

**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-2022)**



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 - 2022)**



Moscow

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

<b>Заместитель ответственного редактора</b> проф. дгмн О.Г. Сафонов	<b>Ответственный редактор</b> проф. дгмн О.А. Луканин	<b>Ответственный секретарь</b> Е.Л. Тихомирова
--	--	---

---

**Редакционная коллегия**

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

---

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 2022. / Отв. редактор О.А. Луканин, - М: ГЕОХИ РАН, 2022, 418 с.  
ISBN 978-5-905049-28-6

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2022 года с описанием результатов оригинальных научных исследований, новых методов и идей, ориентированных на практическое решение широкого спектра проблем современной экспериментальной геохимии.

<b>Editor-in-Chief</b> prof. Dr of Geol.-Min. Sci. O.A. Lukanin	<b>Executive Secretary</b> E.L. Tikhomirova
<b>Deputy Editor-in-Chief</b> Prof. Dr of Geol.-Min. Sci. O.G. Safonov	

---

**Editorial Board**

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

Proceedings of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry.  
Moscow 2022 / Ed. O.A. Lukanin, M.: GEOKHI RAS, 2022, 418 p.  
ISBN 978-5-905049-28-6

The results of original research, new methods and idea focused on practiciable decides of wide specra of problems of modern experimental geochemistry are presented in short papers on materials of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry 2022.

**ISBN 978-5-905049-28-6**

© Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2022

УДК 551.14

**ТИТАН И ХРОМ В СОСТАВЕ МАНТИЙНЫХ ФЛОГОПИТОВ: РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ****Бенделиани А.А.<sup>1,2</sup>, Еремин Н.Н.<sup>1</sup>, Бобров А.В.<sup>1,2,3</sup>**<sup>1</sup>Геологический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва<sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва<sup>3</sup>Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка  
*a.bendeliani@outlook.com*

**Аннотация.** На основании проведенного экспериментального изучения систем перидотит- $K_2CO_3-H_2O$  и базальт- $K_2CO_3-H_2O$  при 7 ГПа и 900-1200°C, а также результатов атомистического компьютерного моделирования серий твердых растворов Ti- и Cr-содержащих флогопитов, сделан вывод о возможности кристаллизации титансодержащих флогопитов только в условиях корово-мантийного взаимодействия. В таких системах ожидается оптимальное для кристаллизации флогопита соотношение петрогенных элементов, а коровая составляющая позволит накопиться в его составе титану в большей степени, чем хрому, что согласуется с литературными данными о составе сингенетических с алмазом флогопитов и подтверждает идею Н.В. Соболева о том, что находки флогопитов из включений в природных алмазах можно рассматривать, как индикатор парагенезиса.

*Ключевые слова:* флогопит, мантия, эксперимент, атомистическое моделирование

При изучении термодинамических условий генезиса алмаза, наибольшее внимание уделяется составу сингенетических включений. А при разграничении природных алмазов на парагенетические ассоциации, важную роль играют не только главные компоненты, но и примеси в составе минералов. Однако, мало внимания уделяют редким включениям слюды, которые являются контейнерами OH, F и Cl. Впервые на информативность их состава обратил внимание академик Н.В. Соболев, указав на высокие концентрации  $TiO_2$  во флогопитах из алмазов эклогитового парагенезиса и  $Cr_2O_3$  из ультраосновного парагенезиса (Sobolev et al., 2009).

В числе факторов, оказывающих влияние на состав минерала, можно выделить состав метасоматизирующего агента, степень частичного плавления, особенности межфазового распределения элементов в зависимости от Р-Т условий, типоморфные особенности алмазообразующего субстрата, а также собственные кристаллохимические особенности минерала. Вхождение примесей во флогопит обсуждается в ряде работ, однако в кристаллографических исследованиях (например, Ventrucci et al., 2020; Thu et al., 2016), хоть и рассматриваются природные флогопиты, редко учитываются парагенетические особенности. А в экспериментальных (Safonov et al., 2019; Saha, Dasgupta, 2019), редко учитывается влияние кристаллохимии минерала, однако в последнее время, на это чаще стали обращать внимание (Foley, Pertermann, 2021; Shatskiy et al., 2022).

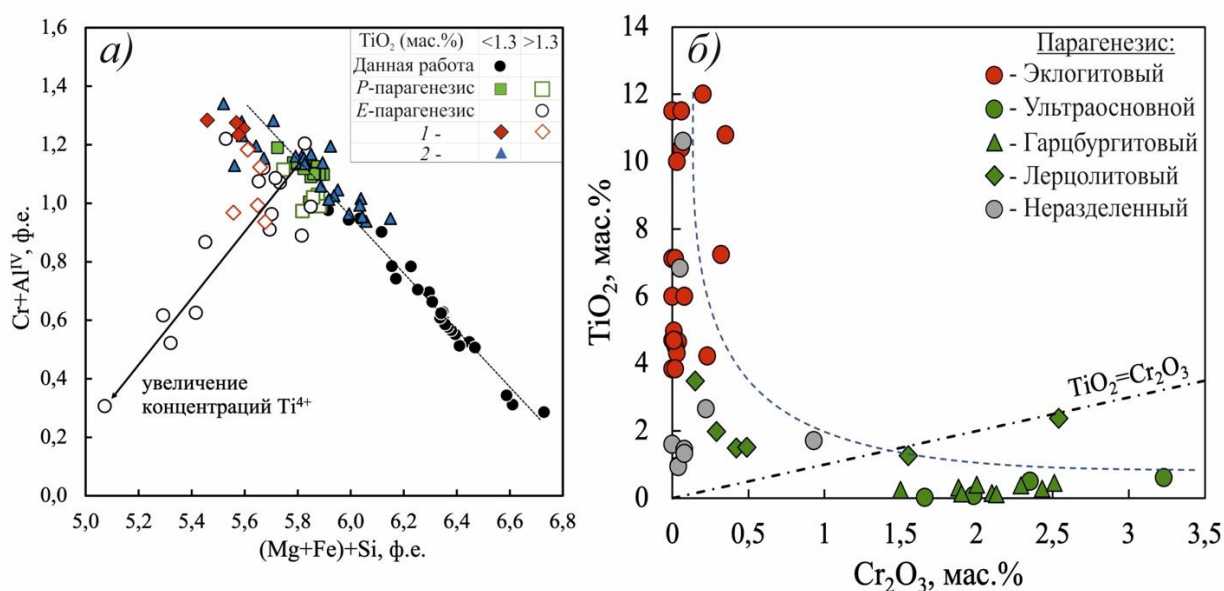
Основной целью работы является установление особенностей химического состава слюды, присутствующей в двух различных минеральных парагенезисах. Таким образом, первоочередной задачей явилась необходимость в синтезе слюды в алмазообразующих системах с добавлением элементов, являющихся индикаторами мантийного (Cr) и корового (Ti) субстратов.

Эксперимент проводился при 7 ГПа и в диапазоне температур 900-1200°C с использованием установки высокого давления типа наковальня с лункой (ГЕОХИ РАН). В качестве стартовых составов были выбраны две карбонатно-силикатные водосодержащие смеси, моделирующие ультраосновной и эклогитовый парагенезис: Система перидотит +

$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (70% перидотита (Boyd, Danchin, 1980), 30% карбоната, 1 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0,5 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ ) и система базальт +  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (70% MORB (Hofmann, 1998), 30% карбоната, 1,65 мас.%  $\text{TiO}_2$ , 1,0 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Смена фазовых ассоциаций с температурой контролируется реакциями: флогопит + К-рихтерит + магнезит  $\rightarrow$  оливин + энстатит + гранат + флюид ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) (Erlank et al., 1987) и  $2\text{KMgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 3\text{CaCO}_3 = \text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9 + \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$ . Тем не менее, только в перидотитовой системе удалось синтезировать хромсодержащий флогопит, который соответствует по составу включениям в алмазах ультраосновного парагенезиса. При этом, в базальтовой системе, аналоге эклогитового парагенезиса (корового субстрата), был получен алюмоселадонит с высокими концентрациями титана.

С увеличением температуры для обеих слюд (диоктаэдрических и триоктаэдрических) характерно снижение концентраций алюминия при росте кремния. Для алюмоселадонитов, при увеличении температуры, основным механизмом, определяющим изменение состава слюды, является  $\text{Al}^{\text{IV}} + \text{Al}^{\text{VI}} = \text{Si}^{\text{IV}} + \text{Mg}^{\text{VI}}$ . Высокие концентрации титана (до 1.3 мас.%  $\text{TiO}_2$ ) наблюдаются только в случае, когда отношение  $(\text{Mg}+\text{Fe})/\text{Al}^{\text{VI}} > 1$ , и при условии отсутствия избытка алюминия в октаэдре. То есть, титан входит в структуру согласно схеме:  $2\text{Al}^{\text{VI}} = \text{Ti}^{\text{VI}} + (\text{Mg}+\text{Fe})^{\text{VI}}$  и определяется вкладом титанистого минала  $\text{KMgTiAlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .



**Рис. 1.** Составы флогопитов, а) - синтезированных в настоящей работе в сравнении с литературными данными (Sobolev et al., 2009 и ссылки в ней) и с результатами экспериментов в системах лампроит-перидотит (1 - Foley, Pertermann, 2021; 2 - Shatskiy et al., 2022) б) – из включений в алмазах в соответствии с определенными парагенезисами (по данным Sobolev et al., 2009)

Согласно диаграмме (рис. 1, а), в перидотитовой системе, хром входит во флогопит по схеме:  $(\text{Mg}^{2+})^{\text{VI}} + (\text{Si}^{4+})^{\text{IV}} = (\text{Cr}^{3+})^{\text{VI}} + (\text{Al}^{3+})^{\text{IV}}$ . Сравнивая особенности состава флогопитов из настоящей работы с составом включений минерала в природных алмазах ультраосновного и эклогитового парагенезисов, а также с результатами предыдущих экспериментальных исследований (Foley, Pertermann, 2021; Shatskiy et al., 2022), можно отметить, что вхождение значительных содержаний  $\text{Ti}^{4+}$  в структуру слюды (от 1.3 мас.%  $\text{TiO}_2$ ), сопровождается изменением характера накопления кремния и алюминия (Рис. 1, а). Было высказано предположение о накоплении титана в составе хромсодержащего флогопита в октаэдрической позиции по схемам:  $\text{Mg}^{\text{VI}} + 2\text{Si}^{\text{IV}} = \text{Ti}^{\text{VI}} + 2\text{Al}^{\text{IV}}$  или  $2(\text{Mg}^{2+})^{\text{VI}} = (\text{Ti}^{4+})^{\text{VI}} + (\square)^{\text{VI}}$  (Думек, 1983). Таким образом, одновременное накопление высоких концентраций титана и хрома в составе триоктаэдрической слюды невозможно, так как при содержании титана более ~1.3 мас.%  $\text{TiO}_2$ , элемент занимает позицию октаэдра, и в большей степени,

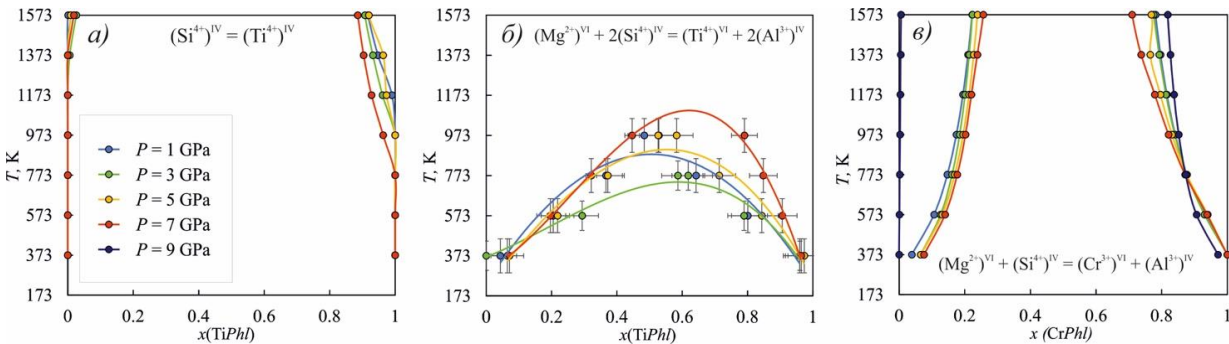
конкурируя с хромом, замещает магний в структуре флогопита. Данный факт может служить объяснением особенностей состава флогопитов из включений в алмазах, в которых максимальные концентрации  $TiO_2$  в слюдах эклогитового парагенезиса в несколько раз превышают содержания  $Cr_2O_3$  во флогопитах перидотитовой ассоциации (Рис. 1, б).

Не менее важным фактором, оказывающим влияние на вхождение хрома в состав флогопита, является давление, при росте которого, наблюдается увеличение концентраций кремния и уменьшение алюминия в структуре минерала (Enggist, Luth, 2016), что может сопровождаться образованием граната. Некоторые флогопиты из экспериментов по взаимодействию лампроита и перидотита (Foley, Pertermann, 2021), характеризуются высокими концентрациями титана (от 1,3 до 5 мас.%  $TiO_2$ ) в условиях низких давлений. Для таких флогопитов также не характерно присутствие значительных концентраций хрома. В этом случае, наряду с давлением, значительное влияние на состав флогопита оказывает состав стартовой системы. Учитывая, что все вышеперечисленные факторы взаимосвязаны, а межфазовое распределение само по себе не играет ведущей роли, так как определяется давлением и составом системы, возникает вопрос о предельно допустимых концентрациях примесей во флогопите с учетом различных схем изоморфизма.

**Таблица 1.** Схемы изоморфного вхождения ионов  $Ti^{4+}$  и  $Cr^{3+}$  в структуру флогопита и соответствующие им крайние члены твердых растворов.

Схема изоморфизма	Минерал
$(Mg^{2+})^{VI} + 2(Si^{4+})^{IV} = (Ti^{4+})^{VI} + 2(Al^{3+})^{IV}$	$K(Mg_2Ti)(Al_3Si)O_{10}(OH)_2$
$2(Mg^{2+})^{VI} = (Ti^{4+})^{VI} + (\square)^{VI}$	$K(Mg, Ti, \square)AlSi_3O_{10}(OH)_2$
$(Mg^{2+})^{VI} + 2(Al^{3+})^{IV} = (\square)^{VI} + 2(Ti^{4+})^{IV}$	$K_2(Mg_5, \square)Ti_2Si_6O_{20}(OH)_4$
$(Si^{4+})^{IV} = (Ti^{4+})^{IV}$	$KMg_3AlTi_3O_{10}(OH)_2$
$(Mg^{2+})^{VI} + (Si^{4+})^{IV} = (Cr^{3+})^{VI} + (Al^{3+})^{IV}$	$K(Mg_2, Cr)Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$
$3(Mg^{2+})^{VI} = 2(Cr^{3+})^{VI} + (\square)^{VI}$	$K(Al, Cr, \square)AlSi_3O_{10}(OH)_2$
$3(Mg^{2+})^{VI} = (Al^{3+})^{VI} + (Cr^{3+})^{VI} + (\square)^{VI}$	$KMg_3CrSi_3O_{10}(OH)_2$
$(Al^{3+})^{IV} = (Cr^{3+})^{IV}$	$K(Cr_2, \square)AlSi_3O_{10}(OH)_2$

Таким образом, идея второй части работы состояла в том, чтобы предложить наиболее реалистичные схемы дефектообразования методами атомистического компьютерного моделирования с использованием программы GULP (Gale and Rohl, 2003), которые основаны на принципе минимизации структурной энергии с использованием полуэмпирических межатомных потенциалов. Использовались сверхъядерные расчеты изоморфного вхождения двумя различными способами, что позволило контролировать воспроизводимость и корректность результатов. Первый подход осуществлялся при использовании процедуры расчетов точечных дефектов методом Мотта-Литтлтона (Mott, Littleton, 1938), второй заключался в непосредственном моделировании ассоциата в центральных областях сверхъядер:  $4 \times 2 \times 2$  (704 атома) и  $6 \times 3 \times 3$  (2376 атомов) модельной структуры флогопита со снятой нетрансляционной симметрией.



**Рис. 2.** Рассчитанные сольвусы в диапазоне давлений 1-9 ГПа и температур 373-1573К, в системах флогопит- а) -  $KMg_3AlTi_3O_{10}(OH)_2$ , б) -  $K(Mg_2Ti)(Al_3Si)O_{10}(OH)_2$ , в) -  $K(Mg_2, Cr)Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$

Исследуемые схемы вхождения  $Ti^{4+}$  и  $Cr^{3+}$  в структуру флогопита, а также смоделированные гипотетические миналы, изоструктурные флогопиту, показаны в таблице 1. Энергетически менее предпочтительными оказались вакансионные механизмы. Поэтому в рамках исследования рассматривались только механизмы, согласно которым титан и хром замещает магний в октаэдрической позиции или кремний в тетраэдре. Согласно построенным сольвусам (рис. 2), видно, что механизм  $(Mg^{2+})^{VI} + (Si^{4+})^{IV} = (Cr^{3+})^{VI} + (Al^{3+})^{IV}$ , при котором хром замещает магний в октаэдре, демонстрирует ограниченную растворимость. В то время, как для схемы  $(Mg^{2+})^{VI} + 2(Si^{4+})^{IV} = (Ti^{4+})^{VI} + 2(Al^{3+})^{IV}$ , критическая температура распада твердого раствора ниже солидусной, что позволяет в условиях высоких давлений и относительно высоких температур входить титану в больших количествах, нежели хрому. Для механизмов замещения  $(Si^{4+})^{IV} = (Ti^{4+})^{IV}$  наблюдается очень ограниченную смесимость и позволяет входить примеси в микроконцентрациях, а для  $(Al^{3+})^{IV} = (Cr^{3+})^{IV}$  неограниченную смесимость уже при комнатной температуре, в следствие чего сольвус не строился.

Таким образом, результаты исследований подтверждают идею Н.В. Соболева о возможности использования состава флогопита, для разграничения алмазов на парагенетические ассоциации. В большинстве хромсодержащих флогопитов из включений в алмазах и синтезированных в различных экспериментальных системах, реализуется схема изоморфизма:  $(Mg^{2+})^{VI} + (Si^{4+})^{IV} = (Cr^{3+})^{VI} + (Al^{3+})^{IV}$ . Увеличение концентраций титана в составе хромсодержащих флогопитов выше 1.3 мас.%  $TiO_2$ , сопровождается изменением состава слюды в менее магнезиальную разность, что затрудняет вхождение хрома в структуру минерала из-за конкурентных отношений ионов  $Ti^{4+}$  и  $Cr^{3+}$ , которые замещают магний в октаэдрической позиции. Образование титансодержащего флогопита возможно только при высоких концентрациях магния в системе. В противном случае, титан будет накапливаться в составе диоктаэдрической, существенно более глиноземистой слюды. Вхождение титана в структуру алюмоселадонита контролируется отношением  $(Mg+Fe)/Al^{VI} > 1$ , причем титан входит в октаэдрическую позицию, согласно схеме  $2Al^{VI} = Ti^{VI} + (Mg+Fe)^{VI}$ . Титансодержащие флогопиты могут кристаллизоваться в системах, моделирующих условия взаимодействия мантийного вещества с коровым субстратом. В этих системах ожидается оптимальное для кристаллизации флогопита соотношение петрогенных элементов, а коровая составляющая позволит накопиться в его составе титану. Высокая степень обогащения мантии титаном практически исключает возможность накопления значительных концентраций хрома в составе слюды. Это наблюдение контролируется конкурирующими отношениями титана и хрома в структуре флогопита и термодинамическими условиями кристаллизации минерала. Если рассматривать флогопит, как продукт взаимодействия потенциального алмазообразующего расплава с перидотитовой мантией, то более глубокие флогопиты способны включать в себя значительные концентрации титана при малых содержаниях хрома, если мантия будет обогащена коровым компонентом, что объясняется кристаллохимией слюды, однако требует дополнительных кристаллохимических исследований.

*Источники финансирования: госзадание ГЕОХИ РАН, РФФИ 21-55-50011.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boyd F.R. Danchin R.V. (1980) Lherzolites, eclogites, and megacrysts from some kimberlites of Angola. Amer. J. Sci. 1980. V. 280. P. 528-549.
2. Dymek R.F. (1983) Titanium, aluminium and interlayer cation substitutions in biotite from high-grade gneisses, West Greenland. American Mineralogist. V. 68. P. 880-899
3. Enggist A., Luth R.W. (2016) Phase relations of phlogopite and pyroxene with magnesite from 4 to 8 GPa: KCMAS-H<sub>2</sub>O and KCMAS-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. Contrib Mineral Petrol. 171. 88.
4. Erlank, A.J., Waters, F.G., Hawkesworth, C.J., Haggerty, S.F., Allsopp, H.L., Rickard, R.S., Menzies, M. (1987) Evidence for mantle metasomatism in peridotite nodules from the Kimberley



- pipes, South Africa. in: Menzies, M.A., Hawkesworth, C.J. (Eds.), *Mantle Metasomatism*. Academic Press, London, NY. P. 221–290.
5. Foley S.F., Pertermann M. (2021) Dynamic metasomatism experiments investigating the interaction between migrating potassic melt and garnet peridotite. *Geosciences*. V. 11. 432.
  6. Gale J. D., Rohl A. L. (2003). The General Utility Lattice Program (GULP). *Molecular Simulation*. V.29 (5). P. 291-341.
  7. Hofmann A.W. (1988) Chemical differentiation of the Earth: The relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*. V. 90. P. 297-314.
  8. Mott N.F., Littleton M.J. (1938) Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts. *Transactions of the Faraday Society*. V. 34. P. 485-499.
  9. Safonov O., Butvina V., Limanov E. (2019) Phlogopite-forming reactions as indicators of metasomatism in the lithospheric mantle. *Minerals*. V. 9. P. 685.
  10. Saha S., Dasgupta R. (2019) Phase relations of a depleted peridotite fluxed by a CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluid – Implications for the stability of partial melts versus volatile-bearing mineral phases in the cratonic mantle. *Journal of Geophysical research*. 124.
  11. Shatskiy A., Bekhtenova A., Arefiev A.V., Podborodnikov I.V., Vinogradova Y.G., Rezvukhin D.I., Litasov K.D. (2022) Solidus and melting of carbonated phlogopite peridotite at 3-6.5 GPa: Implications for mantle metasomatism. *Gondwana Research*. V. 101. P. 156-174.
  12. 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*. V. 50. P. 1234-1248
  13. Thu Y.K., Win M.M., Enami M., Tsuboi M. (2016) Ti-rich biotite in spinel and quartz-bearing paragneiss and related rocks from the Mogok metamorphic belt, central Myanmar. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. V. 111. P. 270-283
  14. Ventruti G., Caggianelli A., Festa V., Langone A. (2020) Crystal chemistry of barian titanian phlogopite from a lamprophyre of the Gargano Promontory (Apulia, Southern Italy). *Minerals*. V. 10. 766.

## **TITANIUM AND CHROMIUM IN MANTLE PHLOGOPITES: RESULTS OF HIGH-PRESSURE EXPERIMENTS AND ATOMISTIC MODELING**

**Bendeliani A.A.<sup>1,2</sup>, Eremin N.N.<sup>1</sup>, Bobrov A.V.<sup>1,2,3</sup>**

<sup>1</sup>*Geol Faculty, Moscow State University*, <sup>2</sup>*Vernadsky Institute of Geochemistry and analytical Chemistry RAS, Moscow*, <sup>3</sup>*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka*  
*a.bendeliani@outlook.com*

**Abstract.** Based on the experimental study of the peridotite–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O and basalt–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O systems at 7 GPa and 900–1200°C, as well as the results of atomistic computer simulation of a series of solid solutions of Ti- and Cr-bearing phlogopite, it was concluded that titanium-bearing phlogopite may crystallized under the conditions of crust–mantle interaction only. In such systems, the optimal ratio of petrogenic elements is expected for phlogopite crystallization, and the crustal component will stimulate accumulation of titanium in it to a greater extent than chromium, which is consistent with the data on the composition of phlogopite syngenetic inclusions in diamond and supports the idea of N.V. Sobolev that the findings of phlogopite inclusions in natural diamonds may be considered as indicators of diamond assemblages.

*Key words: phlogopite, mantle, experiment, atomistic modeling*

## СИНТЕЗ К-ВА ТИТАНАТОВ МАГНЕТОПЛОМБИТОВОЙ ГРУППЫ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Бутвина В.Г.<sup>1</sup>, Сафонов О.Г.<sup>1,2</sup>, Спивак А.В.<sup>1</sup>, Лиманов Е.В.<sup>1</sup>, Воробей С.С.<sup>3</sup>,  
Бондаренко Г.В.<sup>1</sup>, Ван К.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка

<sup>2</sup>Московский Государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва

<sup>3</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва  
butvina@iem.ac.ru

**Аннотация.** В данной работе приведены результаты экспериментального исследования кристаллизации хромсодержащих К-Ва-титанатов магнетопломбитовой группы (имэнгита и хоторнеита) в системе хромит-рутил/ильменит в присутствии флюида  $H_2O-CO_2-KCO_3/BaCO_3$  при давлениях 3.5 и 5.0 ГПа и температуре 1200°C, моделирующих процессы образования этих фаз в ходе метасоматоза перидотитов верхней мантии. Эксперименты проводились с использованием двух типов твердофазных аппаратов высокого давления «наковальня с лункой» (ИЭМ РАН): НЛ-40 (3.5 ГПа, 1200°C) и НЛ-13Т с тороидальным уплотнением ячеек (5.0 ГПа, 1200°C). В результате опытов показано, что имэнгит и хоторнеит образуются во всем исследованном диапазоне давлений. В системе с ильменитом предпочтительней кристаллизуются минералы магнетопломбитовой группы по сравнению с титанатами голландитовой группы. Представлены спектры комбинационного рассеяния (КР) имэнгита и хоторнеита. Получена структура имэнгита.

*Ключевые слова:* модальный мантийный метасоматоз, магнетопломбитовая группа, хоторнеит-имэнгитовый твердый раствор (НАУ), высокобарный эксперимент, водно-солевой флюид

Тип мантийного метасоматоза, выраженный в образовании новых нехарактерных для перидотитов и эклогитов фаз по предложению Б. Харта (Harte, 1983) именуется «модальным или явным мантийным метасоматозом». Этот процесс выражается в образовании амфиболов, флогопита, апатита, карбонатов, сульфидов, титанита, ильменита, рутила. В ходе этого процесса появляются также уникальные минеральные фазы, встречающиеся только в продуктах метасоматоза в мантии. Среди них особо выделяются минералы групп магнетопломбита (хоторнеит-имэнгит), кричтонита (линдслеит-матиасит) и голландита (редлджеит-прайдерит) (Haggerty, 1991) - редкие К-Ва титанаты, обогащенные крупноионными литофильными (LILE), высокозарядными (HFSE), легкими редкоземельными (LREE) элементами, а также U и Th.

Имэнгит  $K(Cr, Ti, Mg, Fe, Al)_{12}O_{19}$  – минерал группы магнетопломбита  $PbFe_{12}O_{19}$  (напр. Haggerty, 1991) с общей формулой  $AM_{12}O_{19}$ . Позиция А с координацией 12 в структуре типа бариевого феррита ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) этого минерала расположена в перовскит-подобных слоях ( $AO_3$ ) и содержит крупные катионы (К, Ва и другие LILE), тогда как мелкие катионы М (Ti, Cr, Fe, Mg, Zr, Nb, V, Zn) расположены в полиэдрах с координацией 4 и 6 в шпинелеподобных слоях (Grey et al., 1987). Имэнгит образует ограниченный твердый раствор с хоторнеитом  $Ba(Cr, Ti, Mg, Fe, Al)_{12}O_{19}$  (Haggerty et al., 1989). Природные минералы ряда имэнгит-хоторнеит обычно не соответствуют идеальной формуле, характеризуясь значительными вариациями содержаний компонентов в обеих позициях и наличием вакансий в структуре. Имэнгит был впервые описан в кимберлитовых дайках провинции Шаньдун, Китай (Dong et al., 1983) в ассоциации с оливином, пиропом, хромитом, флогопитом, ильменитом, хром-диоксидом, апатитом, цирконом, муассонитом. Как продукт изменения ксенокристаллов хромита имэнгит выявлен в тяжелом концентрате из кимберлитового силла в районе Гуаниамо, Венесуэла (Nixon, Condliffe, 1989) и в кимберлитах Тёрки-Уэлл, Австралия (Kiviets et al., 1998). Во всех случаях имэнгит содержит

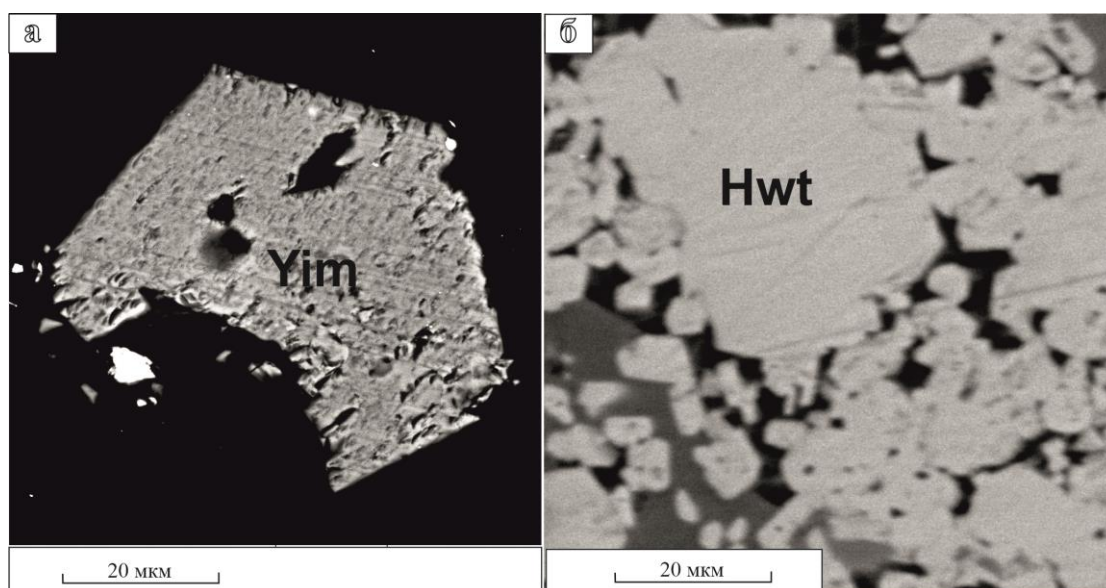
BaO (до 3.4 мас. % в имэнгите из Венесуэлы), указывая на твердый раствор с хоторнеитом (Grey et al., 1987; Haggerty et al., 1989; Peng, Lu, 1985). Композиционные характеристики хромитов, по которым развивается имэнгит, указывают на их принадлежность к ассоциациям алмазоносных гранатовых гарцбургитов (Nixon, Condliffe, 1989). Известны находки включений имэнгита в алмазах (Sobolev et al., 1988, 1998; Bulanova et al., 2004), где он также ассоциируется с типоморфными минералами гарцбургитовой ассоциации: хромитом, субкальциевым хромистым гранатом, энстатитом. Включения имэнгита, описанные в работе Г. П. Булановой и др. (Bulanova et al., 2004), содержат повышенные концентрации Rb, Cs, Sr. Так что по мнению некоторых авторов имэнгит является продуктом реакций алмазоносных гарцбургитов, слагающих основание литосферной континентальной мантии на глубинах порядка 150 км, с флюидами, обогащенными K, HFSE, LREE. Подтверждением тому является находка имэнгита и хоторнеита в метасоматической жиле, секущей гарцбургитовый ксенолит из кимберлитов трубки Буллфонтейн (ЮАР), совместно с флогопитом, калиевым рихтеритом, минералами группы линсдлеит-матиасит, армалколитом, рутилом, ильменитом (Haggerty et al., 1987).

Настоящая работа является логическим продолжением опубликованного цикла экспериментальных работ автора (Бутвина и др., 2019, 2021, 2022; Butvina et al., 2020) по формированию редких титанатов в результате метасоматического протекания реакций. В данной работе публикуются результаты экспериментального изучения синтеза K-Cr/Ba-Cr конечных членов твердого раствора: хоторнеит-имэнгит магнетоплюмбитовой группы при 1.8-2.0; 3.5; 5.0 ГПа, 900-1200<sup>0</sup>С. Эксперименты проводились с использованием аппаратов высокого давления (1) «цилиндр-поршень» ЦП-40 (1.8-2.0 ГПа, 900-1000<sup>0</sup>С), (2) «наковальня с лункой» НЛ-40 (3.5 ГПа, 1200<sup>0</sup>С) и (3) «наковальня с лункой» НЛ-13Т (5 ГПа, 1200<sup>0</sup>С) в лаборатории метаморфизма, магматизма и геодинамики литосферы Института экспериментальной минералогии РАН им. Д.С. Коржинского. В качестве исходных веществ использовались природный хромит состава  $(Mg_{0.49-0.54}Fe_{0.50-0.54}Mn_{0.01-0.02}Zn_{0.01-0.02})(Al_{0.17-0.20}Cr_{1.55-1.61}Fe_{0.10-0.22}Ti_{0.03-0.07})O_4$  из ксенолита гранатового лерцолита из кимберлитовой трубки Пионерская (Архангельская область), ильменит состава  $Fe_{0.98}Mg_{0.01}Mn_{0.06}Ti_{0.93}Al_{0.01}Nb_{0.01}O_3$ , представленный ксенокристаллом из кимберлита трубки Удачная (Якутия), и синтетический порошок  $TiO_2$ . Флюидная составляющая готовилась из смеси синтетического  $K_2CO_3$  /или  $BaCO_3$  и щавелевой кислоты. Состав фаз определялся методом рентгеноспектрального микроанализа на растровом электронном микроскопе Tescan Vega-II XMU, оснащенный системой регистрации рентгеновского излучения и расчёта состава образца INCA Energy 450 в режиме EDS при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе 400 пА и диаметре электронного пучка 157 – 180 нм (для анализа химического состава) или 60 нм (для получения изображений). КР-спектры титанатов получены с помощью раман-спектрометра Renishaw RM1000, оснащенного микроскопом Leica. Использовался твердотельный лазер с диодной накачкой с длиной волны излучения 532 нм и мощностью 20 мВт. Спектры регистрировались при 50-кратном увеличении в течение 100 сек.

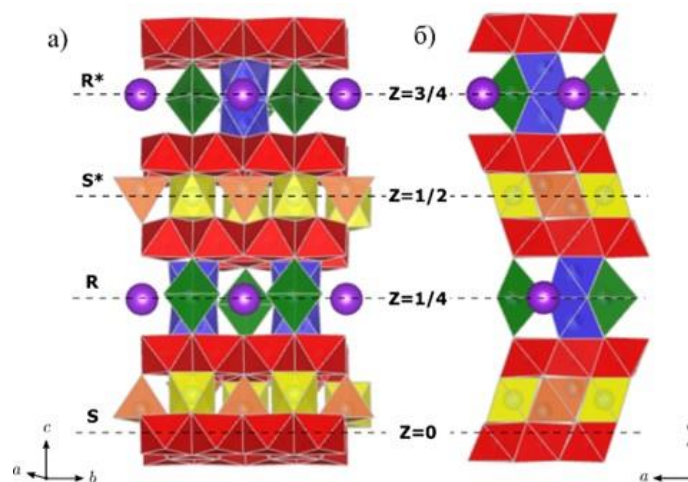
### ***Система хромит-ильменит- $H_2O$ - $CO_2$ - $K_2CO_3$***

В продуктах опытов с участием ильменита матиасит не является преобладающей фазой, а наряду с прайдеритом был идентифицирован имэнгит (рис. 1а). Помимо стартовых хромита и магниезиального ильменита, в продуктах этих экспериментов были обнаружены новообразованный более железистый хромит и рутил. В опытах с разными стартовыми соотношениями хромита и ильменита, прайдерит и имэнгит сосуществуют. Помимо включений в прайдерите, имэнгит образует также сростки с хромитом, схожими со сростаниями, известными в природных ассоциациях (Nixon, Condliffe, 1989). Сравнение экспериментов В1 и В2 показывает, что разные стартовые соотношения хромита и ильменита не влияют на фазовый состав продуктов экспериментов. Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа с использованием источника синхротронного излучения (КИСИ-Курчатов) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) была изучена

структура имэнгита с химической формулой  $K_{0.90}Ti_{5.16}Cr_{2.94}Fe_{2.54}Mg_{0.87}Al_{0.22}Mn_{0.30}O_{19}$  (Рис. 2) (Бутвина и др., 2023).



**Рис. 1.** СЭМ изображение в отраженных электронах, синтезированных имэнгита (а, Yim) б хоторнеита (б, Hwt) в системе хромит-ильменит- $H_2O-CO_2-K_2CO_3/BaCO_3$  при 5 ГПа.



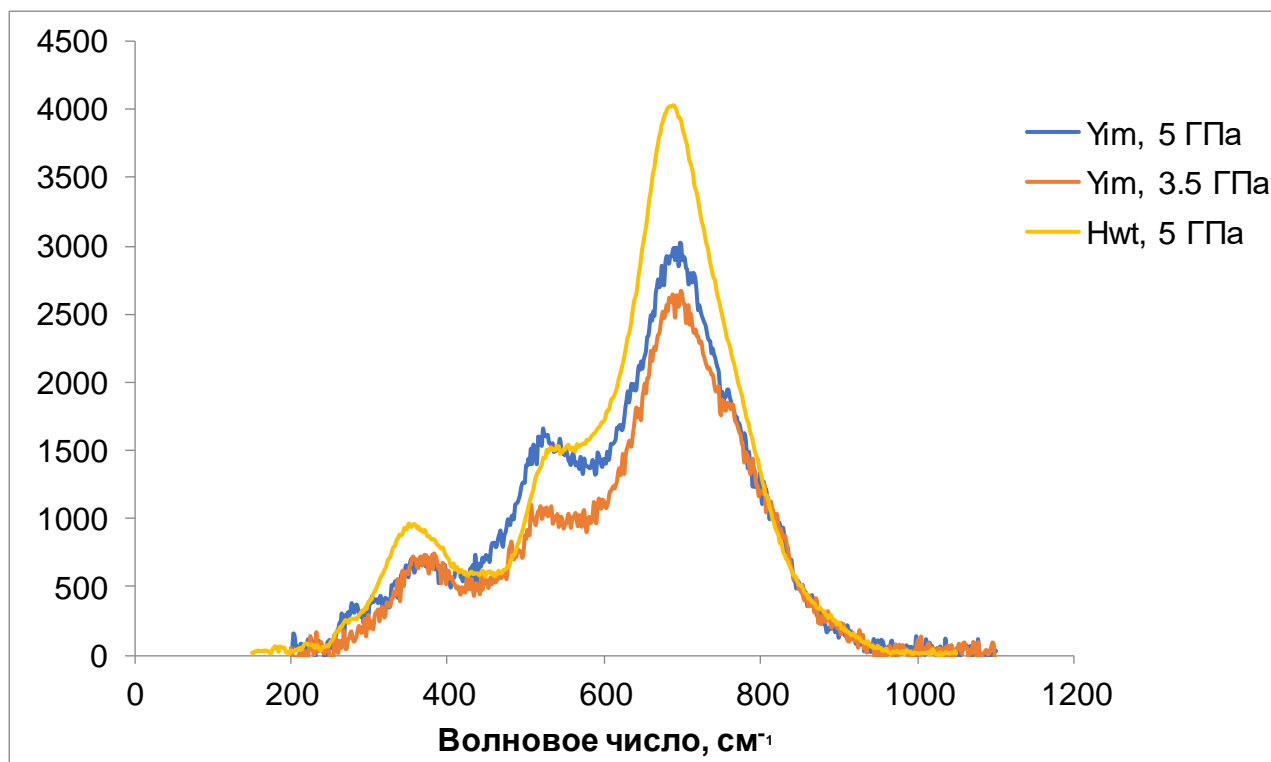
**Рис. 2.** Структура имэнгита.

