATITE	0.11810E-02	0.10000E+01
ACTIVITY ACT.COEFF.			
0.000 0.000			
VOLUME .188D+00 cm ³			

TEMPERATURE 10.00 C PRESSURE 1.100 bar		NaH ₂ PO ₄	
ONE COMPONENT SOLIDS			
N	PHASE	MOLE	VOLUME, cm ³
1	Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ *6	0.0000062500	0.00
OH-Cl apatite			
0.001242			
N	SPECIES	MOLE	MOL.FRACTION
95	CHLORAPATITE	0.48889E-13	0.39372E-10
96	HYDROXYAPATITE	0.12417E-02	0.10000E+01
ACTIVITY ACT.COEFF.			
0.000 0.000			
VOLUME .198D+00 cm ³			

TEMPERATURE 10.00 C PRESSURE 1.100 bar		Апатит	
ONE COMPONENT SOLIDS			
N	PHASE	MOLE	VOLUME, cm ³
1	DOLOMITE	0.0012283885	0.08
2	Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ *6	0.0000062060	0.00
OH-Cl apatite			
0.001987			
N	SPECIES	MOLE	MOL.FRACTION
95	CHLORAPATITE	0.61278E-14	0.30845E-11
96	HYDROXYAPATITE	0.19866E-02	0.10000E+01
ACTIVITY ACT.COEFF.			
0.000 0.000			
VOLUME .317D+00 cm ³			

TEMPERATURE 10.00 C PRESSURE 1.100 bar		Неф. хвосты	
ONE COMPONENT SOLIDS			
N	PHASE	MOLE	VOLUME, cm ³
1	CALCITE	0.0013661453	0.05
2	DOLOMITE	0.0020729066	0.13
3	KAOLINITE	0.0024637036	0.25
4	Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ *6	0.0000061424	0.00
OH-Cl apatite			
0.000593			
N	SPECIES	MOLE	MOL.FRACTION
95	CHLORAPATITE	0.53868E-15	0.90820E-12
96	HYDROXYAPATITE	0.59313E-03	0.10000E+01
ACTIVITY ACT.COEFF.			
0.000 0.000			
VOLUME .947D-01 cm ³			

Добавление источников фосфора в раствор привело к осаждению апатита – результат взаимодействия растворенного кальция с фосфат-ионом, а также к образованию мета-отенита - результат взаимодействия фосфата с кальцием и уранил-ионом. Стоит отметить, что во всех моделях рассчитано практически полное удаление урана из раствора. Также в модели с добавлением нефелиновых хвостов помимо апатита и мета-отенита рассчитано образование каолинита.

Добавление источников фосфора в подземную воду способно привести к активации микробного сообщества за счет биофильности этого элемента. Как показывают ранние биологические эксперименты микробная активность в водоносных горизонтах способна привести к снижению Eh, удалению нитрата и восстановлению сульфата. Этот процесс сопровождается изменением pH, образованием метаболитов, способствующих формированию урановых минералов, поэтому биогенные процессы необходимо

моделировать более детально, кроме того, микробные процессы могут привести к преобразованию минеральных фаз, что также является целью следующих этапов моделирования.

Нами была предпринята попытка численно имитировать действие восстанавливающих бактерий, за счет добавления углеводов в раствор. В результате нитрат был восстановлен до аммония, аммиака и молекулярного азота, сульфат - до сероводорода, что привело к восстановлению урана VI до урана IV и осаждению уранинита (Табл. 5).

Работа выполнена в рамках госзаданий ГЕОХИ РАН и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (ИФХЭ РАН).

TEMPERATURE		10.00 C	PRESSURE		1.000 bar
ONE COMPONENT SOLIDS					
N	PHASE	MOLE	VOLUME, cm3		
1	DOLOMITE	0.0015602560	0.10		
2	PURE ILLITE	0.0000038462	0.00		
3	UO2(cr)	0.0000124996	0.00		
aqueous solution					
55.556744					
IONIC STRENGTH 0.0233					
SPECIES	MOLE	MOLALITY	ACTIVITY	ACT. COEFF.	
H2O,aq	0.55505E+02		0.99908E+00		
H2S,aq	0.60650E-03	0.60653E-03	0.60653E-03	1.000	
HS-	0.99524E-04	0.99529E-04	0.86314E-04	0.867	
SO4-2	0.27978E-08	0.27980E-08	0.15826E-08	0.566	
CaSO4,aq	0.48461E-09	0.48464E-09	0.48464E-09	1.000	
NaSO4-	0.13760E-10	0.13760E-10	0.11933E-10	0.867	
MgSO4,aq	0.97710E-10	0.97715E-10	0.97715E-10	1.000	
KSO4-	0.12511E-11	0.12512E-11	0.10851E-11	0.867	
HSO4-	0.50800E-13	0.50803E-13	0.44058E-13	0.867	
NO3-		0.10622E-90	0.92118E-91	0.867	
HNO3,aq		0.13891E-98	0.13891E-98	1.000	
NH4+	0.60447E-02	0.60450E-02	0.52424E-02	0.867	
NH3,aq	0.23888E-05	0.23889E-05	0.23889E-05	1.000	
N2,aq	0.32632E-06	0.32634E-06	0.32634E-06	1.000	
pH= 6.379					
gas phase					
0.037781					
SPECIES	MOLE	MOL. FRACTION	FUGACITY	FUG. COEFF.	
CO2,g	0.12153E-01	0.32167E+00	0.32167E+00	1.000	
H2S,g	0.14700E-03	0.38910E-02	0.38910E-02	1.000	

Таблица 5. Результаты численной имитации действия бактерий.

EXPERIMENTAL AND NUMERICAL MODELING OF URANIUM REMOVAL BY PHOSPHORUS-BASED MATERIALS FROM WATER SAMPLE TAKEN NEAR SLUDGE STORAGE FACILITIES OF «ELECTROCHEMICAL PLANT JSC»

Artemyev G.D.^{1,2}, Mironenko M.V.¹, Safonov A.V.²

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and analytical Chemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, ²Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, Moscow
artemyev@geokhi.ru

Abstract. One of the types of safety barriers at nuclear fuel cycle facilities is geochemical barriers created by injecting reagents into an aquifer. This leads to changes in environmental conditions and immobilization of pollutants due to the ongoing chemical reactions between the added reagents and the contaminated solution. In this work, experimental and numerical modeling of these interactions was carried out to assess the effectiveness of uranium removal by various phosphorus-based reagents.

Keywords: Safety barriers, reactive barriers, phosphorus, uranium, numerical equilibrium modeling

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И ТРАНСПОРТА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (NI, CU, ZN, PB) В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Ахмеджанова Г.М., Малинкина Г.В., Котельников А.Р.

Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН
(ИЭМ РАН), г. Черноголовка Московской обл.
akhm@iem.ac.ru; kotelnik1950@yandex.ru

Аннотация. С целью моделирования взаимодействия природных вод с отвалами горнодобывающей промышленности проведены эксперименты по гидролитическому выщелачиванию сульфидов тяжелых металлов (ZnS, PbS, FeS, CuFeS₂, (Ni,Fe)₉S₈) водными растворами солей и дистиллированной водой. Расчетное количество сульфидов, полевых шпатов и кварца помещали в тefлоновые контейнеры с крышкой. Добавляли необходимое количество растворов (0.1М KCl или 0.2М NH₄Cl) или дистиллированной воды. Опыты проводили в градиентных условиях. Температура в нижней части реактора – 70°C, в верхней – 20°C. Продолжительность опытов 30 суток. Получены данные по содержанию тяжелых металлов в растворах после опытов.

Ключевые слова: растворимость, тяжелые металлы, эксперимент

С целью моделирования взаимодействия природных вод с отвалами горнодобывающей промышленности проведены эксперименты по гидролитическому выщелачиванию сульфидов тяжелых металлов (ZnS, PbS, FeS, CuFeS₂, (Ni,Fe)₉S₈) водными растворами солей и дистиллированной водой. Расчетное количество сульфидов, полевых шпатов и кварца помещали в тefлоновые контейнеры длиной 30 см, объемом 50 мл с крышкой. Добавляли необходимое количество растворов (0.1М KCl или 0.2М NH₄Cl) или дистиллированной воды. Опыты проводили в градиентных условиях. Температура в нижней части реактора – 70°C, в верхней – 30°C (Табл. 1). Продолжительность опытов 40 суток. Анализ составов растворов выполняли на атомно-абсорбционном спектрометре Квант-4. Показано, что их концентрация позволяет выщелочить и привести в подвижное состояние такие рудные элементы как Pb (до 0.1 – 3.2 мкг/мл); Zn – от 0.3 до 4.2 мкг/мл; Cu – от 0.1 до 0.45 мкг/мл; Ni – от 0.11 до 57 мкг/мл. В солевых растворах (NH₄Cl и KCl) относительно невысокой концентрации (0.1 – 0.2М) наблюдается повышение содержания петрогенных элементов (Na, K, Ca, Mg). При использовании растворов солей (NH₄Cl и KCl) повышается экстракция элементов в раствор в несколько раз. Растворимость рудных элементов также зависит от состава растворов. Результаты проведенных опыты представлены в таблице 2 и показывают возможность транспорта элементов под воздействием поверхностных вод в весовых количествах.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0003.

Таблица 1. Условия опытов по моделированию ореолов рассеяния рудных месторождений и транспорта металлов.

T=70°C	Fsp + Qz + сульфиды	Песок (Qz)	Почва (песок + торф)	T=30°C
низ	Дно контейнера	Средняя часть контейнера	Верхняя часть контейнера	верх

Таблица 2. Опыты по переносу гранитного вещества и рудных элементов (моделирование ореолов рассеяния).
Содержания в растворах в мкг/мл (ppm).

Раствор	К	Na	Ca	Mg	Fe	Zn	Pb	Ni	Cu	Позиция	Загрузка
NH ₄ Cl 0.2M	11.400	3.800	42.000	7.600	2.900	0.300	0.000	0.000	0.000	верх	Почва
	41.700	8.100	100.000	14.700	0.600	0.300	0.000	0.000	0.000	середина	песок
	57.600	15.000	320.000	28.200	280.500	4.200	0.000	0.000	0.000	низ	Qz+Fsp+FeS+PbS+ZnS
Раствор	К	Na	Ca	Mg	Fe	Zn	Pb	Ni	Cu	Позиция	Загрузка
NH ₄ Cl 0.2M	9.200	7.470	28.500	6.100	0.900	0.000	0.000	0.004	0.002	верх	Почва
	31.970	4.070	80.600	11.700	0.950	0.000	0.000	0.080	0.110	середина	Песок
	53.700	14.220	581.200	24.830	0.110	0.000	0.000	17.900	0.140	низ	Qz+Fsp+(Ni,Fe) ₉ S ₈ +CuFeS ₂
Раствор	К	Na	Ca	Mg	Fe	Zn	Pb	Ni	Cu	Позиция	Загрузка
H ₂ O	6.780	4.580	15.300	5.300	5.000	0.280	0.130	0.000	0.000	верх	Почва
	16.500	10.000	12.000	6.000	14.900	0.400	0.300	0.000	0.000	середина	песок
	40.200	10.100	26.800	10.000	13.800	1.720	3.200	0.000	0.000	низ	Qz+Fsp+FeS+PbS+ZnS
Раствор	К	Na	Ca	Mg	Fe	Zn	Pb	Ni	Cu	Позиция	Загрузка
H ₂ O	5.800	3.400	16.200	2.700	12.030	0.000	0.000	0.110	0.140	верх	Почва
	16.900	5.900	7.010	2.420	1.680	0.000	0.000	0.040	0.090	середина	Песок
	40.000	11.900	25.100	5.700	1.360	0.000	0.000	0.250	0.260	низ	Qz+Fsp+(Ni,Fe) ₉ S ₈ +CuFeS ₂
Раствор	К	Na	Ca	Mg	Fe	Zn	Pb	Ni	Cu	Позиция	Загрузка
KCl 0.1M	343.000	5.200	24.000	7.620	5.000	0.400	0.080	0.000	0.000	верх	Почва
	209.100	10.500	64.400	10.500	7.400	0.300	0.070	0.000	0.000	середина	песок
	211.200	13.200	226.400	24.500	259.300	0.600	0.450	0.000	0.000	низ	Qz+Fsp+FeS+PbS+ZnS
Раствор	К	Na	Ca	Mg	Fe	Zn	Pb	Ni	Cu	Позиция	Загрузка
KCl 0.1M	290.000	3.700	10.500	3.230	4.700	0.000	0.000	0.110	0.020	верх	Почва
	75.000	12.600	52.300	12.600	4.000	0.000	0.000	0.360	0.010	середина	Песок
	50.500	18.200	901.200	56.500	4.000	0.000	0.000	57.300	0.450	низ	Qz+Fsp+(Ni,Fe) ₉ S ₈ +CuFeS ₂

MODELING OF SOLUBILITY AND TRANSPORT OF HEAVY METALS (Ni, Cu, Zn, Pb) IN NATURAL WATERS

Akhmedzhanova G.M., Malinkina G.V., Kotelnikov A.R.

D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS),

Chernogolovka, Moscow region

akhm@iem.ac.ru; kotelnik1950@yandex.ru

Abstract. In order to simulate the interaction of natural waters with mining waste dumps, experiments were conducted on hydrolytic leaching of heavy metal sulfides (ZnS, PbS, FeS, CuFeS₂, (Ni,Fe)₉S₈) with aqueous solutions of salts and distilled water. The calculated number of sulfides, feldspars and quartz was placed in teflon containers with a lid. The required amount of solutions (0.1 M KCl or 0.2 M NH₄Cl) or distilled water was added. The experiments were carried out under gradient conditions. The temperature in the lower part of the reactor was 70°C, in the upper part – 20°C. The duration of the experiments was 30 days. Data on the content of heavy metals in solutions after the experiments were obtained.

Keywords: solubility, heavy metals, experiment

УДК 550.47

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В РАКОВИНАХ ДВУСТВОРЧАТЫХ МОЛЛЮСКОВ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Гришанцева Е.С., Николаева И.Ю., Григорьева М.Л.