### **Система хромит-ильменит- $H_2O-CO_2-BaCO_3$**

При 3.5 и 5 ГПа,  $1200^{\circ}C$  в данной системе образуются следующие фазы: измененный хромит, ильменит, Nb-содержащий рутил, хоторнеит (рис.1б), линдслейит. были идентифицированы хоторнеит и линдслейит, которые образуют идиоморфные октаэдрические и субидиоморфные зерна размером 20 - 40 мкм и менее. Встречаются отдельные ксеноморфные зерна размером 100 мкм и более. При 1.8 ГПа,  $1000^{\circ}C$  в данной системе образуются следующие фазы: измененный хромит, ильменит, Nb-содержащий рутил, редлдежит, хоторнеит. Хоторнеит обнаружен в виде отдельных угловатых зерен размера до 150 мкм, изометричной формы. Редлдежит размером менее 30 мкм образуют более светлые овальные или изометричные включения в измененном хромите.

**РАМАН-спектроскопия**

Присутствие имэнгита и хоторнеита было подтверждено с помощью КР-спектроскопии. КР-спектры имэнгитов были получены в интервале  $200-1200\text{ см}^{-1}$  (Рис. 2). В спектрах синтезированного имэнгита при 5.0 ГПа выделяются интенсивные пики на  $357-382$  (широкая область волнового возбуждения),  $532$ ,  $692$  и небольшое возмущение на  $746\text{ см}^{-1}$ , в спектрах синтезированного имэнгита при 3.5 ГПа выделяются интенсивные пики на  $354-381$  (широкая область волнового возбуждения),  $522$ ,  $689$  и небольшое возмущение на  $750\text{ см}^{-1}$ , как видно, спектры практически идентичны. Интенсивные пики на  $357$ ,  $539$  и  $689\text{ см}^{-1}$  в спектре хоторнеита (желтая полоса на Рис. 3) полностью сопоставимы с пиками в спектрах синтетических имэнгитов (синия и оранжевая полосы на Рис. 3).



**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния синтезированных минералов магнетоплюмбитовой группы (имэнгитов и хоторнеита).

Таким образом, в результате экспериментального изучения реакции хромита и рутила, а также хромита и ильменита с К водно-карбонатным флюидом (расплавом) получены пары фаз титанатов (прайдерит, имэнгит и имэнгит, матиасит) — минералов-индикаторов мантийного метасоматоза, что напрямую подтверждает возможность образования имэнгита, матиасита и К-Сг-прайдерита, а также других титанатов, в результате мантийного метасоматоза верхнемантийных перидотитов в условиях наиболее высоких активностей калия (Сафонов, Бутвина, 2016). Проведенные эксперименты впервые показали возможность совместной кристаллизации Сг-содержащих Ва титанатов в результате реакции высокохромистой шпинели и рутила/ильменита с Ва водно-карбонатным флюидом (расплавом) в условиях верхней мантии. Подтверждена кристаллизационная способность К-Ва Сг-содержащих титанатов магнетоплюмбитовой группы во всем интервале давлений от 1.8 до 5.0 ГПа. Показано, что в системе с ильменитом предпочтительней кристаллизуются минералы магнетоплюмбитовой группы по сравнению с титанатами голландитовой группы. Представлены спектры комбинационного рассеяния (КР) имэнгита и хоторнеита. Получена структура имэнгита.

*Работа выполнена в рамках тем FMUF-2022-0001 (1021060708334-5-1.5.2;1.5.6;1.5.4) государственного задания ИЭМ РАН на 2022–2026 гг.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bulanova G.P., Muchemwa E., Pearson D.G., Griffin B.J., Kelley S.P., Klemme S., Smith C.B. (2004) Syngenetic inclusion of yimengite in diamond from Sese kimberlite (Zimbabwe) – evidence for metasomatic conditions of growth // *Lithos* 77, 181-192.
2. Butvina V.G., Vorobey S.S., Safonov O.G., Bondarenko G.V. (2020) Formation of K-Cr titanates from reactions of chromite and ilmenite/rutile with potassic aqueous-carbonic fluid: experiment at 5 GPa and applications to the mantle metasomatism. *Springer Nature* 9, 201-222.
3. Dong Z., Zhou J., Lu Q., Peng Z. (1983) Yimengite,  $K(Cr,Ti,Fe,Mg)_{12}O_{19}$ , a new mineral from China // *Kexue Tongbao, Bull. Sci.* 15, 932– 936.
4. Grey I.E., Madsen I.C., Haggerty S.E. (1987) Yimengite of K–Ti metasomatic origin in kimberlitic rocks from Venezuela // *Am. Mineral.* V. 72. P.633.6.
5. Haggerty S.E. (1987) Metasomatic mineral titanates in upper mantle xenoliths. In *Mantle Xenoliths* (Eds. Nixon P. H.). J. Wiley and Sons Ltd., Chichester, 671-90.
6. Haggerty S.E. (1991) Oxide mineralogy of the upper mantle. (Eds. Lindsley D.H.). *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance. Reviews in Mineralogy*, 25, 355– 416.
7. Haggerty S.E., Grey I.E., Madsen I.C., Criddle A.J., Stanley C.J., Erlank A.J. (1989) Hawthorneite,  $Ba[Ti_3Cr_4Fe_4Mg]O_{19}$ : A new meta-somatic magnetoplumbite-type mineral from the upper mantle // *Am. Mineral.* V. 74. P.668.75.
8. Harte B. (1983) Mantle peridotites and processes—The kimberlite sample. (Eds. Hawkesworth C.J., Norry M.J.) In: *Continental Basalts and Mantle Xenoliths*, Shiva: Cheshire, UK, 46–91.
9. Kiviets G. B., Phillips D., Shee S. R., Vercoe S. C., Barton E. S., Smith C. B., Fourie L. F. (1998)  $^{40}Ar/^{39}Ar$  dating of yimengite from Turkey Well kimberlite, Australia: the oldest and the rarest. *Ext. Abstr. In 7th International Kimberlite Conference*, 432-434.
10. Nixon P.H., Condliffe E. (1989) Yimengite of K–Ti metasomatic origin in kimberlitic rocks from Venezuela. *Min. Mag.* 53, 305– 309.
11. Sobolev N.V., Yefimova E.S., Channer D. M. DeR., Kaminsky F.V., Lavrentyev Yu.G., Usova L.V. (1998) *Composition and Processes of Deep-Seated Zones in Continental Lithosphere.* Novosibirsk, 185—186.
12. Sobolev N.V., Yefimova E.S., Kaminsky F.V., Lavrentiev Y.G., Usova L.V. (1988) Titanate of complex composition and phlogopite in the diamond stability field. In: *Composition and Processes of Deep Seated Zones of Continental Lithosphere.* (Eds. Sobolev N.V.) Nauka, Novosibirsk, 185–186.
13. Бутвина В.Г., Воробей С.С., Сафонов О.Г., Варламов Д.А., Бондаренко Г.В., Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное изучение образования хромистого прайдерита и имэнгита – продуктов модального мантийного метасоматоза (2019) // *ДАН. Т. 486. № 6. С. 709-713.*
14. Бутвина В.Г., Сафонов О.Г., Воробей С.С., Лиманов Е.В., Косова С.А., Ван К.В., Бондаренко Г.В., Гаранин В.К. (2021) Экспериментальное изучение реакций образования флогопита и калиевых титанатов – индикаторных минералов метасоматоза в верхней мантии // *Геохимия. Т. 66. № 8. С. 709–730.*
15. Бутвина В.Г., Сафонов О.Г., Бондаренко Г.В., Шаповалов Ю.Б. (2022) Экспериментальное изучение образования Ва-Сг титанатов в системах хромит-рутил/ильменит с участием флюида // *ДАН, 504(1), 2022 стр. 22-27*
16. Бутвина В.Г., Кузьмин А.В., Сливак А.В., Сафонов О.Г., Лазаренко В.А., Дороватовский П.В. (2023) Кристаллическая структура синтетического имэнгита – калиевого титаната // *Кристаллография. (В печати)*

SYNTHESIS OF K-BA TITANATES OF THE MAGNETOPLUMBITE GROUP AT HIGH PRESSURE

Butvina V.G.<sup>1</sup>, Safonov O.G.<sup>1,2</sup>, Spivak A.V.<sup>1</sup>, Limanov E.V.<sup>1</sup>, Vorobey S.S.<sup>3</sup>,  
Bondarenko G.V.<sup>1</sup>, Van K.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka*

<sup>2</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow*

<sup>3</sup>*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow*  
*butvina@iem.ac.ru*

**Abstract.** Paper presents the results of an experimental study on the crystallization of Cr-bearing K-Ba-titanates of the magnetoplumbite group (yimengite and hawthorneite) in the chromite-rutile/ilmenite system in the presence of H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-KCO<sub>3</sub>/BaCO<sub>3</sub> fluid at pressures of 3.5 and 5.0 GPa and a temperature of 1200 °C, simulating the formation of these phases during metasomatism of the upper mantle peridotites. The experiments were carried out using two types of the anvil-with-hole high-pressure devices (IEM RAS), i.e. NL-40 (3.5 GPa, 1200 °C) and toroidal NL-13T (5.0 GPa, 1200 °C). The experiment showed that yimengite and hawthorneite were formed in the entire studied pressure range. In a system with ilmenite, minerals of the magnetoplumbite group are preferably crystallized in comparison to titanates of the hollandite group. Raman spectra of yimengite and hawthorneite are presented. The structure of the yimengite is refined.

**Keywords:** *modal mantle metasomatism, magnetoplumbite group, hawthorneite-yimengite solid solution (HAYI), high-pressure experiment, aqueous-salt fluid*

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЕРИДОТИТА С КАРБОНАТИЗИРОВАННЫМИ ОСАДКАМИ И ЭКЛОГИТАМИ: ЭКСПЕРИМЕНТЫ В СИСТЕМЕ CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-C-O<sub>2</sub>**

**Гирнис А.В.<sup>1</sup>, Булатов В.К.<sup>2</sup>, Вудланд А.<sup>3</sup>, Брай Г.П.<sup>3</sup>, Хёфер Х.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва; <sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва; <sup>3</sup>Университет Гете, Франкфурт на Майне, Германия  
girnis@igem.ru; v.bulatov@bk.ru

**Аннотация.** Термодинамические расчеты показывают, что летучесть кислорода, задаваемая минералами перидотита значительно ниже, чем значения, буферизуемые карбонатизированными метаосадками или эклогитами. Следовательно, окислительно-восстановительные взаимодействия между этими материалами может происходить в системах без железа. Экспериментально изучено взаимодействию форстерита («перидотита») со смесями, моделирующими карбонатизированные метаосадки и эклогиты при 10 ГПа и 1200–1500°C. Для минимизации переноса катионов смеси были разделены графитовым диском. Взаимодействие приводило к декарбонатизации и алмазообразованию в метаосадке и растворению графита на контакте с форстеритом. Наблюдалась также карбонатизация форстерита и образование метасоматической зональности около графитового диска. Сопряженные окислительно-восстановительные реакции, протекающие на контакте перидотитов и метаосадков в присутствии карбонатов и элементарного углерода, контролируются диффузией кислорода вдоль межзерновых каналов. Дальнейшее взаимодействие приводит к перераспределению компонентов и образованию ассоциации карбонатизированного лерцолита и алмазосодержащего эклогита. Полученные результаты свидетельствуют о том, что присутствие Fe–Ni металлической фазы не обязательно для окислительно-восстановительного застывания (redox freezing) и могут объяснить образование богатых алмазом эклогитов и редкость алмазов в перидотитовых ксенолитах.

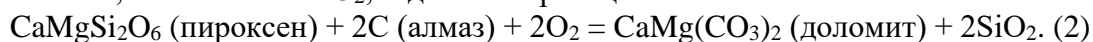
*Ключевые слова:* мантийный метасоматоз, эксперимент, окислительно-восстановительные реакции, карбонат, алмаз

Предполагается, что повышение давления приводит к уменьшению потенциала кислорода в мантийных перидотитах, вплоть до выделения металлической фазы (Ballhaus, 1995). Восстановление карбонатно-силикатных расплавов при взаимодействии с металлической фазой приводит к их затвердеванию и кристаллизации алмаза. Этот механизм известен как Redox Freezing (Rohrbach, Schmidt, 2011) и в настоящее время часто привлекается для интерпретации природных наблюдений. Fe–Ni сульфиды также могут служить в качестве восстановителя (Jacob et al., 2016). Мы покажем, что присутствие металла или сульфида не обязательно, и окислительно-восстановительные реакции, сопровождающиеся плавлением и затвердеванием, могут проходить в системах без Fe.

Лут (Luth, 1993, 1999) показал, что максимальное значение  $fO_2$ , буферизуемое реакцией EMOD,



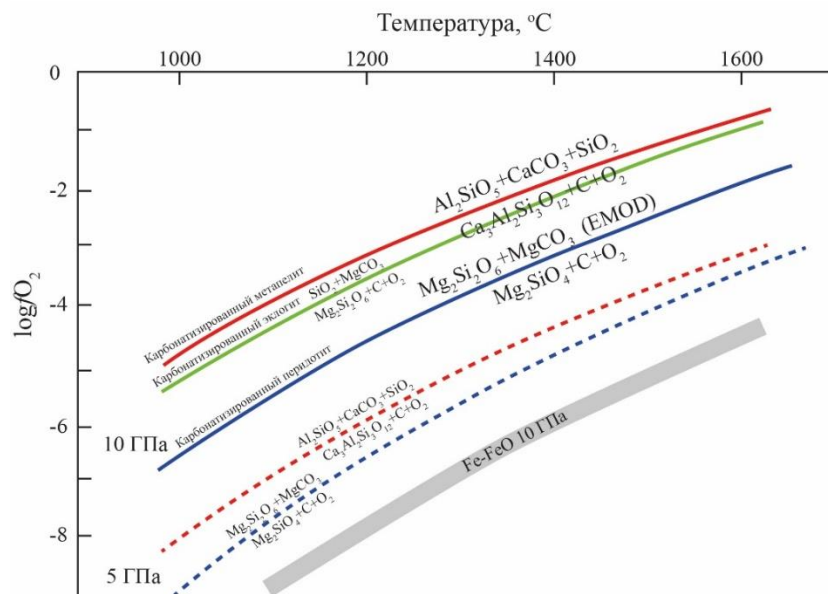
меньше, чем значение  $fO_2$ , задаваемое реакцией



Реакция (2) контролирует потенциал кислорода в карбонатизированном эклогите. Лут предположил, что это может объяснить сосуществования безуглеродистых мантийных перидотитов с алмазоносными эклогитами и пироксенитами. Расчеты с использованием термодинамических данных Холланда и Пауэлла (Holland, Powell, 2011) показывают, что другие возможные реакции с участием углерода и карбонатов в метаосадках и метабазитах



также происходят при фугитивности кислорода, значительно превышающий уровень EMOD, и это различие возрастает с ростом давления (Рис.1). Следовательно, окислительно-восстановительные взаимодействия должны протекать между углеродсодержащими перидотитами и метаосадками или эклогитами независимо от степени окисления железа в контактирующих минералах. Наиболее очевидным результатом должна быть декарбонатизация метаосадка или эклогита, сопряженная с карбонатизацией перидотита. Алмаз или графит будет расти в метаосадке или эклогите и окисляться в перидотите. Если первоначально  $P$ - $T$  условия были достаточны для частичного плавления карбонатизированного метаосадка или эклогита, то восстановление образующегося карбонатно-силикатного расплава может приводить к образованию элементарного углерода и застыванию расплава. С другой стороны, карбонатизация снижает температуру солидуса перидотита, что может инициировать его частичному плавлению. Таким образом, возможен альтернативный механизм окислительно-восстановительного застывания/плавления, не связанный с присутствием металлической фазы. С целью оценки этого предположения мы провели экспериментальное исследование сопряженных окислительно-восстановительных реакций на контакте модельных перидотита, метаосадка и эклогита в присутствии элементарного углерода и карбонатов. Для того, чтобы исключить влияние окислительно-восстановительных процессов с участием соединений  $Fe^0$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , наши исследования были проведены в системах без Fe.



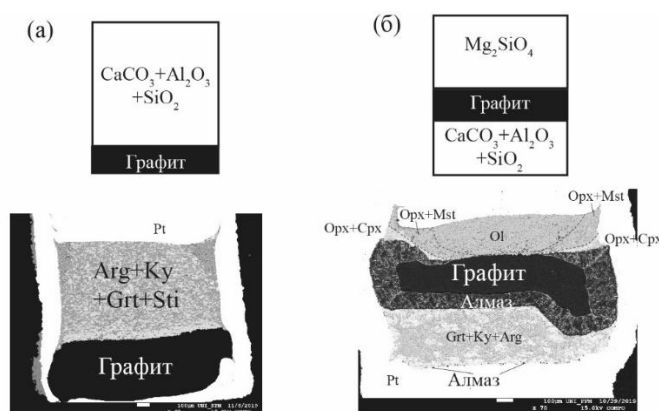
**Рис. 1.** Зависимости равновесной фугитивности кислорода от температуры для минеральных ассоциаций модельных перидотита, метаосадка и эклогита, рассчитанные с использованием термодинамических данных Холланда и Пауэлла (Holland, Powell, 2011) для давлений 10 и 5 ГПа.

Эксперименты проведены в системе  $CaO$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $C$ - $O_2$ . В качестве модельного перидотита использовался чистый синтетический форстерит. Модельные метаосадки и эклогиты были представлены смесями природных карбонатов ( $CaCO_3$  и  $MgCO_3$ ) и синтетических  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ . Составы модельных метаосадков и эклогитов подбирались таким образом, чтобы в исходной системе присутствовала ассоциация, контролирующая потенциал кислорода. Для метаосадка такой ассоциацией является стишовит + кианит + гроссуляр + арагонит (Рис. 1). Соответственно, модельный метаосадок готовился из  $CaCO_3$ ,  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ . В карбонатизированном метабазите возможны несколько равновесий, контролирующих потенциал кислорода. Простейшее из них соответствует реакции карбонатизации  $MgSiO_3$  (Рис. 1). Для изучения такой реакции использовалась смесь  $MgCO_3$  и  $SiO_2$ . Для оценки роли других реакций, включающих гранат и доломит, были

приготовлены более сложные эклогитовые смеси, содержащие также  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaCO}_3$ . В отличие от наших предыдущих экспериментов (Bulatov et al., 2014; Woodland et al., 2018), исходные смеси были разделены графитовым диском для минимизации переноса основных компонентов (в первую очередь,  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2$ ). Графит также принимал участие в окислительно-восстановительных реакциях. Давление оказывает второстепенное влияние на взаимное положение исследуемых равновесий, поэтому эксперименты проводили при одном давлении 10 ГПа в поле стабильности алмаза.

Исходные смеси загружали в платиновые капсулы (1.6 мм внешний диаметр, длина 1.5–2.0 мм) в следующей последовательности (снизу-вверх): метаосадок или эклогит, графитовый диск толщиной ~0.6 мм, форстерит. Эксперименты проводили в Университете им. Гете (Франкфурт-на-Майне, Германия) на многопуансонном аппарате с использованием ячейки M-14, состоящей из 95%  $\text{MgO}$  + 5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  октаэдров,  $\text{ZrO}_2$  втулок, нагревателя из Re фольги и  $\text{MgO}$  втулки вокруг образца. Методика эксперимента детально описана ранее (Brey et al., 2008). Продолжительность экспериментов составляла от 1/4 до 72 часов. Продукты анализировали на электронном микронзонде Jeol JXA-8530F Plus Hyper Probe. Алмазы в продуктах опытов были идентифицированы в изображениях в отраженных электронах (BSE) и катодной люминесценции (CL) (Girnis et al., 2018).

В контрольном опыте M805 при 1200°C в платиновую капсулу загрузили только метаосадок и графитовый диск (Рис. 2а). За 24 часа исходная смесь перекристаллизовалась в ассоциацию гранат + кианит + стишовит + арагонит. Пропорции фаз и величины зерен варьировали, что характерно для экспериментов в присутствии небольшого температурного градиента. Взаимодействие между метаосадком и графитом не наблюдалось. Это указывает на то, что ассоциация арагонита и элементарного углерода стабильна в условиях эксперимента.



**Рис. 2.** Конфигурация и результаты экспериментов. (а) Контрольный эксперимент (M805, 10 ГПа, 1200°C, 24 часа) с осадочной смесью ( $\text{SiO}_2$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{CaCO}_3$ ) и графитом в Pt капсуле. Продукт опыта – агрегат арагонита, кианита, граната и стишовита. Взаимодействия с графитом не наблюдается. (б) Эксперимент (M797, 10 ГПа, 1500°C, 1 час) с осадочной смесью, графитовым диском и форстеритом (модельный перидотит). Количество арагонита в осадочной смеси существенно меньше, чем в контрольном эксперименте. В перидотитовом слое наблюдается кристаллизация высококальциевого клинопироксена вблизи графитового диска и карбонатизация оливина с образованием низкокальциевого пироксена и магнезита на удалении от графита. На контакте с осадочной смесью графит трансформировался в слой мономинерального алмаза.

Добавление форстерита, отделенного графитовым диском, кардинально меняет фазовые соотношения и инициирует ряд минеральных реакций. В начале взаимодействия в форстеритовом слое появляется небольшое количество магнезита и низкокальциевого пироксена. Одновременно карбонат исчезает в тонкой зоне метаосадка, примыкающей к

графитовому диску. Зоны карбонатизации и декарбонатизации в исходных материалах расширяются при дальнейшем взаимодействии, и реакционная зона с оливином, низко-кальциевым пироксеном, магнезитом гранатом и высоко-кальциевым пироксеном формируется на дне перидотитового слоя вблизи стенки платиновой капсулы (Рис. 2). Наблюдается образование алмазов в метаосадочной зоне на дне и у стенки платиновой капсулы. Графит на контакте с метаосадочной смесью замещается алмазом в виде непрерывного мономинерального слоя (Рис. 2). В экспериментах с эклогитовыми исходными смесями (магнезит + SiO<sub>2</sub>, магнезит + SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и кальцит + MgO + SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) протекают сходные реакции, но взаимодействия обычно менее интенсивные, чем в экспериментах с осадочной смесью.

Результаты экспериментов указывают на протекание сопряженных окислительно-восстановительных реакций в перидотите и метаосадке (эклогите):  $Mg_2SiO_4 + C + O_2 = MgSiO_3 + MgCO_3$  и  $CaCO_3 + 1/3Al_2SiO_5 + 2/3SiO_2 = 1/3Ca_3Al_2Si_3O_{12} + C + O_2$ , соответственно. Свободный кислород, выделяющийся при восстановлении арагонита в метаосадочной смеси, поглощается при окислении элементарного углерода и карбонатизации перидотита. Тепень протекания и скорости реакций контролируются диффузией кислорода вдоль межзерновых каналов, заполненных карбонатно-силикатным расплавом. Взаимодействие вызывает также перенос основных катионов (более медленный по сравнению с переносом кислорода) и возникновение карбонатизированного лерцолита и алмазсодержащей эклогитовой ассоциации. Тот же процесс может происходить и в природе, на контакте карбонатизированного метаосадка или эклогита с перидотитом. Полученные результаты свидетельствуют о том, что присутствие Fe–Ni металлической фазы не является необходимым для окислительно-восстановительного затвердевания и объясняют образование богатых алмазом эклогитов и редкость алмазов в перидотитовых ксенолитах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ballhaus C. (1995) Is the upper mantle metal-saturated? *Earth Planet. Sci. Lett.* **132**, 75–86.
2. Brey G.P., Bulatov V.K., Giris A.V., Lahaye Y. (2008) Experimental melting of carbonated peridotite at 6–10 GPa. *J. Petrol.* **49**, 797–821.
3. Bulatov V.K., Brey G.P., Giris A.V., Gerdes A., Höfer H.E. (2014) Carbonated sediment–peridotite interaction and melting at 7.5–12 GPa. *Lithos.* **200–201**, 368–385.
4. Giris A.V., Brey G.P., Bulatov V.K., Höfer H.E., Woodland A.B. (2018) Graphite to diamond transformation during sediment–peridotite interaction at 7.5 and 10.5 GPa. *Lithos.* **310–311**, 302–313.
5. Holland T.J.B., Powell R. (2011) An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. *J. Metamor. Geol.* **29**, 333–383.
6. Jacob D.E., Piazzolo S., Schreiber A., Trimby P. (2016) Redox-freezing and nucleation of diamond via magnetite formation in the Earth’s mantle. *Nature Commun.* **7**, 11891.
7. Luth R.W. (1993) Diamonds eclogites, and the oxidation state of the Earth’s mantle. *Science.* **261**, 66–68.
8. Luth R.W. (1999) Carbon and carbonates in the mantle. In *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: A Tribute to Francis R. (Joe) Boyd* (Eds. Fei Y., Bertka C.M., Mysen, B.O.) The Geochemical Society. 297–316.
9. Rohrbach A., Schmidt M.W. (2011) Redox freezing and melting in the Earth’s deep mantle resulting from carbon–iron redox coupling. *Nature.* **472**, 209–212.
10. Woodland A.B., Bulatov V.K., Brey G.P., Giris A.V., Höfer H.E., Gerdes A. (2018) Subduction factory in an ampoule: Experiments on sediment–peridotite interaction under temperature gradient conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **223**, 319–349.

Источники финансирования: госзадание ИГЕМ РАН и ГЕОХИ РАН.

**COUPLED REDOX REACTIONS DURING INTERACTION BETWEEN PERIDOTITE AND CARBONATED METASEDIMENT OR ECLOGITE: EXPERIMENTS IN THE SYSTEM CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-C-O<sub>2</sub>**

**Girnis A.V.<sup>1</sup>, Bulatov V.K.<sup>2</sup>, Woodland A.<sup>3</sup>, Brey G.P.<sup>3</sup>, Höfer H.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry RAS, Moscow;*

<sup>2</sup>*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow;* <sup>3</sup>*Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Germany*  
*e-mail: girnis@igem.ru; v.bulatov@bk.ru*

**Abstract.** Calculations show that  $fO_2$  in C-bearing peridotite is lower than that buffered by the minerals of metasediments or eclogites. Hence, redox interaction can occur between C-bearing peridotite and metasediment even in a Fe-free system. We report experiments on interaction of forsterite (peridotite proxy) with mixtures simulating carbonated metasediment and eclogite at 10 GPa and 1200–1500°C. To minimize cation transport, the mixtures were separated with graphite. The interaction resulted in decarbonation of the metasediment (eclogite) and diamond formation. Graphite dissolved in contact with forsterite, where metasomatic zoning developed. These observations suggest that coupled redox reactions occur in the peridotite and metasediment (eclogite) layers owing to oxygen diffusion along intergranular channels. Subsequently, major cation transport produced carbonated lherzolite and diamond-bearing eclogite. Thus, Fe–Ni metal is not necessary for redox freezing. Our results provide an explanation for the formation of diamond-rich eclogites and scarcity of diamonds in peridotite xenoliths.

*Keywords: Mantle metasomatism, Experimental modeling, Redox reaction, Carbonate, Diamond*

**ПЛАВЛЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ БАЗАЛЬТ-FeS-Fe-C  
ПРИ P= 4 ГПа, T= 1400°C: ПОВЕДЕНИЕ Re ПРИ FeS-FeS РАССЛОЕНИИ Fe-S-C  
РАСПЛАВА**

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

*Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка  
gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru*

**Аннотация:** При частичном плавлении графит-насыщенной системы Fe–S–C с добавлением микроэлементов при P = 4 ГПа, T=1400°C жидкие фазы представлены несмесимыми Fe–S (Ms) и Fe–C (Mc) расплавами, дающими при закалке Fe-сульфидную матрицу с включениями Fe-C глобуль, сосуществующими с реликтами исходного Re и многофазным микрокристаллическим релитом. Re преимущественно концентрируется в Mc расплаве, с DMc/Ms ~ 10. При концентрации Re в Mc > 11 мас.% наблюдается насыщение Ms расплава Re с выпадением Fe-Re фазы содержащей до 25 мас.% Re. Реликты исходного рения в Ms расплаве Fe-Re состава сосуществуют с Fe фазой, образованной в результате восстановления Fe<sup>2+</sup> Ms рением в ходе red-ox реакции по схеме: FeS (Ms) + Re = Fe + ReS (Ms) или <sup>+2</sup>Fe (Ms) + 2e = <sup>0</sup>Fe (Mc), <sup>0</sup>Re (Mc) – 2e = <sup>+2</sup>Re (Ms). Наблюдается фракционирование Re относительно Os при распределении между Mc-Ms расплавами с коэффициентами распределения Kd Re/Os (Mc-Ms) ~ 9. Этот эффект будет приводить к смещению Re/Os отношения и системы Re-Os изотопов, основанной на β-распаде <sup>187</sup>Re до <sup>187</sup>Os в обстановках с Mc-Ms расслоением.

*Ключевые слова:* металл, сульфид, силикат, расслоение, эксперимент

Плавление и фазовые соотношения в системе базальт–Fe–FeS–C представляют интерес в связи с проблемами ранней дифференциации космических тел, фазового состава метеоритов, магматических железо–сульфидных месторождений, так как в присутствии углерода происходит расслоение (ликвация) сульфидного расплава на Fe–металлический (Mc) и Fe–сульфидный (Ms) расплавы, несмесимых с силикатными. Ранее, исходя из моделей гомогенной аккреции Земли и ударного плавления ее вещества, ранняя дифференциация земного вещества с образованием Fe ядра и силикатной мантии была связана с отделением расплавов металлического железа от силикатного расплава (Сорохтин, Ушаков, 1991; Halliday, Wood, 2009). Однако оказалось, что при отделении металлической компоненты при образовании ядра содержания высоко-сидерофильных элементов (HSE) в мантии существенно выше, чем оно должно было бы быть, исходя из равновесия силикатного расплава с Fe-металлическим при его сепарации (Li, Agee, 1996).

Между тем исходя из хондритового состава первичного вещества космических тел, близких по составу к углистым хондритам, содержащих до 15 мас.% Fe-FeS (Mc Donougf, Sun, 1995), в качестве модели Fe-металлической компоненты в процессе дифференциации больший интерес представляет тройная система Fe-S-C с несмесимостью между Mc и Ms расплавами.

Фазовые соотношения и распределение микроэлементов в системе Fe-S-C представляют интерес также в связи с проблемами генезиса магматических сульфидных месторождений Норильского района. Возможность существования FeC-FeS ликвации при их формировании вытекает из особенностей геологической обстановки (Горбачев и др., 2021). При внедрении гипабиссальные рудоносные интрузии Норильского района прорывали мощный, до 15 км, платформенного чехол, многие породы которого обогащены не только серой, но и углеродом, (углистое вещество, нефтегазоносные горизонты). Если возможна ассимиляция расплавами рудоносных интрузий серы из пород платформенного чехла, что подтверждается изотопным составом серы сульфидов ( $\delta S^{34} + 8-12\%$ ), то вполне возможна,

если не неизбежна и ассимиляция углерода и как следствие - FeC-FeS ликвация сульфидного расплава при контаминации углеродом.

В работе рассмотрены некоторые особенности фазовых соотношений и поведения рения, осмия и платины в системе базальт-FeS-Fe-C в при 4 ГПа, 1400°C.

Эксперименты проводились в ИЭМ РАН на установке НЛ-40 по многоампульной закалочной методике (Gorbachev, 1990). Температура измерялась Pt30Rh/Pt6/Rh термопарой, давление при высоких температурах калибровалось по равновесию кварц-коэзит. Точность определения температуры и давления оценивается в  $\pm 10^\circ\text{C}$  и  $\pm 1$  кбар (Литвин, 1991). Исходная навеска состояла из силикатной (стекло магнезиального базальта) и рудной (пирротин – 58 мас.%, Fe – 36 мас.%, технического углерода марки П-803 – 6 мас.%) фракций в соотношении 1:2 с добавлением металлических Re, Os и Pt.

Закаленный образец состоял из силикатной и рудной частей. Силикатная часть сложена продуктами частичного плавления магнезиального базальта, представленными реститом Grt-Crx состава и силикатным стеклом ферробазальтового состава в виде межзерновых пленок между Grt и Crx и массивных выделений среди сульфидов при инъекции силикатного расплава. Гранат  $\text{alm}_{60}\text{-pyr}_{20}\text{-gro}_{20}$  состава,  $X_{\text{Mg}} = 0.42$ ,  $X_{\text{Ca}} = 0.23$ , содержит  $\leq 1$  мас.%  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Клинопироксен диопсид-геденбергитового состава  $(\text{Ca}_{0,6}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,4})(\text{Al}_{0,3}\text{Na}_{0,1})\text{Si}_2\text{O}_6$  сосуществует с силикатным расплавом ферробазальтового состава.

Рудная часть сформировалась из исходной рудной фракции, претерпевшей частичное плавление. Рестит образует микрокристаллическую матрицу закаленного образца, легкоплавкая выплавка – сульфидный расплав, отделившийся от рестита, при закалке образует прослой массивных сульфидов (Таблица 1, Рис. 1).

**Таблица 1.** Составы сосуществующих сульфидных фаз в рудной части образца

Фаза	S	Fe	Ni	Co	Re	Os	Pt
Микрокристаллическая реститовая матрица							
1	27.04 ± 1.04	71.67 ± 1.22	0.43 ± 0.14	0.77 ± 0.11	-	0.77 ± 0.41	0.67 ± 0.38
2	33.97 ± 2.75	62.51 ± 3.03	0.22 ± 0.12	-	-	-	-
3	-	88.01 ± 1.61	-	-	8.88 ± 1.49	-	-
4	-	32.57 ± 4.59	0.13 ± 0.06	-	65.92 ± 4.69	1.80 ± 0.37	-
5	-	86.19 ± 1.35	0.39 ± 0.25	-	11.58 ± 2.26	-	-
Массивные сульфиды							
6	26.68 ± 0.56	72.18 ± 0.80	0.40 ± 0.12	0.80 ± 0.18	0.79 ± 0.45	0.36 ± 0.06	0.63 ± 0.10
7	10.80 ± 3.69	88.34 ± 3.38	0.49 ± 0.08	-	0.47 ± 0.21	$\leq 0.17$	0.17 ± 0.04
8	1.45 ± 0.49	88.18 ± 1.69	0.37 ± 0.15	1.28 ± 0.16	9.96 ± 1.49	0.54 ± 0.16	0.39 ± 0.22
9	0.89 ± 0.08	84.74 ± 1.44	0.47 ± 0.12	-	11.60 ± 1.48	1.92 ± 0.54	0.65 ± 0.10
10	0.10 ± 0.06	71.69 ± 0.83	0.29 ± 0.13	-	27.25 ± 0.76	0.96 ± 0.35	$\leq 0.10$
11	1.01 0.63	90.34 ± 1.20	0.39 ± 0.08	-	8.01 ± 1.20	0.31 ± 0.07	$\leq 0.10$
Реликты рения в массивных сульфидах							
12	-	32.57 ± 4.59	0.13 ± 0.06	-	65.92 ± 4.69	1.80 ± 0.37	-
13	1.42 ± 0.85	88.73 ± 1.69	0.36 ± 0.20	-	8.86 ± 1.99	-	-

Примечание: Микрокристаллическая реститовая матрица: 1 – валовый состав; 2 – сульфиды; 3 – Fe-металлическая фаза; 4 – реликты рения; 5 – Fe-металлическая фаза на контакте с реликтами рения. Массивные сульфиды: 6 – валовый состав; 7 – закалочная металлическая фаза; 8 – валовый состав Fe-металлических глобуль без включений; 9 – валовый состав Fe-металлических глобуль с включениями рениевой фазы; 10 – включения рениевой фазы в Fe-металлических глобулях; 11 – матрица Fe-металлических глобуль с включениями рениевой фазы. Реликты рения в массивных сульфидах: 12 – реликты рения; 13 – Fe-металлическая фаза на контакте с реликтами рения.

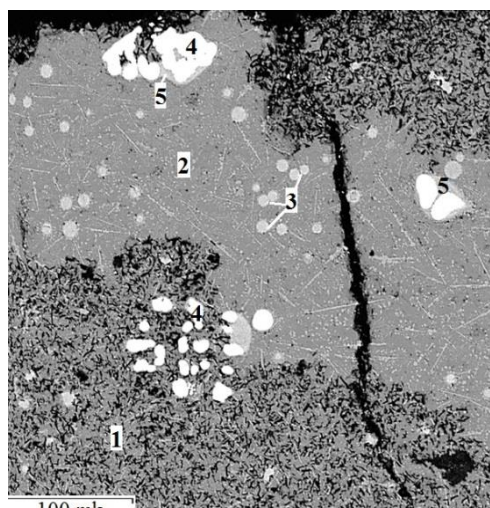


Рис. 1. BSE микрофотография рудной части закаленного образца, характеризующая фазовые соотношения:

- 1) микрокристаллическая матрица,
- 2) массивные сульфиды, 3) Fe-металлические глобулы, 4) реликты рения, 5) Fe-Re фаза на контакте с реликтами рения.

«Минеральный хаос» микрокристаллической матрицы состоит из смеси микронного размера частиц сульфидного, металлического состава, с включениями реликтов рения в ассоциации с Fe-металлической фазой. Валовый состав: Fe – 72 мас.% и S – 27 мас.%, содержания Ni, Co, Re, Os, Pt 0,4–0,8 мас.%.

Матрица массивных сульфидов содержит включения глобулей Fe-металлической фазы, однофазных, без включений и полифазных, с включениями Fe-Re фазы, а также реликты рения, контактирующие с Fe-металлической фазой. Ее состав, с учетом закалочных фаз, отвечающий составу сульфидного расплава, характеризуется избыточным содержанием серы относительно троилита, низкими (0,4–0,8 мас.%) содержаниями каждого из рудных элементов Ni, Co, Re, Os, Pt.

Fe-металлические глобулы являются продуктами закалки Fe-металлического расплава (Mc), несмесимого с сульфидным (Ms) расплавом, образованных при расслоении (ликвации) S-содержащего сульфидного расплава.

Однофазные Fe-металлические глобулы, отвечающие составу Fe-металлического расплава,

сосуществующего с сульфидным расплавом, характеризуется высокими содержаниями Fe (87–89 мас.%), Re (8–11 мас.%), содержат до 1,3 мас.% Co, порядка 0,3–0,6 мас.% Ni, Os, Pt.

Полифазные, насыщенные рением Fe-металлические глобулы, с включениями Fe-Re фазы, состава 72 мас.% Fe, 27 мас.% Re, до 1 мас.% Os, ниже предела обнаружения Pt. Растворимость рения в Mc расплаве, отвечающая насыщению, больше  $10,0 \pm 1,5$  и меньше  $11,6 \pm 1,5$  мас.%, содержание углерода, определенное дополнением суммы анализа до 100 мас.% порядка 4 мас.%.

Реликты рения встречаются в микрокристаллической матрице и массивных сульфидах характеризуются широкими вариациями содержаний Re (61–69 мас.%) и Fe (28–36 мас.%), содержат до 2 мас.% Os, ниже предела обнаружения Pt. Fe-металлическая фаза на контакте с реликами рения содержит 86–90 мас.% Fe и 7–10 мас.% Re. Тесный парагенезис реликтов рения с металлическим Fe в сульфидной матрице обусловлен окислительно-восстановительными реакциями между сульфидным расплавом и металлическим рением с восстановлением иона  $^{+2}\text{Fe}$  сульфидного расплава до металлического:  $^{+2}\text{Fe}(\text{Ms}) + 2e = {}^0\text{Fe}(\text{Mc})$  и окислением металлического рения:  ${}^0\text{Re}(\text{Mc}) - 2e = {}^{+2}\text{Re}(\text{Ms})$  до 2-х или 4-х валентного иона.

Чувствительным индикатором процессов аккреции планет земной группы и формирования их металлических ядер является распределение Fe, Co, Ni, Re, Os, Pt между Mc и Ms расплавами. Дело в том, что Re, Os, Pt относятся к числу как сильно сидерофильных, так и к числу сильно халькофильных элементов, так как в ассоциациях силикатный (Sil) - Mc расплавы или Sil - Ms расплавы эти элементы эффективно концентрируются и в Mc и в Ms расплавах с коэффициентами разделения  $D_{\text{Mc/Sil}}$  и  $D_{\text{Ms/Sil}}$  достигающих 3-х и более порядков (Liu, Fleet, 2001; Bezmen N.I. et al., 1994). Кроме того, Mc и Ms распределение Re, Os, Pt представляет интерес, учитывая генетическое значение отношений изотопов  $^{187}\text{Re}/^{187}\text{Os}$  и  $^{190}\text{Pt}/^{186}\text{Os}$  основанных на  $\beta$ -распаде  $^{187}\text{Re}$  до  $^{187}\text{Os}$  и  $\alpha$ -распаде  $^{190}\text{Pt}$  до  $^{186}\text{Os}$  в процессах ранней дифференциации космических тел и метеоритов. По этим же параметрам Fe, Co, Ni относятся к числу как умеренно сидерофильных, так и умеренно халькофильных элементов с  $D_{\text{Mc/Sil}}$  и  $D_{\text{Ms/Sil}}$  порядка  $n \cdot 10^2$  (Rajamani, Naldrett, 1978). Выяснение поведения этих элементов при Mc и Ms

расслоении сульфидного расплава представляет интерес для понимания геохимии Mc-Ms расслоения в Fe-S-C системе и оценки халькофильных и сидерофильных свойств этих элементов.

В Таблице 2 приведены представительные составы Mc и Ms расплавов, коэффициенты разделения рудных элементов, а также коэффициенты распределения Re/Os и Pt/Os между Mc и Ms расплавами.

**Таблица 2.** Составы Mc и Ms расплавов, отношения и коэффициенты разделения Re/Os и Pt/Os между ними.

	Mc	Ms	D <sup>Mc/Ms</sup>
Fe	88,18	72,18	1,22
Ni	0,37	0,4	0,92
Re	9,96	0,79	12,64
Os	0,54	0,36	1,51
Pt	0,39	0,63	0,62
S	1,45	26,68	0,05
Co	1,28	0,80	1,60
Re/Os	18,44	2,2	8,37 (Kd)
Pt/Os	0,72	1,77	0,41 (Kd)

В ассоциации *Re-Os* рений является более сидерофильным элементом,  $D_{Mc/Ms} = 12,64$  чем осмий,  $D_{Mc/Ms} = 1,51$ . Высокие значения  $D_{(Mc/Ms)}$  Re по отношению к  $D_{(Mc/Ms)}$  Os и высокие значения коэффициента распределения  $Kd_{(Mc/Ms)} Re/Os$  (8,37) свидетельствуют об эффективном фракционировании Re относительно Os при Mc-Ms расслоении сульфидного расплава за счет перераспределения Re в Fe-металлическую фазу. Этот эффект будет приводить к уменьшению Re/Os и  $^{187}Re/^{187}Os$  отношений в сосуществующем сульфидном расплаве.

В ассоциации *Pt-Os* осмий по величине коэффициентов разделения  $Kd_{(Mc/Ms)}$  Os и Pt (1,51 и 0,62 соответственно) является сидерофильным, а Pt – халькофильным элементом.

Учитывая близкие коэффициенты разделения Re, Os и Pt между силикатным, Mc и Ms расплавами, очевидно, что их относительные концентрации в силикатном расплаве будут такими же и в сосуществующих Mc и Ms расплавах.

Co и Ni, по тем же параметрам, что и Re, Os, Pt, относятся к числу как умеренно сидерофильных, так и к числу умеренно халькофильных элементов с  $D_{Mc/Si}$  и  $D_{Ms/Si}$  порядка  $n \cdot 10^2$ . Распределение Co и Ni между Mc и Ms расплавами сходно с распределением Pt и Os. Исходя из  $D_{(Mc/Ms)}$  Co (1,60) и Ni (0,92) сидерофильным элементом является Co, а халькофильным – Ni. Однако близкие к 1 значения  $D_{(Mc/Ms)}$  и Co, и Ni свидетельствуют об отсутствии эффективного фракционирования Co и Ni при распределении между Mc и Ms расплавами в обстановках с метал-сульфидным расслоением в системе базальт–Fe–S–C.

Таким образом, поведение Re, Co, Ni, Os и Pt при метал-сульфидном расслоении сульфидного расплава в системе базальт–FeS–Fe–C различно. Близкие к 1  $D_{Mc/Ms}$  Co, Ni, Os и Pt свидетельствует об отсутствии заметного их фракционирования при распределении между Mc и Ms расплавами. В тоже время высокие значения  $D_{Mc/Ms}$  Re свидетельствуют об эффективном фракционировании Re за счет перераспределения в Mc расплав. Фракционирование Re при метал-сульфидном расслоении в системе базальт–Fe–S–C будет приводить к изменению Re/Os и  $^{187}Re/^{187}Os$  отношений в сосуществующих силикатном, Fe-металлическом и Fe-сульфидном расплавах. Незначительные вариации Pt/Os и  $^{190}Pt/^{186}Os$  отношений в сосуществующих Mc, Ms и Sil расплавах, свидетельствующие об отсутствии эффективного фракционирования Os и Pt при распределении между Mc, Ms и Sil расплавами и не будет существенно изменять Pt/Os и  $^{190}Pt/^{186}Os$  отношения между сосуществующими силикатным, металлическим и сульфидным расплавами в обстановках с метал-сульфидным расслоением.

Работа выполнена в ИЭМ РАН по теме FMUF-2022-0001, при поддержке гранта РФФ № 21-17-00119.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбачев Н.С., Шаповалов Ю.Б., Костюк А.В., Горбачев П.Н., Некрасов А.Н., Султанов Д.М. Фазовые соотношения в системе Fe–S–C при  $P = 0,5$  ГПа,  $T = 1100–1250^\circ\text{C}$ : расслоение Fe–S–C расплава и его роль в формировании магматических сульфидных месторождений // Доклады Академии наук. 2021. Т. 497. №1. С. 23–29.
2. Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука. 1991. 312 С.
3. Сорохтин О. Г., Ушаков С. А. Глобальная эволюция Земли. Изд-во Моск. ун-та. 1991 446 с.
4. Bezmen N. I. et al. Distribution of Pd, Rh, Ru, Jr, Os, and Au between sulfide and silicate metals // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994. Т. 58. №. 4. С. 1251-1260.
5. Gorbachev N.S. Fluid-magma interaction in sulfide-silicate systems // *International Geology Review*. 1990. V. 32. №. 8. P. 749-836.
6. Halliday A. N., Wood B. J. How did Earth accrete? // *Science*. 2009. Т. 325. №. 5936. С. 44-45.
7. Li J., Agee C.B. Pressure effect on partitioning of Ni, Co, S: implications for mantle-core formation // *Lunar and Planetary Science Conference*. 1996. Т. 27.
8. Liu M. and Fleet M.E. Partitioning of siderophile elements (W, Mo, As, Ag, Ge, Ga, and Sn) and Si in the Fe–S system and their fractionation in iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65. 2001. 671–682.
9. McDonough W.F., Sun S. The composition of the Earth. *Chem Geol*. 1995. 120, 223–253.
10. Rajamani V., Naldrett A. J. Partitioning of Fe, Co, Ni, and Cu between sulfide liquid and basaltic melts and the composition of Ni-Cu sulfide deposits // *Economic Geology*. 1978. Т. 73. №. 1. С. 82-93.

**MELTING AND PHASE RELATIONS IN THE BASALT-FeS-Fe-C SYSTEM AT  $P= 4$  GPa,  $T= 1400^\circ\text{C}$ : Re BEHAVIOR AT FeS-FeC LIQUATION OF A Fe-S-C MELT**

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

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS*

*gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru*

**Abstract.** During partial melting of the graphite-saturated Fe–S–C system with the addition of trace elements at  $P = 4$  GPa,  $T=1400^\circ\text{C}$ , the liquid phases are represented by immiscible Fe–S (Ms) and Fe–C (Mc) melts, which give Fe- sulfide matrix with inclusions of Fe-C globules coexisting with relics of the original Re and multiphase microcrystalline restite. Re is predominantly concentrated in the mc melt, with  $DMc/Ms \sim 10$ . At a Re concentration of  $Mc > 11$  wt.%, saturation of the Mc melt of Re is observed with precipitation of the Fe-Re phase containing up to 25 wt.% Re. The relics of the original rhenium in the Ms melt of Fe-Re composition coexist with the Fe phase formed as a result of the reduction of  $\text{Fe}^{2+}$  Ms by rhenium during the red-ox reaction according to the scheme:  $\text{FeS (Ms)} + \text{Re} = \text{Fe} + \text{ReS (Ms)}$  or  $^{+2}\text{Fe (Ms)} + 2e = {}^0\text{Fe (Mc)}$ ,  ${}^0\text{Re (Mc)} - 2e = {}^{+2}\text{Re (Ms)}$ . Fractionation of Re relative to Os is observed when distributed between Mc-Ms melts with distribution coefficients  $Kd \text{ Re/Os (Mc-Ms)} \sim 9$ . This effect will lead to a shift in the Re/Os ratio and the Re-Os system of isotopes based on the  $\beta$ -decay of  $^{187}\text{Re}$  up to  $^{187}\text{Os}$  in environments with Mc-Ms layering.

*Key words: metal, sulfide, silicate, liquation, experiment, distribution of Re*

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КИМБЕРЛИТА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЖЕЛЕЗОМ ПРИ 4 ГПа и 1500°C

**Жимулев Е.И., Чепуров А.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Похиленко Н.П.**

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия  
ezhimulev@igm.nsc.ru*

**Аннотация.** В связи с гипотезой зарождения кимберлитовой магмы в восстановленных доменах мантии, где присутствовали алмазы и их минералы-спутники, интерес представляет фазообразование в кимберлитовой системе в условиях стабильности металлического железа (буфер Fe-FeO).

Эксперименты проведены на аппарате высокого давления типа «БАРС» при температуре  $1500 \pm 25^\circ\text{C}$  и давлении  $4.0 \pm 0.2$  ГПа. В качестве исходных образцов применяли порошок кимберлита из трубки «Удачная». Эксперименты проведены в железной капсуле. После эксперимента химический состав минеральных фаз исследовали на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU («TESCAN» Orsay Holding), оборудованном системой микроанализа «INCA Energy» 450+Xmax80 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd.) в ЦКП ИГМ СО РАН.

В продуктах опытов диагностированы магнезиоферрит, твердый раствор углерода в железе и карбидная фаза ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Силикатно-оксидная часть системы представлена минеральной ассоциацией: оливин + пироксен + гранат + монтичеллит + перовскит + (возможно) ильменит. Полученные результаты свидетельствуют о неустойчивости карбонатной составляющей кимберлита в восстановительных условиях стабильности металлического железа.

*Ключевые слова:* кимберлит, расплав железа, высокие давления и температуры, восстановительные условия.

В настоящем исследовании представлены первые экспериментальные данные о взаимодействии расплава железа с природным кимберлитом при высоких  $P$  -  $T$  параметрах, соответствующих условиям верхней мантии Земли, с целью решения, в первом приближении, обратной задачи – реконструкции минерального состава системы в восстановительных условиях.

Экспериментальное моделирование провели на беспрессовом многопуансонном аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС) при температуре  $1500 \pm 25$  С и давлении  $4.0 \pm 0.2$  ГПа. Продолжительность экспериментов составляла 5 часов.

В эксперименте использовали измельченный порошок кимберлита из трубки «Удачная» (любезно предоставлен А.М. Агашевым) следующего состава:  $\text{SiO}_2$  – 29.40,  $\text{TiO}_2$  – 1.26,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2.34,  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  – 9.21,  $\text{MnO}$  – 0.15,  $\text{MgO}$  – 32.00,  $\text{CaO}$  – 8.78,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0.01,  $\text{K}_2\text{O}$  – 0.97,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0.40, LOI – 15.60, Total – 100.12. Исходный кимберлит перед опытом был представлен относительно крупными обломками кристаллов оливина и кальцита (до 300 мк), кроме них идентифицированы в меньшем количестве обломки кристаллов биотита и серпентина. Межзерновой цемент представлен карбонатно-силикатной тонкозернистой смесью, состоящей также из оливина, кальцита, серпентина.

После эксперимента образец исследовали на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU («TESCAN» Orsay Holding), оборудованном системой микроанализа «INCA Energy» 450+Xmax80 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd.) в ЦКП ИГМ СО РАН.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В образце после эксперимента наблюдалось интенсивное взаимодействие кимберлита и железа, особенно в верхней части образца (Рис. 1).

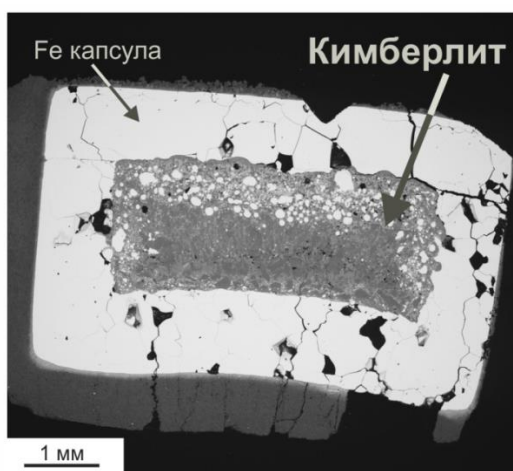
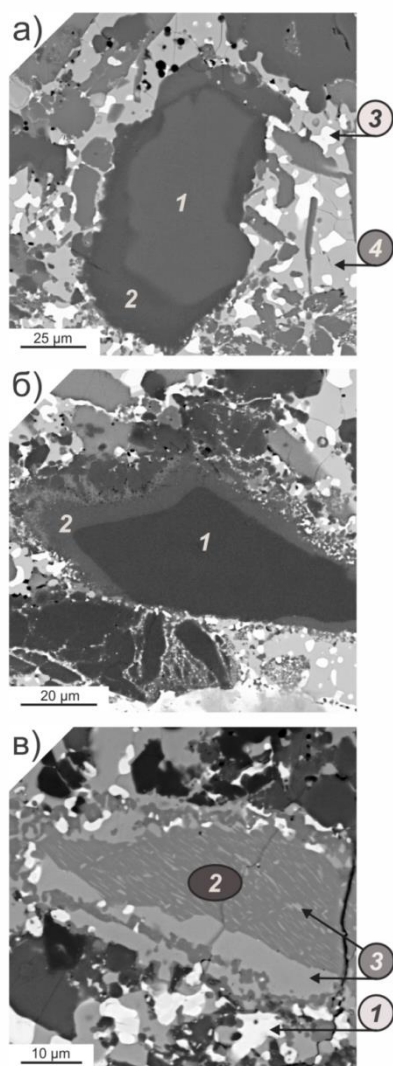


Рис. 1. Общий вид капсулы после эксперимента.

В зоне контакта кимберлита и железной капсулы присутствовали многочисленные выделения новообразованных фаз: темно серой сливной фазы – магнезиоферрита и светлой, выделяющейся в виде округлых и овальных «капель» затвердевшего сплава, состоящего из смеси твердого раствора углерода в железе (Fe – среднее по 6 анализам 98.3 мас. %) и когенита (Fe – среднее значение по 6 анализам 93.4 мас. %). Состав магнезиоферрита сильно варьирует: FeO – 54.5-82.5; MgO – 16.5-45.5 мас. %.

Нижняя часть образца представлена в основном смесью оливина и пироксена (Рис. 1). Периферийные зоны кристаллов оливина и пироксена, присутствовавших в кимберлите, претерпели изменения состава вследствие образования каемок. Вариации состава во внутренних зонах оливинов (исходные составы) имеют незначительные отличия: MgO – 46.6-47.0; FeO – 11.9-12.4 мас. %. Химический состав периферийных зон изменился в сторону увеличения магнезиальности: MgO – 51.2-52.3; FeO – 4.9-6.1 мас. % (Рис. 2а). Пример зонального кристалла пироксена представлен на рисунке 2б. Исходный пироксен (центральная часть) содержит: MgO – 34.4; FeO – 6.3; CaO – 1.3; SiO<sub>2</sub> – 57.1 мас. % (среднее значение по 7 анализам). В кайме состав изменился и стал соответствовать авгиту: MgO – 26.1-28.8; FeO – 8.0-10.6; CaO – 11.6-16.2; SiO<sub>2</sub> – 48.8 мас. %. В образце присутствовали исходные выделения ильменита (Рис. 2в): FeO – 38.6; MgO – 10.7; CaO – 0.9; TiO<sub>2</sub> – 49.8 мас. % (среднее значение по 6 анализам).



**Рис. 2.** Результат взаимодействия расплава железа с кристаллами оливина, пироксена, ильменита: а) зональный кристалл оливина: 1 – внутренняя зона, 2 – внешняя кайма, 3 - смесь металлического железа с когенимом, 4 – магнезиоферрит; б) Кристалл ортопироксена (1) с окружающей его реакционной каймой (2); в) Кристалл ильменита с окружающими его новообразованными фазами: 1 - смесь металлического железа с когенимом; 2 - ильменит; 3- магнезиоферрит.

Кристаллы ильменита размером до 200 мкм окружены реакционной каймой, состоящей из магнезиоферрита. Толщина реакционной каймы достигала 7-9 мкм. В кайме находятся также застывшие капли металлического железа с когенимом.

Полученные результаты свидетельствуют о неустойчивости карбонатной составляющей кимберлита в восстановительных условиях стабильности металлического железа: в результате взаимодействия с расплавом железа образуются оксидные фазы (магнезиоферрит) и свободный углерод. Углерод растворяется в железе с образованием твердого раствора углерода в железе и карбидной фазы. Силикатно-оксидная часть системы в данных условиях представляется как минеральная ассоциация: оливин + пироксен + гранат + монтичеллит + перовскит + (возможно) ильменит.

*Исследования выполнены за счет средств Российского научного фонда, грант РНФ № 21-17-00082.*

INTERACTION OF KIMBERLITE WITH METALLIC IRON AT 4 GPa AND 1500°C

Zhimulev E.I., Chepurov A.I., Sonin V.M., Chepurov A.A.,  
Academician Pokhilenko N.P.

*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Novosibirsk, Russia*  
*ezhimulev@igm.nsc.ru*

**Abstract.** In connection with the hypothesis of the origin of kimberlite magma in reduced mantle domains, where diamonds and their companion minerals were present, phase formation in a kimberlite system under conditions of metallic iron stability (Fe-FeO buffer) is of interest.

The experiments were carried out on a high-pressure apparatus of the BARS type at a temperature of  $1500 \pm 25^\circ\text{C}$  and a pressure of  $4.0 \pm 0.2$  GPa. As initial samples, kimberlite powder from the Udachnaya pipe was used. The experiments were carried out in an iron capsule. After the experiment, the chemical composition of the mineral phases was studied using a MIRA 3 LMU scanning electron microscope (TESCAN Orsay Holding) equipped with an INCA Energy 450+Xmax80 microanalysis system (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd.) at the Center for Collective Use of the IGM SB RAS.

Magnesioferrite, a solid solution of carbon in iron, and a carbide phase (FeC<sub>3</sub>) were diagnosed in the experimental products. The silicate-oxide part of the system is represented by the mineral association: olivine + pyroxene + garnet + monticellite + perovskite + (probably) ilmenite. The obtained results testify to the instability of the carbonate component of kimberlite under reducing conditions of the stability of metallic iron.

*Keywords: kimberlite, iron melt, high pressures and high temperatures, reducing conditions*

## УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЛЮИДНОЙ СИСТЕМЫ $H_2O-CO_2-NaCl-CaCl_2$ ПРИ $P-T$ ПАРАМЕТРАХ СРЕДНЕЙ И НИЖНЕЙ КОРЫ

Иванов М.В.

Институт Геологии и Геохронологии Докембрия РАН, Санкт-Петербург  
e-mail: m.v.ivanov@ipgg.ru

**Аннотация.** На основе полученных ранее уравнений состояния тройных систем  $H_2O-CO_2-CaCl_2$  и  $H_2O-CO_2-NaCl$  (Иванов, Бушмин, 2019, 2021) выведено основанное на выражении для избыточной свободной энергии Гиббса уравнение состояния четверной системы  $H_2O-CO_2-NaCl-CaCl_2$ . Построена соответствующая численная термодинамическая модель. Основная часть численных параметров модели совпадает с соответствующими параметрами тройных систем. Параметр взаимодействия  $NaCl-CaCl_2$  получен из экспериментального ликвидуса смеси солей. Область применимости модели: давления 1-20 кбар и температуры от 500°C до 1400°C. С помощью модели подробно исследовано фазовое состояние и активности воды в сечениях  $H_2O-CO_2$ -соль при изменении соотношения  $x_{NaCl}/(x_{NaCl}+x_{CaCl_2})$ . Термодинамическое поведение системы со смешанным составом соли в значительной степени отличается от поведения систем с одним солевым компонентом вследствие снятия ограничений, вытекающих из меньшего числа компонентов в тройной системе.

*Ключевые слова:* высокая температура, высокое давление, флюид, четырёхкомпонентная система, фазовое расщепление,  $CO_2$ ,  $NaCl$ ,  $CaCl_2$

Глубинные водные флюиды играют важнейшую роль в коровом петрогенезисе и в транспорте глубинного вещества в верхнюю кору. Весьма часто водные флюиды содержат хлориды щелочных или щёлочноземельных металлов и растворённые неполярные газы, в частности,  $CO_2$ . С приближением глубинного флюида к поверхности температура и давление существенно изменяются, что приводит к изменению физико-химических характеристик флюида. В частности, в результате снижения давления может происходить расслоение гомогенного флюида на несмешиваемые флюидные фазы с контрастными физическими и химическими свойствами. В наших предшествующих работах (Иванов, Бушмин, 2019, 2021) мы создали численные термодинамические модели двух тройных флюидных систем с компонентами вода,  $CO_2$ , соль. Обе модели справедливы при температурах от 500°C до 1400°C и давлениях от 1 до 20 кбар. Модели были построены для солей  $NaCl$  (Иванов, Бушмин, 2021) и  $CaCl_2$  (Иванов, Бушмин, 2019). Обе соли относятся к наиболее широко распространённым солям коровых флюидов (Liebscher, 2007). Для обеих тройных систем с единственной солью было проведено детальное исследование зависимости их физико-химических характеристик от давления, температуры и состава системы (фазовые диаграммы, активности компонентов, плотность флюида). Однако некоторые свойства *природных флюидов* могли быть не отражены в этих исследованиях, в первую очередь вследствие того, что природные флюиды, как правило, состоят из более чем трёх компонентов. Это в наибольшей степени относится к негазовой составляющей флюида, которая, как правило, имеет более сложный состав, включая, в частности, смесь нескольких солей. Наличие нескольких солей может приводить к появлению особенностей в свойствах флюида, отсутствующих или отличающихся от свойств системы с чистой солью. В данном сообщении мы представляем термодинамическую модель четырёхкомпонентной системы  $H_2O-CO_2-NaCl-CaCl_2$ , которая является естественным развитием наших моделей для систем  $H_2O-CO_2-NaCl$  и  $H_2O-CO_2-CaCl_2$ .

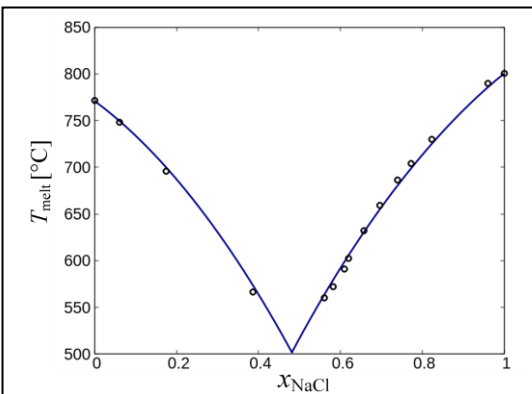
Наше выражение для избыточной свободной энергии Гиббса в четырёхкомпонентной системе  $G^{mix}$  использует те же слагаемые для взаимодействия между частицами и тот же

подход к построению энтропийной части свободной энергии, что и в работах (Иванов, Бушмин, 2019, 2021). В терминах мольных долей компонентов  $x_1 = x_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $x_2 = x_{\text{CO}_2}$ ,  $x_3 = x_{\text{NaCl}}$ ,  $x_4 = x_{\text{CaCl}_2}$ ,  $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$  это выражение имеет вид

$$\begin{aligned}
 G^{\text{mix}} = RT \{ & (1 - x_2) \ln(1 - x_2) - [x_1 + (1 + \alpha_3)x_3 + (1 + \alpha_4)x_4] \ln[x_1 + (1 + \alpha_3)x_3 + (1 + \alpha_4)x_4] + \\
 & + x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + (1 + \alpha_3)x_3 \ln[(1 + \alpha_3)x_3] + (1 + \alpha_4)x_4 \ln[(1 + \alpha_4)x_4] \} \\
 & + W_{12}x_1x_2(x_1 + x_2)/(V_1x_1 + V_2x_2) \\
 & + W_{13}x_1x_3 + W_{14}x_1x_4 + W_{34}x_3x_4 \\
 & + x_2x_3[x_2W_{23} + x_3W_{32}]/(x_2 + x_3) + x_2x_4[x_2W_{24} + x_4W_{42}]/(x_2 + x_4) \\
 & + W_{123}x_1x_2x_3 + W_{124}x_1x_2x_4
 \end{aligned} \tag{1}$$

Величины  $\alpha_i$  являются числами дополнительных частиц, образованных при диссоциации соответствующих молекул,  $0 \leq \alpha_3 \leq 1$ ,  $0 \leq \alpha_4 \leq 2$ .  $V_1$  and  $V_2$  – мольные объёмы чистой воды и углекислого газа при заданных температуре и давлении. При  $x_3 = 0$  или  $x_4 = 0$  уравнение (1) переходит в уравнения для тройных систем  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$  (Иванов, Бушмин, 2019) или  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  (Иванов, Бушмин, 2021). Параметры  $W_{ij}$  в уравнении (1) предполагаются зависящими от температуры  $T$  и давления  $P$ , но не зависящими от мольных долей компонентов. Форма  $P$ - $T$  зависимостей параметров  $W_{ij}$  и соответствующие численные значения даны в цитированных работах. Эти параметры, полученные фитированием экспериментальных данных, сохранены в термодинамической модели четырёхкомпонентной системы, представленной в настоящей работе. Полная свободная энергия Гиббса для системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ , которая может содержать сосуществующие флюидные фазы и твёрдые соли, содержит соответствующие слагаемые в форме уравнения (1) и слагаемые, описывающие переход твёрдое тело-жидкость для чистых солей (Иванов, Бушмин, 2019, 2021).

Единственным новым параметром модели четырёхкомпонентной системы, который не был получен в предшествующих работах, является параметр  $W_{34}$ , описывающий эффект взаимодействия частиц  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  во флюиде. В случае  $x_1 = x_2 = 0$  уравнение (1) сохраняет только энтропийные слагаемые (первые две строки уравнения (1)) и слагаемое  $W_{34}x_3x_4$ . В этом случае (1) оказывается уравнением состояния для расплавленной смеси  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$ .



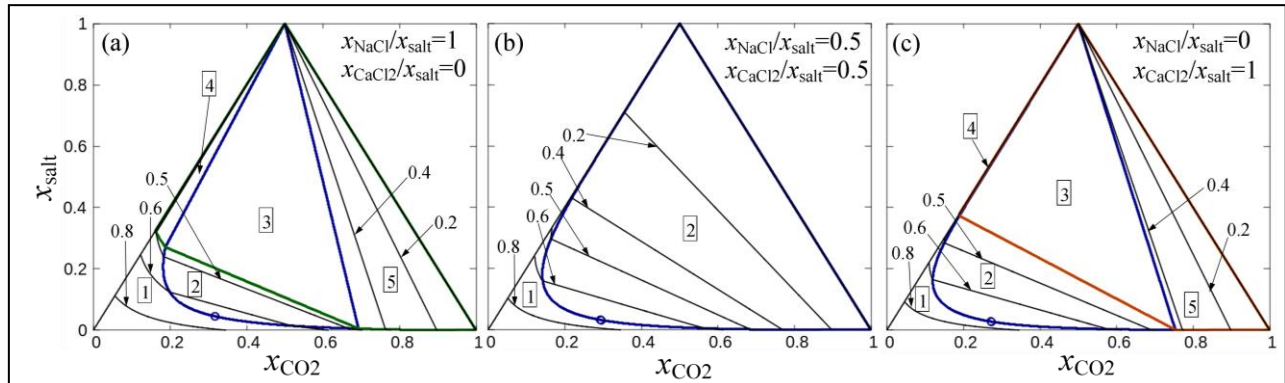
**Рис. 1.** Ликвидус в системе  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  при  $P = 1$  бар в нашей модели (кривая). Кружки – экспериментальные результаты (Seltveit, Flood, 1958).

Вместе со слагаемыми, описывающими переход твёрдое тело-жидкость, это уравнение должно описывать переход твёрдое тело-жидкость в смеси солей. Экспериментальные данные по ликвидусу в этой системе при  $P = 1$  бар хорошо известны (Seltveit, Flood, 1958; Chartrand, Pelton, 2001). Ликвидус имеет простую форму, типичную для смесей, не образующих промежуточных соединений. Для  $P = 1$  бар и температур выше  $500^\circ\text{C}$  наши уравнения дают  $\alpha_3 = \alpha_4 = 0$ , что обеспечивает обычную форму энтропийного слагаемого в свободной энергии для смеси двух веществ  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$ . Таким образом, уравнение (1) вместе с известными уравнениями для плавления чистых солей, пригодно для описания ликвидуса в смеси

$\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ . Это обстоятельство позволяет определить значение параметра  $W_{34}$  на основе экспериментальных данных. На Рис. 1 приведено сравнение ликвидуса, полученного с нашим уравнением состояния при  $W_{34} = -10.3$  кДж/моль, с экспериментальными данными (Seltveit, Flood, 1958). При  $W_{34} = -10.3$  кДж/моль эвтектическая точка соответствует температуре  $502^\circ\text{C}$  и  $x_{\text{NaCl}} = 0.482$ , что находится в очень хорошем согласии с многочисленными экспериментальными данными (Chartrand, Pelton, 2001). Полученное таким образом значение  $W_{34}$  в сочетании с параметрами из (Иванов, Бушмин, 2019, 2021),

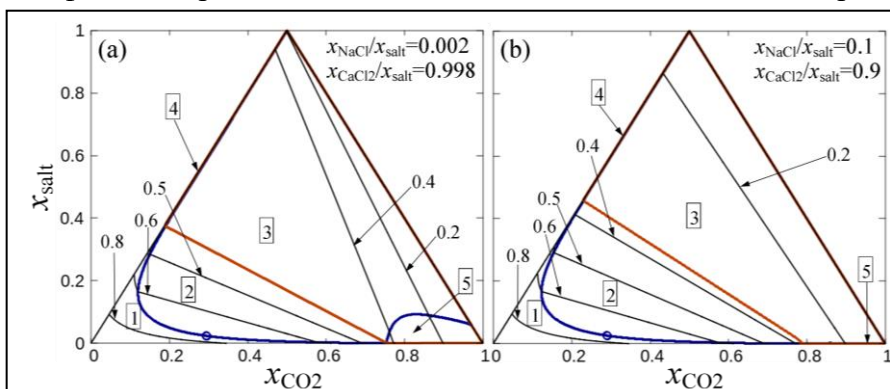
образует полный набор параметров нашей термодинамической модели четырёхкомпонентной системы  $H_2O-CO_2-NaCl-CaCl_2$ .

Результаты расчётов по нашей модели четверной системы с двумя солями удобно представить в форме, сходной с формой, обычно используемой для тройных систем с одной солью, то есть рассматривать фазовые диаграммы в координатах  $x_{H_2O}-x_{CO_2}-x_{salt}$ , где  $x_{salt}=x_{NaCl}+x_{CaCl_2}$ , при фиксированных отношениях  $r_{salt}=x_{NaCl}/x_{salt}$  в общем составе системы. Три фазовых диаграммы такого рода для  $T=500^{\circ}C$  и  $P=5$  кбар представлены на Рис. 2. Крайние тройные системы на рис. 2а и 2с показывают сложную фазовую картину, состоящую из пяти различных полей: 1. Гомогенный флюид; 2. Две сосуществующие флюидные фазы; 3. Две флюидные фазы, сосуществующие с твёрдой солью; 4. Рассол, сосуществующий с твёрдой солью; 5. Богатый  $CO_2$  флюид, сосуществующий с твёрдой



**Рис. 2.** Эволюция фазовых диаграмм системы  $H_2O-CO_2$ -соль при изменении отношения  $x_{NaCl}/x_{salt}$ ,  $x_{salt}=x_{NaCl}+x_{CaCl_2}$ .  $T=500^{\circ}C$ ,  $P=5$  кбар. Жирная синяя линия – граница поля двух сосуществующих флюидных фаз (сольбус). Открытыми кружками обозначены критические точки поля двухфазного флюида. Жирные зелёная и оранжевая линии обозначают границы полей существования твёрдых фаз  $NaCl$  и  $CaCl_2$  соответственно. Числа в рамках обозначают области (поля) различного фазового состава: 1 – гомогенный флюид; 2 – две сосуществующие флюидные фазы; 3 – две флюидные фазы, сосуществующие с твёрдой солью ((а) –  $NaCl$  and (с) –  $CaCl_2$ ); 4 – рассол, сосуществующий с твёрдой солью; 5 – богатый  $CO_2$  флюид, сосуществующий с твёрдой солью. Тонкие чёрные линии – изолинии химической активности воды. Значения активности показаны числами со стрелками.

солью. В обширном *поле-3* присутствуют три сосуществующие фазы, что обеспечивает постоянство активностей компонентов во всём поле ( $a_{H_2O} = 0.474$ ,  $a_{CO_2} = 0.742$ ,  $a_{NaCl} = 0.212$  при  $r_{salt} = 1$  и  $a_{H_2O} = 0.424$ ,  $a_{CO_2} = 0.779$ ,  $a_{CaCl_2} = 0.343$  при  $r_{salt} = 0$ ). Фазовая диаграмма рис. 2б для флюида с равными мольными долями  $NaCl$  и  $CaCl_2$  содержит только два фазовых поля, а



**Рис. 3.** Изменение фазовых диаграмм при переходе от чистой соли к смешанной. Обозначения см. рис. 2.

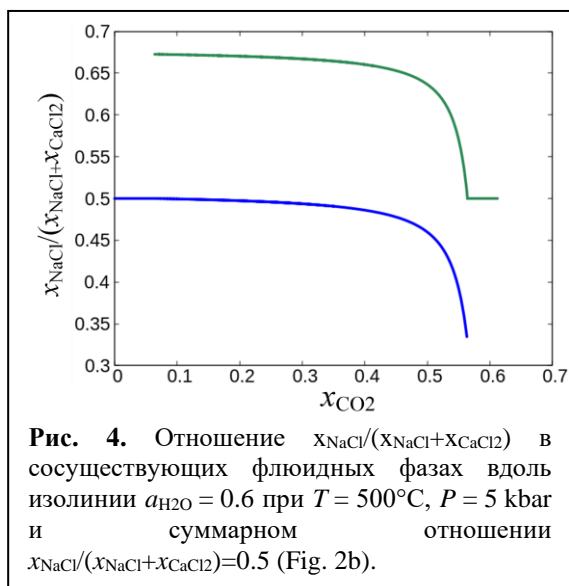
именно, поле гомогенного флюида и поле двух сосуществующих флюидных фаз. По сравнению с Рис. 2а и 2с, поля, содержащие твёрдую соль, исчезают вследствие большей растворимости соли смешанного состава по сравнению с её чистыми составляющими. Однако, различия между

флюидами с одной чистой солевой компонентой и солью смешанного состава являются более глубокими.

На Рис. 3 показано, каким образом фазовая диаграмма флюидной системы  $H_2O-CO_2-CaCl_2$  изменяется при добавлении малых порций второй соли  $NaCl$ . Исходная фазовая диаграмма представлена на Рис. 2с. Система на Рис. 3а отличается добавлением всего 0.2%



$\text{NaCl}$  к  $\text{CaCl}_2$ . *Поле-3* с тремя сосуществующими фазами радикальным образом увеличивается, в то время как *поле-5* богатого  $\text{CO}_2$  флюида, сосуществующего с твёрдой солью, резко сокращается. *Поле-3* на Рис. 3а не является областью постоянной активности воды  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.424$  как на рис. 2с. Это поле пересекается изолиниями  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ . Активности воды могут изменяться в поле двухфазного флюида, сосуществующего с твёрдой солью от 0.423 до 0. Активности других компонентов также не являются постоянными в этом поле. С другой стороны, добавление 0.2% второй соли имеет незначительное влияние на положение границы между *полем-2* и *полем-3*, то есть на концентрации соли и  $\text{CO}_2$ , вызывающие появление фазы твёрдой соли. Для изменения положения этой линии требуются более существенные изменения состава соли, как это показано на рис. 3б.



Ещё одно значительное отличие четырёхкомпонентной флюидной системы от тройных систем связано с составом сосуществующих флюидных фаз. В тройной системе вода-газ-соль изолинии активностей компонентов являются кривыми в поле гомогенного флюида. Если они пересекают сольвус и переходят в поле двух сосуществующих флюидов, они становятся прямыми линиями – коннодами, соединяющими две точки пересечения с сольвусом. Составы двух сосуществующих флюидных фаз вдоль конноды постоянны. Одна из этих фаз имеет состав гомогенного флюида в верхней точке пересечения. Состав другой фазы совпадает с составом гомогенного флюида в нижней точке пересечения. В четырёхкомпонентной системе

различие между энергиями взаимодействия  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  с водой и  $\text{CO}_2$  приводит к перераспределению солей между сосуществующими флюидными фазами. В результате, составы сосуществующих флюидных фаз не являются постоянными вдоль изолиний постоянных активностей. Эти изолинии не являются коннодами и, в общем случае, они не являются прямыми линиями. Пример перераспределения солевых компонент вдоль линии постоянной активности воды дан на рис. 4. На этом рисунке представлены отношения  $r_{\text{salt}}$  для двух сосуществующих флюидных фаз вдоль изолинии  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6$  рис. 2b (полный состав системы соответствует  $r_{\text{salt}} = 0.5$ ) в зависимости от мольной доли  $\text{CO}_2$ . Для гомогенного флюида  $r_{\text{salt}} = 0.5$ . После того как изолиния пересекает сольвус при  $x_{\text{CO}_2} = 0.102$  появляется вторая флюидная фаза (зелёная кривая). Эта фаза находится в равновесии с исходной фазой при  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6$ , однако отношение мольных долей солей в ней очень отличается от общего  $r_{\text{salt}}$ . Эта вторая фаза обогащена  $\text{NaCl}$  за счёт незначительной потери  $\text{NaCl}$  в исходном флюиде (синяя линия). В ходе следования вдоль изолинии две флюидные фазы обмениваются солями и другими компонентами. Окончательно, при  $x_{\text{CO}_2} = 0.563$  исходная флюидная фаза исчезает, в то время как вторая флюидная фаза приходит к соотношению мольных долей солей гомогенного флюида  $r_{\text{salt}} = 0.5$ .