МГУ им. Ломоносова, Геологический факультет, кафедра геохимии

e-mail:shes99@mail.ru

Аннотация. В работе рассматриваются результаты экспериментального изучения форм нахождения металлов в раковинах двустворчатых моллюсков вида *Dreissena polymorpha* Pallas в Иваньковском водохранилище. Изучение форм нахождения металлов в гидробионтах необходимо для количественной оценки вклада двустворчатых моллюсков в геохимическую миграцию металлов в экосистеме водохранилища, определения объемов пассивной и активной биоаккумуляции и выявления их участия в биогенной седиментации химических элементов. Для изучения физико-химических форм нахождения металлов применяли метод селективной, химической экстракции различными реагентами, позволяющими извлекать обменные формы металлов; входящие в адсорбированный комплекс; связанные с гидроксидами Fe и Mn, а также общее содержание подвижных, миграционно-способных форм. Концентрации металлов в экстрактах и раковинах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Supes 7000. Для получения концентрационных карт распределения химических элементов на поверхности раковин использовали аналитический, многофункциональный, растровый, электронный микроскоп JSM-IT500 в ИГЕМ РАН.

Ключевые слова: биоаккумуляция, двустворчатые моллюски, формы нахождения металлов

Цели и задачи исследования - выявить особенности накопления металлов в пресноводных моллюсках вида *Dreissena polymorpha* Pallas, а также оценить долю металлов, накапливаемых моллюсками посредством пассивной и активной биоаккумуляции. Аккумуляция химических элементов при биоминерализации происходит в результате не только активных процессов в ходе метаболизма, т.е. за счет их поглощения внутрь органоминеральной матрицы раковин моллюсков, но и пассивно, когда элементы адсорбируются на внешних поверхностях раковин (Демина, 2010). Практическая значимость работы состоит в том, что полученные данные будут использоваться при

планировании мероприятий по экологическому мониторингу за состоянием водных объектов, в том числе Иваньковского водохранилища – источника питьевого водоснабжения г. Москвы, а также внесут вклад в развитие методов биоиндикации и биомониторинга водных объектов.

Отбор проб гидробионтов проводился на Иваньковском водохранилище (р. Волга) в июле 2024 г. в трех створах с различными гидродинамическими условиями и различной антропогенной нагрузкой: в створе Мелково, у Конаковской ГРЭС, в створе Корчева. Анализ содержания микроэлементов в раковинах и мягких тканях двустворчатых моллюсков, а также в экстрактах при определении форм нахождения металлов проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Superc 7000 на кафедре геохимии геологического факультета МГУ. Изучение концентраций химических элементов на поверхности раковин проводилось с помощью аналитического, многофункционального, растрового, электронного микроскопа JSM-IT500 в ИГЕМ РАН. На рис.1 показано чешуйчатое строение поверхности раковин и массовое содержание химических элементов во внешнем слое.



Chemical formula	Line	Mass%	Mol%	Cations
O	K			
Na ₂ O	K	1.12±1.63	1.25±0.15	0.55
MgO	K	1.95±1.44	3.34±0.20	0.74
Al ₂ O ₃	K	1.38±1.26	0.93±0.07	0.41
SiO ₂	K	1.91±1.31	2.19±0.12	0.49
P ₂ O ₅	K	1.41±1.17	0.68±0.05	0.30
K ₂ O	K	0.64±0.48	0.47±0.03	0.21
CaO	K	9.08±1.37	11.17±0.14	2.48
TiO ₂	K	1.71±0.77	1.47±0.05	0.33
MnO	K	76.98±4.52	74.83±0.35	16.59
FeO	K	3.81±1.24	3.66±0.10	0.81
Total		100.00	100.00	
Spc_001		Fitting ratio 0.3611		

Рис. 1. Снимок поверхности и спектр химических элементов на поверхности раковин, полученные с помощью электронного микроскопа JSM-IT500.

Экспериментальное определение форм нахождения металлов на раковинах двустворчатых моллюсков проводили с использованием метода параллельных экстракций. Экстракцию обменных форм металлов осуществляли MgCl₂, в течение 1 часа на шейкере, соотношение 1г:10мл (т:ж). Для извлечения миграционно-способных, подвижных форм металлов применяли TCLP-тест (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), который предполагает экстракцию металлов 0,11N раствором уксусной кислоты в течение 5 ч, в

соотношении 0,5г:20 мл (т:ж). Металлы, связанные с органическим веществом и сульфидами извлекали 30% $H_2O_2+HNO_3$ в соотношении 1г:20мл (т:ж). Металлы, включенные в адсорбированный комплекс, извлекали 25% раствором уксусной кислоты в течение 1 часа при перемешивании на шейкере в соотношении 1г: 10мл (т:ж). Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Относительное содержание различных форм металлов на раковинах моллюсков (в % от общего содержания).

элемент	обменные формы	адсорбированный комплекс	подвижные, миграционно-способные формы	комплексы с органическим веществом и сульфидами
V	29-46	0.5-1.3	1.8-3.8	ниже ПО
Cr	1.5-40	1.7-6	1.6-5	ниже ПО
Mn	2-5	1.1-3.9	0.3-0.9	0.6-1.2
Fe	1-2	1.6-4.9	0.1-0.2	0.1-0.3
Cu	1.2-11	4.6-16	0.9-2.9	0.2-2.1
Zn	1.6-16	7-8	1.9-3.7	1.7-8

Примечание: ниже ПО – ниже предела определения метода.

Выводы: Преобладающая масса металлов (от 65 до 98%) внутри организмов двусторчатых моллюсков сосредоточена в раковинах, которые служат своеобразным резервуаром-накопителем исследованных микроэлементов. Исследование раковин методом электронной микроскопии позволило установить, что поверхностный слой состоит преимущественно из MnO. Проведенные экспериментальные исследования позволили определить не высокий уровень накопления элементов на раковинах по механизму пассивной биоаккумуляции. Экстракция подвижных форм большинства металлов не превышала 16% от их общего содержания. Содержание адсорбированных, подвижных и входящих в комплексы с органическим веществом металлов не превышает 8%. В створе водохранилища с высокой антропогенной нагрузкой, расположенном рядом с Конаковской ГРЭС, обнаружено возрастание доли обменных форм V, Cr, Zn на раковинах моллюсков, что может служить диагностическим признаком при проведении мониторинговых экологических исследований.

Работа выполнена в рамках Государственного задания МГУ 121071200143-2.

Авторы благодарят Федорову Л.П. (ИВП РАН) за помощь при отборе проб, Лубкову Т.Н. и Филатову О.Р. (МГУ) за помощь при выполнении лабораторных работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демина Л.Л. Биогенная миграция микроэлементов в океане: автореферат дис. доктора геолого-минералогических наук: 25.00.28/ место защиты Ин-т океанологии им. П.П. Ширшова РАН. М., 2010. — 46 с.

STUDY OF METAL FORMS IN BIVALVE SHELLS OF IVANKOVSKOE RESERVOIR

Grishantseva E.S., Nikolaeva I. Yu., Grigorieva M.L.

*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Department of Geochemistry
e-mail: shes99@mail.ru*

Abstract. The paper considers the results of an experimental study of the forms of metal occurrence in the shells of bivalve mollusks of the *Dreissena polymorpha Pallas* species in the Ivankovskoye Reservoir. The

study of the forms of metal occurrence in hydrobionts is necessary for a quantitative assessment of the contribution of bivalve mollusks to the geochemical migration of metals in the reservoir ecosystem, determining the volumes of passive and active bioaccumulation and identifying their participation in the biogenic sedimentation of chemical elements. To study the physicochemical forms of metal occurrence, the method of selective, chemical extraction with various reagents was used, allowing to extract exchange forms of metals; included in the adsorbed complex; associated with Fe and Mn hydroxides, as well as the total content of mobile, migratory forms. The concentrations of metals in the extracts and shells were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry on a Supec 7000 device. To obtain concentration maps of the distribution of chemical elements on the surface of the shells, an analytical, multifunctional, scanning electron microscope JSM-IT500 at the IGEM RAS was used.

Keywords: bioaccumulation, bivalves, metal speciation

УДК 621.039.7

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ОБРАЗЦОВ ГРАНИТОГНЕЙСОВ УЧАСТКА ЕНИСЕЙСКИЙ НИЖНЕКАНСКОГО МАССИВА, КРАСНОЯРСКИЙ КРАЙ

Жариков А.В., Мальковский В.И.

ИГЕМ РАН, Москва

vil@igem.ru

Аннотация. Надежность изоляции высокорadioактивных отходов (ВАО) в подземном хранилище зависит в значительной степени от подвижности радионуклидов во вмещающих породах. Значительная часть ВАО в Российской Федерации, предназначенных для размещения в хранилище, иммобилизована в консервирующей матрице на основе Na-Al-P-стекло. При взаимодействии этих стекол с водой до 90% содержащихся в них актинидов переходит в воду в слаборастворимой коллоидной форме. Эти подвижные частицы слабо сорбируются породами, однако могут задерживаться породами механически, что определяется проницаемостью матрицы пород. Проведены определения проницаемости образцов гранитогнейсов из керна разведочной скважины, пробуренной на участке «Енисейский», где планируется сооружение подземного пункта глубинного захоронения ВАО. Измерения проводились, модифицированным методом затухания импульса. Полученные величины проницаемости гранитогнейсов участка «Енисейский», который расположен в обрамлении Нижнеканского массива, ($10^{-21} - 10^{-20}$) м² сопоставимы с полученными ранее для гранитоидов из участков Итатский и Каменный, расположенных непосредственно в массиве.

Ключевые слова: высокоактивные отходы, стекломатрица, подземные воды, радионуклиды, коллоиды, миграция, проницаемость, задержка

Одной из важнейших задач при выборе участка для размещения подземного пункта захоронения высокорadioактивных отходов (ВАО) является поиск массива монолитных ненарушенных малопроницаемых пород (Лаверов и др., 1991). Однако, опыт геологических исследований показывает, что в верхних частях земной коры вплоть до значительных глубин обязательно присутствуют разрывы сплошности пород разного масштаба, в которых присутствуют мобильные флюиды: от зон трещиноватости до крупных разломов. Решением проблемы может быть поиск блока монолитных пород с малой проницаемостью (а именно это свойство пород, определяет скорость флюидного массопереноса), и размерами, которые бы были достаточны, чтобы в случае утраты инженерными барьерами защитных свойств, загрязнение не было бы вынесено подземными водами в биосферу даже в долгосрочной перспективе. В настоящее время рассматривается проект создания подземного хранилища ВАО на участке «Енисейский», расположенном в Красноярском

крае, в обрамлении Нижнеканского массива (Рис 1.). Участок в основном сложен архейскими гранитогнейсами, пересеченными более поздними долеритовыми дайками, в нем также имеются разрывные нарушения рис 2.

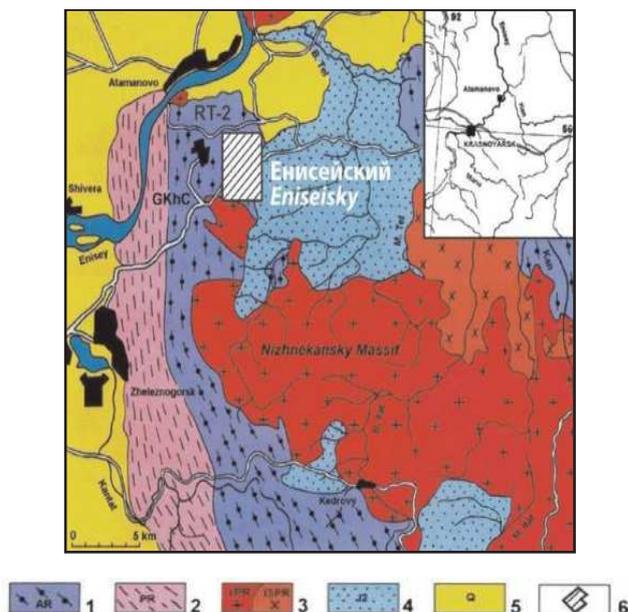


Рис. 1. Геологическая карта Нижнеканского массива в районе Красноярского ГХК (г. Железногорск) и положение участка «Енисейский».

1 – гнейсовый комплекс;
 2 – гнейсо-сланцевый комплекс с амфиболитами, мраморами и кварцитами;
 3 – гранитоиды Нижнеканского комплекса);
 4 – комплекс осадочных пород;
 5 – четвертичные осадочные отложения;
 6 – участок «Енисейский».

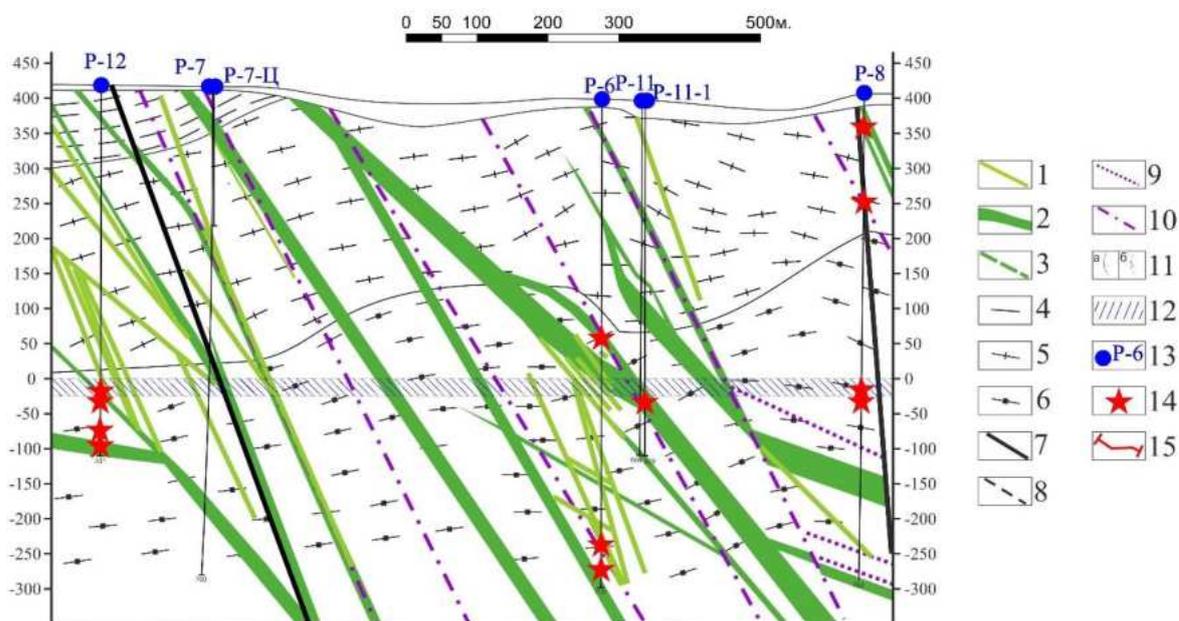


Рис. 2. Геологический разрез участка «Енисейский» (Минаев и др., 2023).