Просуммируем сказанное выше: **1.** Получено выраженное в терминах избыточной свободной энергии Гиббса уравнение состояния флюидной системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  применимое при температурах от  $500^\circ\text{C}$  до  $1400^\circ\text{C}$  и давлениях от 1 кбар до 20 кбар; **2.** Большая часть численных параметров уравнения была получена в предшествующих исследованиях краевых систем  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCl}_2$ ; **3.** Параметр для взаимодействия  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  получен из экспериментальных данных по ликвидусу смеси этих солей; **4.** Уравнение состояния делает возможным вычисление большинства термодинамических характеристик для произвольных мольных долей компонентов; **5.** В данной работе представлена серия фазовых диаграмм системы. Каждая фазовая диаграмма

относится к фиксированному отношению мольных долей NaCl и CaCl<sub>2</sub> в системе. Фазовые диаграммы такого рода, выглядящие сходно с такими диаграммами для тройных систем, позволяют проследить изменения в термодинамике системы H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-соль при изменении состава соли. Наряду с особенностями, зависящими от свойств пары NaCl-CaCl<sub>2</sub> и специфическими для нашей модели, такое исследование позволяет выявить фундаментальные различия между тройными и четырёхкомпонентными системами; **6.** При заданных *P* и *T* как в тройных, так и в четырёхкомпонентных системах существуют верхние пределы активности воды в поле сосуществования двух флюидных фаз. В случае, если *P-T* условия позволяют существование фазы твёрдой соли, существует также нижний предел для активности воды в поле сосуществования двух флюидных фаз. Этот эффект отсутствует в четырёхкомпонентных флюидных системах с двумя солями. Активность воды в поле двухфазного флюида в четырёхкомпонентной системе со смешанным составом соли может падать до нуля. **7.** В поле четырёхкомпонентного флюида, расслоенного на две сосуществующие флюидные фазы, линии постоянных активностей компонентов не являются коннодами, то есть линиями, на которых составы сосуществующих фаз постоянны. При движении вдоль этих линий происходит перераспределение компонентов между сосуществующими фазами.

*Источники финансирования: госзадание по теме НИР ИГГД РАН FMUW-2021-0002.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов М.В. Бушмин С.А. Уравнение состояния флюидной системы H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> и свойства флюидных фаз при *P-T* параметрах средней и нижней коры // Петрология. 2019. Т. 27. № 4. С. 431-445.
2. Иванов М.В., Бушмин С.А. Термодинамическая модель флюидной системы H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl при *P-T* параметрах средней и нижней коры // Петрология. 2021. Т. 29. № 1. С. 90-103.
3. Chartrand P., Pelton A. D. Thermodynamic equation and optimization of the LiCl-NaCl-KCl-RbCl-CsCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> system using the modified quasi-chemical model // Metall. Mater. Trans. A 2001. Vol. 32A. P.1361-1383.
4. Liebscher A. Experimental studies in model fluid systems // Rev. Mineral. Geochem. 2007. Vol. 65(1). P. 15-47.
5. Seltveit A., Flood H. Determination of the solidus curve by tracer technique. The system CaCl<sub>2</sub>-NaCl // Acta Chem. Scand. 1958. Vol. 12. P. 1030-1041.

### **EQUATION OF STATE AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE FLUID SYSTEM H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl-CaCl<sub>2</sub> AT *P-T* PARAMETERS OF THE MIDDLE AND LOWER CRUST**

**Ivanov M. V.**

*Institute of Precambrian Geology and Geochronology (IPGG) RAS, St. Petersburg  
m.v.ivanov@ipgg.ru*

**Abstract.** Based on the earlier obtained equation of state for ternary systems H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl (Ivanov, Bushmin, 2019, 2021), an equation of state for the four-component fluid system H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl-CaCl<sub>2</sub> is derived in terms of the Gibbs excess free energy. A corresponding numerical thermodynamic model is build. The most of the numerical parameters of the model coincide with corresponding parameters of the ternary systems. A parameter for NaCl-CaCl<sub>2</sub> interaction is obtained from the experimental liquidus for the mixture of salts. The model is valid for pressures of 1-20 kbar and temperatures from 500°C to 1400°C. The model allowed to carry out a detailed study of the phase state and activities of water in sections H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-salt at variations of the ratio  $x_{\text{NaCl}}/(x_{\text{NaCl}}+x_{\text{CaCl}_2})$ . Due to removal of restrictions resulting from a smaller number of components in ternary systems, the thermodynamic behavior of systems with a mixed composition of the salt is significantly differ from the behavior of those with a single salt component.

*Keywords: high temperature, high pressure, fluid, four-component system, phase splitting, CO<sub>2</sub>, NaCl, CaCl<sub>2</sub>*

**ПОСТШПИНЕЛЕВЫЕ ФАЗЫ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ  
И НИЖНЕЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ****Искрина А.В.<sup>1,2</sup>, Бобров А.В.<sup>1,2,3</sup>, Спивак А.В.<sup>2</sup>, Кузьмин А.В.<sup>4</sup>, Чаритон С.<sup>5</sup>,  
Федотенко Т.<sup>6</sup>, Дубровинский Л.С.<sup>7</sup>**<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, г. Москва, Россия*<sup>2</sup>*Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка, Россия*<sup>3</sup>*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва, Россия*<sup>4</sup>*Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Россия*<sup>5</sup>*Центр передовых источников излучения, Университет Чикаго, г. Чикаго, США*<sup>6</sup>*Институт физики материалов при экстремальных условиях, Лаборатория кристаллографии, Университет Байройта, г. Байройт, Германия*<sup>7</sup>*Баварский Геоинститут, Университет Байройта, г. Байройт, Германия  
iskrina@iem.ac.ru*

**Аннотация.** Шпинель является широко распространенным минералом, однако, область его стабильности ограничена, и на больших глубинах происходит трансформация в так называемые постшпинелевые фазы. Фазы со структурами феррита кальция (CF), титаната кальция (CT) и марокита рассматриваются в качестве основных кандидатов на роль постшпинелевых фаз. Природные постшпинелевые фазы неоднородны по составу. Структуры с "марокитовым" каналом могут включать различные катионы, например, Cr, Al, Mg, Fe, Ca, Ti, Fe, Na, образуя при этом твердые растворы. Постшпинелевые фазы высокого давления были обнаружены в качестве включений в алмазах, в метеоритах и в импактных кратерах. В экспериментальных исследованиях определены условия образования, границы фазовых переходов и изменение физических свойств постшпинелевых фаз в различных химических системах в широком диапазоне давлений и температур. В данной работе сообщается о природных и экспериментальных разновидностях постшпинелевых фаз различных структур, их твердых растворов и областей стабильности.

*Ключевые слова:* постшпинелевые фазы, переходная зона, нижняя мантия, структура, «марокитовый» канал, фазовые отношения

Шпинель – широко распространённый минерал, встречающийся в различных геологических обстановках. Под воздействием высокого давления большинство шпинелей разлагаются до образующих их оксидов (Reid, Ringwood, 1969) либо испытывают структурные фазовые переходы. В качестве главных претендентов на роль постшпинелевых фаз рассматриваются фазы со структурами кальциоферрита (CF), кальцититаната (CT) и марокита (Decker, Kasper, 1957, Rogge et al., 1998, Giesber et al., 2001). Внутри этого семейства родственных по топологии структур с «марокитовым» каналом, образованным шестью октаэдрами, выделяются структуры с центрированной *Стст* (*Vbmt*) и с примитивными *Pnta* (*Ptsc*), *Pbct* (*Ptab*) ячейками.

В настоящее время постшпинелевые фазы, их свойства и способность образовывать ряды твердых растворов, к сожалению, изучены недостаточно. В данной работе сообщается о природных и экспериментальных разновидностях постшпинелевых фаз различных структур, их твердых растворов и областей стабильности.

В природе постшпинелевые фазы могут быть как фазами высокого давления, так и фазами низкого давления. Постшпинелевые фазы высокого давления были обнаружены в качестве включений в алмазах, в метеоритах и в импактных кратерах. Так, в алмазе из района Juina, Бразилия описано многофазное минеральное включение (Kaminsky et al., 2015), содержащее агрегат карбида железа, богатый Fe периклаз, графит, ромбический

$Mg(Cr,Fe)_2O_4$  оксид и ромбический оксид  $CaCr_2O_4$ . В работе (Walter et al., 2011) было описано несколько высокобарных фаз: фаза со структурой CF; новая гексагональная алюмосодержащая фаза (NAL); Al, Ti и Fe-содержащий Mg-перовскит; и Ca-перовскит, богатый Ti. В метеоритах и импактитах были обнаружены маохокит ( $MgFe_2O_4$ ), постшпинелевый полиморф магнезиоферрита со структурой CF (*Pnma*) (Chen et al., 2019); ксиеит ( $FeCr_2O_4$ ) – природный ромбический полиморф хромита со структурой кальциоферрита (Chen et al., 2008); ченмингит ( $FeCr_2O_4$ ) – минерал высокого давления со структурой CF (*Pnma*) (Ma et al., 2019); щаунерит  $(Fe^{2+})(Fe^{2+}Ti^{4+})O_4$  – высокобарный полиморф ульвошпинели со структурой CT (Ma, Prakapenka, 2018).

В экспериментальных исследованиях определены условия образования, границы фазовых переходов и изменение физических свойств постшпинелевых фаз в различных химических системах в широком диапазоне давлений и температур. Изученные фазы можно подразделить на несколько групп:  $A^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ ;  $A^{2+}Cr^{3+}_2O_4$ ;  $A^{2+}Al^{3+}_2O_4$  и  $A^{2+}Mn^{3+}_2O_4$ , где позицию  $A^{2+}$  занимают различные катионы, например, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Co и др. Также выделяется группа с отличной стехиометрией  $A^{2+}_2B^{4+}O_4$ , где позицию  $B^{4+}$  занимает Ti, а в позиции  $A^{2+}$  могут располагаться Fe, Zn, Co (Искрина и др., 2022 и ссылки в ней).

Также экспериментально были изучены некоторые системы твердых растворов постшпинелевых фаз:  $MgAl_2O_4 - Mg_2SiO_4$  (Kojitani et al., 2007);  $MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4$  (Akaogi et al., 1999);  $NaAlSiO_4 - MgAl_2O_4$  (Ono et al., 2009);  $Mg_2SiO_4 - MgCr_2O_4$  (Bindi et al., 2018).

Твердый раствор  $MgAl_2O_4 - Mg_2SiO_4$  был изучен до давлений  $\sim 27$  ГПа и  $T=1600^\circ C$  (Kojitani et al., 2007). В диапазоне давлений  $>23$  ГПа среди фаз появляется CF фаза. Когда содержание  $MgAl_2O_4$  превышает  $\sim 23$  мол%, в системе при давлении выше 26,5 ГПа остается лишь фаза CF. Твердый раствор  $MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4$  был изучен до давлений  $\sim 26$  ГПа и  $T=1200^\circ C$  (Akaogi et al., 1999). При давлениях выше 8 ГПа фаза CA-IV переходит в фазу со структурой кальциоферрита CF. Соединение  $MgAl_2O_4$  трансформируется в фазу со структурой кальциоферрита при 26-27 ГПа и находится в ассоциации с гексагональной алюминиевой фазой (*Hex.P*). Твердый раствор  $NaAlSiO_4 - MgAl_2O_4$  был изучен до давлений  $\sim 30$  ГПа и  $T=1600^\circ C$  (Ono et al., 2009). При давлениях выше  $\sim 17$  ГПа фаза  $NaAlSi_2O_6$  *Jd* разлагается с образованием фазы  $NaAlSiO_4$  со структурой кальциоферрита (CF). Эта фаза стабильна вплоть до крайних изученных в данной работе давлений в 30 ГПа с условием, что примесь Mg-компонента не превышает 30 мол.%. При большем вхождении магния в структуру  $NaAlSiO_4$ , кроме CF-фазы, образуется также гексагональная алюминиевая фаза *Hex.P*. В работе (Bindi et al., 2018) при давлении 20 ГПа и температуре  $1600^\circ C$  в системе  $Mg_2SiO_4 - MgCr_2O_4$  проведен синтез хромсодержащего рингвудита (4,23 мас. %  $Cr_2O_3$ ) с обращенной структурой. В качестве фазы, за счет которой формируется высокобарическая модификация  $(Mg,Fe)_2SiO_4$ , рассматривается  $Mg(Mg,Cr,Si)_2O_4$  с искаженной ромбической структурой CT, полученной в работе (Sirotkina et al., 2018) в широком диапазоне давлений (13–18 ГПа) в ходе экспериментального изучения модельной системы  $Mg_2SiO_4 - MgCr_2O_4$ . Также в рассматриваемой системе при давлении 16 ГПа и  $1600^\circ C$  был получен твердый раствор  $Mg[(Cr,Mg)(Si,Mg)]O_4$ , который имеет искаженную структуру CT и пространственную группу *Cmc2<sub>1</sub>* (Bindi et al., 2015).

Находки постшпинелевых фаз среди включений в глубинных алмазах и их обнаружение в сростании с другими мантийными минералами подтверждает возможность их образования в алмазообразующих очагах и присутствия глубинных оболочках Земли. Широкий диапазон их состава, проиллюстрированный экспериментальными исследованиями, указывает на то, что они могут служить концентраторами алюминия, щелочей и ряда элементов-примесей при высоких температурах и давлениях, соответствующих переходной зоне и нижней мантии Земли (Irifune and Ringwood, 1993; Kesson et al., 1994; Perrillat et al., 2006).

Источники финансирования: Поддержка: РФФИ (грант № 20-35-90095\20), работа выполнялась в рамках научного плана Лаборатории глубинных геосфер МГУ им. М.В. Ломоносова и в рамках темы НИР ИЭМ РАН (FMUF-2022-0001).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Искрина А.В., Бобров А.В., Спивак А.В. (2022) Постшпинелевые фазы в мантии Земли. *Геохимия*. **67(4)**, 303–317.
2. Akaogi M., Hamada Y., Suzuki T., Kobayashi M. and Okada M. (1999). High pressure transitions in the system  $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$ : A new hexagonal aluminous phase with implication for the lower mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* **115**, 67–77.
3. Bindi L., Sirotkina E. A., Bobrov A. V. and Irifune T. (2015) Letter. Structural and chemical characterization of  $Mg[(Cr,Mg)(Si,Mg)]O_4$ , a new post-spinel phase with sixfold-coordinated silicon. *Am. Mineral.* **100**, 1633–1636.
4. Bindi L., Griffin W.L., Panero W.R., Sirotkina E., Bobrov A., Irifune T. (2018) Synthesis of inverse ringwoodite sheds light on the subduction history of Tibetan ophiolites. *Sci. Rep.* **8**, 5457.
5. Chen M., Shu J. F. and Mao H. K. (2008) Xieite, a new mineral of high-pressure  $FeCr_2O_4$  polymorph. *Chinese Sci. Bull.* **53**, 3341–3345.
6. Chen M., Shu J., Xie X. and Tan D. (2019) Maohokite, a post-spinel polymorph of  $MgFe_2O_4$  in shocked gneiss from the Xiuyan crater in China. *Meteorit. Planet. Sci.* **54**, 495–502.
7. Decker B. F. and Kasper J. S. (1957) The structure of calcium ferrite. *Acta Crystallogr.* **10**, 332–337.
8. Giesber H. G., Pennington W. T. and Kolis J. W. (2001) Redetermination of  $CaMn_2O_4$ . *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **57**, 329–330.
9. Irifune T. and Ringwood A. E. (1993) Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600-800 km in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **117**, 101–110.
10. Kaminsky F. V., Wirth R. and Schreiber A. (2015) A microinclusion of lower-mantle rock and other minerals and nitrogen lower-mantle inclusions in a diamond. *Can. Mineral.* **53**, 83–104.
11. Kesson S. E., Gerald J. D. F. and Shelley J. M. G. (1994) Mineral chemistry and density of subducted basaltic crust at lower-mantle pressures. **372**, 767–769.
12. Kojitani H., Hisatomi R. and Akaogi M. (2007) High-pressure phase relations and crystal chemistry of calcium ferrite-type solid solutions in the system  $MgAl_2O_4$ - $Mg_2SiO_4$ . *Am. Mineral.* **92**, 1112–1118.
13. Ma C. and Prakapenka V. (2018) Tschaunerite, IMA 2017-032a. CNMNC NewsletterNo. 46, December 2018, page 1188. *Eur. Mineral.* **30**, 1181–1189.
14. Ma C., Tschauner O., Beckett J. R., Liu Y., Greenberg E., Prakapenka V. B. (2019) Chenmingite,  $FeCr_2O_4$  in the  $CaFe_2O_4$ -type structure, a shock-induced, high-pressure mineral in the Tissint martian meteorite. *Am. Mineral.* **104 (10)**, 1521–1525.
15. Ono A., Akaogi M., Kojitani H., Yamashita K. and Kobayashi M. (2009) High-pressure phase relations and thermodynamic properties of hexagonal aluminous phase and calcium-ferrite phase in the systems  $NaAlSiO_4$ - $MgAl_2O_4$  and  $CaAl_2O_4$ - $MgAl_2O_4$ . *Phys. Earth Planet. Inter.* **174**, 39–49.
16. Perrillat J., Daniel I., Fiquet G., Mezouar M. and Guignot N. (2006) Phase transformations of subducted basaltic crust in the upmost lower mantle. **157**, 139–149.
17. Reid A. F. and Ringwood A. E. (1969) Newly observed high pressure transformations in  $Mn_3O_4$ ,  $CaAl_2O_4$ , and  $ZrSiO_4$ . *Earth Planet. Sci. Lett.* **6**, 205–208.
18. Rogge M. P., Caldwell J. H., Ingram D. R., Green C. E., Geselbracht M. J. and Siegrist T. (1998) A New Synthetic Route to Pseudo-Brookite-Type  $CaTi_2O_4$ . *J. Solid State Chem.* **141**, 338–342.
19. Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Irifune T. (2018) Chromium-bearing phases in the Earth's mantle: Evidence from experiments in the  $Mg_2SiO_4$ - $MgCr_2O_4$  system at 10–24 GPa and 1600°C. *Am. Miner.* **103**, 151 – 160.

20. Walter M. J., Kohn S. C., Araujo D., Bulanova G. P., Smith C. B., Gaillou E., Wang J., Steele A. and Shirey S. B. (2011) Deep mantle cycling of oceanic crust: Evidence from diamonds and their mineral inclusions. *Science* (**80**). 334, 54–57.

## **POSTSPINEL PHASES AT THE CONDITIONS OF THE EARTH'S TRANSITION ZONE AND LOWER MANTLE**

**Iskrina A.V.<sup>1,2</sup>, Bobrov A.V.<sup>1,2,3</sup>, Spivak A.V.<sup>2</sup>, Kuzmin A.V.<sup>4</sup>, Chariton S.<sup>5</sup>, Fedotenko T.<sup>6</sup>,  
Dubrovinsky L.S.<sup>7</sup>**

<sup>1</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow*

<sup>2</sup>*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka*

<sup>3</sup>*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow*

<sup>4</sup>*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka*

<sup>5</sup>*Center for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, Chicago*

<sup>6</sup>*Material Physics and Technology at Extreme Conditions, Laboratory of Crystallography,  
Universität Bayreuth, Germany*

<sup>7</sup>*Bayerisches Geoinstitut, Bayreuth, Germany*

*iskrina@iem.ac.ru*

**Abstract.** Spinel is a widespread mineral, however, the area of its stability is limited, and at great depths there is a transformation into the so-called postspinel phases. Phases with structures of calcium ferrite (CF), calcium titanate (CT) and marokite are considered as the main candidates for the role of postspinel phases. Natural postspinel phases have a complex composition. Structures with a "marokite" channel can include various cations, e.g. Cr, Al, Mg, Fe, Ca, Ti, Fe, Na, while forming solid solutions. High-pressure postspinel phases have been found as inclusions in diamonds, meteorites, and impact craters. Experimental studies have determined the conditions of formation, the boundaries of phase transitions and changes in the physical properties of postspinel phases in various chemical systems over a wide range of pressures and temperatures. In this study we report on natural and experimental postspinel phases of various structures, their solid solutions and stability regions.

*Key words:* postspinel phases, transition zone, lower mantle, structure, "marokite" channel, phase relations

## МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АЛМАЗА, ВЫРАЩЕННОГО НА ЗАТРАВКАХ ИМПАКТНЫХ АЛМАЗОВ ПОПИГАЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ В СИСТЕМЕ Fe-Ni-C

Карпович З.А.

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия  
zkarpovich@yandex.ru*

**Аннотация.** Попигайская астроблема содержит алмазы с необычными свойствами, представляющие огромный научный и практический интерес. С целью изучения особенностей нарастания алмаза на лонсдейлитсодержащие импактные алмазы проведено экспериментальное исследование в системе Fe-Ni-C (никеля 36 мас.%) при 5,5 ГПа и 1450 °С.

В результате экспериментов установлено: нарастающие кристаллы представлены алмазом (кубической фазой), лонсдейлит сохранился в затравочных кристаллах.

Морфология новообразованных кристаллов алмаза представлена октаэдрами с второстепенными гранями гексаэдра, ромбододекаэдра, тригонтриоктаэдра. Зафиксирован многоглавый рост, в результате которого образовывались друзовые агрегаты, состоящие из параллельных или разориентированных сростков из субиндивидов алмаза. Вероятно, исходная разориентировка зародышей в центрах нуклеации приводила к многоглавому росту кристаллов на затравочном импактном паракристалле. Выделены следующие последовательные зоны нарастания алмаза на затравочный кристалл: ямочно-слоистая текстура исходной затравки (зона А<sub>1</sub>) → поверхность затравки с признаками частичного растворения (А<sub>2</sub>) → тонкослоистая текстура нарастающего алмаза с элементами огранки (Б) → агрегат мелкокристаллических субиндивидов новообразованного кубического алмаза размером в первые мкм (В) → сросток крупных субиндивидов (Г).

*Ключевые слова:* импактные алмазы, лонсдейлит, высокое давление и температура, эксперимент.

С целью изучения взаимоотношений лонсдейлитсодержащих импактных алмазов Попигайской астроблемы с алмазом было проведено экспериментальное изучение особенностей нарастания алмаза на лонсдейлитсодержащие фрагменты в системе Fe-Ni-C при 5,5 ГПа и 1450 °С.

Эксперименты были проведены на многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера», разработанном в Институте геологии и минералогии СО РАН в соответствии с государственным заданием.

В качестве затравочных кристаллов, на которые наращивали алмаз, использовали обломки кристаллов (фрагменты) импактных алмазов Попигайской астроблемы (Рис.1). Затравки для проведения экспериментов представляли собой светлые, прозрачные фрагменты кристаллов лонсдейлитсодержащих паракристаллов импактных алмазов Попигайской астроблемы размером 0,1 – 0,3 мм.

Морфология новообразованных кристаллов алмаза, также в целом, является обычной для данной металл-углеродной системы. Преобладающая морфологическая форма – октаэдр с второстепенными гранями гексаэдра, ромбододекаэдра, тетрагонтриоктаэдра (Рис. 2). Грани кристаллов новообразованного алмаза плоские и гладкие. Отличием роста кристаллов на затравках импактных алмазов от роста на монокристаллической затравке алмаза является то, что зарождение кристаллов начиналось из разных точек затравки импактного алмаза. Ни в одном случае не отмечали рост монокристалла алмаза на затравке импактного алмаза. Наблюдался многоглавый рост и в результате образовывался сросток кристаллов кубического алмаза (Рис. 2).

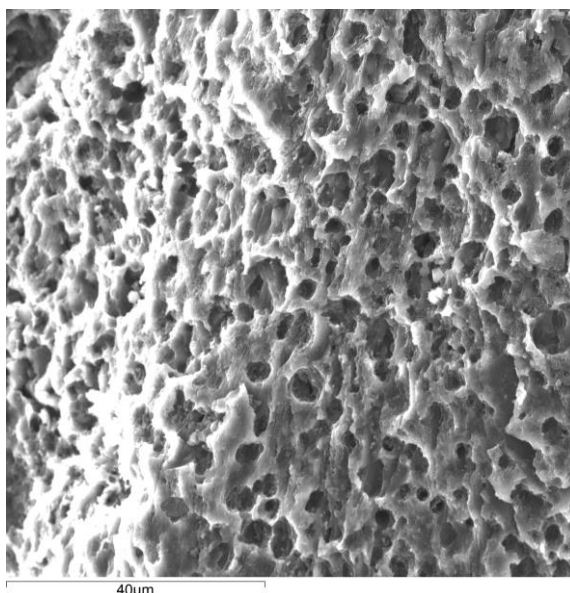


Рис. 1. Поверхность исходной затравки импактного алмаза

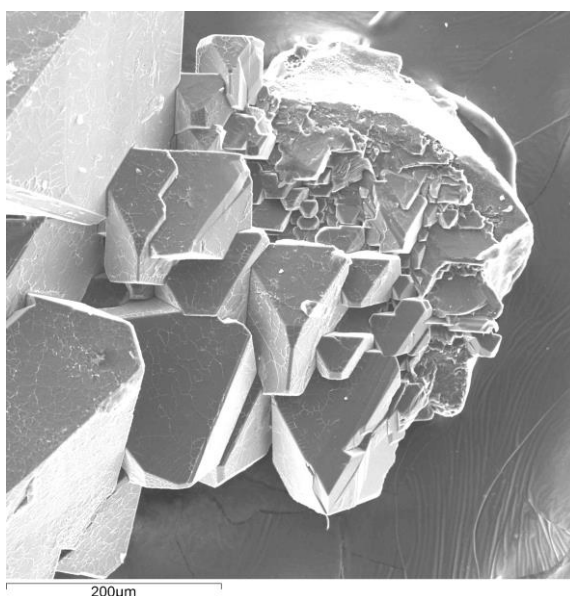


Рис. 2. Многоглавый рост кристаллов алмаза на импактный алмаз Попигайской астроблемы.

В сростке (вид со стороны нарощенного слоя) наблюдается переход от поверхности исходной затравки попигайского алмаза к наросту алмаза (Рис. 2). На снимке СКАН с увеличением от 200 до 10 мкм можно видеть следующие зоны: ямочно-слоистая текстура исходной затравки (зона А<sub>1</sub>) → поверхность затравки с признаками частичного растворения (зона А<sub>2</sub>) → тонкослоистая текстура нарастающего алмаза с элементами огранки (зона Б) → агрегат мелкокристаллических индивидов новообразованного алмаза размером первые мкм (зона В) → сросток более крупных субиндивидов размеров доли мм (зона Г).

Зона А. Поверхность исходной пластины импактного алмаза (затравка) имеет ямочную слоистую текстуру (Рис. 1). В отдельных участках она изменена в результате частичного растворения. Кое-где эти изменения не существенны, т.к. сохранилась ямочная текстура. В других местах ямочная текстура исчезла, но сохранилась слоистость. Участки более глубокого растворения характеризуются появлением каверн, заполненных металлом, который удаляется после опыта при обработке в кислотах. Каверны расположены между исходной затравкой и нарастающим слоем алмаза. В отдельных участках каверны имеют элементы огранки.



Зона Б. Зона является переходной на границе поверхности исходной затравки (Рис. 3, 4). В данной зоне наблюдается нарастание тонких слоев алмаза (толщиной 10-100 мкм) в одной ориентировке по плоскости (111), т.е. в субоктаэдрической ориентировке относительно плоскости затравки. Часть нарастающих слоёв алмаза не имеет правильных геометрических очертаний, а часть слоёв при удалении от границы раздела обнаруживает элементы огранки. Нарастающие слои алмаза покрывают ямочную поверхность, в отдельных участках видно срастание слоев алмаза с веществом исходной пластины (Рис. 4). Каверны отчетливо выделяют контуры тангенциально нарастающих слоёв.

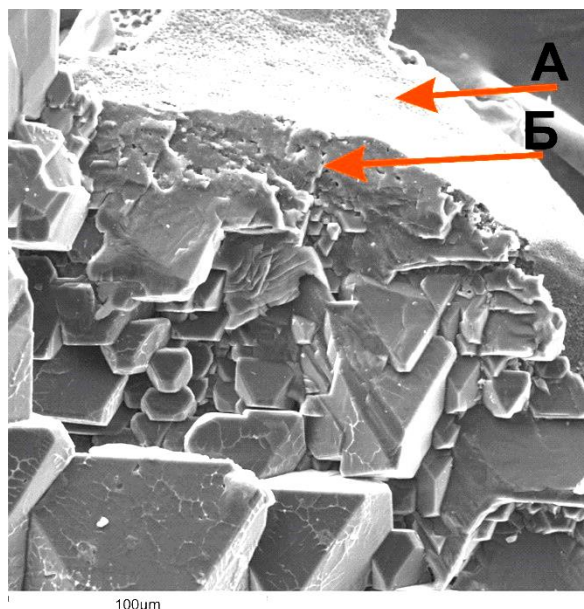


Рис. 3. Кристаллы новообразованного алмаза. Переход от зоны А к зоне Б

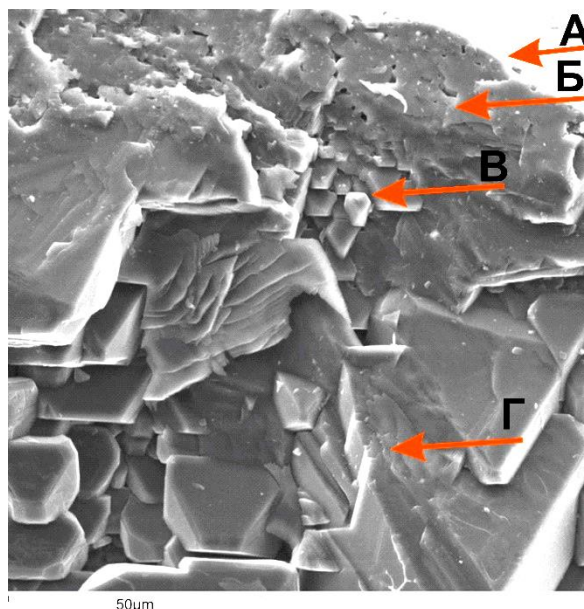


Рис. 4. Кристаллы новообразованного алмаза. Переход от зоны А к зоне Б далее к В и Г

Зона В. Слоистое строение сменяется агрегатом мелкокристаллических индивидов новообразованного алмаза размером первые мкм (Рис. 3, 4). По мере удаления от границы с запрессованным участком исходной затравки размер субиндивидов нарастающего алмаза увеличивается, число их уменьшается (Рис. 5). Следует отметить, что во всех случаях растет агрегат кристаллов, а не единый монокристалл. Еще раз отмечаем, что субиндивиды в стростках несколько разориентированны в разных участках затравочной пластины (Рис. 2).

Зона Г. Зона нахождения наиболее крупных по размеру индивидов новообразованного алмаза с минимальным их количеством отмечается с удалением от границы перехода затравки попигайского алмаза к наросту алмаза (Рис. 2, 4). В отдельных участках сростка близко расположенные кристаллы субпараллельны по всей ориентации относительно друг друга, а в разных участках сростка на пластине импактного алмаза они не совпадают по своим кристаллографическим направлениям, т.е. образуют незакономерный сросток.

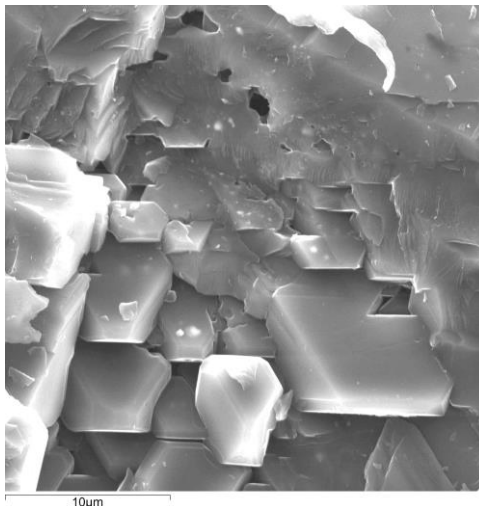


Рис. 5. Кристаллы новообразованного алмаза. Детали зоны В

Таким образом, в результате проведенного исследования было установлено, что нарастание на импактный лонсдейлитсодержащий алмаз происходит посредством кубической фазы. Наблюдался многоглавый рост и в результате образовывался сросток кристаллов алмаза. Вероятно, исходная разнориентировка точек зарождения субиндивидов приводит к многоглавому росту кристаллов в сростке в отличие от монокристалльного роста алмаза на монокристаллической затравке.

*Работа выполнена при финансовой поддержке: грант Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2020-781*

## MORPHOLOGICAL FEATURES OF DIAMOND GROWN ON SEEDS OF IMPACT DIAMONDS OF THE POPIGAI ASTROBLEM IN THE FE-NI-C SYSTEM

**Karpovich Z. A.**

*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Novosibirsk, Russia  
zkarpovich@yandex.ru*

**Abstract.** The Popigai astrobleme contains diamonds with unusual properties, which are of great scientific and practical interest. In order to study the features of diamond growth on lonsdaleite-containing impact diamonds, an experimental study was carried out in the Fe-Ni-C system (nickel 36 wt.%) at 5.5 GPa and 1450 °C. As a result of the experiments, it was established that the growing crystals are represented by diamond (cubic phase), lonsdaleite was preserved in the seed crystals. The morphology of newly formed diamond crystals is represented by octahedrons with secondary faces of the hexahedron, rhombic dodecahedron, trigontrioctahedron. Multi-headed growth was recorded, as a result of which druse aggregates were formed, consisting of parallel or misoriented intergrowths of diamond subindividuals. Probably, the initial misorientation of the nuclei in the centers of nucleation led to the multiheaded growth of crystals on the seed impact paracrystal. The following successive zones of diamond growth on the seed crystal were identified: pit-layered texture of the initial seed (zone A1) → seed surface with signs of partial dissolution (A2) → thin-layered texture of growing diamond with faceting elements (B) → aggregate of finely crystalline subindividuals of the newly formed cubic a few micron-sized diamonds (C) → intergrowth of large subindividuals (D).

*Key words: impact diamonds, lonsdaleite, high pressure and temperature, experiment.*

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ И ФАЗОВОГО СОСТАВА  
В СИСТЕМЕ БАЗАЛЬТ-FeS-Fe-C ПРИ P=4ГПа, T=1400°C****Костюк А.В., Горбачев Н.С., Горбачев П.Н., Некрасов А.Н., Султанов Д.М.***Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН  
nasya@iem.ac.ru, gor@iem.ac.ru*

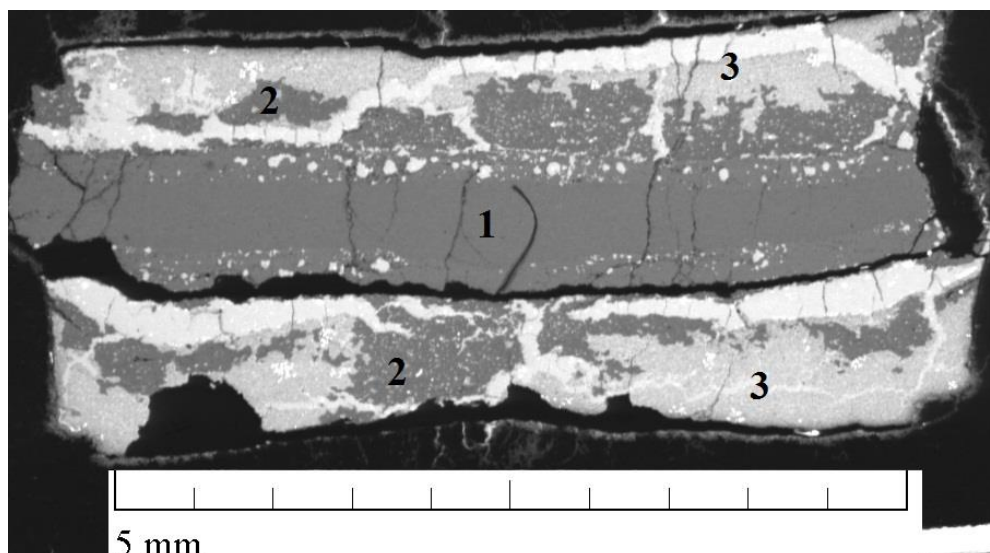
**Аннотация.** Экспериментальное изучение системы базальт-FeS-Fe-C при параметрах верхней мантии представляет интерес в связи с проблемами ранней дифференциации космических тел, химического состава метеоритов и магматических сульфидных месторождений. Опыты проводили в ИЭМ РАН на аппаратуре типа наковальня с лункой (НЛ-40). Закаленный образец состоял из рудной и силикатной частей. Силикатная часть сложена продуктами частичного плавления базальта, включая рестит эклогитового Grt-Cpx состава с небольшим количеством (< 1 %) межзернового силикатного стекла ферробазальтового состава ( $L_1$ ). Основной объем силикатного стекла приурочен к рудной части образца в результате инъекции базальтового расплава ( $L_2$ ), где он образует обширные участки, преимущественно в сульфидной его части. Как и межзерновые, инъекционные расплавы характеризуются аномально высокими содержаниями FeO (~30 мас.%). Свойства Grt-Cpx рестита, величина 2-гранного угла смачивания между кристаллами отвечали условиям открытой системы, которые способствовали миграции основного объема расплава через межзерновое пространство и его внедрения в ослабленные зоны рудной части. При миграции и внедрении расплав захватывал отдельные порции расслоенных сульфидных расплавов.

*Ключевые слова:* силикат, сульфид, металл, расслоение, эксперимент

Экспериментальное изучение плавления и фазового состава системы базальт-Fe-FeS-C представляют интерес в различных областях исследований. Это и в связи с изучением проблемы ранней дифференциации космических тел, и фазового состава метеоритов, а также магматических железо-сульфидных месторождений. В качестве экспериментальной модели нами была выбрана углерод- и серонасыщенная система базальт-FeS-Fe-C, поскольку в присутствии углерода происходит расслоение сульфидного расплава на Fe-металлический (Ms) и Fe-сульфидный (Ms) расплавы, несмешиваемых с силикатным расплавом. В работе рассмотрены некоторые особенности фазовых соотношений и поведения силикатного расплава в исследуемой системе при параметрах верхней мантии.

Эксперименты проводились в ИЭМ РАН на установке НЛ-40 по многоампульной закалочной методике (Gorbachev, 1990) при P=4ГПа, T=1400°C. Температура измерялась Pt30Rh/Pt6/Rh термопарой, давление при высоких температурах калибровалось по равновесию кварц-коэсит. Точность определения температуры и давления оценивается в  $\pm 10^\circ\text{C}$  и  $\pm 1$  кбар (Литвин, 1991). Исходная навеска состояла из силикатной и рудной фракций в соотношении 1:2 с добавлением металлических Re, Os и Pt. Силикатная часть исходной навески состояла из тонких порошков силикатного стекла магнезиального базальта мокулаевской свиты (mk) Норильского района состава (в мас.%): SiO<sub>2</sub> 50,02; TiO<sub>2</sub> 1,85; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14,51; FeO 14,03; MnO 0,20; MgO 5,85; CaO 10,40; Na<sub>2</sub>O 2,50; K<sub>2</sub>O 0,72 и рудной части в соотношении 35 и 65 мас.% соответственно. Рудная часть состояла из смеси пирротина (58 мас.%), металлического Fe (36 мас.%) и углерода (6 мас.%, в виде технического углерода марки П-803). Использовалась методика «сэндвича», исходные силикатная и рудная компоненты послойно: рудная-силикатная-рудная навески загружались в графитовую ампулу, которая являлась еще и дополнительным источником углерода. Затем помещали ее в Pt ампулу и герметически заваривали.

После опыта закаленный образец сохранял слоистое строение, унаследованное от исходного «сэндвича», в центре – силикатная часть, развивающаяся по базальту, окруженная сверху и снизу закаленной рудной фракцией (Рис. 1).



**Рис. 1.** Микрофотография в отраженных электронах продольного разреза образца. 1 – силикатная часть, 2 – «инъекционные» выделения силикатной части в рудной, 3 – рудная часть образца.

Силикатная часть сложена продуктами частичного плавления базальта, включая рестит эклогитового, Grt-Cpx состава с межзерновым стеклом - закаленным силикатным расплавом. К контактовой зоне Grt-Cpx рестита приурочены изолированные, включения Fe-сульфидной фазы. На рисунке 2а приведена микрофотография силикатной части полированного образца, в Таблице 1. химические составы сосуществующих фаз – граната, клинопироксена и силикатного расплава.

**Таблица 1.** Химические составы сосуществующих фаз силикатной части образца.

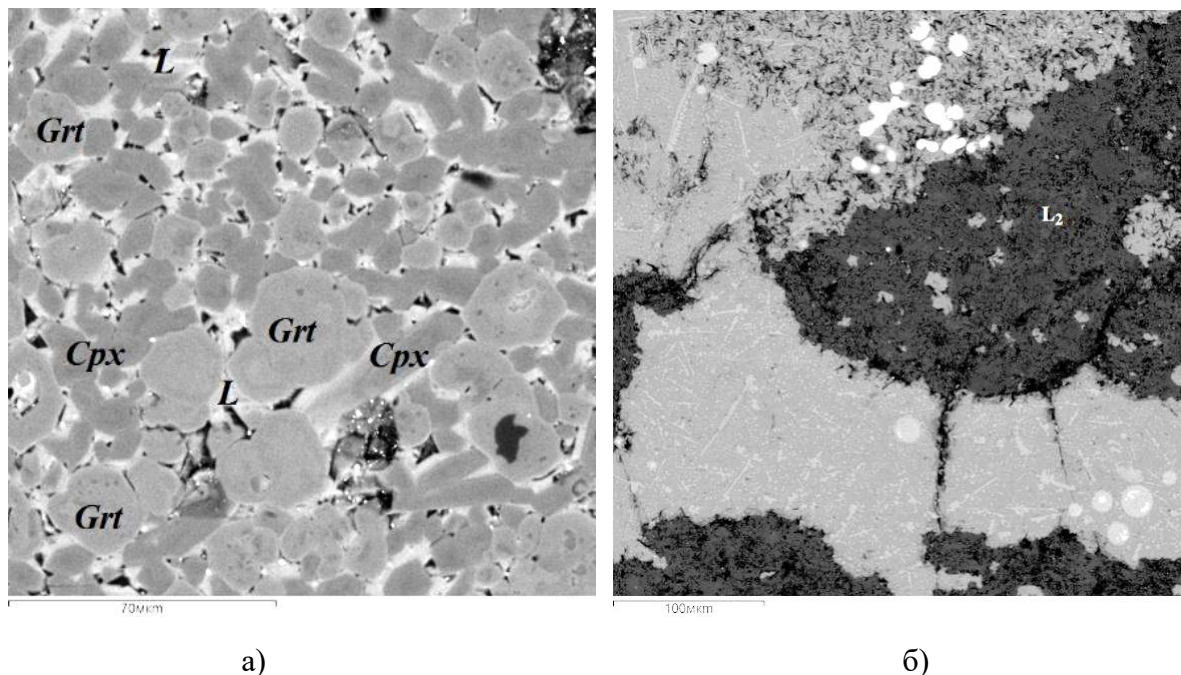
Оксид/Фаза	Grt	Cpx	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	38.87 ± 0.50	50.07 ± 0.50	41.73 ± 1.70	42.14 ± 0.64
TiO <sub>2</sub>	1.05 ± 0.31	< п/о	2.54 ± 0.22	1.55 ± 0.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.55 ± 0.95	8.45 ± 0.67	8.91 ± 0.50	9.94 ± 0.19
FeO	20.95 ± 1.66	13.07 ± 1.38	33.96 ± 1.46	29.46 ± 0.65
MgO	8.38 ± 1.45	10.07 ± 0.22	1.85 ± 0.33	4.25 ± 0.20
CaO	8.45 ± 0.29	15.32 ± 0.42	< п/о	8.29 ± 0.24
Na <sub>2</sub> O	< п/о	2.29 ± 0.31	3.67 ± 0.98	2.76 ± 0.12
K <sub>2</sub> O	< п/о	< п/о	< п/о	0.73 ± 0.18
Сумма	99.25	99.27	92.76	99.12

Кристаллы граната идиоморфной формы, размером от 10 до 30 мкм, alm<sub>60</sub>-pyr<sub>20</sub>-grs<sub>20</sub> состава (или Mg<sub>1,0</sub>Ca<sub>0,7</sub>Fe<sub>1,3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>), X<sub>Mg</sub> = 0.42, X<sub>Ca</sub> = 0.23, содержат ≤ 1 мас.% TiO<sub>2</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В отношении главных минералообразующих компонентов – SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, FeO гранаты однородны. Наблюдается небольшая зональность, выраженная в изменении содержаний TiO<sub>2</sub> (от 1.2 до 0.6 мас.%) от центра к краю зерна. Клинопироксены представлены выделениями таблитчатой формы диопсид-геденбергитового состава (Ca<sub>0,6</sub>Mg<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,4</sub>)(Al<sub>0,3</sub>Na<sub>0,1</sub>)Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> размером от 10 до 50 мкм.

В межзерновом пространстве между гранатом и клинопироксенами локализовано силикатное стекло, образованное при закалке межзернового силикатного расплава L<sub>1</sub> (Рис. 2а). Отличительной особенностью межзерновых расплавов является повышенное содержание FeO (до 34 мас.%), щелочей (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O до 6 мас.%), пониженное содержание

CaO (до 5 мас.%) и MgO (до 2 мас.%). По составу расплавы отвечают щелочным пикробазальтам (Таблица 1).

При взаимодействии силикатной фракции с рудной, происходило внедрение базальтового расплава в зону массивных сульфидов в виде «инъекций», заполняющих пустоты и трещины. На Рис.2 (б) силикатный расплав  $L_2$  порфиридной структуры заполняет пространство между выделениями сульфидной и металлической фаз. По составу  $L_2$  отвечает умеренно-щелочным пикробазальтам, характеризуется более низкими концентрациями FeO (около 30 мас.%),  $TiO_2$  (1.5 мас.%), щелочей ( $Na_2O+K_2O$  3-4 мас.%), более высокими содержаниями MgO (4-5 мас.%) и CaO (до 9 мас.%) по сравнению с  $L_1$ .



**Рис. 2.** Микрофотографии силикатной части: а) Grt-Cpx матрица с межзерновым стеклом ( $L_1$ ); б) массивные выделения инъекционного стекла ( $L_2$ ) в рудной части.

Фазовые соотношения свидетельствуют о протекании в ходе эксперимента нескольких процессов. В силикатной части происходило частичное плавление базальта при *P-T* эклогитовой фации глубинности с образованием Grt-Cpx рестита с небольшим количеством (<1 %) межзернового силикатного расплава ферробазальтового состава. Свойства Grt-Cpx рестита, величина 2-гранного угла смачивания между кристаллами отвечали условиям открытой системы, которые способствовали миграции основного объема расплава через межзерновое пространство и его внедрения в ослабленные зоны рудной части. При миграции и внедрении расплав захватывал отдельные порции расслоенных сульфидных расплавов.

Работа выполнена в ИЭМ РАН по теме FMUF-2022-0001, при поддержке гранта РФФ № 21-17-00119

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука. 1991. 312 С.
2. Gorbachev N.S. Fluid-magma interaction in sulfide-silicate systems // International Geology Review. 1990. V. 32. №. 8. P. 749-836

**EXPERIMENTAL STUDY OF MELTING AND PHASE COMPOSITION IN THE  
BASALT-FeS-Fe-C SYSTEM AT P=4GPa, T=1400°C**

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

*Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS*

*nastya@iem.ac.ru, gor@iem.ac.ru,*

**Abstract.** An experimental study of the basalt-FeS-Fe-C system with the parameters of the upper mantle is of interest in connection with the problems of early differentiation of cosmic bodies, the chemical composition of meteorites and magmatic sulfide deposits. The experiments were carried out at the IEM RAS on an anvil-and-hole type apparatus (NL-40). The hardened sample consisted of ore and silicate parts. The silicate part is composed of products of partial melting of basalt, including restite of eclogitic Grt-Cpx composition with a small amount (<1%) of intergranular silicate glass of ferrobasalt composition (L1). The main volume of silicate glass is confined to the ore part of the sample as a result of the injection of basaltic melt (L2), where it forms extensive areas, mainly in its sulfide part. Like intergranular melts, injection melts are characterized by anomalously high FeO contents (~30 wt %). The properties of Grt-Cpx restite, the value of the 2-sided contact angle between the crystals corresponded to the conditions of an open system, which contributed to the migration of the main volume of the melt through the intergranular space and its intrusion into the weakened zones of the ore part. During migration and intrusion, the melt captured individual portions of layered sulfide melts.

*Key words: silicate, sulfide, metal, liquation, experiment*

## ВЛИЯНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО С-О-Н-ФЛЮИДА НА УЛЬТРАБАЗИТ-БАЗИТОВУЮ ЭВОЛЮЦИЮ МАГМАТИЧЕСКИХ И АЛМАЗООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ

Кузюра А.В., Литвин Ю.А., Спивак А.В.

*Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН  
shushkanova@iem.ac.ru*

**Аннотация.** Ключевой механизм ультрабазит-базитовой эволюции магматических и алмазообразующих расплавов верхней мантии - перитектическая реакция оливина и жадеит-содержащего расплава с образованием гранат-содержащей ассоциации.

При 6.0 ГПа и 700-1400 °С экспериментально исследовано влияние повышенных содержаний С-О-Н-флюида на возможность перитектической реакции оливина, ее температуру, составы реакционных фаз, точку стартового состава в мантийных силикат-флюидной магматической оливин – жадеит – диопсид - (5 мас. % С-О-Н) и алмазообразующей силикат - (Mg-Fe-Ca-Na-карбонат) - (7.5 мас. % С-О-Н) системах. В силикат-флюидной системе понижаются температуры солидуса и ликвидуса, соответственно, на 120 и ~60-80 °С по сравнению с сухой силикатной системой. Перитектика оливина при этом сдвигается на ~10 мас. % в сторону оливина.

В силикат-карбонат-флюидной алмазообразующей системе перитектика оливина сохраняется при понижении ее температуры на 280 °С, температуры солидуса - на 380 °С в сравнении с силикат-флюидной системы. CO<sub>2</sub>-компонент карбонатирует силикаты. H<sub>2</sub>O-компонент на солидусе выделяется в газовой-флюидную фазу, создавая сверхкритическую гидротермальную систему, которая сосуществует с твердыми силикатами и/или карбонатами.

*Ключевые слова:* С-О-Н-флюид, ультрабазит-базитовая эволюция, силикат-карбонат-флюидная система, перитектические реакции, мантийный метасоматоз, сверхкритическая гидротермальную систему

В условиях верхней мантии многокомпонентные составы магматических силикат-оксидных и алмазообразующих силикат-оксид-карбонат-углеродных систем включают летучие соединения. Изучение флюидных включений в алмазах предоставляет уникальную информацию о составе летучих в материнской среде кристаллизации алмаза (Navon et al., 2017). Находки флюидных включений в монокристаллических алмазах по составу соответствуют компонентам С-О-Н±N±S флюида, таким как CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O (Jablon, Navon, 2016; Nimis et al., 2016). Вода и двуокись углерода являются главными летучими компонентами в составе вулканических газов (Symonds et al., 1994). Жидкая вода и CO<sub>2</sub> в виде газа определены как самостоятельные фазы в герметических микровключениях в алмазах при комнатной температуре (Schrauder, Navon, 1994; Izraeli et al., 2001). Вероятно, H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> должны входить в состав глубинного метасоматического флюида, воздействию которого подвергаются силикатные породы мантии, согласно мантийно-карбонатитовой теорией (Litvin, 2017). Их взаимодействие приводит к образованию карбонатных расплавов, в которых растворяются вмещающие силикатные породы, а также углерод, вода, углекислый газ. Так формируются очаги материнских алмазообразующих карбонатно-силикатных расплавов. Время жизни такого очага ограничено временем поступления флюида. Очаг постепенно остывает и закристаллизовывается. В процессе фракционной кристаллизации алмазообразующих карбонатно-силикатных расплавов в очагах происходят геохимические реакции. В результате в ксенолитах обнаруживаются непрерывные серии алмазоносных перидотит-пироксенит-эклогитовых пород.

Физико-химически возможность парагенетического перидотит-эклогитового перехода может быть реализована в результате фракционной эволюции вещества примитивного гранатового лерцолита верхней мантии. Устранение оливина и ортопироксена могут обеспечить

перитектические реакции, они приводят к трансформации исходной ультрабазитовой системы Ol-Orx-Crx-Grt в биминеральную эклогитовую систему Crx-Grt.

Экспериментально были показаны перитектические реакции с устранением оливина и ортопироксена. Реакционная клинопироксенизация природного ортопироксена происходила в опытах при 4 ГПа (Литвин, 1991), когда исследовалось плавление мантийной системы Ol-Orx-Crx-Grt. Реакционное взаимодействие форстерита и жадеита с образованием граната экспериментально обнаружилось при давлениях выше 4 ГПа, при 6.5 ГПа, при 7 ГПа. Важно отметить, что эта реакция становится возможной только при повышении концентрации жадеитового компонента до системообразующей в магматической и алмазообразующей системах (Литвин и др., 2019).

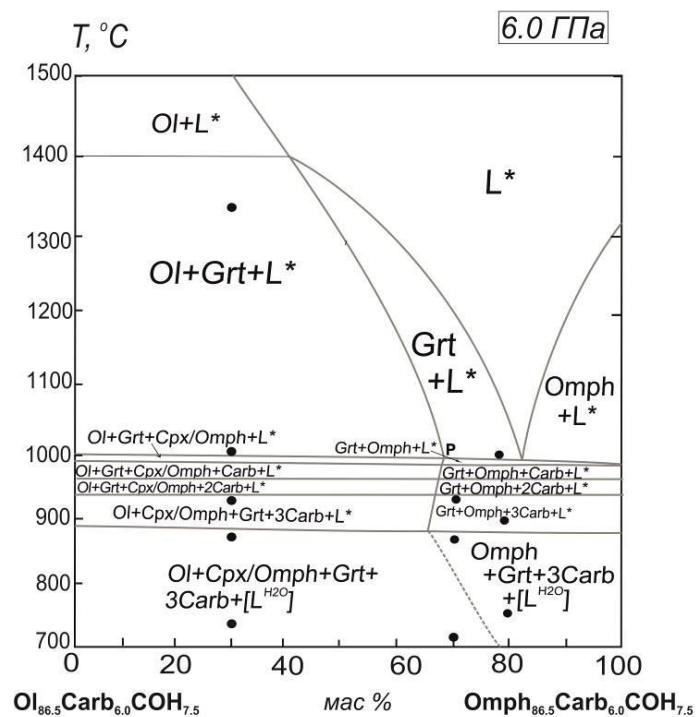
В силикатной системе оливин-диопсид-жадеит (Ol-Di-Jd) перитектическая реакция гранатизации оливина экспериментально обоснована, определено строение ликвидуса системы Ol-Di-Jd и раскрыта его критическая роль как «физико-химического мостика» между ультрабазитовыми оливинсодержащими перидотит-пироксенитовыми и базитовыми кремнеземнасыщенными эклогитовыми составами вещества гранат-перидотитовой фации. Весь оливин исчезает при 1380–1420°C и его содержании ~30 мас. % Ol (Литвин и др., 2019).

Цель данной работы - демонстрация физико-химически возможности гипербазит-базитовой эволюции мантийного вещества, включая алмазонасное, и определение влияния C-O-H-флюида на этот процесс. Для достижения поставленной цели необходимо экспериментально исследовать перитектические реакции последовательно в системах, от чисто силикатной до силикат-карбонат-флюидных систем.

Эти задачи могут быть решены только с помощью эксперимента в сочетании с теоретическими физико-геохимическими методами изучения фазовых равновесий.

Ранее авторами проведены экспериментальные исследования при плавлении ультрабазит-базитовой силикат-флюидной системы оливин-жадеит-диопсид-гранат-(C-O-H-флюид) при 6 ГПа при содержании флюидного компонента 5 мас. %. (Литвин, Кузюра, 2021) Перитектическая реакция оливина сохраняет свое первостепенное значение, (C-O-H)-флюидные компоненты не вносят радикальные качественные изменения в фазовые отношения. Вместе с тем, происходят количественные топологические изменения параметров ее ликвидусной структуры – понижение температур солидусной и ликвидусной границ, соответственно, на 120 и ~60–80 °C, а также смещение состава перитектической реакции оливина с возрастом концентрации оливин-содержащего компонента на ~10 мас. %.

В данной работе экспериментальные исследования фазовых отношения при плавлении модельной мантийной алмазообразующей карбонат-силикат-флюидной системы выполнены



**Рис.1.** Фазовая диаграмма силикат-карбонат-флюидной системы Ol-Crx-Jd-Carb-(C-O-H)-флюид в ее политермическом сечении  $Ol_{86.5}Carb_{6.0}(C-O-H)_{7.5}$  –  $Omph_{86.5}Carb_{6.0}(C-O-H)_{7.5}$



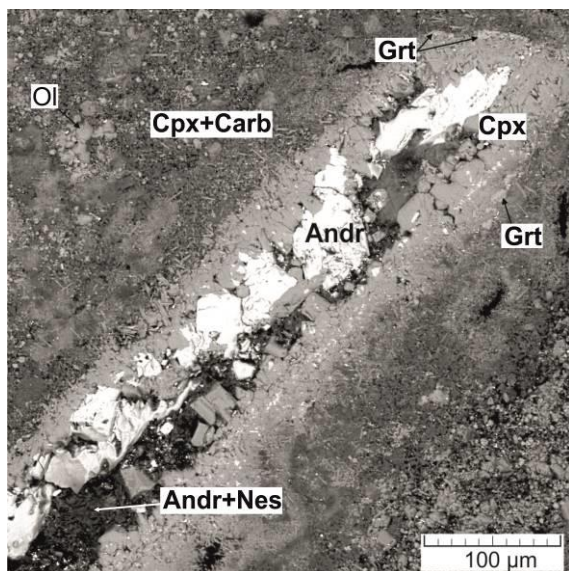
при давлении 6 ГПа и в диапазоне температур 700-1400 °С в аппарате тороидного типа «наковальня с лункой» в ИЭМ РАН. Из стартовых гелевых силикатов и карбонатов готовились составы экспериментальных систем. Источником флюида является дигидрат щавелевой кислоты, который в процессе опытов диссоциировал на CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>. Последний, вероятнее всего, удалялся из системы благодаря своему свойству диффундировать сквозь платину. В центральную часть ампулы помещался кристалл синтетического граната (андрадита, Andr) для контроля условий экспериментов. Закалочные образцы изучались с применением сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа, для идентификации постсолидусных фаз использовалась КР-спектроскопия. По результатам опытов построена фазовая диаграмма политермического сечения Ol<sub>86.5</sub>Carb<sub>6.0</sub>(C-O-H)<sub>7.5</sub> – Omph<sub>86.5</sub>Carb<sub>6.0</sub>(C-O-H)<sub>7.5</sub> (Рис. 1).

Исследования показали, что в силикат-карбонат-флюидной системе перитектическая реакция оливина сохраняется, на ликвидусе образуются оливин, пироп-альмандиновый гранат, омфациит (Рис. 1, 2). Новообразованный в результате перитектической реакции гранат пироп-альмандинового ряда кристаллизуется без участия затравочного андрадита. По сравнению с силикат-флюидной системой, температура перитектики понижается на 280, а температура солидуса на 380 °С, а также смещается состав перитектической реакции с уменьшением концентрации оливин-содержащего компонента на ~10 мас. %.

CO<sub>2</sub>-компонент флюида способствует частичной карбонатизации силикатов с образованием карбонатных фаз - кальцита, магнезита, Na, Ca- и Mg, Fe-карбонатов, такие фазы фиксируются в образцах при температуре солидусной и околосолидусной.

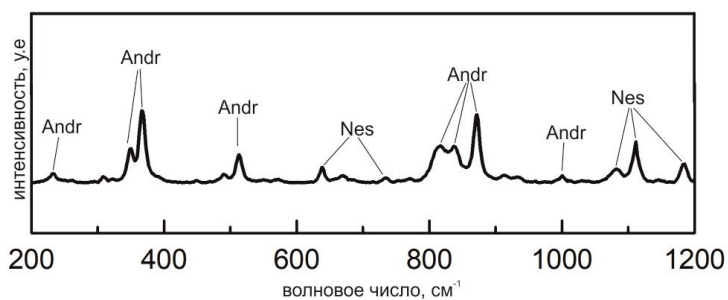
В условиях высокоскоростной закалки (200 °С/сек) в некоторых образцах образовались обособленные полости, а также достаточно крупные гидротермальные структуры типа жеод. Пустоты заполнены крупными кристаллами силикатов (до 120 мкм) и смесью из мелких карбонатов и силикатов в межзерновом пространстве (Рис. 2). В одной из таких пустот методом КР-спектроскопии зафиксирован водный карбонат несквегонит MgCO<sub>3</sub>\*3H<sub>2</sub>O (Рис. 3). Это указывает на присутствие водного раствора во время образования карбоната.

В условиях опыта углекислотный CO<sub>2</sub> и водный H<sub>2</sub>O компоненты находятся в состоянии полностью смешиваемой сверхкритической C-O-H-жидкости-флюида. Компонент H<sub>2</sub>O выделяется на солидусе в газовой-флюидную фазу, создавая самостоятельную сверхкритическую



**Рис. 2.** «Жеода», заполненная ликвидусными фазами (Grt, Cpx) и субсолидусными карбонатами. Обр. 3291. Стартовый состав - [(Ol<sub>80.00</sub>Jd<sub>12.40</sub>Di<sub>7.60</sub>)<sub>80</sub>Carb<sub>20</sub>]<sub>92.5</sub>COH<sub>7.5</sub>. 6 ГПа. 1130 °С. Выдержка 95 мин.

гидротермальную систему, которая в открытом режиме сосуществует с субсолидусными силикатными и карбонатными продуктами алмазообразующих процессов. Вместе с тем сверхкритический H<sub>2</sub>O-флюид участвует в формировании самостоятельных очагов, а также развитых гидротермальных структур типа жеод.



**Рис. 3.** КР-спектр фаз в «жеоде» - тонкого сростания андрадитовых (Andr) кристаллов с несквегонитом (Nes). Обр 3291

ликвидусной структуры. Кроме того, при участии СОН-флюида происходит «постсолидусное» расщепление на субсолидусные минеральные фазы магматической системы и сосуществующую с ней в субсолидусе открытую гидротермальную систему.

*Источники финансирования: тема FMUF-2022-0001.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Green D.H., Falloon T.J., Taylor W.R. (1987) Mantle-derived magmas – role of variable source peridotite and variable C–H–O fluid compositions. In: Magmatic Processes: Physicochemical Principles. A volume in honor of Hatten S. Yoder, Jr. (Mysen B.O., Ed.). The Geochemical Society Special Publication No. 1. University Park: Pennsylvania, P. 139-154.
2. Izraeli E.S., Harris J.H., Navon O. (2001) Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid. *Earth Planet. Sci Lett.*, 187, 323-332.
3. Jablon B.M., Navon O. (2016) Most diamonds were created equal. *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 443, P. 41-47.
4. Litvin Yu.A. (2017) *Diamonds and Associated Phases*. Springer Mineralogy, 137 p.
5. Navon O., Wirth R., Schmidt C. et al. Solid molecular nitrogen ( $\delta$ -N<sub>2</sub>) inclusions in Juina diamonds: Exsolution at the base of the transition zone (2017) *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 464, P. 237-247.
6. Nimis P., Alvaro M., Nestola F. et al. (2016) First evidence of hydrous silicic fluid films around solid inclusions in gemquality diamonds. *Lithos.* V. 260. P.384–389.
7. Schrauder M., Navon O. (1994) Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 58, 761-771.
8. Symonds R.B., Rose W.I., Bluth G.J.S., Gerlach T.M. (1994) Volcanic gas studies: methods, results, and applications. In: *Volatiles in magmas* (Carroll M.R. and Holloway J.R., Eds.). Washington, DC: Mineral. Soc. Am. 30, 1-66.
9. Литвин Ю.А. (1991) Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. Москва, Наука.
10. Литвин Ю.А., Кузюра А.В. (2021) Перитектическая реакция оливина при 6 ГПа в системе оливин–жадеит–диопсид–гранат–(C–O–H) как ключевой механизм эволюции магматизма верхней мантии. *Геохимия*, Т. 66, № 9, с. 771–798.
11. Литвин Ю.А., Кузюра А.В., Лиманов Е.В. (2019) Гранатизация оливина в системе оливин–диопсид–жадеит: роль в ультрабазит–базитовой эволюции верхнемантийного магматизма (эксперимент при 6 ГПа) *Геохимия*, Т. 64, № 10, с. 1026-1046.

Таким образом, в карбонат-силикат-флюидной мантийной системе перитектическая реакция оливина сохраняет свое первостепенное значение, так как (C–O–H)-флюидные компоненты не вносят радикальные качественные изменения в фазовые отношения при плавлении. Добавление флюида, однако, приводит к количественным топологическим изменениям параметров ее

**INFLUENCE OF SUPERCRITICAL C-O-H-FLUID ON HYPERBASIC-BASIC  
EVOLUTION OF MAGMATIC AND DIAMOND-FORMING  
SYSTEMS OF THE UPPER MANTLE**

**Kuzyura A.V., Litvin Yu.A., Spivak A.V.**

*Institute of Experimental Mineralogy Russian Academy of Sciences  
shushkanova@iem.ac.ru*

**Abstract.** The key mechanism of ultrabasic-basic evolution of magmatic and diamond-forming melts of the upper mantle is the peritectic reaction of olivine and jadeite-containing melt with the formation of a garnet-containing association.

The influence of increased C-O-H-fluid contents on the possibility of the peritectic olivine reaction, its temperature, the compositions of reaction phases, and the starting point in mantle silicate-fluid magmatic olivine-jadeite–diopside – (5 wt. % C-O-H) and diamond-forming silicate - (Mg-Fe-Ca-Na-carbonate) - (7.5 wt. % C-O-N) systems was experimentally studied at 6.0 GPa and 700-1400°C. In the silicate-fluid system, the solidus and liquidus temperatures decrease, respectively, by 120 and ~60-80 ° C compared to the dry silicate system. The olivine peritectic is shifted by ~10 wt. % towards olivine.

In the silicate-carbonate-fluid diamond-forming system, the olivine peritectic is still occurred at its temperature decreases by 280 °C, the solidus temperature by 380 °C in comparison with the silicate-fluid system. The CO<sub>2</sub> component carbonatizes silicates. The H<sub>2</sub>O component is released into the gas-fluid phase on the solidus, creating a supercritical hydrothermal system that coexists with solid silicates and/or carbonates.

*Key words: C-O-H-fluid, ultrabasic-basic evolution, silicate-carbonate-fluid system, peritectic reactions, mantle metasomatizm, supercritical hydrothermal system*

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ К-РИХТЕРИТА ПРИ 3 ГПА И 1000°C

Лиманов Е.В., Бутвина В.Г., Сафонов О.Г., Ван К.В., Воробей С.С.

*Институт экспериментальной минералогии имени Д. С. Коржинского РАН  
limanov.ev@iem.ac.ru*

**Аннотация.** Высокие степени модального мантийного метасоматоза приводят к образованию стабильного в широком интервале температур и давлений К-рихтерита. Его появление обусловлено реакцией  $8En + Di + [1/2K_2O + 1/2Na_2O + H_2O] = K-Rct + 2Fo$ , которая была изучена экспериментально в присутствии флюида  $K_2CO_3-Na_2CO_3-CO_2-H_2O$  при температуре 1000°C и давлении 3 ГПа, при разном Na/K соотношении. При Na/K = 50/50 и 70/30 амфибол формируется при  $(K_2CO_3+Na_2CO_3)/(H_2O+CO_2) = 30/70$ . С ростом активности щелочных компонентов происходит разложение клинопироксена, а также смещение состава амфибола в случае Na/K = 50/50 в сторону К-рихтерита, а в случае Na/K = 70/30 в сторону натровых аналогов. В системе Na/K = 30/70 появление амфибола оказалось невозможным только при  $(K_2CO_3+Na_2CO_3)/(H_2O+CO_2) = 20/80$  и 30/70. Его присутствие при более низких и высоких содержаниях щелочей может обуславливаться попеременным влиянием активности воды и щелочных компонентов на стабильность амфибола. Установлено, что образование К-рихтерита зависит не только от щелочности флюида, но и от соотношения самих щелочных компонентов.

*Ключевые слова:* мантийный метасоматоз, флюид, эксперимент, амфибол, К-рихтерит

Модальный мантийный метасоматоз – процесс изменения мантийных перидотитов в ходе их взаимодействия с флюидами различного состава и происхождения, в результате которого происходит генерация минералов не характерных для первичного перидотитового парагенезиса, таких как флогопит, амфибол, титанаты, карбонаты, сульфиды и др. (O'Reilly & Griffin, 2013). Высокие степени метасоматоза приводят к образованию К-рихтерита – низкоглинозёмистого амфибола, стабильного в широком диапазоне температур и давлений (Trønnes, 2002). Его генерация происходит в ходе реакции  $8En + Di + [1/2K_2O + 1/2Na_2O + H_2O] = K-Rct + 2Fo$ , при участии водно-углекислого флюида и солевых компонентов. Соотношение щелочных компонентов в амфиболе зависит от их соотношения во флюиде (Zimmermann et al., 1997) и является функцией давления (Konzett & Ulmer, 1999).

Образование К-рихтерита было исследовано при условиях верхней мантии (1000°C и 3ГПа) при различном Na/K соотношении. Продукты исследований приведены в Таблице 1. В системах I-Kr и II-Kr были отмечены схожие закономерности. При относительно небольших содержаниях щелочных компонентов во флюиде в системе присутствует ассоциация из двух пироксенов и оливина (Рис. 1а). Образование амфибола (Рис. 1б) оказалось возможным при  $Na_2CO_3 + K_2CO_3 / H_2O + CO_2 = 30/70$ . Его генерация сопровождается образованием оливина, а также разложением клинопироксена вплоть до его полного исчезновения и сохранением лишь в виде включения в других фазах. Изменения компонентного состава минералов с увеличением щелочности флюида оказались следующие: в системе I-Kr разложение клинопироксена приводит к росту кальция в ортопироксене, а состав амфибола смещается в сторону К-рихтерита; в системе II-Kr кальциевость обоих пироксенов снижается (Рис. 2а), а состав амфибола смещается в сторону натровых серий (Рис. 2б).

Высокое K/Na отношение в системе III-Kr приводит к возможности образования амфибола уже при минимальных содержаниях солей во флюиде. Его отсутствие при отношениях  $Na_2CO_3+K_2CO_3 / H_2O+CO_2 = 20$  и 30, и присутствие при более высокой активности щелочей может обуславливаться попеременным влиянием активностей воды и щелочных компонентов на образование амфибола. Вместо амфибола при данных условиях в

системе присутствуют иголки щелочной закалочной фазы (длина иголок до 2  $\mu\text{m}$ ). Высокая активность воды стабилизирует в системе III-Kr К-рихтерит. Высокая активность щелочей напротив стабилизирует более натровые аналоги.

Таблица 1. Продукты опытов, проведённых при 3 ГПа и 1000°C.

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub> мол.% Na/K	10	20	30	40	50	60
50/50 (состав I-Kr)	Ol	Ol	Ol	Ol	Ol	Ol
	-	-	Amp	Amp	Amp	Amp
	Di	Di	Di	Di	Di* в Ol	-
	Orx	Orx	Orx	Orx	Orx	Orx
70/30 (состав II-Kr)	-	Ol	Ol	Ol	Ol	Ol
	-	-	Amp	Amp	Amp	Amp
	Di	Di	Di	Di	Di	Di* в Ol
	Orx	Orx	Orx	Orx	Orx	Orx
30/70 (состав III-Kr)	Ol	Ol	Ol	Ol	Ol	Ol
	Amp	-	-	Amp	Amp	Amp
	Di	Di	Di	Di	Di	Di
	Orx	Orx	Orx	Orx	Orx	Orx

Примечание: \* - фаза в виде включения.

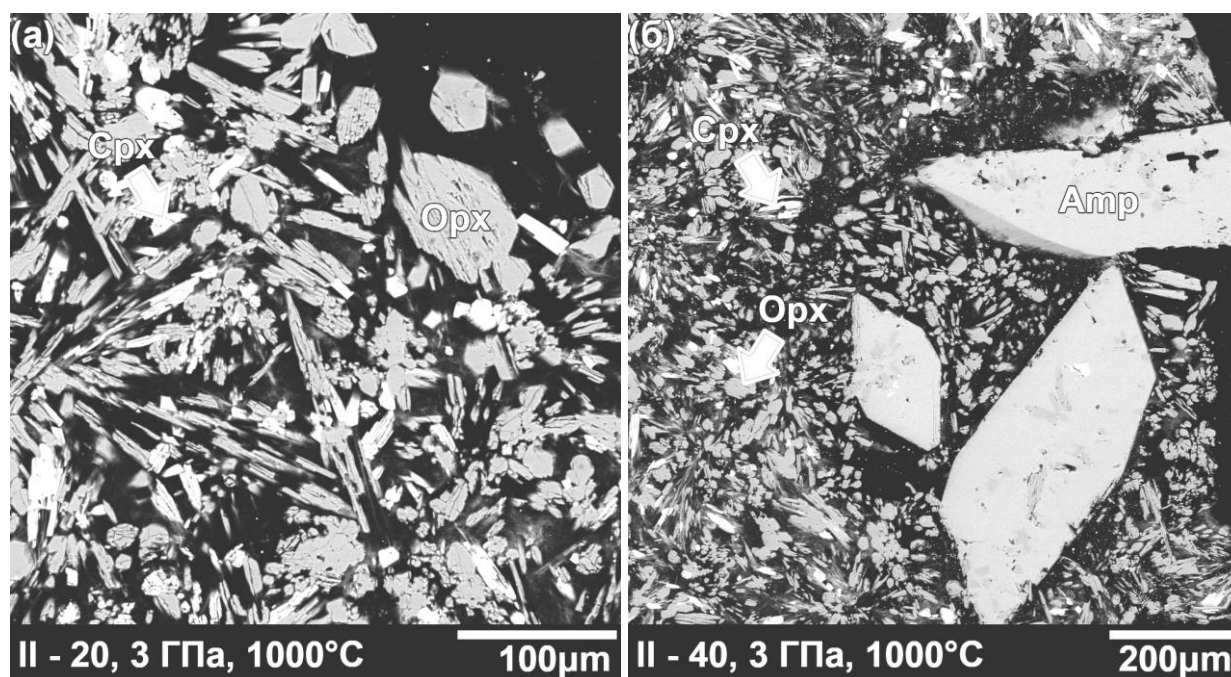
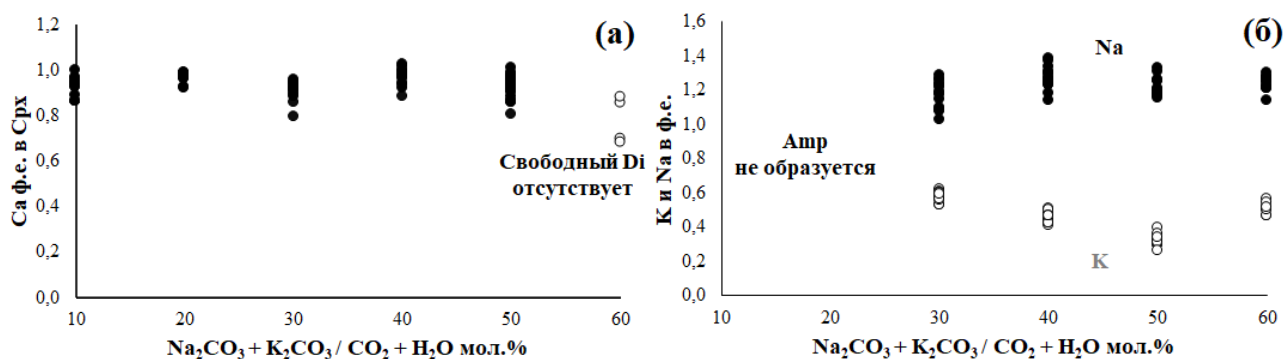


Рис. 1. Изображения образцов в отражённых электронах: а) ассоциация из двух пироксенов, в системе, где амфибол не был обнаружен; б) крупные кристаллы амфибола (до 500  $\mu\text{m}$  в длину) в окружении кристаллов двух пироксенов. Тёмные включения внутри амфибола – ортопироксен, светлые включения – клинопироксен.

Наиболее благоприятные условия для образования амфиболов с высоким содержанием калия продемонстрировала система с высоким К/Na соотношением. Осложнённое образование К-рихтерита в эксперименте косвенно обуславливает его редкую

встречаемость в природных образцах. Полученные эффекты важны для оценки активности щелочных компонентов во флюиде, а также давления в процессах модального мантийного метасоматоза перидотитов верхней мантии.



**Рис. 2.** а) График зависимости изменения содержания Са ф.е. в клинопироксене от щелочности флюида в системе П-Кг; б) изменение содержания К и Na ф.е. в амфиболе в зависимости от состава флюида в системе П-Кг.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Konzett J., Ulmer P. The stability of hydrous potassic phases in lherzolitic mantle – an experimental study to 9.5 GPa in simplified and natural bulk compositions. // *Journal of Petrology*. V. 40, № 4. 1999. P. 629-652.
2. O'Reilly S.Y., & Griffin W.L. *Metasomatism and the chemical transformation of rock*. // Springer: Berlin-Heidelberg, 2013. P. 471-533.
3. Trønnes, R.G. Stability range and decomposition of potassic richterite and phlogopite end members at 5-15 GPa. // *Mineralogy and Petrology*. 2002. V. 74, №2-4. P. 129–148.
4. Zimmermann R., Gottschalk M., Heinrich W., Franz G. Experimental Na-K distribution between amphiboles and aqueous chloride solutions, and a mixing model along the richterite-K-richterite join. // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. V. 126, № 3. 1997. P. 252-264.

### EXPERIMENTAL STUDY OF THE REACTION OF K-RICHTERITE FORMATION AT 3 GPa AND 1000°C

**Limanov E.V., Butvina V.G., Safonov O.G., Van K.V., Vorobei S.S.**

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy Russian academy of science  
limanov.ev@iem.ac.ru*

**Abstract.** High degrees of modal mantle metasomatism lead to the formation of K-richterite, which is stable over a wide range of temperatures and pressures. Its appearance is due to the reaction  $8En + Di + [1/2K_2O + 1/2Na_2O + H_2O] = K-Rct + 2Fo$ , which was studied experimentally in the presence of fluid  $K_2CO_3$ - $Na_2CO_3$ - $CO_2$ - $H_2O$  at a temperature of 1000°C and a pressure of 3 GPa, at different Na/K ratios. At Na/K = 50/50 and 70/30, amphibole is formed at  $(K_2CO_3 + Na_2CO_3)/(H_2O + CO_2) = 30/70$ . With an increase in the activity of alkaline components, decomposition of clinopyroxene occurs, as well as a shift in the composition of amphibole in the case of Na/K = 50/50 towards K-richterite, and in the case of Na/K = 70/30 towards sodium analogues. In the Na/K = 30/70 system, the appearance of amphibole turned out to be impossible only at  $(K_2CO_3 + Na_2CO_3)/(H_2O + CO_2) = 20/80$  and 30/70. Its presence at lower and higher alkali contents may be due to the alternating effect of the activity of water and alkaline components on the stability of amphibole. It has been established that the formation of K-richterite depends not only on the alkalinity of the fluid, but also on the ratio of the alkaline components themselves.

*Key words: mantle metasomatism, fluid, experiment, amphibole, K-richterite*

**НАТРИЙСОДЕРЖАЩИЕ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2\pm\text{Al}_2\text{O}_3$  ПРИ ДАВЛЕНИИ 10–24 ГПа И ТЕМПЕРАТУРЕ 1000–1300°C****Матросова Е.А.<sup>1</sup>, Бобров А.В.<sup>1,2</sup>, Бинди Л.<sup>3</sup>, Ирифуне Т.<sup>4</sup>**<sup>1</sup>*ГЕОХИ РАН, Москва,* <sup>2</sup>*МГУ, Москва,* <sup>3</sup>*Университет Флоренции, Италия,*<sup>4</sup>*Университет Эхиме, Мацуяма, Япония.**ekaterina.a.sirotkina@gmail.com*

**Аннотация.** В работе обсуждаются новые результаты экспериментального исследования системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2\pm\text{Al}_2\text{O}_3$  при 10–24 ГПа и 1000–1300°C. При 10 ГПа формируется однофазное поле Na-Ti-пироксена. При 16 ГПа стабильна ассоциация Na-мэйджорита, Cf и стишовита. Наибольшее содержание натрия, зафиксированное в бриджманите, синтезированном при 24 ГПа и 1200°C (3,8 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ), значительно превышает его концентрацию в составе пиролита (0,4 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Включение Na в бриджманит приводит к увеличению параметра ячейки по сравнению с чистым бриджманитом  $\text{MgSiO}_3$ .