Условные обозначения: 1 – дайки габбро-диабазов и диабазовых порфиров; 2 – 3 – дайки метадиабазов и габбро-диабазов; 4 – биотитовые и двуслюдяные гнейсы и сланцы с редкими прослоями силлиманит-кордиеритсодержащих сланцев; 5 – биотитовые плагиогнейсы с редкими прослоями гранат-биотитовых гнейсов и силлиманит-кордиеритовых сланцев; 6 – биотит-кордиеритовые гнейсы и кристаллические сланцы с прослоями биотитовых и биотит-гиперстеновых гнейсов; 7 – 9 – тектонические нарушения, представленные зонами дробления; 10 – зоны брекчирования; 11 – раннедокембрийские мигматизированные метаморфические породы; 12 – целевой горизонт размещения ПИЛ; 13 – глубокие скважины и их номера; 14 – точки отбора образцов для детального лабораторного изучения; 15 – линия геологического разреза.

«Нисходящая фильтрация на участке «Енисейский» развивается по сети связанных трещин, между которыми сохраняются изолированные блоки, которые не вовлечены в этот напорный глубоко циркулирующий поток» (Кочкин и др., 2017). В связи с этим необходимо гарантировать, что размеры монолитных блоков, где будут размещены ВАО достаточны для их долговременной безопасной изоляции от регионального потока подземных вод.

Значительная часть ВАО в Российской Федерации, предназначенных для размещения в хранилище, иммобилизована в консервирующей матрице на основе Na-Al-P-стекло. При взаимодействии этих стекол с водой до 90% содержащихся в них имитаторов актинидов переходит в воду в слаборастворимой коллоидной форме. Коллоидные частицы слабо сорбируются породами, и поэтому рассматривается как потенциально наиболее подвижная и экологически опасная форма переноса радионуклидов. Однако эти частицы могут задерживаться породами механически, что определяется проницаемостью матрицы пород и сечением каналов фильтрации (Мальковский и др., 2022).

В данной работе приведены результаты определения проницаемости образцов гранитогайсов, отобранных из kernового материала, полученного с глубины 496 м при бурении разведочной скважины на участке «Енисейский».

Измерения проводились, модифицированным методом затухания импульса (Zharikov et al., 2005). Одно из сечений цилиндрического образца соединяется с замкнутым объемом, другое сечение свободно связано с атмосферой. В начальный момент времени, условно принимаемым за нулевой, в объем подается аргон, в результате чего давление в объеме увеличивается на Δp . За счет фильтрации аргона через образец в атмосферу, давление в замкнутом объеме $p_{in}(t)$ постепенно снижается от $p_{in}(t) + \Delta p$ до атмосферного p_{atm} . По скорости снижения давления $p_{in}(t)$ проницаемость образца определяется следующим образом.

Распределение давления аргона в образце удовлетворяет уравнению:

$$\varphi \rho \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\rho k_w}{\mu} \left(1 + \frac{b}{p} \right) \frac{\partial p}{\partial z} \right], \quad (1)$$

где t – время; z – расстояние от входного сечения образца вдоль его оси; ρ, μ – плотность и динамическая вязкость аргона; k_w – проницаемость образца для воды; b – параметр Клинкенберга.

Начальные и граничные условия для уравнения (1) запишутся в виде:

$$t = 0, p = \begin{cases} p_{atm}, z > 0, \\ p_{atm} + \Delta p, z = 0; \end{cases} \quad z = 0, p = p_{in}(t); \quad z = L, p = p_{atm} \quad (2)$$

где L – длина образца, зависимость $p_{in}(t)$ определяется условием баланса массы аргона во входном объеме:

$$V \frac{dp(p_{in})}{dt} = - \frac{S k_w}{\mu(p_{in})} \left(1 + \frac{b}{p_{in}} \right) \frac{\partial p}{\partial z} \Big|_{z=0}, \quad (3)$$

S, V – поперечное сечение образца и величина входного объема.

Уравнение (1) с учетом условий (2) и (3) интегрировалось полунявным методом Кранка-Никольсона (Роуч, 1980).

Плотность аргона в рассматриваемой области давлений и температур удовлетворяет уравнению состояния идеального газа. Вязкость рассчитывалась по аппроксимационным соотношениям для вязкостных вириальных коэффициентов аргона (Зубарев и др., 1989).

Неизвестные величины k_w и b определялись из условия минимума функции

$$F(k_w, b) = \sum_{i=1}^N [p_{in}(t_i) - p_i]^2,$$

где p_i – измеренные величины $p_{in}(t_i)$, $i = 1, \dots, N$.

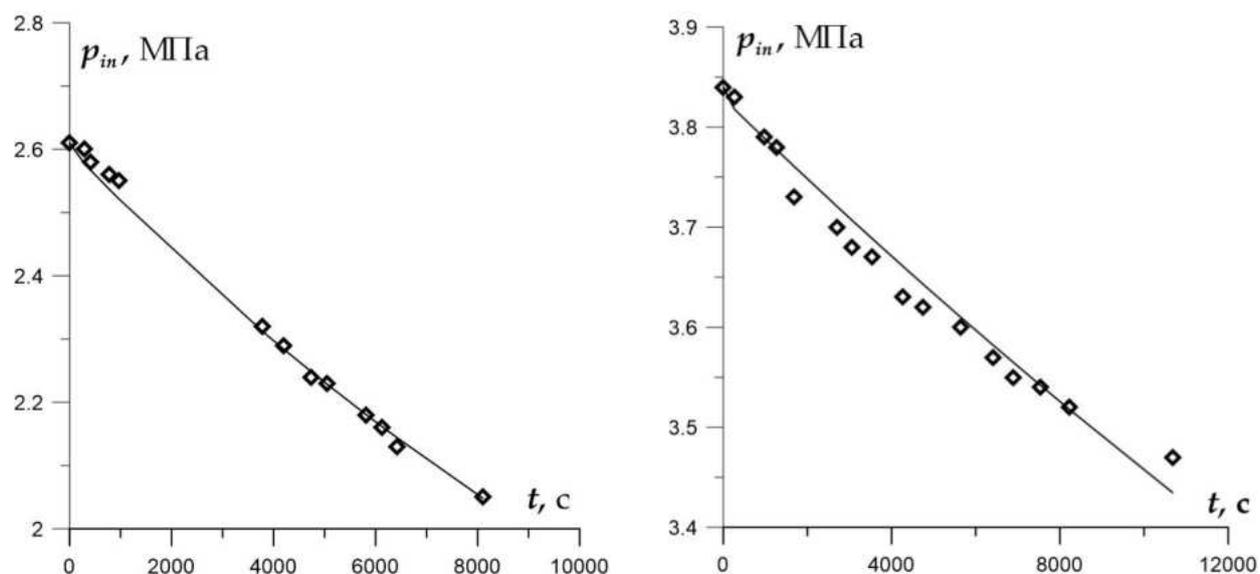


Рис. 3. Сопоставление вычисленных и измеренных давлений для обоих образцов.

В результате расчетов для исследованных образцов были получены значения: (1) $k_w = 2.29 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, $b = 0.137 \text{ МПа}$; (2) $k_w = 5.57 \cdot 10^{-21} \text{ м}^2$, $b = 0.0164 \text{ МПа}$. Сопоставление измеренных и вычисленных значений давления во входном объеме при этих величинах k_w и b для обоих образцов приведено на рис. 3 и показывает удовлетворительное соответствие. Измеренные значения сопоставимы с полученными ранее для гранитоидов из участков «Итатский» и «Каменный», расположенных непосредственно в Нижнеканском массиве (Жариков и др., 2013).

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жариков А.В., Величкин В.И., Мальковский В.И., Шмонов В.М. Экспериментальные исследования фильтрационных свойств кристаллических пород в целях подземного захоронения радиоактивных отходов. // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. 2013. №2. С. 153-171.
2. Зубарев В.Н., Козлов А.Д., Кузнецов В.М. и др. Теплофизические свойства технически важных газов при высоких температурах и давлениях: Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1989. 232 с.
3. Кочкин Б.Т., Мальковский В.И., Юдинцев С.В. Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект). М.: ИГЕМ РАН. 2017. 384 с.
4. Лаверов Н.П., Канцель А.В., Лисицин А.К., Омеляненко Б.И., Пэк А.А., Сельцов Б.М., Филоненко Ю.Д. Основные задачи радиогеоэкологии в связи с захоронением радиоактивных отходов. //Атомная энергия. 1991 Т.71. Вып. 6. С. 521-534.
5. Мальковский В.И., Жариков А.В., Юдинцев С.В. О задержке радиоколлоидов в породах Нижнеканского массива // Доклады РАН. Науки о Земле. 2022. Т.503. №2. С.178–184.
6. Минаев В.А., Полуэктов В.В., Мурашов К.Ю.: Научно-исследовательский отчет «Актуализация моделей геологического и структурно-тектонического условий участка». / Отчет по договору № 1040-3 от 18.05.2022 г. М.: ФГБУН «ИГЕМ РАН», 2023 г.
7. Роуч П. Вычислительная гидродинамика. – М.: Мир, 1980. 616 с.
8. Zharikov A.V., Malkovsky V.I., Shmonov V.M., Vitovtova V.M. Permeability of rock samples from the Kola and KTB boreholes at high P-T parameters as related to the problem

of underground disposal of radioactive waste // Petrophysical properties of crystalline rocks /Ed. by Harvey P.K., Brewer T.S., Pezard P.A., Petrov V.A. 2005. London: Geological Society of London. P.153-164.

AN EXPERIMENTAL STUDY OF THE PERMEABILITY OF GRANITE-GNEISSES SAMPLES FROM YENISEYSKIY SITE OF THE NIZHNEKANSKIY MASSIF, KRASNOYARSK REGION

Zharikov A.V., Malkovsky V.I.
IGEM RAS, Moscow
vil@igem.ru

Abstract. Safe isolation of high level radioactive waste (HLW) in an underground depositary strongly depends on the mobility of radionuclides in the host rocks. The significant part of the HLW intended for storage in the Russian Federation is immobilized in a Na-Al-P glass matrix. Due to glass-water interaction, up to 90% of the actinides contained in the matrix pass into the water in a poorly soluble colloidal form. These mobile particles are absorbed poorly by rocks, but can be retained mechanically, what is controlled by the rock matrix permeability. We performed some permeability determinations on granite-gneiss samples obtained from the core of the exploratory well drilled in the Yeniseyskiy site, where building of an underground depositary for HLW is proposed. The measurements were carried out using a modified pulse decay method. The permeability values of granite gneisses of the Yeniseisky site, located within the framework of the Nizhnekansky massif, ($10^{-21} - 10^{-20}$) m² are comparable with those obtained earlier for granitoids from the Itatsky and Kamenny sites, located directly in the Nizhnekansky massif.

Keywords: high level waste, glass matrix, groundwater, radionuclides, colloids, migration, gneiss, granite-gneiss, permeability, mechanical retardation

УДК 541.18 + 628.316.12

АДСОРБЦИЯ КАДМИЯ НА ТАЛЬКЕ (КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ)

Карасева О.Н.¹, Ханин Д.А.^{1,2}, Лакштанов Л.З.¹

¹Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН), г. Черногловка Московской обл.,

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, г. Москва, Россия
olga@iem.ac.ru

Аннотация. Проведены исследования кинетики и равновесия адсорбции кадмия на природном тальке при 25⁰С. Наилучшее описание кинетики адсорбции достигается с помощью уравнения скорости псевдо-второго порядка, что свидетельствует о химическом взаимодействии ионов кадмия с поверхностью талька с образованием прочных ковалентных связей. Адсорбционное равновесие устанавливается примерно через 40 минут после начала контакта минерал/раствор. Линейность изотерм адсорбции в log-log координатах свидетельствует о том, что адсорбция кадмия при постоянном рН адекватно описывается изотермой Фрейндлиха, что типично для гетерогенных поверхностей с энергетически разнородными адсорбционными центрами. Зависимость величины равновесной адсорбции от рН показывает, что максимальное и практически полное поглощение кадмия при его исходных концентрациях 0.1 – 10 мкМ происходит при рН 7 – 8, что говорит об эффективности использования талька в качестве поглотителя кадмия.

Ключевые слова: адсорбция, кадмий, тальк, кинетика, изотермы адсорбции

Введение. Кадмий Cd (II) является одним из наиболее токсичных тяжелых металлов, который может накапливаться в организме человека и вызывать различные заболевания почек, костей и легких (Mehta et al., 2015; Mehta et al., 2016; Paesano et al., 2020; Sun et al., 2020). Кадмий в условиях окружающей среды обычно присутствует в виде Cd^{2+} , и его адсорбция на экологически значимых субстратах может снизить его концентрацию и подвижность в водных системах. В нашей работе мы предприняли попытку всестороннего изучения адсорбции кадмия на тальке с дальнейшими выводами об эффективности использования талька в качестве барьера по ограничению подвижности кадмия. Для понимания механизмов адсорбции кадмия на тальке были исследованы кинетика и равновесие адсорбции в широком диапазоне pH и концентрации кадмия.