*Ключевые слова:* натрий, эксперимент при высоком давлении, мантия Земли, многопуансонный аппарат

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

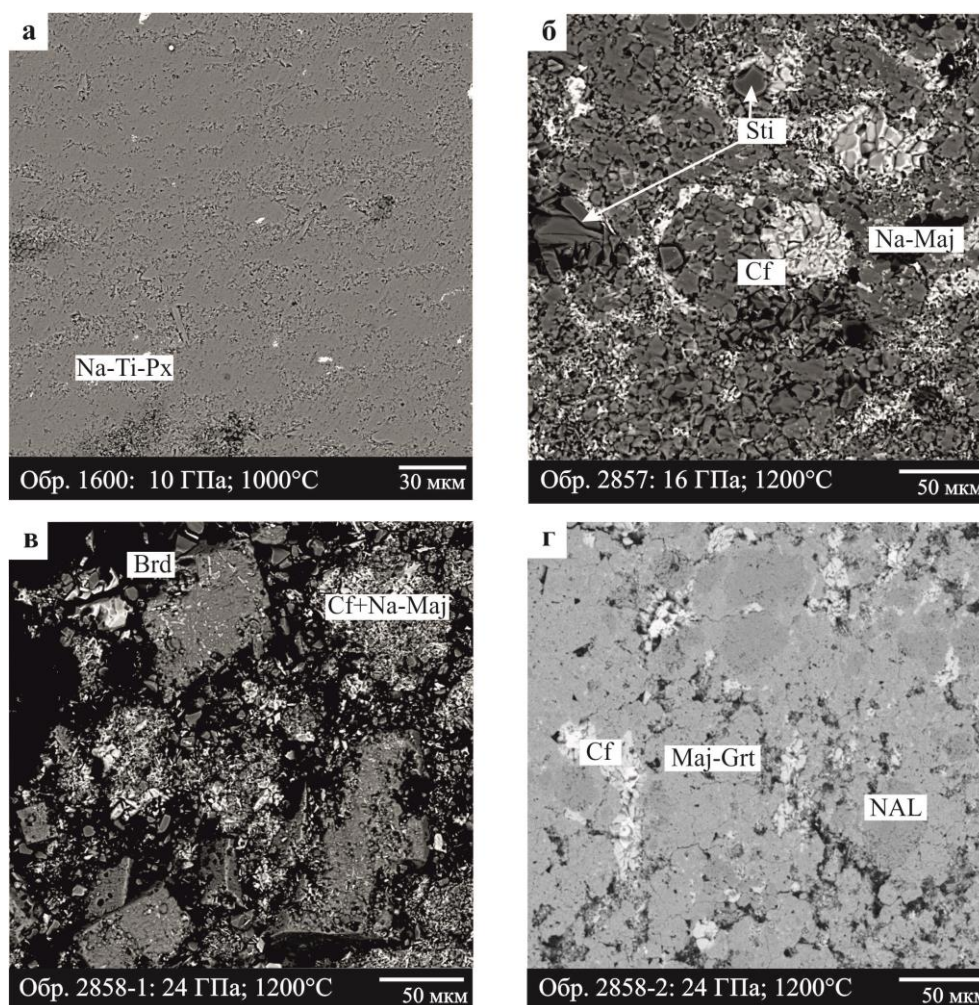
Для титана и натрия характерны невысокие валовые концентрации в мантии Земли (~0,2 мас.%  $\text{TiO}_2$  и 0,57 wt %  $\text{Na}_2\text{O}$  в пиролите) (Ringwood, 1966), однако богатые одновременно титаном и натрием фазовые ассоциации могут возникать в результате погружения океанической коры в мантию. Так, содержание титана в модельном океаническом осадке GLOSS (Global Oceanic Subducted Sediments, Plank, Langmuir, 1998) достигает 0,6 мас.%  $\text{TiO}_2$ , в базальтах срединных океанических хребтов – 1,5 мас.%  $\text{TiO}_2$ . В связи с этим, главный механизм концентрирования титана в мантийном веществе связан с процессом корово-мантийного взаимодействия в ходе погружение корового вещества на различные мантийные глубины.

Для установления условий и механизмов образования, выявления структурных особенностей и эволюции составов натрий- и титансодержащих фаз в широком диапазоне давлений (10–24 ГПа) при температуре 1000–1300°C нами была изучена простая модельная система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2\pm\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Эксперименты по изучению фазовых отношений в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2\pm\text{Al}_2\text{O}_3$  были проведены при 10–24 ГПа при температуре 1000–1300°C на многопуансонном аппарате высокого давления. В опытах использовались кубические пуансоны, изготовленные из карбида вольфрама с треугольной рабочей поверхностью. Размер рабочей площадки, в зависимости от сборки, составлял 2,5–4,0 мм. Трубочатый  $\text{LaCrO}_3$  нагреватель помещался в  $(\text{Mg},\text{Co})\text{O}$  октаэдр с длиной ребра 8–10 мм. В качестве деформируемых уплотнений, запирающих сжимающий объем, использовали пиррофиллитовые прокладки шириной 4 мм. Образцы (по два в каждой ячейке) размещали в платиновых капсулах, изолированных от нагревателя втулкой из MgO (Sirotkina et al., 2015).

Температура в опытах контролировалась с использованием  $W_{97}Re_3-W_{75}Re_{25}$  термопары. Для оценки давления использовался метод калибровки при комнатной температуре, основанный на использовании реперных фазовых переходов Bi, ZnS и GaAs (Irifune et al., 2004). Влияние температуры дополнительно корректировалось при использовании фазовых переходов  $\alpha$ - $\beta$  и  $\beta$ - $\gamma$  оливина (Katsura, Ito, 1989). Вариации давления составляют  $\sim 0.5$  ГПа (Irifune et al., 1991).

Эксперименты по исследованию поля стабильности Na-Ti-пироксена ( $Na(Mg_{0.5}Ti_{0.5})Si_2O_6$ ) были проведены в Университете Эхиме (Мацуяма, Япония) при  $P = 10$ – $24$  ГПа и  $T = 1000$ – $1300^\circ C$ . В зависимости от P-T условий основными фазами, полученными в опытах, являются Na-Ti-пироксен (при 10 ГПа) и Na-мэйджорит в ассоциации со стишовитом и фазой  $Na(Ti_{1.5}Mg_{0.5})O_4$  со структурой кальциоферрита (при 16 ГПа). С увеличением давления до 24 ГПа образуется  $MgSiO_3$  бриджманит с высоким содержанием натрия и титана. Содержание перечисленных фаз в экспериментальных образцах не ниже 90 об.%. На Рис. 1 показана типичная структура полученных образцов для различных давлений. При давлении 7 ГПа и температуре  $1700^\circ C$  в равновесии с рутилом и клиноэнстатитом присутствует Na-Ti-пироксен. При давлении 10 ГПа и температуре 1000 образуется монофазное поле Na-Ti-пироксена. Для данного пироксена характерны мелкие идиоморфные кристаллы призматического облика размером до 25 мкм (Рис. 1а).



**Рис. 1.** Результаты изучения фазовых отношений в системе  $Na_2O-MgO-SiO_2-TiO_2 \pm Al_2O_3$  при 10–24 ГПа.

При давлении 16 ГПа появляется парагенезис Na-мэйджорита, фазы  $Na(Ti_{1.5}Mg_{0.5})O_4$  со структурой кальциоферрита (Cf,  $CaFe_2O_4$ ) и стишовита. Структура образцов



характеризуется небольшими идиоморфными кристаллами Na-мэйджорита размером до 10 мкм, гипидиоморфными кристаллами фазы Cf и стишовита размером до 20 мкм (рис. 1б). При давлении 24 ГПа установлено образование титансодержащего бриджманита. Структура образцов характеризуется крупными идиоморфными кристаллами бриджманита размером до 100 мкм в мелкозернистой основной массе удлиненных кристаллов Cf размером до 10 мкм и более мелких кристаллов Na-мэйджорита (Рис. 1в).

Добавление алюминия в систему приводит к формированию следующих фазовых ассоциаций: рутил + периклаз + мэйджоритовый гранат (при давлении 10 ГПа), мэйджоритовый гранат с рутилом и фазой  $\text{Na}(\text{Ti}_{1.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_4$  со структурой кальциоферрита (при 16 ГПа). Увеличение давления до 24 ГПа приведет к образованию ассоциации фазы NAL и Ti-мэйджоритового граната (Рис. 1г). Важно отметить, что во всем диапазоне давлений стабилен мэйджоритовый гранат, в отличие от системы, не содержащей алюминий.

Полученные  $\text{MgSiO}_3$  бриджманиты в системе без алюминия представляют собой твердый раствор  $\text{MgSiO}_3$ – $\text{MgTiO}_3$  состава. Содержание титана в бриджманите достигает 12.9 мас. %  $\text{TiO}_2$ , что соответствует 17 мол. %  $\text{MgTiO}_3$ . Наибольшее содержание натрия, зафиксированное в бриджманите, достигает 3.8 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$ , что значительно превышает его концентрацию в составе пиролита (0,4 мас. %; Ringwood, 1966). По результатам рентгеноструктурного анализа монокристаллов установлено, что наблюдаемый объем элементарной ячейки Na-содержащего Brd ( $169,20(4) \text{ \AA}^3$ ) значительно больше, чем у чистого бриджманита  $\text{MgSiO}_3$  ( $162,53(1) \text{ \AA}^3$ ; Dobson, Jacobsen 2004), из-за наличия крупного ( $r = 1,18 \text{ \AA}$ ) катиона Na. Примечательно, что присутствие натрия в мэйджоритовом гранате оказывает слабо выраженное влияние на изменение объема элементарной ячейки (Bobrov et al., 2008). Расчетная формула изученного высоко-Na бриджманита может быть представлена в виде:  $(\text{Mg}_{0.82}\text{Na}_{0.12}\text{Ti}_{0.06})(\text{Si}_{0.89}\text{Ti}_{0.11})\text{O}_3$

*Источники финансирования: Работа выполнена в рамках темы государственного задания ГЕОХИ РАН.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Andrault D. Properties of lower-mantle Al-(Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite. // Geological Society of America. Special Papers. 2007. V. 421. P.15–36.
2. Dobson D.P., Jacobsen S.D. The flux growth of magnesium silicate perovskite single crystals. // Am. Mineral. 2004. V. 89. P. 807–811.
3. Ringwood, A.E. The chemical composition and origin of the Earth. // In: Advances in Earth science. Hurley, P.M. (Editors), M.I.T. Press, Cambridge. 1966. P. 287–356.
4. Irifune T., Fujino K., Ohtani E. A new high- pressure form of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. // Nature. 1991. V. 349. P. 409–411.
5. Irifune T., Kurio A., Sakamoto S., Inoue T., Sumiya H., Funakoshi K. Formation of pure polycrystalline diamond by direct conversion of graphite at high pressure and high temperature. // Phys. Earth Planet. Inter. 2004. V. 143. P. 593–600.
6. Katsura T., Ito E. The system Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>–Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> at high pressure and temperatures: precise determination of stabilities of olivine, modified spinel and spinel. // J. Geophys. Res. 1989. V. 94. P. 15663–15670.
7. Plank T., Langmuir C.H. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. // Chemical geology. 1998. V. 145(3-4). P. 325-394.
8. Sirotkina, E. A., Bobrov, A. V., Bindi, L., Irifune, T. Phase relations and formation of chromium-rich phases in the system Mg<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>–Mg<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> at 10–24 GPa and 1,600° C. // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2015. 169(1), 1-14.

**SODIUM-RICH PHASES IN THE EARTH'S MANTLE (EVIDENCE FROM EXPERIMENTS IN THE Na<sub>2</sub>O-MgO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>±Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SYSTEM AT 10–24 Gpa AND 1000–1300°C).**

**Matrosova E.A.<sup>1</sup>, Bobrov A.V.<sup>1,2</sup>, Bindi L.<sup>3</sup>, Irifune T.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>*Vernadsky institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia,*

<sup>2</sup>*Geological Faculty, Moscow State University, Moscow, Russia,*

<sup>3</sup>*Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Firenze, Via La Pira 4, Florence, Italy,*

<sup>4</sup>*Geodynamics Research Center, Ehime University, Matsuyama, Japan*

*ekaterina.a.sirotkina@gmail.com*

**Abstract.** The new results of experimental study of the Na<sub>2</sub>O-MgO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>±Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system at 10–24 GPa and 1000–1300°C are discussed in this paper. At 10 GPa a single-phase field of Na-Ti-pyroxene is formed. An association of Na-majorite, Cf and stishovite was obtained at 16 GPa. The highest sodium content recorded in bridgmanite synthesized at 24 GPa and 1200°C (3.8 wt % Na<sub>2</sub>O) significantly exceeds its concentration in the composition of pyrolite (0.4 wt % Na<sub>2</sub>O). Incorporation of Na in bridgmanite results in an increase in the cell parameter in relation to that of pure MgSiO<sub>3</sub> bridgmanite.

*Keywords: bridgmanite, Earth's mantle, high P–T experiments, phase relations.*

**ПРОИСХОЖДЕНИЕ КОНТРАСТНЫХ СЕРИЙ ПОРОД В КОРОВЫХ  
ЭКЛОГИТ-ГЛАУКОФАНСЛАНЦЕВЫХ КОМПЛЕКСАХ****Федькин В.В.***Институт экспериментальной минералогии имени ак. Д.С. Коржинского (ИЭМ РАН)  
vfedkin@iem.ac.ru*

**Аннотация.** В эклогит-глаукофансланцевых комплексах обычно присутствуют контрастные серии пород, различающиеся по степени их изменения (метаморфизма). Это эклогитовые тела, блоки, будины, прослои и линзы, включенные в метаосадочную или гранитоидную толщу вмещающих пород, не имеющих четких признаков высокого давления. Существуют две точки зрения для объяснения данного явления: модель тектонического меланжа (ТМ-модель) и модель когерентного формирования слоистых толщ (СУ-модель). Методами детального микроразового анализа состава породообразующих минералов, их зональности и минералогической термобарометрии изучены *P-T* условия образования контрастных серий пород Атбашинского эклогит-глаукофансланцевого комплекса (Южный Тянь-Шань). Высокобарные породы, эклогитовые будины и тела в контакте с вмещающими метаосадочными толщами образовались в процессе тектонического меланжа на раннем этапе развития комплекса (ТМ-модель) в условиях  $T=500-700^{\circ}\text{C}$  и  $P$  до 15-18 кбар. Вмещающий гнейсосланцевый комплекс формировался в результате их совместного когерентного развития на более поздней регрессивной стадии метаморфизма (СУ-модель) при параметрах  $T=300-550^{\circ}\text{C}$  и  $P$  от 3-4 до 8-10 кбар. Выявлены ряд петрологических особенностей образования контрастных серий пород по составу и характеру зональности минералов, по соотношению и размаху *P-T* эволюционных трендов метаморфизма и др. Полученные данные поддерживают идею образования контрастных серий в результате независимых, но взаимосвязанных процессов тектонического меланжа *HP* пород и когерентного развития вмещающей гнейсосланцевой толщи.

*Ключевые слова:* ультравысокобарный метаморфизм, контрастные серии пород, Атбашинский эклогит-глаукофансланцевый комплекс, тектонический меланж, когерентное формирование слоистых толщ, *P-T* тренды эволюции метаморфизма

Высокобарные эклогит-глаукофансланцевые комплексы, как правило, формируются в зонах сочленения крупных геоструктурных элементов земной коры в условиях постоянной тектонической активности и меняющегося режима метаморфизма (Добрецов, Соболев, 1977, Dobretsov et al., 1996). В силу этих обстоятельств, блоки основных пород, метаморфизованные при высоких и сверхвысоких давлениях (*HP-УHP*), часто включены в виде отдельных тел, будин, прослоев и линз в метаосадочные или гранитоидные породы. В Атбашинском эклогит-глаукофансланцевом комплексе пестрый состав вмещающих пород - пелитовых, пелит-полевошпатовых, мафитовых, кварц-карбонатных пород, кварцитов и кварцитосланцев, не имеет четких признаков *HP/УHP* метаморфизма (Котова, 1989). Максимальное давление их образования не превышает 5-7 кбар, в то время как эклогитовые и эклогитоподобные (*Grt-Cpx*, *Grt-Cpx-Gln*) минеральные ассоциации свидетельствуют о более высоких *P-T* параметрах:  $P$  до 14-15 кбар (иногда до 17-19 кбар) в интервале температур 350-700 °С.

Причины контрастных условий метаморфизма эклогитовых будин, блоков и вмещающего их комплекса пород пока до конца не выяснены и вызывают активные дискуссии. Существуют две точки зрения для объяснения данного явления: модель когерентного формирования слоистых толщ - СУ-модель (Hacker et al., 2010, Liu et al., 2001) и модель тектонического меланжа - ТМ-модель (Meuser et al., 2014). Для Атбашинский эклогит-глаукофансланцевого комплекса, рассматриваются обе модели формирования контрастных структур, но остаются спорными (Котова, 1989, Lú, Bucher, 2018). Методы минералогической термобарометрии позволяют оценить значимость этих концепций при образовании сосуществующих комплексов контрастных пород.

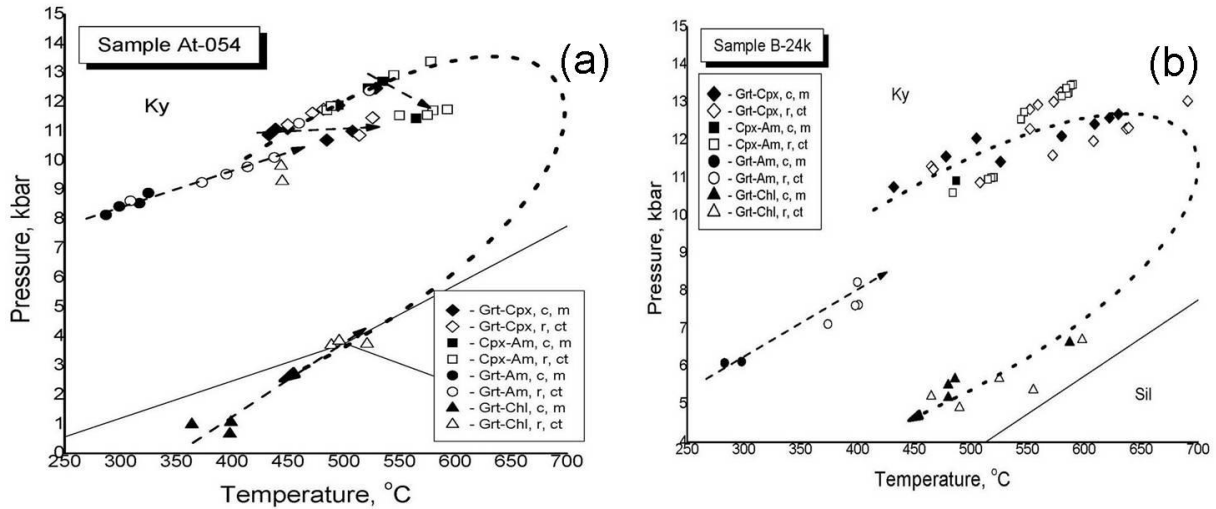
Атбашинский эклогит-глаукофансланцевый комплекс входят в систему внутриконтинентального Урало-Тяньшаньского герцинского складчатого пояса. Он примыкает к НР-УНР метаофиолитовому поясу «Китайский западный Тянь-Шань» и приурочен к важнейшей тектонической границе между северным и южным Тянь-Шанем - глубинному разлому Канск-Атбаши. Детальные петрографические исследования эклогит-глаукофановых и других сопутствующих пород, включенных в Челокторскую свиту, показывают, что эти породы образовались в условиях умеренного давления (до 10-12 кбар) в интервале температур 300-600 °С (Добрецов, Соболев, 1977). Прогрессивные процессы метаморфизма и ретроградная трансформация горных пород (рост глаукофана, мусковитизация, карбонизация и т. д.) протекают на фоне интенсивного щелочного метасоматоза и кислотного выщелачивания. Возраст метаморфизма эклогит-глаукофановых пород комплекса определен как 320-360 млн. лет (Dobretsov et al., 1996), хотя имеются и более древние датировки - 520-550 и даже 1100 млн. лет. Последовательный переход от эклогитов к Grt-Gln породам, кварцитосланцам и хлоритовым диафторитам выстраивает типичный для областей внутриконтинентальных шовных структур тренд изменения  $P$ - $T$  условий метаморфизма типа “clockwise” с низким (~10 град./км) геотермальным градиентом на начальном этапе развития и максимальными параметрами до  $T=650-700^{\circ}\text{C}$  при  $P=14-15$  (иногда до 17-19) кбар (Федькин, 2004). Минимальные  $P$ - $T$  условия минералообразования в породах Атбашинского комплекса зафиксированы на уровне низов зеленосланцевой фации в виде регрессивных  $P$ - $T$  трендов от  $T=550-570^{\circ}\text{C}$  и  $P=3-5$  кбар до  $T=350-400^{\circ}\text{C}$  при  $P=0,5-2,0$  кбар. Проградная направленность метаморфических процессов, зафиксирована в прогрессивной зональности главнейших породообразующих минералов – граната, клинопироксена, плагиоклаза. Ретроградная трансформация горных пород проходила на фоне интенсивного кислотного выщелачивания и магнезиального метасоматоза.

Для изучения условий образования контрастных серий высокобарных и вмещающих пород, использовались методы минералогической термобарометрии, которые позволяют оценить значимость того или иного механизма формирования этих серий для конкретного комплекса (Кориковский, 1995). Задача решается на основе данных по Grt-Cpx-Pl-Qtz равновесию – главному информационному источнику условий образования НР пород в эклогит-глаукофансланцевых комплексах. Образцы разной контрастности из эклогитовых и вмещающих пород были изучены на микрозонде. Проанализированы состав и зональность основных породообразующих и сопутствующих минералов, их контактов, минеральных включений, реакционных взаимоотношений. Полученные данные позволили определить  $P$ - $T$  параметры образования минеральных ассоциаций, направление ( $P$ - $T$  тренды) и особенности эволюции метаморфизма на разных этапах развития комплекса. Для оценки параметров минералообразования и построения  $P$ - $T$  трендов использовались Grt-Cpx геотермометр (Powell, 1985) и Ab-Jd-Qtz геобарометр (Перчук, 1992), а также другие минералогические инструменты, применяемые в петрологии.

Массовые определения параметров образования Grt-Cpx ассоциаций представительных образцов контрастных серий пород комплекса демонстрируют принципиально разную эволюционную историю их формирования. В центральных участках крупных эклогитовых будин и отдельных изолированных телах прогрессивная зональность граната ( $X_{\text{Prp}}=0,11-0,53$ ) и омфацитовый состав пироксена ( $X_{\text{Jd}}=0,4-0,6$ ) фиксируют проградные  $P$ - $T$  тренды метаморфизма с низким (~10 град./км) геотермическим градиентом и параметрами до  $T=650-700^{\circ}\text{C}$  и  $P=14-15$  кбар, иногда до 18-19 кбар. (Рис. 1а).

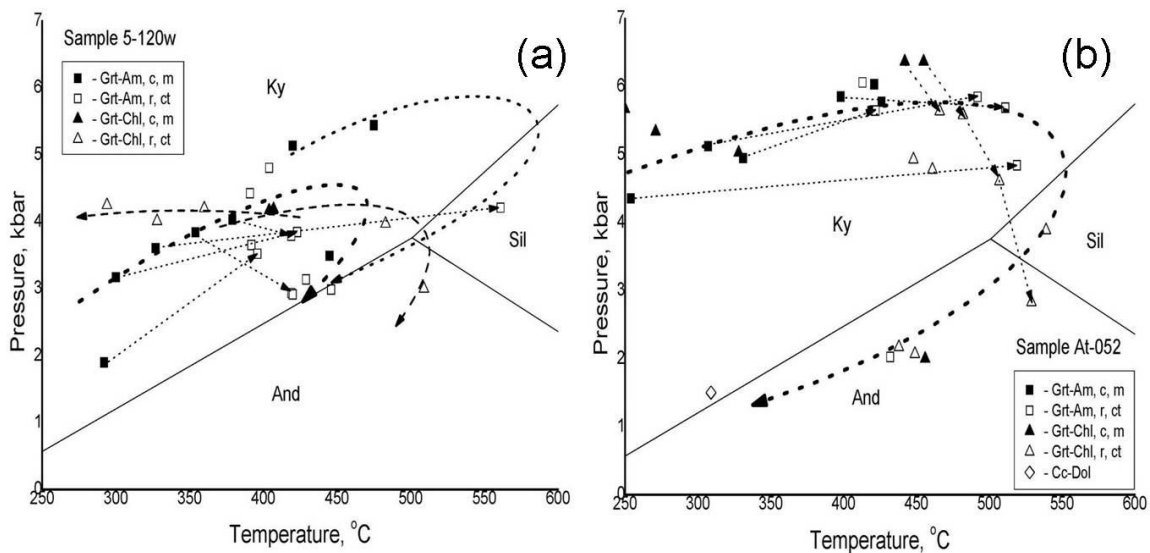
Эти условия, скорее всего, возникли на ранней стадии формирования комплекса и сохранились в телах эклогитов в результате тектонического меланжа. Контактующие с ними породы – Grt-Am гнейсы и сланцы сохранили следы проградного метаморфизма будин, развивая эклогитовый  $P$ - $T$  тренд в область низких температур до  $T=300-550^{\circ}\text{C}$  при  $P=8-10$  кбар (Рис. 1а). По мере удаления от центральной части будины, в краевых частях эклогитовых тел и в их ближнем окружении проградные изменения в составе сосуществующих фаз охватывает все более широкий спектр составов эклогитов и

окружающих пород, в которых еще сохраняются достаточно высокие параметры и прогрессивная направленность Grt-Cpx и Grt-Am трендов. В то же время в низкобарных Grt-Chl ассоциациях матрицы уже проявляются отрицательные  $P$ - $T$  тренды (Рис. 1b).



**Рис. 1.**  $P$ - $T$  условия образования высокобарных (НР) пород эклогит-глаукофансланцевого комплекса Атбаша, сохранившихся в результате/процессе тектонического меланжа: (а) – прогрессивный  $P$ - $T$  тренд в эклогите из центральной части будины; (б) – сопряженные проградные  $P$ - $T$  тренды в Grt-Cpx и Grt-Am ассоциациях из Grt-Cpx-Am гнейса на контакте с эклогитом во вмещающем Grt-Gln-Chl сланце.

Когерентная стадия развития комплекса характеризуется заметным снижением давления в Grt-Am парагенезисе до 5-6 кбар при  $T=550-600$  °C и существенным разворотом  $P$ - $T$  трендов по часовой стрелке - “clockwise” (Рис. 2). В Grt-Gln-Chl-сланцевой толще происходит смена проградных  $P$ - $T$  трендов на ретроградные, исчезновение из разреза эклогитов и Grt-Cpx ассоциаций, формирование разнонаправленной зональности минералов.



**Рис. 2.** Когерентная стадия развития эклогит-глаукофансланцевого комплекса Атбаша: (а) - смена направления  $P$ - $T$  трендов метаморфизма по часовой стрелке (“clockwise”) в Grt-Am и Grt-Chl парагенезисах; (б) – заключительная стадия когерентного формирования Атбашинского комплекса в условиях ретроградного низкобарного метаморфизма.

Прогрессивная зональность основных эклогитовых минералов (Grt, Cpx и др.) меняется на обратную, фиксируя начало ретроградного этапа метаморфизма. В Grt-Cpx и Grt-Cpx-Gln кристаллических сланцах в составе матричного комплекса образуется пироксен второй генерации с минимальной долей жадеитового компонента ( $X_{Jd}=0,03-0,08$ ). В равновесии с гранатом такой состав показывает параметры, принципиально отличные от HP условий образования эклогитовых будин. Широкий спектр составов пород гнейсосланцевой толщи образует серию разнонаправленных трендов индивидуальных минеральных пар, характеризуя условия их совместного, когерентного происхождения.

В низкотемпературных хлоритовых сланцах и диафторитах вмещающего комплекса в Grt-Chl ассоциациях фиксируются ретроградные *P-T* тренды метаморфизма от  $P=4.0-3.5$  кбар и  $T=550-500$  °C, до  $P=2,0-1,2$  кбар и  $T=450-300$  °C, которые относятся к конечному этапу его когерентного развития.

**Выводы.** Методы минералогической термобарометрии и данные по Атбашинскому эклогит-глаукофансланцевому комплексу поддерживают идею формирования контрастных серий пород коровых эклогитов (Кориковский, 1995) в результате тектонического меланжа на раннем этапе развития комплекса (эклогитовые тела, блоки, будины) и когерентных процессов образования вмещающих пород на регрессивной стадии его развития.

Условия образования контрастных серий Атбашинского комплекса принципиально различаются между собой.

- для начального этапа формирования комплекса - блоков и включений HP пород - уровень метаморфизма на порядок более высокий:  $T$  до  $650-700$ °C и  $P$  от  $9-11$  до  $P=13-19$  кбар, чем для вмещающего гнейсо-сланцевого комплекса:  $T=300-550$  °C при  $P=1,2-6,0$  кбар;
- для высокобарных пород будин и блоков характерна проградная направленность эволюции *P-T* параметров метаморфизма, для вмещающего комплекса - ретроградная с разворотом *P-T* трендов по часовой стрелке, типа «clockwise» в переходной зоне;
- в эклогитовых телах и будинах состав породообразующих минералов показывает максимальные значения ключевых параметров:  $X_{Prp}$  в Grt до  $0.40-0.53$ ,  $X_{Jd}$  в Cpx до  $0.50-0.66$ ,  $X_{An}$  в Pl до  $0,20-0,40$  с прогрессивной зональностью от центров зерен сосуществующих фаз к их краям;
- для пород вмещающего комплекса характерна инверсионная зональность с широким разбросом составов в переходной области и регрессивная зональность фаз с минимальными параметрами состава для ретроградных матричных пород;
- для когерентного этапа формирования вмещающего комплекса характерны активные проявления метасоматических процессов: альбитизация плагиоклаза, карбонатизация Cpx ассоциаций, общее окварцевание пород, реализуемые на стадии регрессивного метаморфизма и диафтореза.

Однако не стоит переоценивать значение этих различий, поскольку в процессе развития комплекса в силу вовлечения ранее образованных пород в последующие метаморфические события, они стираются и делаются менее заметными и эффективными.

*Источники финансирования: госзадание FMUF-2022-0004, рег. № 1021051302305-5-1.5.2; 1.5.4, грант РФФИ 05-05-64561) и Программа Фулбрайт Института Международного образования, гранты 2011 и 2015 гг.*

*Автор благодарен сотрудникам Института геологии им. М.М.Адышева НАН Киргизской Республики за предоставленную возможность провести совместные полевые работы на Атбашинском эклогит-глаукофансланцевом комплексе, за творческую дискуссию и полезное обсуждение полученных результатов.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добрецов Н.Л., Соболев Н.В. 1977. Глаукофансланцевые пояса. // В кн. *Метаморфические комплексы Азии*. Н: Наука, с.283-288.
2. Кориковский С.П. 1995. Контрастные модели проградно-ретроградной эволюции метаморфизма фанерозойских складчатых поясов в зонах коллизии и субдукции. // *Петрология*. Т.3. № 1. с.45-63.
3. Котова Л.С. 1989. Петрохимическая эволюция эклогит-глаукофансланцевого комплекса хребта Атбаша (Южный Тянь-Шань). // В сб. *Геохимия магматических и метаморфических образований Тянь-Шаня*. Фр.: Илим, с. 110-127.
4. Перчук А.Л. 1992. Новый вариант омфациит-альбит-кварцевого геобарометра с учетом структурных состояний омфациита и альбита // *Докл. АН СССР*. 324: 1286-1289.
5. Федькин В.В. 2004. Минералогическая геотермобарометрия в развивающихся метаморфических системах. // В сб. «Экспериментальная минералогия: некоторые итоги на рубеже столетий». М. Наука, т.2, с.172-187.
6. Dobretsov N. L., Shatsky V. S., Coleman R. G., Lennykh V. I., Valizer P. M., Liou J. G., Zhang R. and Beane R. J. 1996. // *International Geology Review*, v. 38, p. 136-160.
7. Hacker, B.R., Andersen, T.B., Johnston, S., Kylander-Clark, A.R.C., Peterman, E.M., Walsh, E.O., Young, D., 2010. High-temperature deformation during continental-margin subduction & exhumation: the ultrahigh-pressure Western Gneiss Region of Norway // *Tectonophysics* 480. 149-171.
8. Liu, F., Xu, Z., Yang, J., Maruyama, S., Liou, J.G., Katayama, I., Masago, H., 2001. Mineral inclusions of zircon and UHP metamorphic evidence from paragenesis and orthogneiss of pre-pilot drillhole CCSD-PP2 in north Jiangsu Province, China. // *Chin. Sci. Bull.* 46, 1038–1042.
9. Lú Z., Bucher K. 2018. The coherent ultrahigh-pressure terrane of the Tianshan meta-ophiolite belt, NW China. // *Lithos* 314-315. 260-273.
10. Meyer, M., Klemd, R., Hegner, E., Konopelko, D., 2014. Subduction and exhumation mechanisms of ultra-high and high-pressure oceanic and continental crust at Makbal (Tianshan, Kazakhstan and Kyrgyzstan). // *J. Metamorph. Geol.* 32, 861–884.
11. Powell R 1985. Regression diagnostics and robust regression in geothermometer/ geobarometer calibration: the garnet-clinopyroxene Geothermometer revisited. // *J. Metamorph. Geol.* 3, 231–243.

**ORIGIN OF CONTRAST SERIES OF ROCKS  
IN THE CRUST ECLOGITE-BLUESCHIST COMPLEXES**

**Fedkin V.V.**

*Korzhinsky's Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM)*

*vfedkin@iem.ac.ru*

**Abstract.** The method of mineralogical thermobarometry was used to carry out a detailed analysis of the P-T conditions for the formation of rock series contrasting in the degree of metamorphism of the Atbashi eclogite-blueschist complex (Southern Tien Shan). High-pressure rocks, eclogitic boudins, and bodies in contact with host metasedimentary strata were formed in the process of tectonic melange at an early stage of the development of the complex - the tectonic melange model (TM-model). The enclosing gneissic matrix with the participation of Grt-Cpx gneisses, Grt-Cpx-Gln, micaceous and chlorite schists, diaphorites, quartzites and quartzite schists were formed as a result of their joint coherent development at a later regressive stage of metamorphism - the model of coherent formation of layered strata (CU- model). As a result, for the Atbashi complex, there is a trend of clockwise change in the P-T conditions of metamorphism, which is characteristic of intracontinental sutures. A low geothermal gradient (~ 10 deg/km) was recorded at the initial stage of development of the complex with maximum parameters up to  $t = 650-700$  °C and  $P = 14-15$  kbar (for Grt-Cpx rocks and eclogites). The minimum parameters in the form of a regressive P-T trend show the level of conditions of the blueschist facies in the temperature range from 250-300 to 500-550 °C and pressures from 2-4 to 8-10 kbar.

*Key words:* HP-UHP metamorphic rocks, formation conditions of contrasting series of rocks, Atbashi eclogite-blueschist complex, tectonic mélangé, coherent development.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ЗАХВАТА ВКЛЮЧЕНИЙ  
СИСТЕМЫ ИЛЬМЕНИТ-ОЛИВИН-Н<sub>2</sub>О  
ПРИ РОСТЕ АЛМАЗА В ВЕРХНЕЙ МАНТИИ**

**Черткова Н.В.<sup>1</sup>, Бурова А.И.<sup>1,2</sup>, Спивак А.В.<sup>1</sup>, Захарченко Е.С.<sup>1</sup>, Литвин Ю.А.<sup>1</sup>,  
Сафонов О.Г.<sup>1,2</sup>, Бобров А.В.<sup>1,2,3</sup>**

<sup>1</sup>*Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского  
Российской академии наук*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Геологический факультет*

<sup>3</sup>*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского  
Российской академии наук  
nvchertkova@gmail.com*

**Аннотация.** Первичные включения в алмазах являются уникальным источником информации о мантийных минералах и флюидах. В данной работе применен комплекс экспериментальных методик, сочетающий в себе *in situ* методы исследования образцов в установке с алмазными наковальнями и методы высокобарного синтеза в аппарате “наковальня с лункой”, для изучения минеральных ассоциаций и флюидных фаз, устойчивых в системе FeTiO<sub>3</sub>-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O в диапазоне давлений от 4 до 8 ГПа и температур от 500°С до 1250°С. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для воссоздания термобарического режима захвата включений ильменита и оливина в присутствии водного флюида при росте алмаза в литосфере.

*Ключевые слова:* ильменит, оливин, лед VII, включения, алмаз, фазовые отношения, верхняя мантия, эксперимент, высокие давления

Прямым источником информации о химическом и фазовом составе ростовой среды и условиях роста алмазов являются первичные включения. Первичные включения формировались совместно с алмазами и захватывались растущими алмазами как парагенные фазы из общей материнской среды. Находки включений льдов VI и VII в алмазах свидетельствуют о наличии водных флюидов на разных глубинах мантии. Совместно с включениями льда VII обнаружены ильменит, а также оливин (Tschauer et al., 2018). Именно эта ассоциация – ильменит-оливин-вода – стала объектом настоящего исследования.

Детальный анализ фазовых отношений в системе FeTiO<sub>3</sub>-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O был проведен при температурах от 500°С до 1250°С и давлениях от 4 до 8 ГПа. Диапазон содержаний воды в экспериментах составил от 14 мол.% до 80 мол.%, соотношение ильменитовой и оливиновой составляющих было задано от 25:75 до 75:25. В качестве стартовых материалов были использованы дистиллированная вода и смеси из гелевых оксидов FeO и TiO<sub>2</sub> в стехиометрической пропорции FeTiO<sub>3</sub> для синтеза ильменита и реагент Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> для синтеза оливина. Применение оптической микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) в качестве *in situ* методов исследования вещества в установке высокого давления с алмазными наковальнями и внешним резистивным нагревом (Черткова и др, 2021) позволило провести анализ состояния флюидного компонента в этих системах и определить параметры кристаллизации твердых фаз H<sub>2</sub>O. Во время экспериментов была проведена фото- и видеосъемка наблюдаемых в рабочей камере фазовых переходов, а структура фаз льда уточнялась с помощью спектроскопического анализа КР. Давление в рабочей камере рассчитывалось по положению линии комбинационного рассеяния в спектре <sup>13</sup>C алмаза или линии флуоресценции R1 в спектре рубина в соответствии с калибровочными данными (Schiferl et al., 1997; Zha et al., 2000; Ragan et al., 1992). Температура во время экспериментов измерялась при помощи PtRh–Pt термомпары (использовались R-тип, 13% Rh,



и S-тип, 10% Rh), спай которой был закреплен в непосредственной близости от образца. После закалки продукты опытов были дополнительно проанализированы с помощью рентгеноструктурного анализа и микрорентгеноспектрального (микронзондового) анализа.

Серия экспериментов в высокобарной установке типа “наковальня с лункой” позволила провести детальный анализ химического состава сосуществующих фаз, устойчивых в выбранной системе при высоких температурах. Минеральные ассоциации, полученные в экспериментах, включают в себя (Таблица 1): ильменит+оливин, ильменит+пироксен+минералы группы гумита. Характерно увеличение содержания пироксена и минералов группы гумита с увеличением мольной доли оливиновой составляющей в стартовом составе. В экспериментах ильменит был главным минералом-концентратором титана, в то же время, при увеличении магниальности стартового состава, в структуру ильменита входило все больше и больше магния, вплоть до образования пикроильменитов. Содержание титана в пироксенах составило ~2 мас.%, в минералах группы гумита его содержание достигало 7,3 мас.%. Для минералов группы гумита, полученных в опытах, характерно изоморфное замещение типа:  $3\text{Mg}^{2+}=\text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$ .