Объекты и методы исследования. В качестве адсорбента использовался природный тальк Шабровского месторождения Среднего Урала. Минеральный состав был подтвержден с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре D2 Phaser (Bruker). По результатам микронзондового анализа усредненная формула талька имеет вид $(Mg_{2.85}Al_{0.04}Fe_{0.01})_{2.90}Si_{4.02}O_{10}(OH)_2$. В тальке отмечается незначительная примесь Al_2O_3 до 1.7 мас.%, FeO до 0.5 мас.%, содержания Ca, V, Cr, Mn, Ni, Co, Zn ниже предела обнаружения. Подготовка порошка талька с размером частиц 30 – 100 мкм подробно описана в работе Карасевой с соавторами (2024). Величины удельной поверхности талька были измерены низкотемпературным методом БЭТ по адсорбции азота с использованием сорбционного анализатора QUADRASORB SI (ФИЦ ПХФ и МХ) и составили $6.1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Исследования зависимости адсорбции Cd^{2+} на тальке от pH раствора проводили методом потенциометрических титрований при 25°C . Для этого в герметичную термостатируемую ячейку, в отверстия крышки которой были вставлены комбинированный электрод и трубка для подачи аргона, помещали 100 мл 0.01 М NaCl, добавляли 2 мл 0.01 М HCl и навеску талька массой 0.2 – 1.0 г. При интенсивном перемешивании суспензии и после установления pH $\sim 3.9 - 4.1$ добавляли аликвоту 1 мМ раствора, содержащего Cd^{2+} ($I=0.01 \text{ М}$). Начальная концентрация кадмия в растворе составляли от 0.1 до 10 мкмоль/л. Через 40 минут отбирали аликвоту исследуемой суспензии и проводили титрование путем добавления 0.01 М NaOH с одновременным отбором проб с шагом 40 минут. Как будет показано ниже, в течение этого времени происходит установление адсорбционного равновесия. В ходе опыта применялась продувка ячейки аргоном для предотвращения попадания атмосферной углекислоты.

При изучении кинетики адсорбции ионов кадмия на поверхности талька в термостатируемую ячейку помещали 100 мл 0.01 М NaCl, добавляли 0.5 г талька, с помощью HCl или NaOH при постоянном перемешивании доводили раствор до нужного pH в диапазоне от 6 до 8.5 и вводили аликвоту раствора $Cd(NO_3)_2$. Исходная концентрация кадмия в растворе задавалась от 10^{-7} до 10^{-5} М. Пробы отбирали через определенные промежутки времени после начала контакта фаз: через 2, 20, 40 и 120 минут.

Концентрацию Cd в растворе после центрифугирования измеряли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Относительная погрешность метода 5 %.

Обработка данных. Для описания изотерм адсорбции и расчетов параметров адсорбционного равновесия были использованы модели Ленгмюра и Фрейндлиха (Douven et al., 2015; Paez et al., 2011). Для описания кинетических закономерностей адсорбции было использовано уравнение псевдо-второго порядка Хо и Маккея (Ho, McKay, 1999), которое может быть представлено в интегрированной форме следующим образом:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (1)$$

где k – это константа скорости, г/мг мин, где q_e и q_t — количество металла, сорбированное при равновесии и за определенный промежуток времени t (мин), мг/г.

Состав раствора и показатели насыщения рассчитывались с помощью программы PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999).

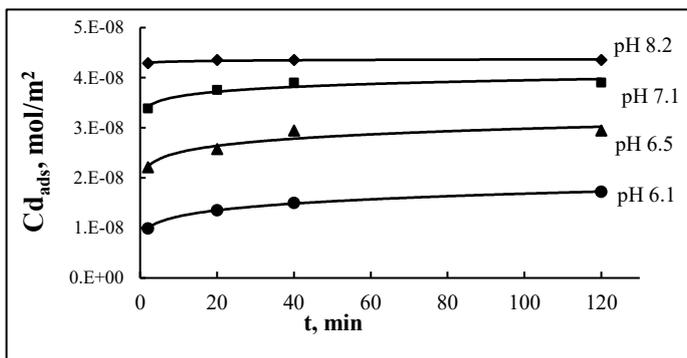


Рис.1. Кинетика адсорбции кадмия на тальке при разных pH раствора. Исходные концентрации ионов кадмия 0.97–1.33 $\mu\text{mol/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

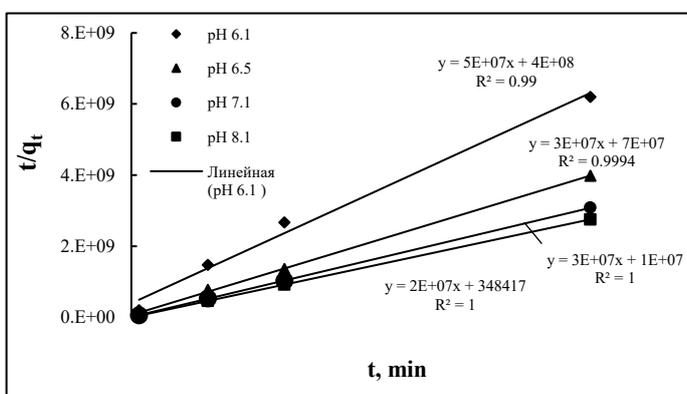


Рис. 2. Кинетика адсорбции ионов Cd^{2+} в координатах уравнения псевдо-второго порядка. $T = 25^\circ\text{C}$.

построение в координатах « $t/q_t - t$ » должно иметь линейную зависимость, из которой по тангенсу угла наклона и свободному члену уравнения (1) можно вычислить q_e и k (Хамизов, 2020). Как видно на рис. 2, полученные зависимости являются прямолинейными при всех pH и во всем диапазоне времени процесса адсорбции.

На основании полученных графических зависимостей (Рис. 2) были рассчитаны константы скорости процесса k и значения равновесной адсорбции q_e . Экспериментальные данные по кинетике адсорбции Cd^{2+} на природном тальке и результаты расчетов представлены в таблице 1. Нужно отметить, что расчетные значения q_e дают хорошие совпадения с экспериментальными данными. высокие значения коэффициентов корреляции ($R^2 \geq 0,99$; Табл. 1) и линейная зависимость (Рис. 2) позволяют судить в пользу применимости модели псевдо-второго порядка для описания химической стадии процесса адсорбции, а также для возможности учёта межмолекулярных взаимодействий в системе « Cd^{2+} - тальк».

Результаты экспериментов и их обсуждение. На рис.1 представлены кинетические кривые адсорбции ионов кадмия на тальке в виде зависимости количества поглощенного кадмия (Cd_{ads} , mol/m^2) от времени (t , мин) в интервале pH 6 - 8. Адсорбция Cd^{2+} с высокой скоростью протекает в первые 1-5 минут, равновесие достигается примерно через 40 – 60 минут после начала контакта минерал/раствор. В связи с этим, при проведении кислотно-основных титрований поверхности талька отбор пробы и введение новой порции раствора щелочи производили через каждые 40 минут. Для описания вклада химического взаимодействия в общую скорость процесса, была применена модель реакций псевдо-второго порядка (Ho, McKay, 1999), которая позволяет учитывать взаимодействия сорбат–сорбент, а также межмолекулярные взаимодействия адсорбированных частиц. Если модель кинетики скорости псевдо-второго порядка (уравнение 1) применима для сорбционного процесса, то

Таблица 1. Кинетические параметры процесса адсорбции ионов кадмия.

pH	Исходная концентрация Cd, *10 ⁻⁸ , моль/м ²	Равновесная величина адсорбции q _e *10 ⁻⁸ , моль/м ²		k, м ² /моль мин	R ²
		эксперимент	расчет		
6.1	3.20	1.94	2.0	6.3 • 10 ⁶	0.99
6.5	3.73	3.01	3.33	1.3 • 10 ⁷	0.99
7.1	4.26	3.90	3.33	9.0 • 10 ⁷	1.0
7.5	4.0	3.84	3.33	2.3 • 10 ⁸	1.0
8.1	4.36	4.35	5.0	1.1 • 10 ⁹	1.0

Экспериментальные данные, полученные в ходе кислотно-основных титрований суспензии талька, относящиеся к интервалу 7 < pH < 8, были использованы для описания изотерм адсорбции и расчетов параметров адсорбционного равновесия с применением уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. Процесс адсорбции кадмия на тальке не описывается моделью Ленгмюра, о чем свидетельствуют низкие значения коэффициентов корреляции R² (0.6 – 0.8). На рис.3 представлены изотермы адсорбции ионов кадмия из водных

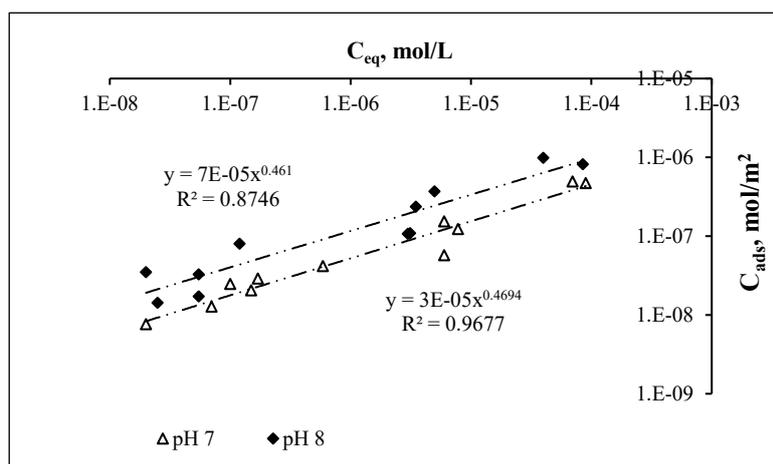


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов кадмия на природном тальке по модели Фрейндлиха при 25 °С.

растворов с исходной концентрацией от 0.1 мкмоль/л до 10 мкмоль/л при pH 7 – 8 на природном тальке в логарифмических координатах уравнения Фрейндлиха. Значения коэффициентов корреляции R² (0.89 и 0.95) свидетельствуют об адекватном описании экспериментальных данных изотермой Фрейндлиха, предполагающей, что поверхность природного талька содержит активные центры с различной энергией сродства к ионам кадмия. Кадмий, вероятно,

адсорбируется на плоскости Mg-OH, образуя прочные ковалентные связи, в то время как адсорбция на Si-O центрах связана только с электростатическим притяжением с образованием слабых внешнесферных комплексов (Pivovarov, 2008; Wang et al., 2023).

Константы уравнения Фрейндлиха K_F и n, представленные в таблице 2, были рассчитаны из наклона и пересечения прямой с осью ординат. Величина K_F существенно зависит от pH раствора, в то время как параметр 1/n, указывающий на интенсивность адсорбционного процесса и распределение активных центров, остается практически неизменным. Значение 1/n приблизительно равно 0.5, что свидетельствует о высоком сродстве поверхности талька к ионам кадмия. При увеличении pH раствора на 1, величина K_F возрастает примерно в два раза, что, согласуется с увеличением адсорбции кадмия при увеличении pH.

Таблица 2. Значения констант в уравнениях изотермы Фрейндлиха для адсорбции ионов кадмия на тальке при 25 °С.

pH	$K_F, \text{mol/m}^2 \cdot 10^5$	1/n	Коэффициент корреляции R^2
7	3.43	0.469	0.954
8	6.78	0.461	0.892

Заключение. Результаты исследования показывают, что адсорбционное равновесие описывается изотермой Фрейндлиха, предполагающей, что на поверхности талька содержатся активные центры с различной энергией сродства к ионам кадмия. Адсорбционное равновесие устанавливается в течение 40 минут. Адсорбция ионов кадмия на тальке подчиняется кинетической модели псевдо-второго порядка, и лимитирующей стадией адсорбционного процесса является химическое взаимодействие между ионами кадмия и функциональными группами на поверхности талька с образованием прочных ковалентных связей. Эффективное поглощение тальком ионов кадмия обуславливает возможность использования талька в качестве сорбента для очистки природных и промышленных сточных вод в широком диапазоне pH.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. Карасева О., Лакштанов Л., Ханин Д. и др. Влияние pH, CO₂ и органических лигандов на кинетику растворения талька и лизардита // *Геохимия* 2024. Т. 69, № 4. С. 393–403.
2. Хамизов Р. О кинетическом уравнении псевдо-второго порядка в сорбционных процессах // *Журнал физической химии* 2020. том 94. № 1. С. 125–130.
3. Douven S., Paez C., Gommès C. The range of validity of sorption kinetic models // *Journal of Colloid and Interface Science* 2015. V. 448. P. 437-450.
4. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // *Process Biochemistry* 1999. V. 34. P. 451–465.
5. Mehta V., Basu H., Singhal R., et al. Simple and sensitive colorimetric sensing of Cd²⁺ ion using chitosan dithiocarbamate functionalized gold nanoparticles as a probe // *Sensors and Actuators B: Chemical* 2015. V. 220. P. 850-858.
6. Mehta J., Bhardwaj S., Bhardwaj N., et al. Progress in the biosensing techniques for trace-level heavy metals // *Biotechnology Advances* 2016. V.34. P. 47-60.
7. Paesano L., Marmioli M., Bianchi M., et al. Differences in toxicity, mitochondrial function and miRNome in human cells exposed in vitro to Cd as CdS quantum dots or ionic Cd // *Journal of Hazardous Materials* 2020. V.393. P. 1-15.
8. Paez C., Lambert S., Poelman D., et al. Improvement in the methylene blue adsorption capacity and photocatalytic activity of H₂ -reduced rutile-TiO₂ caused by Ni(II)porphyrin preadsorption // *Applied Catalysis B: Environmental* 2011. V. 106. P. 220–227.
9. Parkhurst D. and Appelo C. User's Guide to PHREEQC (Version 2)—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations // In U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations Report 99-4259; Washington DC. 1999. P.327.
10. Pivovarov S. Adsorption of ions onto amorphous silica: Ion exchange model // *Journal of Colloid and Interface Science* 2008. V. 319. P. 374–376
11. Ruyter-Hooley M., Johnson B., Morton D. et al. The adsorption of myo-inositol hexaphosphate onto kaolinite and its effect on cadmium retention // *Applied Clay Science* 2017. V. 135. P. 405—413.

12. Sun Y., Ye H., Wei Z., et al. Root cell walls and phytochelatins in low-cadmium cultivar of *Brassica parachinensis* // *Pedosphere* 2020. V.30. P. 426-432.
13. Wang Z., Tian H., Liu J., et al. Cd(II) adsorption on earth-abundant serpentine in aqueous environment: Role of interfacial ion specificity // *Environmental Pollution* 2023. V. 331. 121845.

CADMIUM ADSORPTION ON TALC (KINETICS AND EQUILIBRIUM)

Karaseva O.N.¹, Khanin D.A.^{1,2}, Lakshtanov L.Z.¹

¹*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Russia;*

²*Geol Faculty, Moscow State University State University
olga@iem.ac.ru*

Abstract. The adsorption of cadmium ions on the surface of natural talc was studied. The dependences of the adsorption value on the pH of the solution at 25⁰ C were obtained. It was shown that the maximum absorption of cadmium from the solution occurs at pH 7–8. Adsorption is most intense in the first 5 min, the adsorption equilibrium is established approximately 40 min after the mineral/solution contact. The contribution of the stage of chemical interaction of cadmium ions with the talc surface to the overall rate of the process was established, which is confirmed by the agreement between the experimental data and the pseudo-second-order kinetic model. Adsorption isotherms are most adequately described by the Freundlich model, which indicates the heterogeneity of the surface adsorption centers with different energies. The effective sorption of cadmium ions by talc makes it possible to use talc as a sorbent for the purification of natural and industrial wastewater in a wide pH range.

Keywords: adsorption, cadmium, talc, kinetics, adsorption isotherms

УДК 550.41 550.424

РТУТЬ В МАЛЫХ ВОДОТОКАХ Г. МОСКВЫ (НА ПРИМЕРЕ РЕК СЕТУНЬ И РАМЕНКА)

Салаватова Д.С., Фяйзуллина Р.В., Бычков Д.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, г. Москва, Россия
salavatova-jamilya2012@yandex.ru*

Аннотация. Изучались различные компоненты природной среды малых рек Сетунь и Раменка: вода, взвесь, донные отложения, прилегающие почвы, снеговой покров, воздух и растительность. Ионные формы ртути при попадании в природные воды могут трансформироваться в термодинамически более устойчивые и миграционно подвижные. В связи с этим отделялись сосуществующие формы ртути в водах рек: растворенная нуль-валентная, растворенная ионная, связанная с органическими лигандами, адсорбированная на взвеси и валовая. Показано, что ртуть в малых реках Сетунь и Раменка переносится преимущественно во взвешенном состоянии. Концентрации ртути в почвах р. Раменка на порядок превышают содержания в почвах р. Сетунь, достигая 540 мкг/кг.

Ключевые слова: ртуть, формы нахождения ртути, ртуть в малых реках, ртуть в растительности, ртуть в донных отложениях, ртуть в почвах, ртуть в снеговом покрове, ртуть в воздухе

В условиях крупного мегаполиса ртуть является универсальным индикатором техногенного воздействия. Малые реки, являясь важным элементом природных водных

систем, определяют общую экологическую ситуацию в верхних частях крупных речных бассейнов. Исторически сложилось так, что оценка содержания поллютантов в поверхностных водах производилась лишь на основании анализа проб воды. Однако часто содержание приоритетных загрязнителей в верхних слоях донных осадков и во взвеси превышают их концентрации в воде. Поэтому изучались различные компоненты природной среды малых рек Сетунь и Раменка.

Объектами настоящего исследования стали малые реки г. Москвы: Сетунь и Раменка (Рис. 1). Раменка – крупнейший правый приток Сетуни длиной 9 км, расположенный в Юго-Западном административном округе Москвы. Площадь водосборного бассейна составляет 45 км². Исток р. Раменка расположен в каскаде Воронцовских прудов на Теплостанской эрозионной возвышенности, устье – к юго-западу от Нового Рублёвского моста. Раменка частично заключена в подземный коллектор, но большей частью протекает в открытом русле. Сетунь – нижний правый приток р. Москвы длиной 38 км, расположенный на западе г. Москвы. Площадь водосборного бассейна составляет 190 км² (Насимович, дата обращения 02.06.2025). Истоком Сетуни является пруд около деревни Саларьево, устье – р. Москва ниже Бережковского моста. Следует отметить, что Сетунь протекает преимущественно в открытом русле и по сохранившейся долине, в отличие от многих других московских рек. Было выбрано две точки опробования: 1) первая точка 55°42'54.1"N; 37°30'05.6"E располагалась в долине р. Раменка (в 500 м выше от устья); 2) вторая точка 55°43'16.4"N; 37°29'59.3"E – в долине р. Сетунь (в 200 м ниже впадения Раменки). В местах отбора проводились эколого-геохимические мониторинговые наблюдения за содержанием ртути в различных компонентах природной среды: вода, взвесь, донные отложения, прилегающие почвы, снеговой покров, воздух и растительность. За период с 2023 по 2025 гг. было совершено 10 полевых выездов с целью отбора проб в каждой точке с периодичностью в среднем 3 месяца.

Пробы воды отбирались в полиэтиленовые бутылки высокой плотности объемом 5л, емкости предварительно троекратно промывались отбираемой водой, а затем наполнялись ею «под крышку», тем самым минимизируя контакт воды с воздухом.

Пробы воды фильтровались через ацетат-целлюлозную мембрану («Владипор», г. Владимир) как *in situ*, так и после транспортировки в лабораторию для сравнения результатов.

Известно, что при ртутном анализе разные условия ее перевода в газовую фазу позволяют разделить формы ртути в пробе (Лапердина, 2000). Поэтому был произведен анализ пробы напрямую без восстановителя, что обеспечило высвобождение атомарной формы ртути; с восстановителем (хлоридом олова) – ионной и связанной в слабые комплексы; а использование в качестве окислителя бромид-броматной смеси позволило перевести органические формы ртути в ионные.

Выделение взвеси осуществлялось путем фильтрации большого объема воды через обеззоленный фильтр «синяя лента», после чего фильтры высушивались в эксикаторе.

Пробы снега оттаивали при комнатной температуре, дальнейшие действия аналогичны тем, что проводились с речной водой.

Донные отложения и почвы были отобраны в zip-пакеты, высушены при комнатной температуре, отситованы через алюминиевое сито (1 мм), отквартованы и измельчены до состояния аналитической пудры.

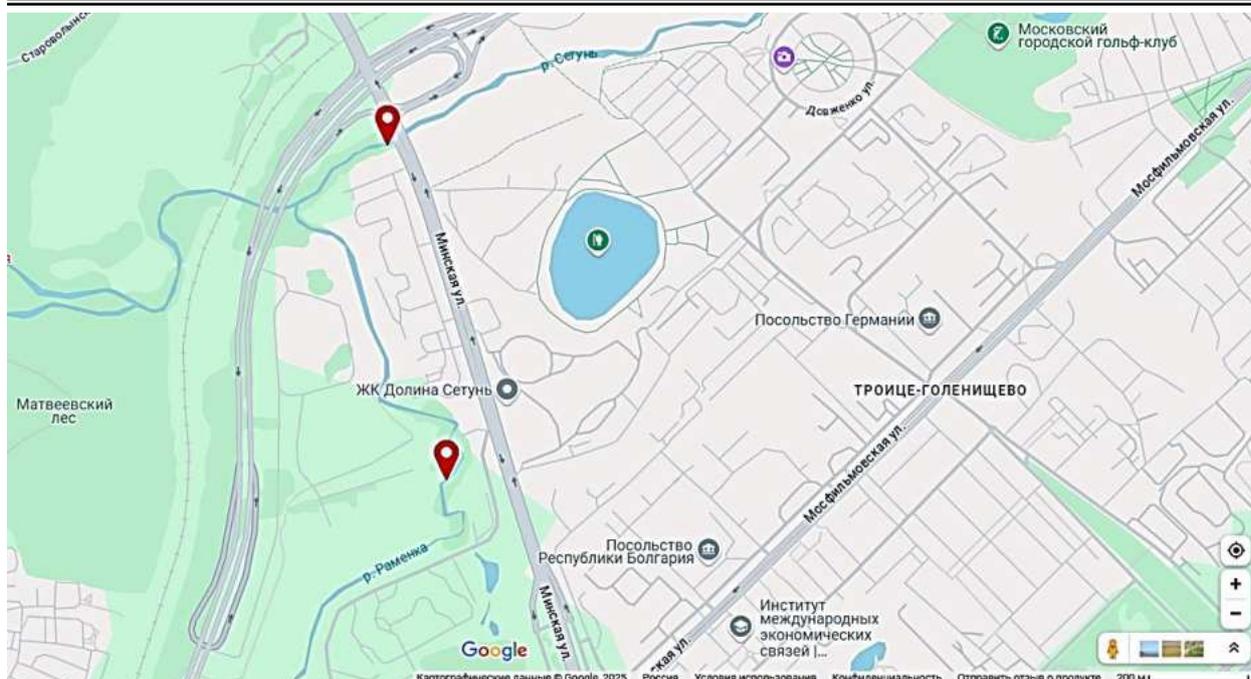


Рис. 1. Места отбора проб в реках Сетунь и Раменка.

Среди многообразия растений были выбраны 3 вида, встречающиеся на обеих точках: сныть обыкновенная (*Aegopodium podagraria*), одуванчик лекарственный (*Taraxacum officinale*) и крапива двудомная (*Urtica dioica*). Помимо этого, трижды отбирался папоротник (*Polypodiophyta*), однако встречен только у р. Раменка. В лаборатории растения промывались, высушивались при комнатной температуре и измельчались.

В дальнейшем фильтры со взвесью, донные отложения, почвы и растительность разлагались (экстрагировались) в царской водке, после чего проводился ртутный анализ.

Концентрацию общей ртути в воде определяли атомно-абсорбционным методом с зеемановской коррекцией неселективного поглощения на анализаторе ртути РА-915М («Люмэкс», г. Санкт-Петербург) с использованием программного обеспечения РАПИД. Метод измерения основан на восстановлении катионов Hg в пробе раствором хлорида олова (II), переносе атомарной ртути в аналитическую кювету анализатора потоком очищенного воздуха (метод «холодного пара») и измерении атомарного поглощения ртути на резонансной длине волны 253,7 нм. Концентрация ртути в пробе определялась по величине интегрального аналитического сигнала на основании градуировочной характеристики, предварительно установленной с использованием ГСО.

Содержание ртути в воздухе определялось в режиме мониторинга концентраций на атомно-абсорбционном спектрометре РА-915М в течение 20-30 минут.

Концентрации ртути в воде реки Сетунь находились ниже предела обнаружения (<0,3 нг/л для растворенной атомарной формы; <2 нг/л для растворенной ионной формы; <2 нг/л для общей растворенной), за исключением двух проб, отобранных в марте 2023 и 2024 гг. В них концентрации растворенной ионной ртути составили $3,5 \pm 0$ нг/л и $2,4 \pm 0,5$ нг/л; общей растворенной – $6,9 \pm 0,8$ нг/л и $5,4 \pm 1,9$ нг/л соответственно.

Концентрации ртути в пробах воды реки Раменка также в основном находились ниже предела обнаружения на протяжении всего периода опробования (растворенные атомарная и ионная формы). Концентрации общей растворенной формы ртути составили $10,7 \pm 3,6$ нг/л и $30,2 \pm 2,9$ нг/л марте и январе соответственно.

Концентрации ртути во взвеси были выше предела обнаружения во всех измерениях и менялись в диапазоне 7,8-23,7 нг/л для р. Сетунь; 2,5-23,5 нг/л для р. Раменка. Таким

образом, ртуть в исследуемых реках переносится преимущественно во взвешенном состоянии.

На рисунке 2 приведены измеренные содержания ртути в почвах, донных отложениях и растительности в обеих точках по датам отбора. Из графиков видно, что концентрации ртути в почвах р. Раменка на порядок превышают содержания в почвах р. Сетунь, достигая 540 мкг/кг. Стоит отметить, что эти содержания не превышают предельно допустимых концентраций, равных 2,1 мг/кг (ГН 2.1.7.2041-06..., 2006). Что касается донных отложений, содержания ртути в пробах из обеих рек, отобранных в один день, сопоставимы, либо незначительно больше в отложениях р. Сетунь.

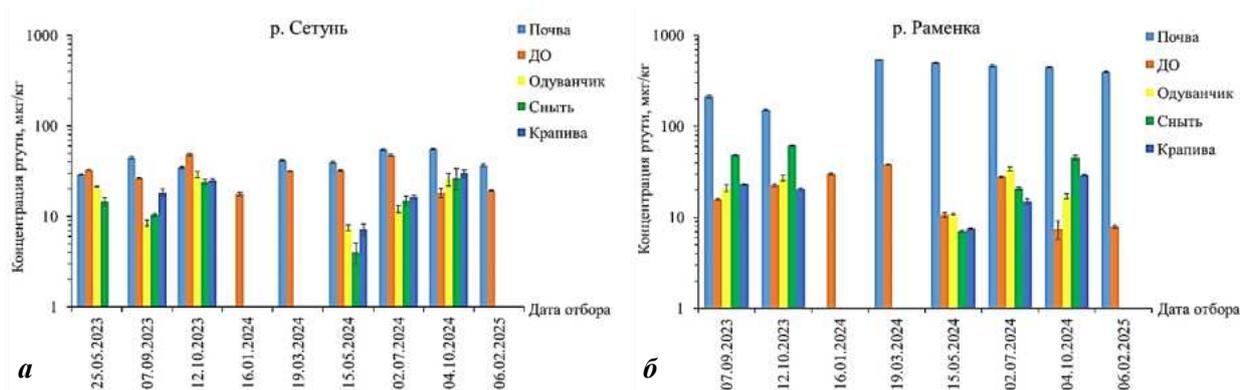


Рис. 2. Содержания ртути в почвах, донных отложениях и растительности (ось ординат в логарифмическом масштабе). *а* – река Сетунь, *б* – река Раменка

Среди всех видов растительности наилучшим концентратором ртути является сныть обыкновенная ($C_{\text{Hg}}^{\text{max}} = 61,5$ мкг/кг) и папоротник ($C_{\text{Hg}}^{\text{max}} = 110$ мкг/кг), отобранные у р. Раменка.