**Таблица 1.** Условия экспериментов и минеральный состав продуктов опытов, полученных в системе ильменит-оливин-вода.

№ опыта	Соотношение Пм и Ол составляющих в стартовом составе	T, °C	P, ГПа	t, мин	Продукты опыта
3285	Пм : Ол = 75 : 25	1250	6	60	Пм, Ол
3284	Пм : Ол = 50 : 50	1250	6	60	Пм, Pх, Нум
3286	Пм : Ол = 25 : 75	1250	6	60	Пм, Pх, Нум

Сокращения: Пм – ильменит, Ол - оливин, Pх – пироксен, Нум – минералы группы гумита.

Эксперименты, проведенные в системе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-FeO-MgO-H}_2\text{O}$  при *P-T* параметрах верхней мантии в поле стабильности алмаза, показали возможные фазовые реакции оливина, ильменита и водного флюида с формированием новообразованных фаз – пироксена и минералов группы гумита.

При сравнении набора минеральных фаз, полученных в экспериментах, с литературными данными Чаунер и соавторов (Tschauner et al., 2018), в которых описывается совместное нахождение включений льда-VII с ильменитом в ассоциации с оливином, можно сделать предположение об устойчивости такой ассоциации в системе с содержанием оливина 25 мол.% и менее. При более высоких содержаниях оливиновой составляющей ожидается фазовая реакция с образованием пироксена и минералов группы гумита. Поскольку силикатные компоненты оказывают ингибиторное влияние на спонтанную нуклеацию алмаза, то их содержание не должно превышать 35 мас.% в ростовой алмазообразующей среде (Бобров, Литвин, 2009), что согласуется с полученными данными о фазовых отношениях по результатам проведенной работы. В то же время, описанные в работе Соболева и соавторов (Sobolev et al., 1997) срастания оливина и ильменита во включениях в якутских алмазах могли быть образованы в системе, богатой ильменитовой составляющей, что подчеркивает уникальность данного парагенезиса.

Использование инновационного комплекса методов *in situ* анализа в установке высокого давления с алмазными наковальнями и внешним нагревом в сочетании с традиционными методами высокобарного синтеза в настоящей работе дало возможность получить новые экспериментальные данные о фазовых отношениях и возможных фазовых реакциях в системах, моделирующих процессы роста и захвата минерально-флюидных включений алмазами в условиях верхней мантии Земли.

Источники финансирования: Грант РФФ № 20-77-00079 и частично тема НИР ИЭМ РАН (FMUF-2022-0001).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Logvinova A. M., Richard Wirth, Ekaterina N. Fedorova, Nikolai V. Sobolev. Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation // *European Journal of Mineralogy*. – 2008. – Т. 20. – №. 3. – С. 317-331.
2. Logvinova A.M., R. Wirth, A.A. Tomilenko, V.P. Afanas'ev, N.V.Sobolev. The phase composition of crystal-fluid nanoinclusions in alluvial diamonds in the northeastern Siberian Platform // *Russian Geology and Geophysics*. – 2011. – Т. 52. – №. 11. – С. 1286-1297.
3. Ragan D.D., Gustavsen R., Schiferl D. Calibration of the ruby R1 and R2 fluorescence shifts as a function of temperature from 0 to 600 K // *J. Appl. Phys.* – 1992. – V. 72. – № 12. – P. 5539.
4. Schiferl, David & Nicol, Malcolm & Zaug, Joseph & Sharma, Shiv & Cooney, T. & Wang, SY & Anthony, Thomas & Fleischer, James. The diamond <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C isotope Raman pressure sensor system for high-temperature/pressure diamond-anvil cells with reactive samples // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – 82. – P. 3256 - 3265.
5. Sobolev N.V., Kaminsky F.V., Griffin W.L., Yefimova E.S., Win T.T., Ryan C.G., Botkunov A.I. Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia // *Lithos*. – 1997. – Т. 39. – №. 3-4. – С. 135-157.
6. Tschauner O., S. Huang, E. Greenberg, V. B. Prakapenka, C. Ma, G. R. Rossman, A. H. Shen, D. Zhang, M. Newville, A. Lanzirrotti, K. Tait. Ice-VII inclusions in diamonds: Evidence for aqueous fluid in Earth's deep mantle // *Science*. – 2018. – Т. 359. – №. 6380. – С. 1136-1139.
7. Zha C.S., Mao H.K., Hemley R.J. Elasticity of MgO and a primary pressure scale to 55 GPa // *Proceed. Nat. Acad. Sci.* – 2000. – V. 97. – 25. – С. 13494-13499.
8. Бобров А. В., Литвин Ю. А. Перидотит-эклогит-карбонатитовые системы при 7.0-8.5 ГПа: концентрационный барьер нуклеации алмаза и сингенезис его силикатных и карбонатных включений // *Геология и геофизика*. – 2009. – Т. 50. – №. 12. – С. 1571-1587.
9. Черткова Н.В., Спивак А.В., Захарченко Е.С., Литвин Ю.А., Сафонов О.Г., Новиков А.П., Ефимченко В.С., Мелетов К.П. Установка высокого давления с внешним нагревом для *in situ* исследований фазовых переходов // *Приборы и техника эксперимента*. – 2021. – №. 3. – С. 158-160.

## EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE ILMENITE-OLIVINE-H<sub>2</sub>O SYSTEM AND CONDITIONS FOR INCLUSIONS CAPTURING UPON DIAMOND GROWTH IN THE UPPER MANTLE

Chertkova N.V.<sup>1</sup>, Burova A.I.<sup>1,2</sup>, Spivak A.V.<sup>1</sup>, Zakharchenko E.S.<sup>1</sup>, Litvin Yu.A.<sup>1</sup>, Safonov O.G.<sup>1,2</sup>, Bobrov A.V.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka

<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow

<sup>3</sup> Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow  
nvchertkova@gmail.com

**Abstract.** Primary inclusions in diamonds serve as a unique source of information about mantle minerals and fluids. In this work, we apply a set of experimental techniques, which combines *in situ* methods for studying samples in a diamond anvil apparatus and methods of high-pressure synthesis in a Bridgeman-type apparatus, to investigate mineral associations and fluid phases that are stable in the FeTiO<sub>3</sub>-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system in the pressure range from 4 to 8 GPa and in the temperature range from 500°C to 1250°C. Obtained experimental data can be used to model the thermobaric regime of capturing of ilmenite and olivine inclusions in the presence of hydrous fluid during diamond growth in the lithosphere.

**Keywords:** *ilmenite, olivine, ice VII, inclusions, diamond, phase relations, upper mantle, experiment, high pressures.*

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ Fe-Ni-S ПРИ ПАРАМЕТРАХ  
АЛМАЗООБРАЗОВАНИЯШарапова Н.Ю.<sup>1</sup>, Бобров А.В.<sup>1,2</sup>, Спивак А.В.<sup>2</sup><sup>1</sup>Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва,<sup>2</sup>Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского,  
Черноголовка  
sharapovaninel@gmail.com

**Аннотация.** Модельная система Fe-Ni-S при высоких давлениях и температурах описывает состав моносulfидного твердого раствора, который является характерным для включений в алмазах и мантийных ксенолитах. Алмазообразующая эффективность sulfидных расплавов с растворенным углеродом была продемонстрирована в целом ряде экспериментальных работ. Для установления фазовых отношений была поставлена серия экспериментов при  $P=7,0$  ГПа и  $T=900-1600^\circ\text{C}$  на твердофазовой установке тороидного типа («наковальня с лункой») в ИЭМ РАН, в результате чего была построена фазовая  $T-X$  диаграмма системы FeS-NiS. Согласно полученным результатам, в изученном диапазоне составов образуется непрерывная серия твердых растворов sulfидных минералов. Прослежена эволюция состава моносulfидного твердого раствора и sulfидного расплава в условиях алмазной фации глубинности при изменении температуры.

*Ключевые слова:* фазовые отношения, sulfиды, включения в алмазах, высокие давления и температуры

Модельная система Fe-Ni-S при высоких давлениях и температурах описывает состав моносulfидного твердого раствора, который является характерным для включений в алмазах и мантийных ксенолитах. Алмазообразующая эффективность sulfидных расплавов с растворенным углеродом была продемонстрирована в целом ряде экспериментальных работ (Литвин и др., 2002; Шушканова и др., 2008; Palyanov et al., 2021 и др.). Также было установлено, что нагревание алмазов под давлением до температуры, превышающей температуры плавления sulfидов не меняет положения sulfидных включений (Cherupov et al., 2008). Соответственно, можно предположить, что захваченные sulfидные включения остаются стабильными в природных алмазах в период после кристаллизации в течение их пребывания в мантии. Таким образом, изучение их поведения при высоких температурах и давлениях напрямую связано с условиями и средой образования алмазов [Cherupov et al., 2008]. Кроме того, использование химического состава sulfидных включений, наряду с минеральными ассоциациями силикатов и оксидов позволяет выделить P – перидотитовый и E – эклогитовый тип парагенезисов алмазов (Гаранин, 2006).

Для установления фазовых отношений в рассматриваемой системе была поставлена серия экспериментов при  $P=7,0$  ГПа и  $T=900-1600^\circ\text{C}$  на твердофазовой установке тороидного типа («наковальня с лункой») в ИЭМ РАН. Исходный материал — это гомогенизированные смеси предварительно синтезированных в Лаборатории электрохимии, термодинамики и физики минералов ИЭМ РАН sulfидов железа и никеля и твердые растворы на их основе. Твердофазный синтез включает в себя соединения и члены твердых растворов (мол. %) на основе FeS-NiS с соотношениями: 10–90, 25–75, 50–50, 75–25, 90–10. В ходе эксперимента при 7,0 ГПа для NiS температура плавления составила  $\sim 900^\circ\text{C}$ , а для FeS превысила  $1750^\circ\text{C}$  (более точное значение в настоящей серии опытов не было установлено). Изучение морфологии поверхности, выделение фазового контраста и химической гетерогенности производилось с помощью сканирующей электронной микроскопии, а состав полученных фаз уточнялся методом электронно-зондового анализа.

По выявленным морфологическим особенностям и фазовому составу образцы можно разделить на три типа. Первый тип — это sulfиды с изометричными, обычно ксеноморфными выделениями, в которых достигались условия полного плавления. Образцы характеризуются хорошо выраженными закалочными структурами в виде светлых полос sulfидного расплава и наличием большого количества мелких округлых пор (Рис. 1, 2). Второй тип образцов не отличается наличием пор и

закалочных фаз, а представляет собой однородные плотные массы из изометричных зерен Mss (monosulfide solid solution), состав которых аналогичен составу исходных смесей (Рис. 3). Третий тип отвечает условиям частичного плавления. На поверхности образцов выделяются вкрапленники, представленные Mss на основе Fe или Ni, погруженные в закаленный сульфидный расплав (Рис. 4).

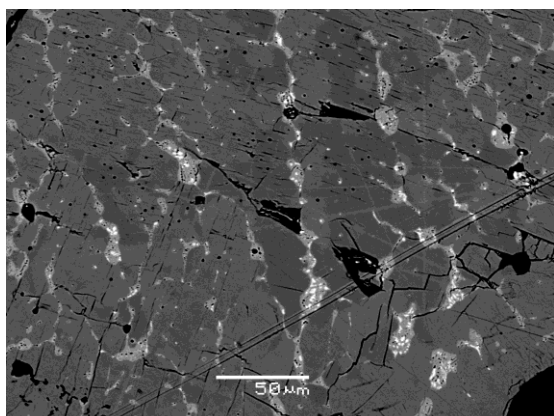


Рис. 1. Обр. 930 NiS T=1750 °C

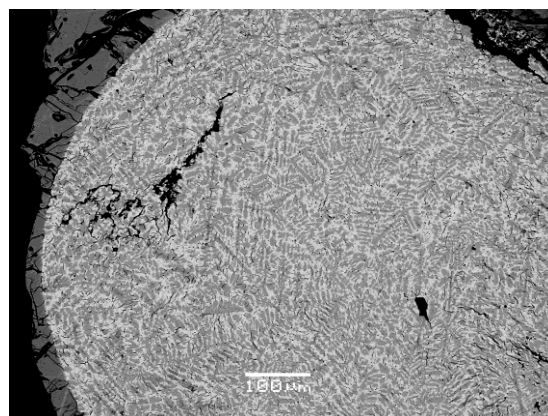


Рис. 2. Обр. 936 Fe<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.75</sub>S T=1300 °C

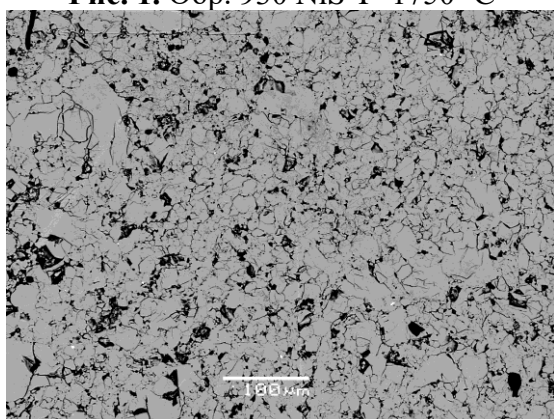


Рис. 3. Обр. 947 Fe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>S T=1000 °C

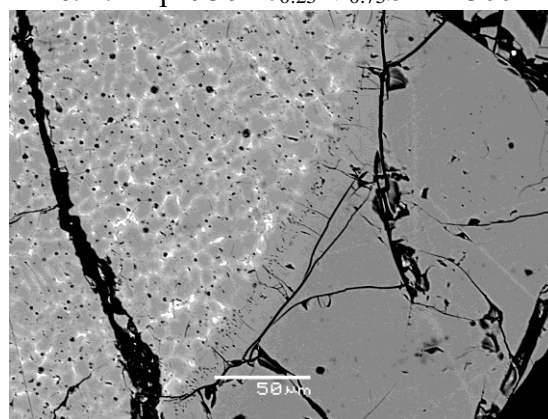


Рис. 4. Обр. 950 Fe<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>S T=1500 °C

Такие сульфиды являются наиболее важными при рассмотрении фазовых отношений, так как составы Mss и равновесного сульфидного расплава в них закономерно различаются. Отношение [Me/S] для моносульфидного твердого раствора обычно чуть меньше единицы, тогда как для расплава [Me/S] >1. Наиболее наглядно эта закономерность может быть представлена на диаграмме Fe-Ni-S (Рис. 5).

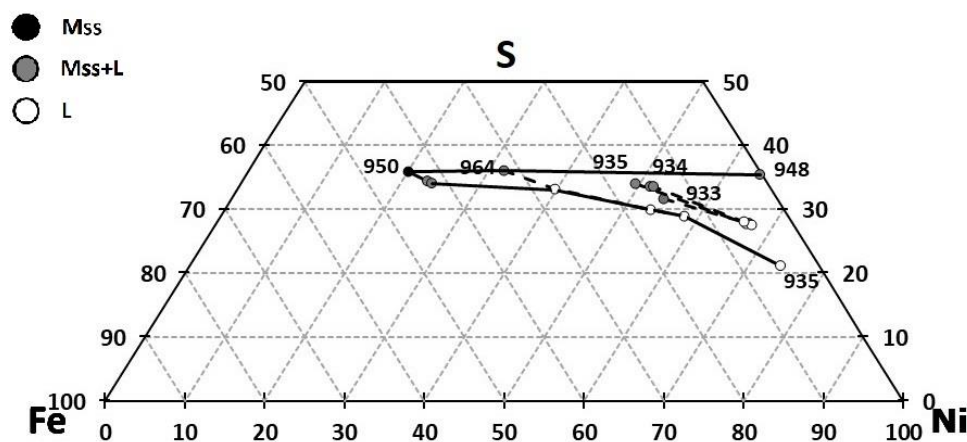
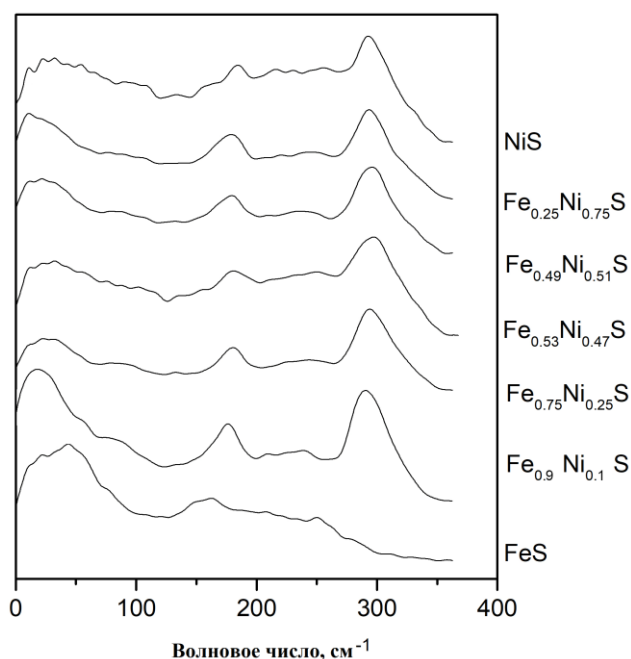


Рис. 5. Часть фазовой диаграммы в системе Fe-Ni-S. Линией отмечена предполагаемая граница поля расплавной фазы. Пунктирной линией отображены конноды.

По морфологическим особенностям, довольно хорошо определяются условия полного плавления (линии ликвидуса на фазовой диаграмме), частичного плавления и твердофазовой кристаллизации. Конноды имеют примерно одинаковый наклон, но различаются длиной: повышение температуры сопровождается их укорачиванием. Характерной особенностью является то, что при понижении температуры, концентрации никеля повышаются в расплавах и сосуществующих *Mss*, что устанавливается в сериях опытов, проведенных для одних и тех же стартовых составов. При высоком давлении наблюдается сужение пространства между линиями солидуса и ликвидуса по сравнению с результатами опытов, поставленных при атмосферном давлении (Kitakaze et al., 2011, 2016).

Сравнивая полученные данные с составом включений в природных алмазах, можно отметить, что полученные расплавные фазы отличаются высоким содержанием никеля и увеличением доли металлов относительно серы, в то время как моносльфидные твердые растворы обогащены железом. При этом аналогия с природными системами достигается лишь для стартовых составов с  $Ni/(Ni+Fe)$  до 0.75. Также прослеживается близость моносльфидных твердых растворов с обоими полями сульфидных включений в алмазах перидотитового типа.

Сульфиды с плотными массами изометричных кристаллов, не имеющие признаки плавления, а также различающиеся по исходным содержаниям компонентов, были отобраны для КР-спектроскопии. По результатам исследования зависимости положения пиков от состава сульфидов выявлено не было (Рис. 6).



**Рис. 6.** КР-спектры сульфидов железа и никеля и твердых растворов на их основе.

КР-спектры моносльфидных твердых растворов близки к спектру чистого сульфида никеля, в то время как положение и форма пиков для сульфида железа сильно отличается.

Структурный анализ и литературные данные демонстрируют, что параметры решетки твердых растворов и сульфида никеля коррелируют между собой (Табл. 1). Согласно литературным данным, троилит имеет другую пространственную группу, и сильно отличается по параметрам элементарной ячейки.

Таблица № 1. Структурные данные фаз крайних членов и твердых растворах системы FeS-NiS

Состав сульфида	Пространственная группа	Ф.е.	a=b (Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )
FeS*	P $\bar{6}2c$	Z = 12	5.9650(2)	11.7590(5)	362.34(2)
Fe <sub>0.9</sub> Ni <sub>0.1</sub> S	P 6 <sub>3</sub> /mmc	Z = 2	3.449677	5.82544	60.03664
Fe <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> S	P 6 <sub>3</sub> /mmc	Z = 2	3.449393	5.63286	58.04235
Fe <sub>0.25</sub> Ni <sub>0.75</sub> S	P 6 <sub>3</sub> /mmc	Z = 2	3.451819	5.52916	57.05395
NiS	P 6 <sub>3</sub> /mmc	Z = 2	3.441502	5.35568	54.93409

\* Параметры структуры для сульфида железа (Skála et al., 2006).

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

Благодарности Автору выражают благодарность за помощь в получении КР-спектров д.ф.-м.н. В.И. Корепанову, а также к.ф.-м.н. С.С.Хасанову и А.В. Искриной за проведение структурного анализа экспериментальных образцов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаранин В.К. Минералогия кимберлитов и родственных им пород алмазоносных провинций России в связи с их генезисом и поисками/ Автор. дисс. док. геол.-мин. наук. М., 2006.
2. Литвин Ю.А., Бутвина В.Г., Бобров А.В., Жариков В.А. Первые синтезы алмаза в сульфид-углеродных системах: роль сульфидов в генезисе алмаза // Доклады Академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение "Российская академия наук", 2002. – Т. 382. № 1. С. 106-109.
3. Шушканова А.В., Литвин Ю.А. Особенности образования алмаза в сульфидных пирротин-углеродных расплавах по данным экспериментов при 6,0-7,1 ГПа: приложение к природным условиям // Геохимия. 2008. № 1. С. 37-47.
4. Cherpurov A.I., Fedorov I.I., Sonin V.M., Logvinova A.M., Cherpurov A.A. Thermal effect on sulfide inclusions in diamonds // Russian Geology and Geophysics, 2008. Т. 49. №. 10, 738-742.
5. Kitakaze A., Itoh H., Komatsu R. A revision of phase relations in the system Fe–Ni–S from 650 to 450°C // Canadian Mineralogist, 2011, 49, 1687–1710.
6. Kitakaze A., Mzchida T., Komatsu R. Phase relations in the Fe-Ni-S system from 875 to 650°C // Canadian Mineralogist, 2016, 54, 1175–1186.
7. Skála R., Císařová I., Drábek M. Inversion twinning in troilite // American Mineralogist, 2006. Т. 91. №. 5-6, 917-921

#### PHASE RELATIONS IN THE Fe-Ni-S SYSTEM UNDER THE PARAMETERS OF DIAMOND FORMATION

Sharapova N.Yu.<sup>1</sup>, Bobrov A.V.<sup>1,2</sup>, Spivak A.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University (Moscow), <sup>2</sup>IEM RAS (Chernogolovka)  
sharapovaninel@gmail.com

**Abstract.** The Fe-Ni-S model system at high pressures and temperatures describes the composition of a monosulfide solid solution, which is common for inclusions in diamonds and mantle xenoliths. The diamond-forming efficiency of sulfide melts with dissolved carbon has been demonstrated in some experimental series of papers. To determine phase relationships a series of experiments was carried out at P=7.0 GPa and T=900–1600°C on a toroid-type anvil apparatus at IEM RAS. As a result, T-X phase diagram in FeS-NiS system was created. According to the findings a continuous series of solid solutions of sulfide minerals is formed in the studied range of compositions. Temperature-related evolution of monosulfide solid solution and sulfide melt composition under the conditions of diamond depth facies is traced.

*Ke words:* phase relations, sulfides, inclusions in diamond, high pressure and temperature

УДК 552.3:548.4

**ПЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ В МОДЕЛИ ГЕНЕЗИСА ЩЕЛОЧНОЙ НЕФЕЛИН-ПИРОКСЕНОВОЙ ИНТРУЗИВНОЙ ФАЗЫ ГУЛИНСКОГО ПЛУТОНА.****Асавин А.М., Сенин В.Г.***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН**aalex06@inbox.ru*

**Аннотация.** Рассмотрены модели формирования мельтейгит-якупирангит-ийолитовой щелочной фазы Гулинского плутона (дифференциация, выплавление из эклогитовой мантии и др.). Получены новые данные по составам расплавных микровключений и оценка температур и давлений при кристаллизации основных минералов из этих пород. Сопоставление этих данных с экспериментальными фазовыми диаграммами щелочных расплавов (система Nph-Di- Sn, Nph-Di-Ksl, и др.) при повышенном давлении, с участием воды, и в сухих системах позволило внести определенные ограничения в модель генезиса.

Основные ограничения модели следующие: 1) длительная эволюция проходила при периодической смене давлений (от 4ГПа до 1 атм.) и температур (1000 – 1200 - 560 °С) при подъеме с уровня субконтинентальной литосферной мантии до поверхности; 2) в магматической системе существовала смена режимов от водонасыщенного к сухому; 3) выплавление происходило при равновесии с пятиминеральной мантийной ассоциацией с участием шпинели, что позволило достигнуть в выплавках высоких содержаний Ti и Al. Избыток Al и Su относительно нормальных мантийных выплавов и высокое содержание щелочей предполагает пироксенитовый или эклогитовый исходный состав мантийного субстрата с низкой долей ортопироксена и оливина.

*Ключевые слова:* генезис щелочно-ультраосновных интрузий; фазовые диаграммы; Гулинский массив; мельтейгит – якупирангит – ийолитовая серия пород; состав щелочных расплавов

Генезис ультраосновных щелочных интрузий с карбонатитами продолжает оставаться одной из важных геохимических проблем. Этот вопрос имеет большое значение как для фундаментальной науки, так и для практических задач оценки рудоносности щелочных интрузий.

Сейчас преобладает представление о значительном разрыве между временем внедрения ультраосновной и щелочной фазами внедрения и самостоятельности источников возникновения щелочных магм. В этой связи большой интерес представляют данные позволяющие оценить условия эволюции одной из первых ранних порций щелочных магм в результате кристаллизации которого была сформирована мельтейгит-якупирангит-ийолитовая серия пород (нефелин-пироксеновая серия). Эта последовательность начиная от оливин содержащих щелочных фойдитов до дифференцированных нефелиновых сиенитов представляет собой большой интерес и как серия с высоким рудным потенциалом – апатитовое, редкоземельное и т.п. оруденение (Хибинский и Ловоозерский массивы).

Нами был изучен минеральный состав пород Гулинского массива: якупирангита (обр. 9774), нефелинового сиенита (обр. 660), нефелинового пикрита (обр. 9769). Основными

породообразующими минералами обр. 9774, 660 являются пироксен и нефелин, также в них постоянно встречается магнетит, сфен.

Кроме того, были исследованы частично раскристаллизованные, расплавные включения в сфене (обр. 9774) и шпинели и оливине (обр.9769). В таблице 1 также приводятся составы стекловатых включений из пироксенов мелилита (обр. G X 3) Гулинского плутона. Составы приведены к 100 процентам по сумме и скорректированы на состав минерала хозяина (в шпинели по хрому, в титаните по титану, мелилит по калию и титану). Полученные составы, могут быть с некоторым допущением интерпретированы как захваченное вещество расплава, существовавшего при формировании этих пород. Состав включений приводится в Табл.1. Как видно из таблицы, составы сильно различаются даже в пределах одной породы. С одной стороны, это можно объяснить ходом эволюции первичного расплава, а с другой - недостатками анализа и захватом при анализе вещества минерала хозяина. С учетом наших и литературных данных можно выделить следующие 2 группы расплавов, обнаруженные в магматических включениях:

- \* Стекла высокомагнезиальные и низкокальциевые, но с высоким содержанием кремнезема и щелочей, обнаруженные в якупирангитах и пикрите.
- \* Относительно низкомагнезиальные, менее 10 вес.% MgO, с высокими содержаниями щелочей, близкими по составу к дифференцированным разновидностям мельтейгитов – обнаруженные в ийолитах (Исакова и др., 2015), но отсутствующие в изученных породах.

**Таблица 1.** Состав расплавов по данным анализа микровключений в минералах из пород Гулинского плутона (вес.%).

No.	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Включение в Spl нефелинового пикрита 9769									
18	48.20	3.36	5.99	2.31	0.14	17.00	17.88	1.09	1.64
22	46.09	4.06	8.10	0.07	0.07	17.72	16.85	1.17	2.50
21	45.49	6.19	8.97	0.00	0.00	19.38	13.13	2.60	2.52
20	44.25	4.04	11.39	0.00	0.00	21.39	10.35	2.46	3.54
19	42.14	7.49	10.97	0.00	0.00	22.52	8.31	2.93	3.43
17	56.97	0.43	1.10	0.09	0.09	22.31	7.03	1.94	5.86
15	57.64	0.33	0.72	0.07	0.07	22.88	6.96	2.00	5.87
16	57.07	0.43	1.05	0.00	0.00	22.62	7.00	1.83	5.98
Включение из Mel мелилитола GX3									
39	27.60	4.33	19.25	5.91	0.08	0.40	42.42	0.00	0.04
21	36.05	0.01		12.12	0.34	18.06	33.36	0.01	8.62
40	54.40	0.23	0.82	0.23	0.10	0.10	35.47	0.04	6.45
Включение из титанита из якупирангита 9774									
11	56.87	0.31	1.53	1.94	0.00	24.98	7.20	0.72	7.53
1	55.43	1.21	2.15	7.47	0.15	22.22	3.78	0.06	0.00

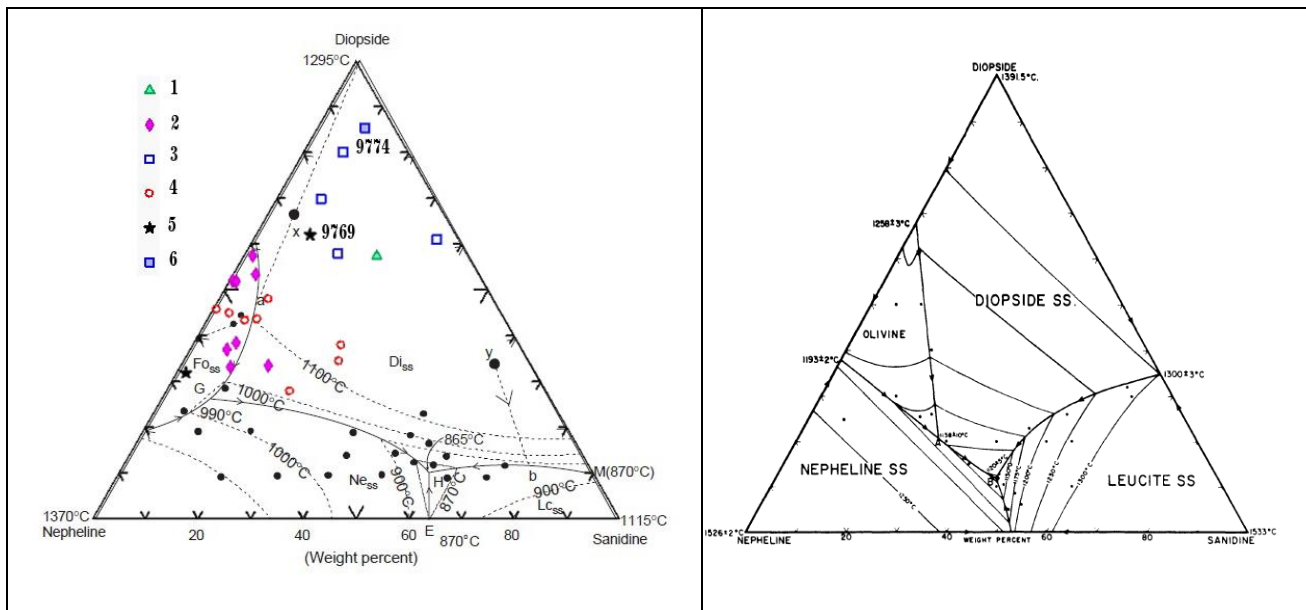
Состав пород типичен для ультраосновных щелочных массивов и может быть представлен на треугольнике Px-Ol-(Lc+Ne), на котором точки составов нанесены согласно нормативному пересчету CIPW (Рис.1). Показаны также точки составов аналогичных пород из работ (Егоров 1991; Богатиков 1983). Фактически данная диаграмма отражает



принципиальные особенности кристаллизации якупирангитов и их взаимоотношения с более щелочными мельтейгитовыми и оливин-мельтейгитовыми расплавами начальных этапов.

Сопоставление с безводной системой при низком давлении указывает на значительное изменения положений котектик оливин-пироксен, расширение поля пироксена за счет оливина. В натровой системе (Singh et al., 2000) влияние H<sub>2</sub>O заключается в изменении Cpx-Nph отношения (доля нефелина растет) и значительном уменьшении температуры котектики. Таким образом, из сопоставления диаграмм видно, что кристаллизация Ol-Cpx котектики в обр. 9769 проходила в сухой системе, поскольку при добавлении воды поле оливина уменьшается и точка не попадает на котектику. Затем в систему попадала вода и точки мельтейгитов и оливиновые мельтейгитов оказались в области оливин-пироксеновой котектики, смещенной к углу нефелина котектике в водной системе. Составы стекла из микровключений мельтейгитов попадают уже в безоливиновую область в район котектики Nph-Cpx. При этом система остается насыщена водой, поскольку в сухой системе при этом положении точек они были бы достаточно далеко от поля кристаллизации нефелина. А нефелин в породе является одним из ранних минералов.

Как видно, на этом длинном пути вполне вероятно ожидать значительного изменения состава расплавов в магматической камере. Наши исследования расплавных микровключений в минералах из исследованных пород (Табл.1.) подтверждают это предположение.

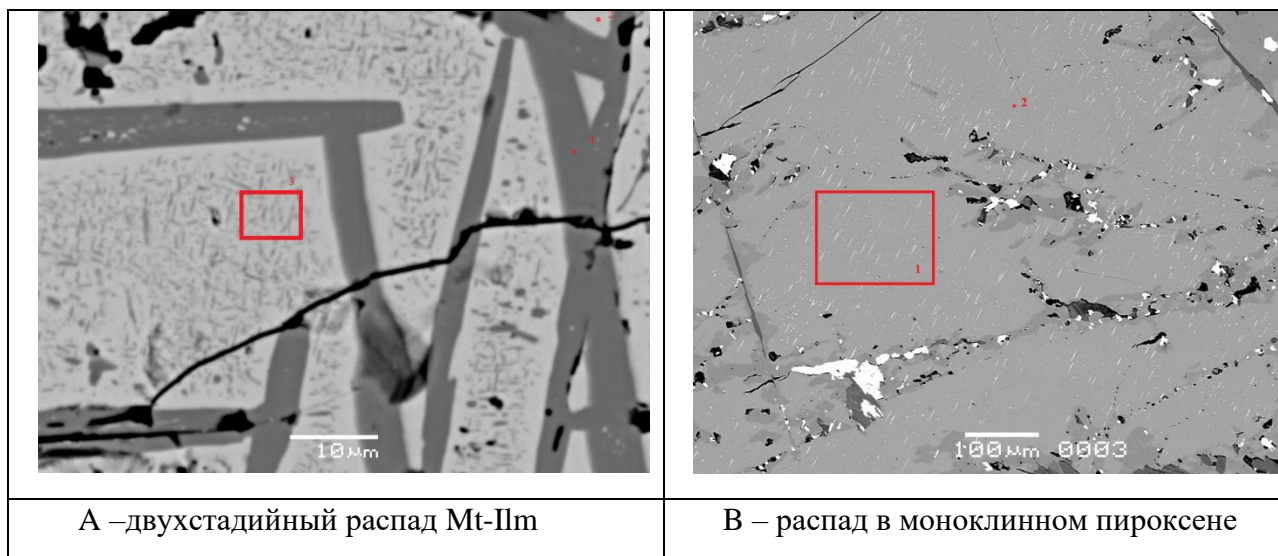


**Рис.1.** Фазовая диаграмма Neph-Di-Sn в присутствии воды (Gupta et al., 2006) с точками составов пород, при 4ГПа и также диаграмма в сухих условиях при 1 атм (Platt & Edgar 1972).

Легенда: 1 - обр.9769, 2- мельтейгиты и оливиновые мельтейгиты, 3 – якупирангиты, 4 – составы расплавных включений из мельтейгитов (Исакова и др., 2015). 5 – нефелиновые пикриты, 6 – якупирангит обр.9774

Петрографические исследования позволили впервые выявить в пироксенах из якупирангитов и в магнетитах из пикритов структуры твердофазового распада. Это позволяет предполагать длительную историю кристаллизации пород с резкой сменой условий в системе. В Табл.1 приведены результаты расчета по Pm-Mgt геотермометру (Lepage, 2003), которые показывают достаточно широкий интервал температур равновесия 600-700 для якупирангита и 600-1000 для сиенита. Двух стадийность распада отражается в

появлении наряду с крупными ламелями ильменита (темные широкие кристаллы на Рис. 2а) мелких ламелей в магнетите в промежутках между этими крупными ламелями. Что указывает на наличие двух этапов в развитии магматической системы.



**Рис. 2.** Структуры распада в минералах из якупирангита (обр. 9774): (а) Темное – Пт светлое, Тi-Мт. (б) Клинопироксен - основное серое поле с яркими белыми полосками распада неизвестной по составу фазы.

**Таблица. 2.** Оценки температур (°С) и фугитивности кислорода относительно буфера NNO. Плм-Mgt геотермометр.

Номер обр.	9774			660		
	2_4	3_4	2_1	1_4	5_4	3_4
Пары № анализов						
Powell & Powell 1977 (T)	616	616	831	581	774	648
Anderson & Lindsly 1985 (T)	653	653	1002	702	981	819
Spensor & Lindsly 1982 (T)	630	630	1038	685	969	791
Spensor & Lindsly 1982 (NNO -logfO <sub>2</sub> )	-18	-18	-18	-22	-18	-21
Andersen & Lindsley 1985 (NNO -logfO <sub>2</sub> )	-20	-20	-33	-27	-33	-35
Sauerzapf et al., 2008 (T)	723.0	643.0	963	703	963	963
Sauerzapf et al., 2008 (NNO -logfO <sub>2</sub> )	-5.1	-5.8	-5.2	-6	-5.6	-6

Светлые, ориентированные в двух перпендикулярных плоскостях, удлиненные включения в клинопироксене определяются нами как пироксен третьей генерации (см. детально Асавин и др., 2022 в этом сборнике). Сам факт, распада твердых растворов в моноклинном пироксене достаточно неожиданный. Исследование щелочных систем (de Souza 2017; de Souza et al., 2018) и недавние работы по кварц-нормативным системам (Сурков и др., 2007; Банушкина и др., 2020; Банушкина 2022) показывают, что в сухих системах, при высоком давлении (2-4 ГПа) и температурах, происходит увеличение растворимости эсколового минала (избыточного Al, Fe) в составе пироксена. При снижении температуры и давления растворенный избыточный алюминий может выпадать в виде твердого раствора чермакового минала (CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>) и диопсида. Захват этих компонентов, по-видимому, происходит на самом раннем этапе выплавления из мантии щелочных расплавов

материнских по отношению к мельтейгит-якупирангит-уртитовой серии. В экспериментах по моделированию формирования таких твердых растворов в клинопироксене (Kushiro 1969; Банушкина и др., 2019;) давления должны быть в интервале 2-4 ГПа. То есть, заведомо выше поля стабильности плагиоклаза в мантии на уровне перехода гранат-шпинель. В то же время, высокое содержание щелочей, кальция и алюминия предполагает отличие от классического перидоитового состава мантии. Вероятным источником может быть эклогитовый или пироксенитовый мантийный субстрат (Банушкина и др., 2017; Литвин и др., 2019), в результате плавления которых формируются высоко щелочные и высоко кремнистые расплавы аналогичные по составу мельтейгитам, нефелинового пикрита 9769. Затем эти расплавы накапливались в промежуточных магматических камерах, на уровне верхних частей литосферной мантии, и начиналась кристаллизация пироксена обогащенного избыточным эсколовым миналом, а затем к пироксену присоединялся нефелин. Дальнейшее движение по котектике  $Srx-Nph$  происходило при снижении давления и температуры приводило в область эвтектики  $Nph-Fsp-Srx$  (Табл.2). При остывании магматического очага температуры падали, а содержание флюидной фазы возрастало. Результат расчетов указывает на длительный интервал кристаллизации. Температуры меняются от 1250 до 550 °С. В зональных кристаллах пироксена краевые зоны отличаются от центральных по температурам на 50-100 градусов. Наиболее высокие температуры начальных стадий кристаллизации определены в якупирангите и в сиените. В мелилитите температуры ниже.