Содержания ртути в воздухе на обеих точках находятся в диапазоне 0,5-3,3 нг/м³ и соответствуют фоновым значениям в приземном слое атмосферы, составляющим 0,2-10 нг/м³ (Jonasson, Boyle, 1972; Lamborg et al., 2002; Lindqvist et al., 1991; Schroeder et al., 1998).

Концентрации ртути в талом снеге находились ниже предела обнаружения. Содержания во взвешенных частицах снега менялись в диапазоне 7,7-8,2 нг/л в марте 2024 г. в обеих точках.

Работа выполнена в рамках госбюджетного задания МГУ №121071200143-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. – 15 с.
2. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. – Новосибирск: Наука, 2000. – 222 с.
3. Насимович Ю.А. Реки, озера и пруды Москвы // Темный лес [Электронный ресурс] URL: https://web.archive.org/web/20200219185650/http://temnyjles.ru/Nasimovich_kraevdenie/reki.shtml (дата обращения: 02.06.2025)
4. Jonasson I.R., Boyle R.W. Geochemistry of mercury and origins of natural contamination of the environment // Can. Min. Metall. Bull.: Canada, 1972. V. 65(717). P. 32-39.

5. Lamborg C.H., Fitzgerald W.F., O'Donnell J., Torgersen T. A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002. V. 66(7). P. 1105–1118.
6. Lindqvist O., Johansson K., Aastrup M., Andersson A., Bringmark L., Hovsenius G., Haakanson L., Iverfeldt A., Meili M., Timm B. Mercury in the Swedish environment—recent research on causes, consequences and corrective methods // *Water Air Soil Pollut.*, 1991. V. 55(1–2). P. 1–261.
7. Schroeder W.H., Anlauf K.G., Barrie L.A., Lu J.Y., Steffen A., Schneeberger D.R., Berg T. Arctic springtime depletion of mercury // *Nature*, 1998. V. 394. P. 331–332.

MERCURY IN MINOR RIVERS OF MOSCOW (ON THE EXAMPLE OF THE SETUN' AND RAMENKA RIVERS)

Salavatova D.S., Fiaizullina R.V., Bychkov D.A.

*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia
salavatova-jamilya2012@yandex.ru*

Abstract. Various components of the natural environment of the minor rivers Setun' and Ramenka were studied: water, suspension, bottom sediments, adjacent soils, snow cover, air and vegetation. When entering natural waters, ionic forms of mercury can transform into thermodynamically more stable and migratory mobile ones. In this regard, coexisting mercury species in the river waters were separated: dissolved zero-valent, dissolved ionic, associated with organic ligands, adsorbed on suspension and gross. It was shown that mercury in the minor rivers Setun' and Ramenka is transported mainly in a suspended state. Mercury concentrations in the soils of the Ramenka river are an order of magnitude higher than the content in the soils of the Setun' river, reaching 540 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Keywords: mercury, mercury species, mercury in minor rivers, mercury in vegetation, mercury in bottom sediments, mercury in soils, mercury in snow cover, mercury in the air.

УДК 543.07

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОПЛАСТИКА В МОРСКИХ ОСАДКАХ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ОКСИТЕРМОГРАФИИ

Зайцева А.Е., Зуев Б.К., Ткаченко Е.А., Севастьянов В.С., Воропаев С.А.,
 Душенко Н.В.
 ГЕОХИ РАН, Москва
 mihneva.1999@yandex.ru

Аннотация. Анализ донных осадков арктических морей ведётся на протяжении многих лет. Интерес к микропластику в морских осадках возник недавно. Проблема загрязнения микропластинком почв, воздуха и вод активно изучается. В частности, есть работы по изучению загрязнений донных отложений Карского моря. Целью данного исследования было изучение возможности определения микропластика, в частности, полистирола, с помощью метода окситермографии. В донных отложениях Карского моря с помощью данного метода регистрируется потребление атмосферного кислорода и выделением углекислого газа в процессе программированного нагрева образца. Метод окситермографии является быстрым, более высокочувствительным чем термогравиметрия, с низким пределом обнаружения, и экологически безопасным и «безреагентным» способом. Полученные окситермограммы показали возможность использовать данный метод для поиска других видов микропластика в донных осадках.

Ключевые слова: микропластик, морские осадки, Карское море, окситермография

Загрязнение микропластиком природных сред — это проблема, вызванная повсеместным использованием пластических полимерных материалов, которая с каждым годом усугубляется. Частицы микропластика обнаружены на побережьях, на подводных склонах, в водной толще, воздухе, почве, а также в рыбе и Арктических льдах (Рис. 1). В настоящее время разработаны и продолжают создаваться различные методы отбора и обработки образцов для выявления микропластика. Анализ донных осадков арктических

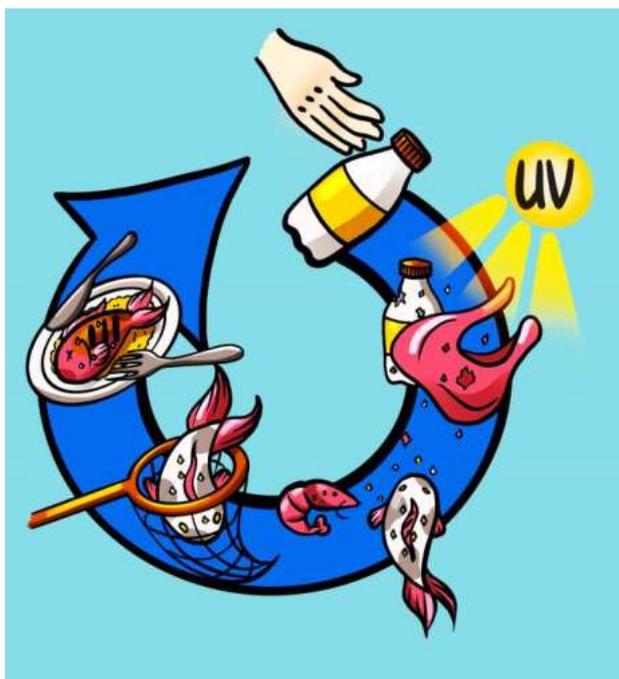


Рис. 1. Природный цикл микропластика.

морей ведётся уже много лет, однако интерес к микропластику в морских отложениях появился относительно недавно. В рамках настоящей работы предприняты первые шаги по исследованию донных осадков на наличие микропластика в эстуарии реки Обь в Карском море. Известно, что река Обь является судоходной и промысловой, и переносит в море значительное количество пластика. Он распадается на микрочастицы в процессе транспортировки и под воздействием факторов природного и химического выветривания.

В настоящей работе анализировали донные осадки, отобранные в ходе рейса 89 НИС «Академик Мстислав Келдыш» (рейс 69 в 2017), на станции 5588.

Она располагается на Обском шельфе Карского моря. С экологической точки зрения, в районе Обской губы, откуда поступает значительное количество техногенных веществ в море, а также в проливе Вилькицкого, соединяющем Карское и Лаптевых моря, происходит обмен водами и естественный выход Карского моря. В результате этих процессов происходит перенос частиц микропластика как в водной среде, так и захоронение в донных отложениях.

Сжигание проводили на лабораторной установке окситермографа. Метод окситермографии — это современный способ определения органического углерода, основанный на программируемом высокотемпературном окислении органического вещества в потоке атмосферного воздуха с одновременным измерением расхода молекулярного кислорода. Помимо кислорода, можно также фиксировать выделяющийся углекислый газ. По сути, окситермография напоминает метод термогравиметрии, при котором регистрируется потеря массы вещества в результате его термодеструкции. Однако в отличие от термогравиметрии, в окситермографии основным показателем протекания химических процессов является потребление или выделение кислорода при программируемом нагреве образца в газовой среде. Кроме того, этот метод обладает значительно большей чувствительностью и более низким порогом обнаружения по сравнению с термогравиметрией. Окситермография — это безопасный, быстрый и экологически чистый «безреагентный» метод, поскольку в качестве окислителя используется атмосферный кислород. Применяя этот метод, можно отслеживать динамику окисления органического вещества в морских осадках.

Окситермограф компьютеризирован, и работа с окситермограммой проводится в специально разработанном программном обеспечении. Навески сухих осадков 5-7 мг и полистирола 0.3-0.7 мг взвешивали на аналитических весах фирмы ОХАУС РА-64С (с НПВ 65 г и дискретностью 0.1 мг). Оптимальные условия термического окисления представлены на рис. 2.

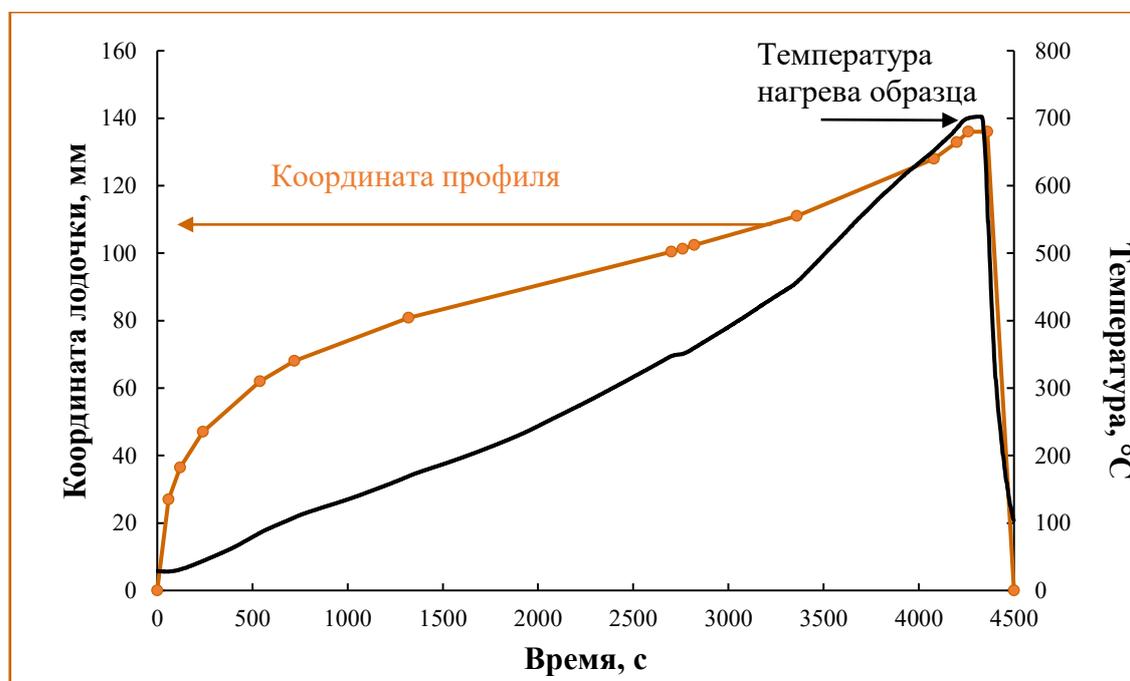


Рис. 2. Временные развертки координаты и температуры поверхности лодочки с образцом, с постепенным нагревом 10 град./мин.

Образцы морских осадков прокаливали на воздухе при температуре $+800^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа в муфельной печи, добавляли измельченный полистирол (размер частиц <5 мм, концентрация полистирола в образце 18.7% и 38%).

Окситермография требует минимальной навески – 0,006 г. Поскольку микропластика в образцах мало, и он неравномерно распределен в образце, возможно исследуемые частицы не попали в исследуемую нами навеску, поэтому при всех достоинствах окситермографии этот метод показал небольшое расхождение линий (Рис. 3).

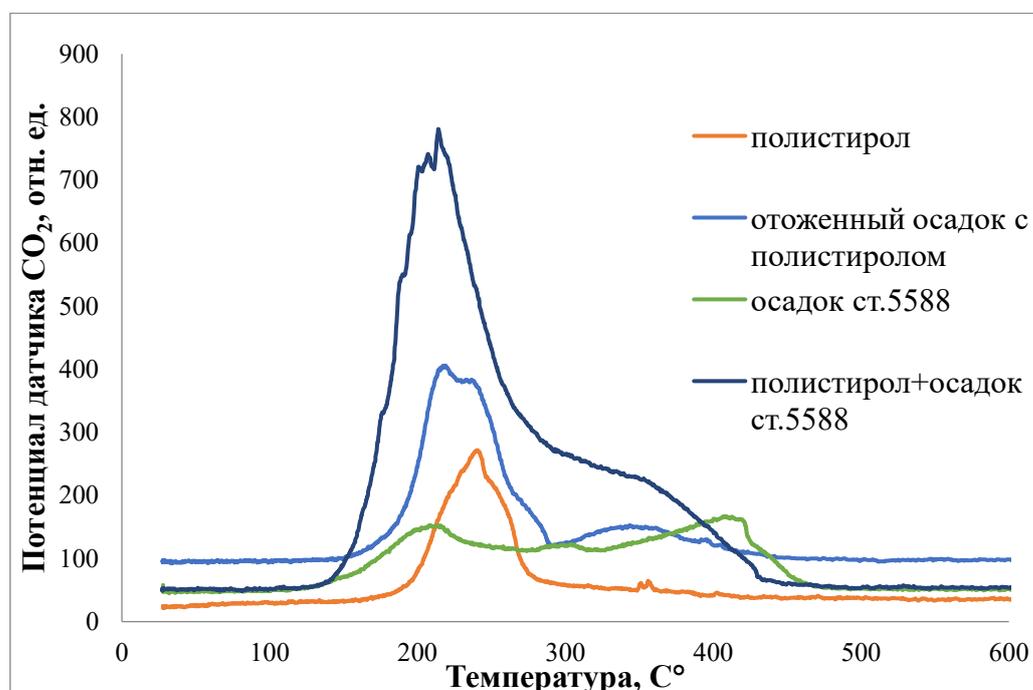


Рис. 3. Окситермограмма донных отложений, полистирола и осадков с добавлением полистирола.

Анализ полученных графиков показал наличие матричного эффекта: взаимодействие пластика с минеральным веществом осадка изменяет показатель окситермографии. Возможны продолжения исследования с использованием искусственных или природных образцов, близких по составу к образцам осадков Карского и других морей, или разработка методики выделения микропластика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bagaev A.V. et al. “Investigations of plastic contamination of seawater, marine and coastal sediments in Russian seas: a review” –J. Environmental Science and Pollution Research, 2021.
2. Воропаев С.А., Севастьянов В.С., Душенко Н.В., Брюханов А.Л. Оценка потока метана со дна Карского моря // Доклады РАН. Науки о Земле, 2023. Т. 512(1), С. 138–142.
3. Галимов Э.М., Кодина Л.А., Степанец О.В., Коробейник Г.С. Биогеохимия Российской Арктики. Карское море. Результаты исследований по проекту SIRRO 1995–2003 гг. //Геохимия. 2006. Т. 11. С. 1139-1191.
4. Editor(s): Arif Ahamad et al. «Plastic and Microplastic in the Environment: Management and Health Risks», 2022, DOI:10.1002/9781119800897.
5. Editor(s): M. Shakhnavaz et al. “Microplastic Pollution”, 2024.
6. Зуев Б.К., Моржухина С.В. Окситермография–новый метод определения органического вещества в природных объектах. // Вестник Московского государственного областного

- университета. Серия: Естественные науки. 2009. №. 4. С. 47-52.
7. Чубаренко И.П. и др. «Микропластик в морской среде», М. Научный мир, 2021.
 8. Маккавеев П.Н. «Перенос материковых вод через пролив Вилькицкого в сентябре 2017 и 2018 гг.» // Океанология, 2020, т. 60, № 3, С. 355–363.
 9. Севастьянов В.С., Федулова В.Ю., Кузнецова О.В., Наймушин С.Г., Душенко Н.В., Федулов В.С., Кривенко А.П., Малова А.И., Ткаченко Е.А. Особенности распределения CH_4 и CO_2 в осадках Арктических морей // Геохимия. 2023. Т. 68(2). С. 163-172.

THE STUDY OF MICROPLASTICS IN MARINE SEDIMENTS USING THE METHOD OF OXYTHERMOGRAPHY

Zaitseva A.E., Zuev B.K., Tkachenko E.A., Sevastyanov V.S.,
Voropaev S.A., Dushenko N.V.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry
of the Russian Academy of Sciences, Moscow
mihneva.1999@yandex.ru

Abstract. Arctic seas bottom sediments analysis has been carried for many years. Microplastics in marine sediments has interest emerged recently. Microplastic pollution of soils, air and waters problem is being actively studied. In particular, some studies about the pollution of the bottom sediments of the Kara Sea are available. The purpose of this study was to study the possibility of microplastics determining, for instance, polystyrene, using the oxythermography method. The samples chemical processes are recorded by atmospheric oxygen consumption and carbon dioxide release during programmed heating in the bottom sediments of the Kara Sea. The oxythermography method is fast, more sensitive than thermogravimetry, with a low detection limit, an environmentally friendly and "non-reactive" method. The obtained oxythermograms showed the possibility of searching other types of microplastics in bottom sediments by this method.

Keywords: microplastics, marine sediments, Kara Sea, oxythermography

УДК 542.61

РАЗЛОЖЕНИЕ ГОРНЫХ ПОРОД С ПОМОЩЬЮ СМЕСИ СУЛЬФАТА И БИФТОРИДА АММОНИЯ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

Молчанов В.П.¹, Медков А.И.², Иванников С.И.²

¹Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Россия, г. Владивосток,

²Институт химии ДВО РАН, Россия, г. Владивосток,

vptol@mail.ru

Аннотация. Разработана новая методика пробоподготовка образцов горных пород для элементного анализа методами атомно-эмиссионной (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). В качестве объектов исследования служили международные стандартные образцы состава горных пород GM (гранит), JA-2 (андезит), BHVO-1 (базальт) и JR-1 (риолит), в которых методом ИСП-АЭС определяли основные элементы (Ti, Al, Mn, Ca, Mg, Fe, Na, K, P) в пересчёте на оксиды, а методом ИСП-МС — микроэлементы (Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pb, Th и U). Для полного разложения минералы подвергали взаимодействию со смесью бифторида и сульфата аммония при нагревании.

Ключевые слова: горные породы, сульфат аммония, бифторид аммония, элементный анализ, методы плазменной спектрометрии, новый метод пробоподготовки

При анализе горных пород большое значение имеет пробоподготовка, обеспечивающая перевод компонентов пробы в раствор с последующим определением содержания элементов различными инструментальными методами анализа (Zhong Y. et al, 2022). Именно стадия химической пробоподготовки определяет правильность всего анализа в целом, является самой сложной и продолжительной, особенно для трудно вскрываемых геологических образцов. Поэтому остаётся актуальным поиск альтернативных процедур подготовки образцов к элементному анализу.

В качестве последних достижений пробоподготовки к элементному и изотопному анализам геологических проб рассматриваются аналитические схемы, основанные на использовании фторида и бифторида аммония (Zhang W., Hu Z., 2019; O'Hara M.J. et al, 2017; Liu H. et al, 2023; Ujvari G. et al, 2021). В отличие от кислотного разложения, взаимодействие минералов с этими реагентами протекает в расплаве солей при температурах 190-230°C и, следовательно, не ограничено температурой кипения раствора, в результате чего достигается более полное вскрытие и последующее извлечение в раствор элементов пробы. После фторирования пробы растворяют в кислотах и получают раствор для последующего инструментального анализа. При этом для силикатных пород с высоким содержанием кремния в растворы вместе с элементами породы переходит основная масса гексафторосиликата аммония, что повышает общее количество растворенных веществ и, как было отмечено выше, является мешающим фактором анализа. Поэтому следующим этапом пробоподготовки является обработка профторированной пробы азотной кислотой для удаления кремния в виде SiF_4 . Эта операция осуществляется в несколько этапов, сначала к пробе добавляется концентрированная азотная кислота и раствор выпаривается досуха, затем сухой остаток снова растворяется уже в разбавленной азотной кислоте. Вся процедура растворения является достаточно длительной и занимает не менее 7 часов (O'Hara M.J. et al, 2017).

Ранее были (Medkov M.A. et al, 2022) исследованы возможности вскрытия некоторых минералов с использованием смеси бифторида и сульфата аммония твердофазным взаимодействием при температуре 340-360°C. В этом случае кремний из пробы удаляется в возгон в виде $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, что позволяет снизить количество растворенных твердых веществ в конечном растворе и избежать образования малорастворимых фторидов.

Настоящее исследование посвящено проверке нового способа пробоподготовки с использованием смеси бифторида и сульфата аммония для элементного анализа некоторых стандартных образцов силикатных горных пород методами плазменной спектрометрии (ИСП-АЭС и ИСП-МС).

Материалом для проведения эксперимента послужили международные стандартные образцы состава горных пород GM (гранит), JA-2 (андезит), BHVO-1 (базальт) и JR-1 (риолит). Методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой выполнено определение главных элементов в пересчете на оксиды TiO_2 , Al_2O_3 , MnO , CaO , MgO , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 . Методом ИСП-МС выполнено определение микроэлементного состава исследуемых образцов на содержание Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pb, Th и U. Для полного разложения минералов использовано взаимодействие пород со смесью бифторида и сульфата аммония при нагревании до 350°C в течение 2 ч. Установлено, что после такой процедуры все компоненты исследуемых образцов полностью растворяются в 13 %-ной азотной кислоте. Элементный анализ на микро- и макрокомпоненты растворов показал хорошее совпадение с сертифицированными характеристиками, что свидетельствует о полноте перехода компонентов пород в раствор. Исследован механизм взаимодействия минералов, входящих в состав горных пород, с бифторидом и сульфатом аммония. Установлено, что совмещение стадий фторирования и

сульфатизации позволяет эффективно вскрывать силикатные горные породы. Это происходит благодаря разрыву связей Si-O с участием NH_4HF_2 с образованием простых и комплексных фторидов и переводу нерастворимых фторидов элементов анализируемых проб в более растворимые сульфаты с участием $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Показано, что кремний в процессе пробоподготовки удаляется в возгон в виде $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, в результате чего достигается значительное снижение массы растворенных солей, поскольку кремний является основным компонентом силикатных горных пород. Достоинством предлагаемой методики, например, по сравнению с кислотным разложением является её экспрессность и полнота вскрытия за счет снижения количества стадий в процессе разложения горных пород.

Таким образом, смесь NH_4HF_2 с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ можно рекомендовать в качестве нового перспективного реагента для разложения силикатных горных пород в процессе пробоподготовки для последующего элементного анализа современными инструментальными методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-17-00093 (<https://rscf.ru/project/23-17-00093>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhong Y., Ji M., Hu Y., Li G., Xiao X. // Journal of Chromatography A. 2022. Vol. 1681 Article 463458. DOI: [10.1016/j.chroma.2022.463458](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463458).
2. Zhang W., Hu Z. // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2019. Vol. 160. Article 105690. DOI: [10.1016/j.sab.2019.105690](https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105690).
3. O'Hara M.J., Kellogg C.M., Parker C.M., Morrison S.S. et al. // Chemical Geology. 2017. V. 466. P. 341–351. [https://doi: 10.1016/j.chemgeo.2017.06.023](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.023).
4. Liu H., Hu Z., Tao H., Zhang W., Zong K. et al. // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2023. Vol. 38. N 5. P. 1146-1154. DOI: [10.1039/D3JA00012E](https://doi.org/10.1039/D3JA00012E).
5. Ujvari G., Urs K., Horschinegg M., Wegner W. et al. // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2021. Vol.35. N.11. DOI: [10.1002/rcm.9081](https://doi.org/10.1002/rcm.9081).
6. Medkov M.A., Krysenko G.F., Epov D.G., Dmitrieva E.E. // Trends in chemical engineering. 2022. Vol. 20. P.91-102.

DIGESTION ROCKS USING THE AMMONIUM SULFATE AND AMMONIUM BIFLUORIDE MIXTURE FOR ELEMENT ANALYSIS

Molchanov V.P.¹, Medkov M.A.², Ivannikov S.I.²

¹*Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia*

²*Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia*

vpmol@mail.ru

Abstract: A new technique has been developed for the sample preparation of rock samples for elemental analysis using atomic emission (ICP- AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) methods. The objects of the study were international standard rock composition samples GM (granite), JA-2 (andesite), BHVO-1 (basalt) and JR-1 (rhyolite), in which the main elements (Ti, Al, Mn, Ca, Mg, Fe, Na) were determined using the ICP-NPP method., K, P) in terms of oxides, and by the ICP method-MC — trace elements (Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Pr,

Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pb, Th and U). For complete decomposition, the minerals were exposed to a mixture of bifluoride and ammonium sulfate upon heating.

Keywords: rocks, ammonium sulfate, ammonium bifluoride, elemental analysis, plasma spectrometry methods, new sample preparation method.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абдрахимов А.М.	192	Ежов В.Ф.	196
Алексеев В.А.	86	Ермолаев Д.Н.	118
Алферьева Я.О.	35, 57, 80	Ермолаева В.Н.	118
Аранович Л.Я.	47		
Артемьев Г.Д.	210	Жанг Р.	177
Ахмеджанова Г.М.	124, 214	Жариков А.В.	219
		Жаркова Е.В.	165
Базилевский А.Т.	141		
Баренбаум А.А.	145	Зайцева А.Е.	233
Безмен Н.И.	153	Захарченко Е.С.	24, 27, 112
Бенделиани А.А.	10	Зиновьева Н.Г.	35, 80
Бобров А.В.	10, 27	Зуев Б.К.	233
Бугаев И.А.	90		
Булат С.А.	196	Иванников С.И.	236
Бухтияров П.Г.	47	Иванов М.А.	156, 161, 169, 174, 187
Бычков А.Ю.	90		
Бычков Д.А.	38, 228	Карасева О.Н.	223
		Ковальская Т.Н.	118
Ван К.В.	42	Ковальский Г.А.	118
Варламов Д.А.	118	Коптев-Дворников Е.В.	38
Верченко П.А.	112	Коржинская В.С.	42, 94, 99
Виноградова Ю.Г.	5	Корнеева А.А.	32, 122
Вирюс А.А.	66, 72, 75	Корочанцев А.А.	192
Воронин М.В.	27	Косова С.А.	66, 122
Воропаев С.А.	233	Котельников А.Р. ...	32, 42, 63, 80, 122, 124, 214
		Котельникова З.А.	124
Глазовская Л.И.	150	Котова Н.П.	99, 108
Гнучев Я.Ю.	38	Красильников А.С.	141, 174
Горбачев П.Н.	105, 153	Кузин А.М.	127, 205
Горнова Е.С.	10	Кузина Д.М.	196
Григорьева М.Л.	216		
Гришанцева Е.С.	216	Лакштанов Л.З.	223
Гусева Е.Н.	156, 161	Леонова М.А.	177
		Ли Юань	141
Дрожжина Н.А.	122, 124	Лоренц К.А.	165
Душенко Н.В.	57, 233		

Луканин О.А.	165	Сук Н.И.	32, 42, 63, 122, 124
Майкл Г.Г.	141	Султанов Д.М.	47
Максе Л.П.	182	Теплякова С.Н.	192
Малинкина Г.В.	214	Ткаченко Е.А.	233
Малышев Д.Г.	187	Федулов В.С.	57
Мальковский В.И.	219	Федькин В.В.	18
Марков Г.П.	177	Фяйзуллина Р.В.	228
Медков А.И.	236	Ханин Д.А.	223
Мироненко М.В.	210	Хисина Н.Р.	192
Молчанов В.П.	236	Ходоревская Л.И.	66
Муфтахетдинова Р.Ф.	196	Хэд Дж.	169
Некрасов А.Н.	47, 105, 108	Цельмович В.А.	196
Николаева И.Ю.	216	Чайчук К.Д.	118
Новиков М.П.	42, 105	Чевычелов В.Ю.	72, 75
Павлов В.Э.	177	Черткова Н.В.	24
Персиков Э.С.	47	Четвериков Ю.О.	196
Прохорова А.В.	52	Чуканов Н.В.	118
Пунанова С.А.	52	Шапошникова О.Ю.	47
Редькин А.Ф.	108	Шарапова Н.Ю.	27
Родкин М.В.	52	Шацкий А.Ф.	5, 14
Рукавишникова Т.А.	52	Шорников С.И.	132, 136, 201
Русак А.А.	57, 80	Щекина Т.И.	35, 57, 80
Салаватова Д.С.	228	Яковлев Г.А.	196
Сафонов А.В.	210	Яковлев О.И.	201
Сафонов О.Г.	24		
Севастьянов В.С.	233		
Сеткова Т.В.	112		
Спивак А.В.	24, 27, 112		
Степанов К.М.	14		

ОГЛАВЛЕНИЕ

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ РТ ПАРАМЕТРАХ

СИСТЕМА ДИОПСИД-ЖАДЕИТ-CO ₂ ПРИ 3–6 ГПа Виноградова Ю.Г	5
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ФЛОГОПИТА В МАНТИИ ЗЕМЛИ Горнова Е.С., Бенделиани А.А., Бобров А.В.....	10
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДОЛОМИТА С КЛИНОПИРОКСЕНОМ В СИСТЕМАХ CaMg(CO ₃) ₂ ±NaAlSi ₂ O ₆ ±CaMgSi ₂ O ₆ ПРИ 3–6 ГПа Степанов К.М., Шацкий А.Ф.	14
СУБДУКЦИЯ МАКСЮТОВСКОГО ЭКЛОГИТ-ГЛАУКОФАНСЛАНЦЕВОГО КОМПЛЕКСА: ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ВОПРОСЫ Федькин В.В.	18
СТРУКТУРА ДИГИДРАТА ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ: СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ В ЯЧЕЙКЕ С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЯМИ Черткова Н.В., Спивак А.В., Захарченко Е.С., Сафонов О.Г.	24
<i>IN SITU</i> ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ KFeS ₂ ПРИ БАРИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ДО 30 ГПа Шарапова Н.Ю., Спивак А.В., Захарченко Е.С., Воронин М.В., Бобров А.В.....	27

ОБРАЗОВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГМ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Nb И Ta В СИСТЕМЕ ТАНТАЛО-НИОБАТ – АЛЮМОСИЛИКАТНЫЙ РАСПЛАВ Котельников А.Р., Сук Н.И., Корнеева А.А.	32
---	----

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ФЛЮИД-РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ

ШЕЕЛИТ-ПОВЕЛЛИТОВЫЙ ИЗОМОРФИЗМ НА КОНТАКТЕ КАЛЬЦИТА И ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИ 750°С И 1КБАР Алферьева Я.О., Зиновьева Н.Г., Щекина Т.И.....	35
РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Zr _{0.5} Hf _{0.5} SiO ₄ В АЛЮМОСИЛИКАТНОМ РАСПЛАВЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 800°С, 1000°С И ДАВЛЕНИЯХ 200, 400 МПа Коржинская В.С., Сук Н.И., Котельников А.Р., Новиков М.П., Ван К.В.....	42
НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ БАЗАЛЬТОВЫЙ РАСПЛАВ - МЕТАН ВОДОРОДНЫЙ ФЛЮИД ПРИ УМЕРЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ) Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Аранович Л.Я., Султанов Д.М., Шапошникова О.Ю., Некрасов А.Н.	47

СИСТЕМАТИКА ХАРАКТЕРА СВЯЗИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДНЫХ, УГЛЕКИСЛЫХ И ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ С СОСТАВОМ БИОТЫ И РАЗНЫХ ГОРИЗОНТОВ КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ ЗЕМНОЙ КОРЫ	
Родкин М.В., Пунанова С.А., Прохорова А.В., Рукавишникова Т.А.....	52
ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ВОДЫ В КИСЛЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛАХ МЕТОДАМИ ИК И КР-СПЕКТРОСКОПИИ	
Русак А.А., Алферьева Я.О., Душенко Н.В., Федулов В.С., Щекина Т.И.....	57
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СФАЛЕРИТА В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ ПРИ T=900°C И P=2 КБАР	
Сук Н.И., Котельников А.Р.	63
ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И СОСТАВА РАСПЛАВА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ F И Сl В СИСТЕМЕ БИОТИТ - ГРАНИТНЫЙ РАСПЛАВ	
Чевычелов В.Ю., Вирюс А.А.	72
ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ F И Сl МЕЖДУ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИМСЯ ИЗ РАСПЛАВА БИОТИТОМ И ГРАНИТНЫМ РАСПЛАВОМ В СУБЛИКВИДУСНЫХ УСЛОВИЯХ	
Чевычелов В.Ю., Вирюс А.А.	75
ПОВЕДЕНИЕ ГЛАВНЫХ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ, ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА С ДОЛОМИТОМ ПРИ 700°C И P _{H₂O} = 1 КБАР В ПРИСУТСТВИИ ФТОРА	
Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г., Алферьева Я.О. Котельников А.Р., Русак А.А.	80
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РУДООБРАЗОВАНИЕ	
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КВАРЦЕВОГО ГЕОТЕРМОМЕТРА	
Алексеев В.А.....	86
АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕЙЗЕРИТОВ, КАК ИНДИКАТОР ЭВОЛЮЦИИ СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ КАМЧАТКИ	
Бугаев И.А., Бычков А.Ю.....	90
ПОВЕДЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛЬЦИЯ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ПРИРОДНОГО ПИРОХЛОРА В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ	
Коржинская В.С.	94
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПРИРОДНОГО ПИРОХЛОРА И ОКСИДА НИОБИЯ В ХЛОРИДНЫХ ВОДНЫХ ФЛЮИДАХ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)	
Котова Н.П., Коржинская В.С.....	99
О ГЕНЕЗИСЕ КУЛАРИТА	
Новиков М.П., Некрасов А.Н., Горбачев П.Н.	105
ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ NaF С ОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ НИОБИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ	
Редькин А.Ф., Котова Н.П., Некрасов А.Н.	108

СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ**СИНТЕЗ И БАРИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СОЕДИНЕНИЯ $\text{NaGaGe}_2\text{O}_6$ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОКСЕНА**

Верченко П.А., Сеткова Т.В., Спивак А.В., Захарченко Е.С. 112

ЦИРКОНО- И ТИТАНОСИЛИКАТЫ — ИНДИКАТОРЫ ЩЕЛОЧНОСТИ В ЩЕЛОЧНЫХ ПЕГМАТИТАХ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

Ковальская Т.Н., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Ковальский Г.А.,

Варламов Д.А., Чайчук К.Д., Ермолаев Д.Н. 118

СИНТЕЗ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ С ГАЛЛИЕМ И ГЕРМАНИЕМ

Котельников А.Р., Корнеева А.А., Косова С.А., Сук Н.И., Дрожжина Н.А. 122

ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ И ИХ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ

Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А.,

Ахмеджанова Г.М., Дрожжина Н.А. 124

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ, РАСПЛАВОВ И ФЛЮИДОВ**О ФЛЮИДНОЙ СТАДИИ ВНЕДРЕНИЯ МАНТИЙНОЙ ИНТРУЗИИ В ЗЕМНУЮ КОРУ ПО ДАННЫМ СЕЙСМИЧЕСКИХ НАБЛЮДЕНИЙ МОГТ И ГСЗ**

Кузин А.М. 127

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_4\text{O}_{10}$

Шорников С.И. 132

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Шорников С.И. 136

ПЛАНЕТОЛОГИЯ, МЕТЕОРИТИКА И КОСМОХИМИЯ**МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТРЁХ ПОСТОЯННО ЗАТЕНЁННЫХ И ДВУХ НОРМАЛЬНО ОСВЕЩАЕМЫХ ДНИЩ ЛУННЫХ КРАТЕРОВ**

Базилевский А.Т., Красильников А.С., Ли Юань, Майкл Г.Г. 141

ВИРТУАЛЬНО-КОРПУСКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ ГРАВИТАЦИИ В КОСМОСЕ И ЕГО ДЕЙСТВИЕ НА ФОТОНЫ СВЕТА И ДВИЖЕНИЕ СОЛНЦА В ГАЛАКТИКЕ

Баренбаум А.А. 145

ПЛАНАРНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ В ЦИРКОНЕ ИЗ ИМПАКТИТОВ И УСЛОВИЯ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Глазовская Л.И. 150

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХОНДРИТОВОЙ СТРУКТУРЫ УГЛИСТЫХ МЕТЕОРИТОВ ПРИ $T = 1000^\circ\text{C}$, $P = 1$ КБАР В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА

Горбачев П.Н., Безмен Н.И. 153

ПРОСТРАНСТВЕННО-ГЕНЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ КОРОН – ИСТОЧНИКОВ МОЛОДЫХ ЛОПАСТНЫХ ПОЛЕЙ И КРУПНЫХ ВУЛКАНОВ ВЕНЕРЫ

Гусева Е.Н., Иванов М.А. 156

СРАВНЕНИЕ РИФТОГЕНЕЗА И ВУЛКАНИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОБЛАСТЕЙ АТЛА И БЕТА, ВЕНЕРА Гусева Е.Н., Иванов М.А.	161
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА ОЛИВИНА И ХРОМИТА ПАЛЛАСИТА СЕЙМЧАН Жаркова Е.В., Лоренц К.А., Луканин О.А.	165
РУСЛО БАЛТИС ВАЛЛИС НА ВЕНЕРЕ: ТОПОГРАФИЧЕСКАЯ КОНФИГУРАЦИЯ, МОРФОЛОГИЯ И ВЕРОЯТНЫЙ СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ Иванов М.А., Хэд Дж.	169
ОЦЕНКА ФАКТОРА СМЕЩЕНИЯ МЕСТНОГО И ПРИВНЕСЁННОГО МАТЕРИАЛА В ВЫБРОСАХ КРАТЕРА ЛАНГРЕН Красильников А.С., Иванов М.А.	174
ПЕТРОМАГНИТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СРЕДНЕОРДОВИКСКИХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД ЛЕНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ Леонова М.А., Марков Г.П., Жанг Р., Павлов В.Э.	177
МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФРАГМЕНТОВ: ОБЪЕКТ, ВЗРЫВ, ГИПОТЕЗА ЖЕЛЕЗНОГО БОЛИДА Максе Л.П.	182
ЭВОЛЮЦИЯ ВУЛКАНИЗМА ЦЕНТРАЛЬНОГО ТИПА НА ВЕНЕРЕ (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ) Мальшев Д.Г., Иванов М.А.	187
ФРАГМЕНТ (КЛАСТ) УГЛИСТОГО ХОНДРИТА В ЖЕЛЕЗНОМ МЕТЕОРИТЕ ЭЛЬГА Хисина Н.Р., Теплякова С.Н., Корочанцев А.А., Абдрахимов А.М.	192
ПЕРВОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ ЧАСТИЦ С ОЛОВОМ И МЕДЬЮ В МАГНИТНОЙ КОМПОНЕНТЕ КОСМИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ИЗ АНТАРКТИДЫ, СОБРАННОГО МАГНИТНОЙ ЛОВУШКОЙ Цельмович В.А., Кузина Д.М., Муфтахетдинова Р.Ф., Яковлев Г.А., Ежов В.Ф., Четвериков Ю.О., Булат С.А.	196
ПАРАМЕТРЫ КОНДЕНСАЦИИ ПЕРОВСКИТА, КАК НАИМЕНЕЕ ЛЕТУЧЕГО СОЕДИНЕНИЯ $CaIS$ Шорников С.И., Яковлев О.И.	201
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОМАТЕРИАЛОВ	
О СТРУКТУРНО-ТЕКСТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ МАССИВОВ ПОРОД ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ФЛЮИДНЫХ ПОТОКОВ ПО ДАННЫМ СЕЙСМИЧЕСКИХ НАБЛЮДЕНИЙ Кузин А.М.	205

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОЭКОЛОГИЯ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УДАЛЕНИЯ УРАНА МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ ФОСФОРА ИЗ ПРОБЫ ВОДЫ, ОТОБРАННОЙ ВБЛИЗИ ШЛАМОХРАНИЛИЩ «ЭХЗ»

Артемьев Г.Д., Мироненко М.В., Сафонов А.В. 210

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И ТРАНСПОРТА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (Ni, Cu, Zn, Pb) В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Ахмеджанова Г.М., Малинкина Г.В., Котельников А.Р. 214

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В РАКОВИНАХ ДВУСТВОРЧАТЫХ МОЛЛЮСКОВ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Гришанцева Е.С., Николаева И.Ю., Григорьева М.Л. 216

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ОБРАЗЦОВ ГРАНИТОГНЕЙСОВ УЧАСТКА ЕНИСЕЙСКИЙ НИЖНЕКАНСКОГО МАССИВА, КРАСНОЯРСКИЙ КРАЙ

Жариков А.В., Мальковский В.И. 219

АДСОРБЦИЯ КАДМИЯ НА ТАЛЬКЕ (КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ)

Карасева О.Н., Ханин Д.А., Лакштанов Л.З. 223

РТУТЬ В МАЛЫХ ВОДОТОКАХ г. МОСКВЫ (НА ПРИМЕРЕ РЕК СЕТУНЬ И РАМЕНКА)

Салаватова Д.С., Фяйзуллина Р.В., Бычков Д.А. 228

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОПЛАСТИКА В МОРСКИХ ОСАДКАХ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ОКСИТЕРМОГРАФИИ

Зайцева А.Е., Зувев Б.К., Ткаченко Е.А., Севастьянов В.С.,
Воропаев С.А., Душенко Н.В. 233

РАЗЛОЖЕНИЕ ГОРНЫХ ПОРОД С ПОМОЩЬЮ СМЕСИ СУЛЬФАТА И БИФТОРИДА АММОНИЯ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

Молчанов В.П., Медков А.И., Иванников С.И. 236

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 240

ОГЛАВЛЕНИЕ 243

Научное издание

**ТРУДЫ ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ,
ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
(ВЕСЭМПГ-2025)**

Москва, 2025 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 Е.Л. Тихомирова.
Корректор: О.Б. Вереина.

Компьютерная верстка произведена
в Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции
Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского.

Подписано в печать 20.10. 2025 г. Формат 60x84/8
Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 28.7
Тираж 40 экз. Заказ № 25-1.
Полиграфическая база ГЕОХИ РАН.
Москва 119991, ул. Косыгина, 19.