**Таблица 3.** Расчет температур остывания пироксена по геотермометру (Alvaro et al., 2015)

9774 (якупирангит)			660 (Не-сиенит)			9796 (нефелиновый пикрит)		
№	Полож. точки анализа	T,С	№	Полож. точки анализа	T,С	№	Полож. точки анализа	T,С
5	центр	1314	13	центр	1130	24_69	край	979
2	центр	1246	12	центр	984	25	центр	941
11	центр	1228	8	центр	866	14	центр (ом)	798
1	центр	1193	10	край	540	22	край	795
	центр	1145				20	центр	779
12	край	944				17	край (ом)	750
3	край	832				30	центр	716
9	край	675				21	центр	607
14	край	523				15	край (ом)	597
						27	край	565
						16	край	565
						16	центр (ом)	533

Как видно, на этом длинном пути вполне вероятно ожидать значительного изменения состава расплавов в магматической камере. Наши исследования расплавных микровключений в минералах из исследованных пород (Табл.3) подтверждают это предположение.

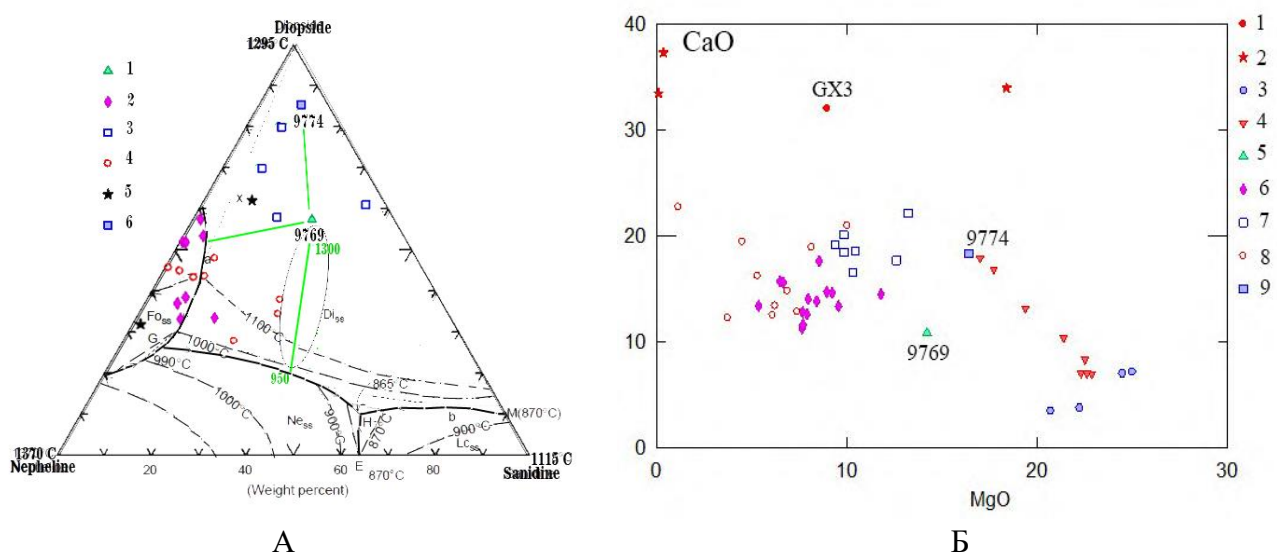
Наиболее сходными с мельтейгитами и оливиновыми мельтейгитами являются низкомагнезиальные включения (около 10% и менее вес.% MgO) в пироксенах ийолитов Гулинского массива (Исакова и др., 2015). Изученные нами включения из якупирангита намного более магнезиальные (до 22 вес.% MgO) и низкокальциевые (Рис.3). Переходные между нашими

составами и составами Исаковой это расплавы включений из пикрита. Они формируют четкий тренд изменений по основным компонентам от 22 до 17 вес.% MgO и становятся практически идентичными валовому составу якупирангита 9774. Следует отметить, что литературные составы якупирангитов характеризуются меньшей магниальностью и занимают промежуточное положение между нашим якупирангитом и областью точек мельтейгитов. Говоря о литературных составах якупирангитов, следует отметить, что некоторые стекла из включений в ийолите оказались очень близки к ним. Таким образом, с учетом опубликованных составов другими авторами (Рис.3), можно выделить следующие три группы расплавов обнаруженные в первично магматических включениях:

1. Стекла высокомагнезиальные и низкокальциевые, но с высоким содержанием кремнезема и щелочей, обнаруженные в якупирангитах.
2. Относительно низкомагнезиальные менее 10 вес.% MgO с высокими содержаниями щелочей близкими по составу к дифференцированным разновидностям мельтейгитов – обнаруженные в ийолитах.
3. С очень высоким кальцием (до 42%) и практически без магния составы из мелиллитов.

Важно отметить, что эти обособленные на петрохимических диаграммах группы могут быть соединены трендами изменения состава стекол из нефелинового пикрита (обр. 9769) и собственно валовым составом пород якупирангитов и мельтейгитов.

Генетическая интерпретация выделенных типов расплавов достаточно сложна. Полученная температура в ядрах клинопироксена из якупирангита и сиенита (1130-1145 °С) близка к температурному барьеру (Ab-Di перитектика), разделяющему мелилит-пироксеновые расплавы от нефелин-пироксеновых. Принципиально важно, что в зависимости от условий и первичного состава расплава дифференциация может пойти по разным направлениям - в сторону более высококальциевых и калиевых расплавов (с волластонитом и мелилитом), или в сторону менее щелочных фанолитовых дериватов с полевошпатовым окончанием.



**Рис. 3.** Положение составов расплавов из микровключений и тренды эволюции (зеленые линии) на диаграмме Nph-Di-Sn (A) и диаграмма MgO-CaO (Б) состава микровключений и валовых составов пород: 1 – GX3 WR; 2 – микровкл. в мелилитолите; 3 – микровкл. в якупирангите; 4 – Spl микровкл. в пикрите 9768; 5 – пикрит 9769 валовый состав; 6 – мельтейгиты валовый состав (Богатиков ред. 1983; Егоров 1991); 7 – якупирангиты валовый состав литературные составы; 8 – ийолит микровкл. (Исакова и др., 2015); 9 - якупирангит 9774 валовый состав.

Составы группы два могут быть рассмотрены, как производные дифференциаты расплавов, возникающие в ходе формирования единой серии пород якупирангит-мельтейгит-ийолит. Возможно, их можно интерпретировать как ранние интерстициальные расплавы в магматической камере.

Подводя итог выполненным исследованиям и расчетам физических условий возникновения и эволюции щелочных расплавов Гулинского массива, можно выделить следующие основные ограничения на генерацию и эволюцию первичных щелочных расплавов:

- 1.) При формировании первичной магмы существовала периодическая смена давлений от 4ГПа до 1 атм. Наиболее вероятным объяснением является подъем с уровня субконтинентальной литосферной мантии до поверхности;
- 2.) Наблюдается смена режимов флюид-расплав от водосонасыщенного при выплавлении к сухому при подъеме расплава. Наиболее вероятным объяснением является аномальный состав мантийного субстрата - пироксенитовый или эклогитовый, с низкой долей ортопироксена и оливина;
- 3.) Выплавление происходит при равновесии с мантийной пятиминеральной ассоциацией с участием шпинели, что позволяет в выплавках достигать высоких содержаний титана и алюминия. Избыток алюминия и кремния относительно нормальных мантийных выплавов и высокое содержание щелочей входит в виде избыточного компонента в состав клинопироксена, кристаллизующегося на начальных этапах;
- 4.) Температурный режим в магматической камере также сильно меняется. Выплавление происходит при относительно небольших температурах – около 1000°C, а затем температура в расплаве растет, и фракционирование клинопироксена происходит при температурах свыше 1200 °С. При остывании магматической камеры температура снова снижается.

*Источники финансирования: поддержано тематикой госзаданий ГЕОХИ РАН.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Банушкина С. В. (2022). Фазовые взаимоотношения и особенности плавления в кварцнормативной области составов системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CMAS) на основе экспериментального исследования сечения диопсид – кальциевая молекула Эскола //Автореферат диссертации канд. г.м.-н. Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск). 2022, 22стр.
2. Банушкина С.В., Гартвич Ю.Г., Голицына З.Ф., Сурков Н.В. (2017). Экспериментальное исследование плавления в форстеритнормативной части системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в связи с существованием "эклогитового барьера" //Международный научно-исследовательский журнал. 2017, N. 11-3 (65). С. 173-180.
3. Банушкина С.В., Сурков Н.В., Голицына З.Ф. (2019). Особенности плавления фаз в сечении диопсид - кальциевая молекула эскола в интервале давлений 1 КГС/СМ2 - 20 КБАР //Вестник Забайкальского государственного университета. 2019, Т.25, N.7, С.6-17.
4. Банушкина С.В., Туркин А.И., Чепуров А.И. (2020). Клинопироксеновые твердые растворы в сечении  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaO}_5\text{AlSi}_2\text{O}_6$  при высоких P-T-параметрах //Известия Иркутского государственного университета. Серия: Науки о Земле. 2020, Т.34, С.37-54.
5. Богатилов О.А. (гл. ред.) (1983). Магматические горные породы. Классификация номенклатура петрография. //М. Наука. 1983. Ч.1, 370стр.
6. Егоров Л.С. (1991). Ийолит-карбонатитовый плутонизм (на примере Маймеча-Котуйского комплекса Полярной Сибири) //Проект МПГК 314, Ленинград Недр 1991, 260стр.
7. Исакова, А. Т., Панина, Л. И., & Рокосова, Е. Ю. (2015). Карбонатитовые расплавы и генезис апатитового оруденения на Гулинском плутоне, //Геология и геофизика 2015, Т.56(3), Р.С.595-607.
8. Литвин Ю.А., Кузюра А.В., Лиманов Е.В. (2019). Гранатизация оливина в системе оливин–диопсид–жадеит: роль в ультрабазит-базитовой эволюции верхнемантийного магматизма (эксперимент при 6 ГПа) //Геохимия. 2019, V.64(10), С.1026-1046

9. Сурков Н.В., Гартвич Ю.Г., Изох О.П. (2007). Устойчивость и фазовые взаимоотношения нестехиометричных клинопироксенов в сечении диопсид-"Са-молекула Эскола" при высоких давлениях //Геохимия. 2007, N.6, С.632-642.
10. Alvaro, M., Domeneghetti, M. C., Fioretti, A. M., Cámara, F., & Marinangeli, L. (2015). A new calibration to determine the closure temperatures of Fe-Mg ordering in augite from nakhlites. //Meteoritics & Planetary Science 2015, V.50(3), P.499-507.
11. De Souza M. R. W. (2017). Estudo experimental da genese de magmas alcalinos subsaturados em sílica atraves do sistema Kalsilita-Nefelina-Diopsídio-Sílica a 4.0 GPa E Condições Anidras. //Dissertação Mestrado em Geociências. Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul Instituto De Geociências. Porto Alegre 2017, 56pp
12. de Souza, M. R. W., Conceicao, R. V., Cedeno, D. G., & Quinteiro, R. V. S. (2018). Study of silica-undersaturated magmas through the Kalsilita-Nepheline-Diopside-Silica system at 4.0 GPa and dry conditions. //Geologia USP. Série Científica. 2018, V.18(2), P.87-102.
13. Gupta, A.K., Chattopadhyay, S., Chattopadhyay, B., Arima, M. (2006). Experimental study of the system diopside-nepheline-sanidine at 0.1, 1 and 2 GPa [P(H<sub>2</sub>O)=P(Total)]: Its significance in the genesis of alkali-rich basic and ultrabasic rocks //Lithos 2006, V.86 (1-2), P.91-109.
14. Kushiro, I. (1969). Clinopyroxene solid solutions formed by reactions between diopside and plagioclase at high pressures. //Mineralogical Society of America, Special Paper 1969, V.2, P.179-191.
15. Lepage, L. D. (2003). ILMAT: an Excel worksheet for ilmenite-magnetite geothermometry and geobarometry. //Computers & Geosciences 2003, V.29(5), P.673-678
16. Platt, R. G., & Edgar, A. D. (1972). The system nepheline-diopside-sanidine and its significance to the genesis of melilite-and olivine-bearing alkaline rocks. //The Journal of Geology 1972, V.80(2), P.224-236.
17. Powell, M., & Powell, R. (1977). A nepheline-alkali feldspar geothermometer. //Contributions to Mineralogy and Petrology. 1977, V.62(2), P.193-204.
18. Sauerzapf Ursula, Dominique Lattard, Michael Burchard And Ralf Engelmann (2008). The titanomagnetite-ilmenite equilibrium: new experimental data and thermo-oxybarometric application to the crystallization of basic to intermediate rocks //Journal of Petrology 2008, V.49, N.6, P.1161-1185
19. Singh, P., Arima, M., Gupta, A.K. (2000). Phase equilibrium constraints on the petrogenesis of nephelinites with reference to the system diopside-nepheline under variable P-T conditions in the presence or absence of water //Journal of Mineralogical and Petrological Sciences 2000, V.95 (6), P.113-124.

## **NEW PETROLOGICAL CONSTRAINTS ON THE MODEL OF THE GENESIS OF THE ALKALINE NEPHELINE-PYROXENE INTRUSIVE PHASE FROM THE GULI PLUTON.**

**Asavin A.M. Senin V.G.**

*Vernadsky institute Geochemistry and Analytical Chemistry RAS. Moscow, Russia.  
aalex06@inbox.ru*

**Abstract.** Models for the formation of the melteigite-jacupirangite-ijolite alkaline phase of the Guli pluton (differentiation, partial melting of the eclogitic mantle, etc.) are considered. Data on the composition of minerals in jacupirangite, composition of melt magmatic micro inclusions in the minerals were used to assess the physico-chemical conditions of the evolution of this magma. An assessment of temperatures and pressures during the crystallization of the main minerals from these rocks has been made. Comparison with the experimental phase diagrams of alkaline melts (system Nph-Di-Sn, Nph-Di-Ksl, etc.) at elevated pressure, with the participation of water and with dry systems with nature condition made it possible to introduce certain limitations into the petrological models of the genesis of nepheline-pyroxene rocks series.

The main conclusions of our work. The genesis model should take into account: 1) a long history of magma evolution in an intrusive chamber with periodic pressure changes (from at least 4 GPa to 1 atm.) as one rises from the level of the subcontinental lithospheric mantle to the surface; 2) change of fluid-melt regimes from water-saturated to dry; 3) melting occurs at equilibrium with the mantle five-mineral association with the participation of spinel, which makes it possible to achieve high contents of titanium and aluminum in melts. The high contents of alkaline, and excess of aluminum and silica in primary melts in contrast to normal mantle melts suggest a pyroxenite or eclogitic initial composition of the mantle substrate and a low proportion of orthopyroxene and olivine. 4.) The temperature regime must also change. Primary melting occurs at relatively low temperatures - about 1000 degrees C, and then the temperature in the melt rises, and clinopyroxene fractionation occurs at temperatures above 1200. After that the cooling in magmatic camera again decreases temperature.

*Keywords: alkaline intrusion; phase diagram; Guli pluton; melteigite jacupirangite ijolite; melt micro inclusion*

## РЕАКЦИИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕРАЦИЯХ КЛИНОПИРОКСЕНА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ЯКУПИРАНГИТОВ ГУЛИНСКОГО ПЛУТОНА.

Асавин А.М., Шубин И.И., Серова Л.Д.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН  
aalex06@inbox.ru*

**Аннотация.** При изучении кернов скважин щелочного комплекса центральной части Гулинского массива нами был обнаружен свежий образец якупирангита (нефелин-пироксеновой породы) содержащий ранее не известную необычную генерацию клинопироксена. Всего в породе нами было выделено четыре последовательных генерации клинопироксена в которых меняется увеличивается доля акмитового и ферросилитового миналов при почти постоянном соотношении En-Di миналов. Первая и вторая генерации имеют между собой реакционные взаимоотношения. Третья генерация клинопироксена представляет собой ламели, формирующие структуры распада твердого раствора в двух перпендикулярных плоскостях, в пироксене второй генерации. По имеющимся оценкам эти ассоциации сформировались при давлении около 0.8-2.46 ГПа и относительно небольших температурах 650-970 до 1200° С.

Химические составы парных пироксенов 2-3 генераций формируют параллельные коноды на плоскостях проекций энстатит-геденбергит-диопсид, с закономерной сменой содержания титанового компонента (Ti-Чермака,  $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$  или  $\text{CaTi}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_6$ ). Соотношение Di-Hd, En-Di миналов отражает, по-видимому, смену температур при подъеме расплава, а содержание Ti-Чермака, отражает смену давления. Нам представляется, что такой распад мог бы реализоваться при давлениях от 3 до 2.5 ГПа.

*Ключевые слова:* твердые растворы клинопироксена, распад твердых растворов, щелочные пироксены

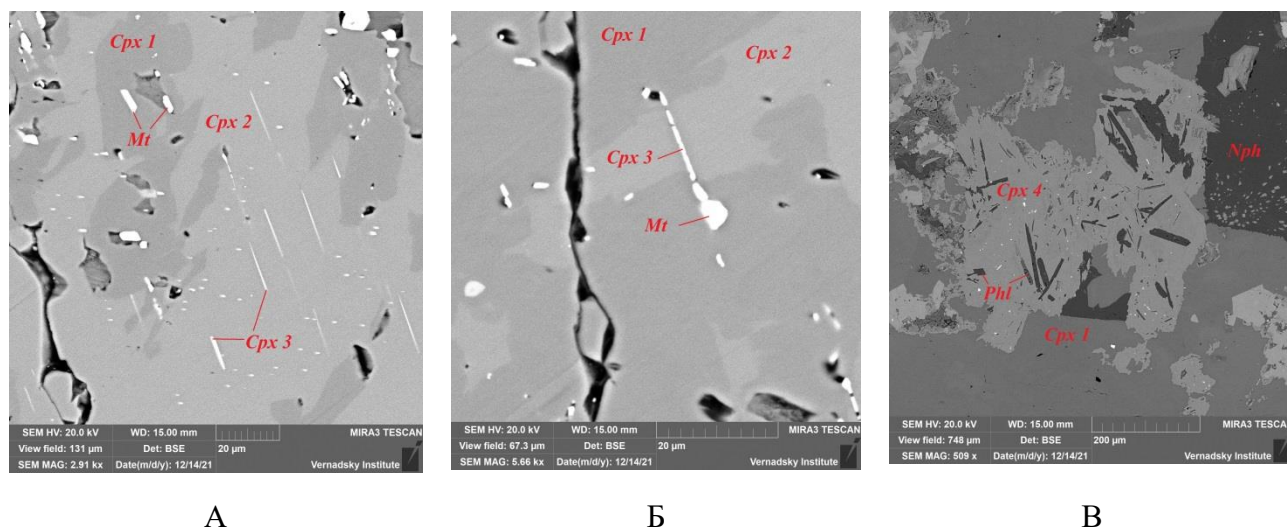
Пироксен-нефелиновые породы щелочных интрузий центрального типа являются важным звеном эволюции щелочных магм. Много исследований посвящено составу пироксенов из этих пород. Один из наиболее интересных объектов - якупирангиты (нефелин-пироксеновые породы) Гулинского массива. Нами изучен образец свежего якупирангита из керна скважины в центральной части этого плутона.

В образце выделено 4 временных генерации Сrx. Первая и вторая генерации пироксена обладают реакционными взаимоотношениями. Пироксен более ранней первой генерации обычно слагает центральные части крупных зерен, а Сrx2 обрастает зерна Сrx1 и формирует крупные участки правильной формы. Именно в Сrx2 наблюдаются структуры распада и ламели Сrx третьей генерации. Щелочной пироксен четвертой генерации выполняет прожилки и участки изменения в тесном срастании с флогопитом и кальцитом. Он представлен игольчатыми, ярко зелеными кристаллами эгирина, очевидно относится к поздней низкотемпературной гидротермально-метасоматической ассоциации с кальцитом и флогопитом (Рис. 1. В).

Появление таких трендов и заметная разница между трендами Сrx-3 и Сrx-2 свидетельствуют о повышенном содержании эсколового минала в высоко титанистых Сrx-3. Вероятно, это указывает на то, что в них титан по реакции, предложенной Томсоном (Thompson, 1974), частично связан с натрий-титановым эсколом ( $\text{NaTiAlSiO}_6$ ).



Положение конод наиболее наглядно представлено на проекции плоскости FeO-CaO (Рис. 4). Постоянная длина векторов конод и их субпараллельность в этой проекции свидетельствуют о субпараллельной форме ветвей солидуса на его куполе. Близкое к вертикальному положение конод говорит о том, что распад осуществляется за счет миналов содержащих железо. В Сrx-3 увеличивается содержание железа, при постоянстве содержания кальция. Линия на графике (Рис. 4) разделяет две группы точек с разным уровнем содержания титана.



**Рис. 1.** Фото со сканирующего электронного микроскопа MIRA3 TESCAN (ГЕОХИ РАН) генераций пироксена из обр. 9774. А – общий вид крупных кристаллов пироксена в породе. Более темные центральные участки - пироксен первой генерации Сrx-1. Он ассоциирует с крупными изометричными зернами магнетита. Более светлые участки окружающие Сrx-1 - пироксен второй генерации Сrx-2. В этой генерации наблюдаются ламели пироксена третьей генерации Сrx-3 (в двух перпендикулярных направлениях); Б – Большое увеличение зоны распада твердого раствора. Видно, что ламели локализуются в пределах зерен Сrx-2.; В – агрегат тонких кристаллов эгирина - пироксена четвертой генерации Сrx-4 в парагенезисе с лейстами флогопита. В верхнем правом углу крупное зерно нефелина, внизу - крупное зерно пироксена Сrx-1 с включениями Сrx-2.

**Таблица 1.** Составы пироксенов разных генераций (обр.7974)\*

Первая генерация

Сrx-1	_33	_27	_31	_16	_17	_21	_29	_42	Средн.
SiO <sub>2</sub>	53.50	53.65	53.39	51.70	49.65	54.10	54.07	53.31	51.16
TiO <sub>2</sub>				0.73	2.29				1.70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				1.98	2.24				2.17
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0.38	0.44			0.40
FeO	2.21	2.34	2.31	4.47	4.99	0.82	3.72	3.18	3.14
MgO	18.31	18.00	18.23	17.02	16.51	19.03	17.51	17.46	17.12
CaO	24.71	24.56	24.59	24.11	23.94	25.62	23.64	23.76	23.67
Na <sub>2</sub> O	0.41	0.56	0.47				1.06	0.93	0.64

Сумма	99.14	99.11	98.99	100.00	100.00	100.00	100.00	98.65	100.00
-------	-------	-------	-------	--------	--------	--------	--------	-------	--------

Вторая генерация

Срх-2	_1	_20	_39	_23	_3	_28	_30	_30	_34	_22	_4	_6	Средн.
SiO <sub>2</sub>	50.8	48.9	50.13	49.6	52.09	49.48	49.3	50.09	51.2	50.22	51.86	51.1	50.35
TiO <sub>2</sub>	0.6	2.22	1.69	1.72	0.48	2.3	2.31	2.35	1.56	1.90		0.72	1.63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.02	2.07	1.52	1.79	1.74	1.85	2	2.03	1.38	1.93	1.96	2.19	2.00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.56	0.38	0.42	0.48	0.52					0.44	0.58	0.26	0.44
FeO	4.16	5.16	4.9	4.44	3.75	5.29	4.94	5.02	5.16	4.44	4.04	4.37	4.74
MgO	16.6	16.01	16.59	16.6	17.34	16.34	16.0	16.26	16.7	16.85	17.23	16.8	16.54
CaO	23.6	23.32	23.17	23.3	23.58	23.36	23.2	23.62	23.5	23.71	23.68	24.0	23.62
Na <sub>2</sub> O	0.51	0.52	0.46	0.57	0.65	0.47	0.64	0.65	0.57	0.50	0.64	0.51	0.55
Сумма	98.9	98.57	98.88	98.4	100.2	99.09	98.4	100	100	100	100	100	99.86

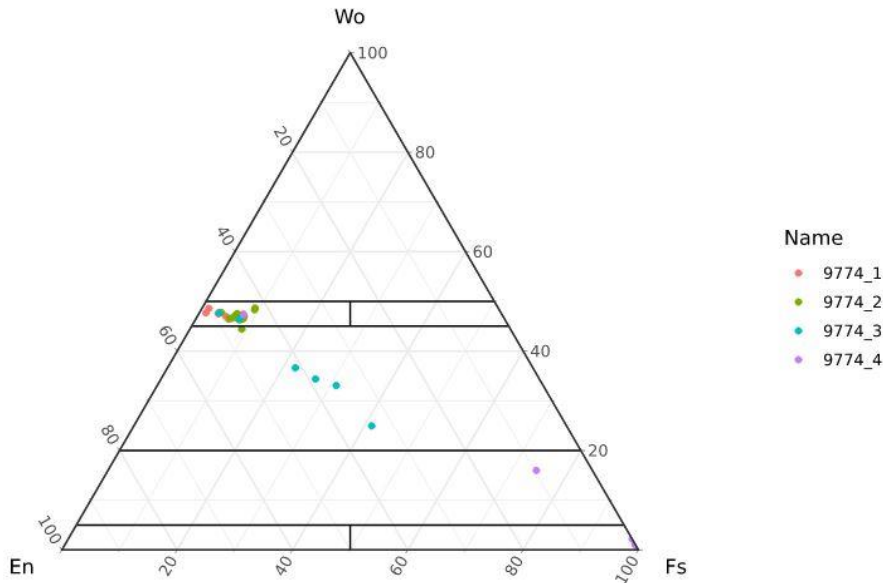
Третья генерация

Срх-3	_38	_36	_40	_41	_35+	_24+	Средн.
SiO <sub>2</sub>	53.45	43.57	41.71	50.3	42.64	53.79	44.60
TiO <sub>2</sub>		4.15	1.97	1.65	2.48		3.31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1.54	1.27	1.51	1.20		1.37
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.78	1.01	0.3	0.68		0.90
FeO	2.27	15.29	22.42	4.86	18.70	2.49	13.41
MgO	18.27	15.92	14.54	16.55	15.19	18.20	15.74
CaO	24.79	19.71	18.64	23.24	18.72	24.95	20.19
Na <sub>2</sub> O	0.44			0.46		0.56	0.48
Сумма	99.23	100.95	101.57	98.86	100.00	100.00	100.00

Четвертая генерация

							Средн.
SiO <sub>2</sub>	52.11	52.87	52.65	53.18	53.33	53.04	52.63
TiO <sub>2</sub>		0.50			0.32		0.41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.76	1.81		2.40	1.61	2.36	1.98
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
FeO	31.27	30.86	33.31	30.33	30.71	30.48	31.02
MgO							
CaO	0.20	0.18	0.32	0.26	0.54	0.24	0.29
Na <sub>2</sub> O	13.68	13.76	13.72	13.83	13.48	13.89	13.67
Сумма	100	100	100	100	100	100	100.00

\* Примечание: в ряде анализов (где исходно сумма значительно меньше 100%) для вычисления среднего состава, сумма приведена к 100%.

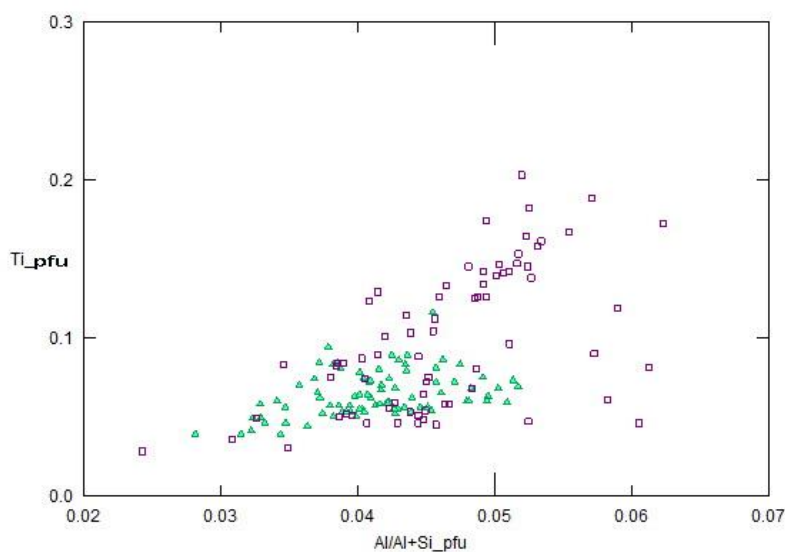


**Рис. 2.** Классификационная диаграмма состава разных генераций пироксенов (см. номера на легенде)

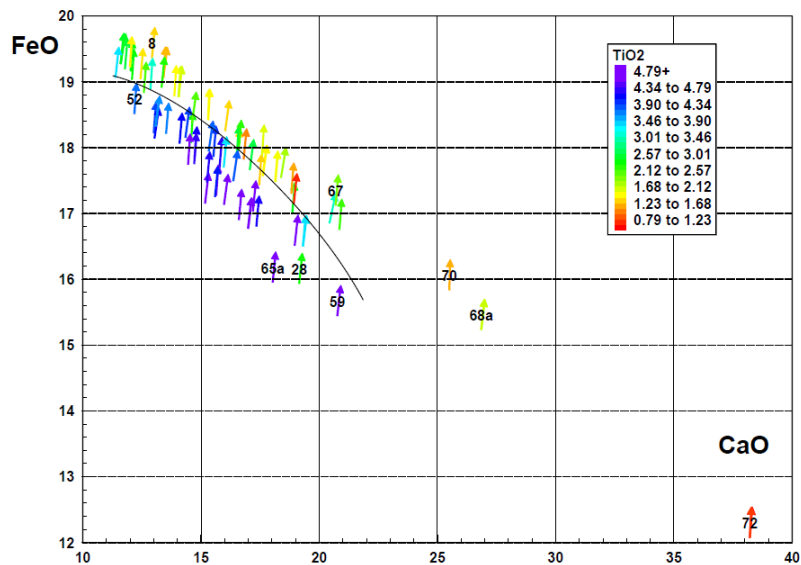
Поведение титана не так очевидно. В группе «высоко титановых» с ростом железа содержание титана падает, а в группе «низко титановых» наоборот возрастает. Вероятно, это связано тем, что в этих группах разные соотношения двух- и трехвалентного железа, которое занимает в структуре пироксена разные позиции. Тот же график, но в формульных единицах  $Fe^{2+}$ -Са, показывает, что зависимость содержания титана от содержания железа (двух- или трехвалентного) в структуре пироксена отсутствует. Нет корреляции между содержаниями титана и алюминия.

Из рисунка 2 видно, что в образце наблюдается стандартный диопсид-авгитовый тренд изменения составов щелочных пироксенов (Larsen 1976; Shearer & Larsen 1994; Dyulgerov & Platevoet 2006); с ростом железистости и щелочности и уменьшением Mg, Ca миналов.

На графике (Рис.3)  $Ti$  – доля Al в позиции M2 (то есть доля эсколового минала) можно отметить, что ряд составов Сrx-3 формирует определенный тренд.

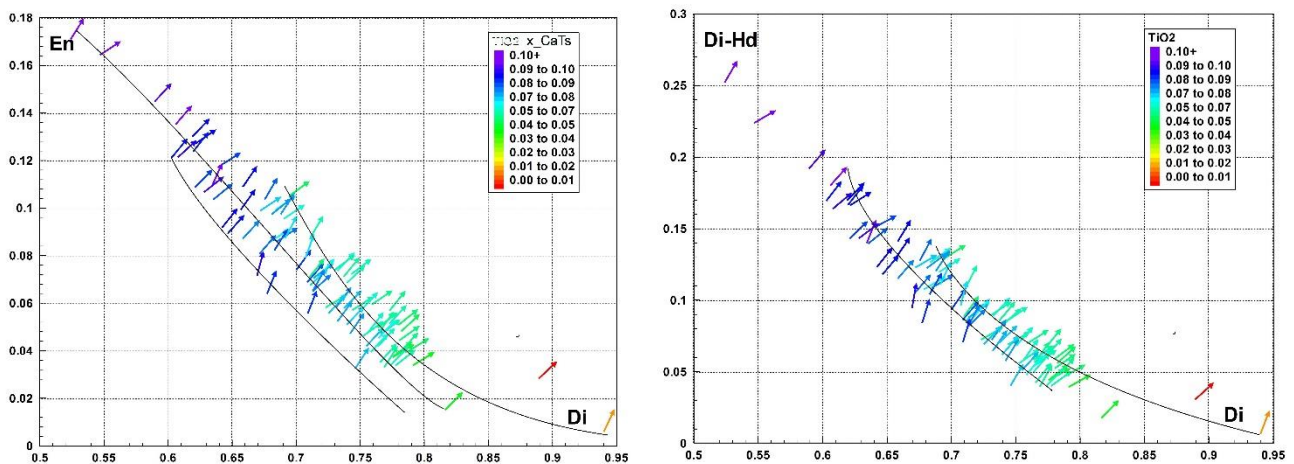


**Рис. 3.** Зависимость содержания титана от отношения  $Al/(Al+Si)$  в формульных единицах. Легенда: квадраты - Сrx-3, треугольники - Сrx-2.



**Рис.4.** Составы равновесных пар  $Sr_x$  второй и третьей генерации (начало стрелки - состав  $Sr_x3$ , окончание стрелки – состав  $Sr_x2$ ). Номера на графике соответствуют порядковому номеру точки анализа.

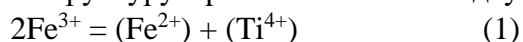
Более четкая картина зависимостей наблюдается, если использовать относительные доли расчетных миналов (Рис.5). При переходе к формульным единицам (Рис. 5) видно, что в  $Sr_x-3$  содержание кальция все-таки возрастает, и даже немного растет содержание магния (наклон стрелок отличается от вертикального). При этом такого четкого разделения на две группы по содержанию титана как на Рис.4 нет.



**Рис. 5.** Положение пар составов  $Sr_x2-Sr_x3$  (начало стрелки -  $Sr_x2$ , конец стрелки -  $Sr_x3$ ) на плоскости миналов En-Di-Hd. Цветом показано содержание Ti-CaChr минала.

Ситуация, когда проекции конод в виде стрелок изменения состава  $Sr_x2-Sr_x3$  перекрываются, наблюдается на всех графиках с использованием значений формульных единиц элементов. На Рис. 4 линией разделены группы, в которых такое перекрытие минимально. Однако, для анализов 65а, 28, 8 соседние вектора все-таки перекрываются. То есть, выделить границы групп векторов, в которых нет перекрытий, достаточно сложно. Придется выделять не 2 группы, а 3-4, и между ними будут наблюдаться постепенные

переходы (Рис. 5). Очевидно, что эти группы были сформированы в разных условиях. Нам крайне сложно себе представить форму купола области твердого распада, при которой точки конод на ветвях купола менялись бы местами. То есть когда состав второй генерации высоко титановой группы попадает в область генерации Сrx-3 низко титановой группы, причиной такой картины может быть влияние давления на область сольвуса. Недавние работы по этой теме Банушкиной с соавторами (Банушкина и др., 2019, 2020; Банушкина, 2022) показали роль фактора давления на распад твердых растворов клинопироксена с избытком омфацитового минала. К сожалению, эти работы выполнены в системе без Fe и Ti, поэтому можно только предполагать поведение их миналов. Теоретически возможный неоднократный ступенчатый сброс давления в магматическом очаге мог бы привести к наблюдаемой картине перехода от Сrx-1 к Сrx-2 и далее к распаду растворов до генерации 3 низко и высоко титанистой соответственно. При этом температурный фактор, который отвечает за изменение содержаний Fe<sup>2+</sup>, Mg, Ca в пироксене (при условиях постоянства давления), обеспечивает наблюдаемый тренд изменения содержаний в сосуществующих парах. В работе (Thompson, 1974) содержание CaChr прямо пропорционально давлению, а содержание титана обратно пропорционально температуре. При этом возможность изоморфизма в пироксене по схеме (1) (Stahle et al., 2002) связана с зависимостью вхождения титана в структуру Сrx от соотношения двух- и трехвалентного железа по схеме (1).



Из-за аналитической сложности оценки содержания натрия на электронном микроскопе в анализах ламелей содержания натрия в большинстве случаев ниже предела обнаружения. Поэтому оценить роль реакции (2) предложенной Томсоном (Thompson, 1974) нам достаточно сложно.



Он показал, что повышение давления сдвигает эту реакцию вправо. То есть растет доля титанового чермака за счет натрий титанового эскола. В нашем случае такая реакция маловероятна, поскольку в пироксенах мало натрия и доля трехвалентного железа низкая. Тем не менее, очень высокое давление может объяснить избыточное содержание титана в Сrx-3.

Таким образом, вероятно при процессе распада твердых растворов пироксена с формированием Сrx-3 реализовалось несколько механизмов изоморфизма титана. При этом, при высоких давлениях, преобладал титановый чермак, а при низких, титан либо компенсировал трехвалентное железо, либо вместе с натрием входил в эсколовый минал. Экспериментальное исследование (Akasaka & Onuma, 1980) высоко титанистых пироксенов при низких давлениях показало, что в бесщелочной системе, с избытком кальция пироксен может содержать до 19% TiO<sub>2</sub>. Увеличение в системе содержания титана приводит к сужению поля клинопироксена и появлению поля перовскита. В нашем случае это может быть титанит, который наблюдается в породе в качестве акцессорной фазы.

## Выводы

В целом, выявленные в нефелин-пироксеновой интрузивной породе четыре генерации клинопироксена и широкие интервалы изменения состава клинопироксена указывают на крайне сложную и длительную историю формирования щелочной фазы Гулинского плутона, доказывают многоактность внедрения и кристаллизации щелочных расплавов.

Вариации состава пар Сrx2-Сrx3 свидетельствуют о скачкообразном изменении давления и постепенном изменении температуры в магматическом очаге. При эволюции

составов конод распада при этом остаются субпараллельными, а их положение в сечении En-(Nd-Di)-Di при этом изменяется – сопряженно растёт титанистость и железистость.

Обнаруженные структуры распада твердого раствора для равновесия второй и третьей генераций пироксена свидетельствуют о высоком давлении среды при образовании высоко титанистых, железо-алюминиевых миналов титанового чермака в природе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Банушкина С. В. (2022). Фазовые взаимоотношения и особенности плавления в кварцнормативной области составов системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CMAS) на основе экспериментального исследования сечения диопсид – кальциевая молекула Эскола //Автореферат диссертации канд. г.м.-н. Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск). 2022, 22стр.
2. Банушкина С.В., Сурков Н.В., Голицына З.Ф. (2019). Особенности плавления фаз в сечении диопсид - кальциевая молекула эскола в интервале давлений 1 КГС/CM<sup>2</sup> - 20 КБАР //Вестник Забайкальского государственного университета. 2019, Т.25, N.7, С.6-17.
3. Банушкина С.В., Туркин А.И., Чепуров А.И. (2020). Клинопироксеновые твердые растворы в сечении  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaO}_5\text{AlSi}_2\text{O}_6$  при высоких P-T-параметрах //Известия Иркутского государственного университета. Серия: Науки о Земле. 2020, Т.34, С.37-54.
4. Савельева, Г. Н., Батанова, В. Г., & Соболев, А. В. (2016). Твердофазовый распад пироксен—хромшпинель в мантийных лерцолитах офиолитового массива Сьумкеу на Полярном Урале. //Геология и геофизика 2016, V.57(10), P.1808-1827.
5. Akasaka, M., & Onuma, K. (1980). The join  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaFeAlSiO}_6\text{-CaTiAl}_2\text{O}_6$  and its bearing on the Ti-rich fassaitic pyroxenes. //Contributions to Mineralogy and Petrology, 1980, V.71(3), P.301-312.
6. Dyulgerov, M. M., & Platevoet, B. (2006). Unusual Ti and Zr aegirine-augite and potassic magnesioarfvedsonite in the peralkaline potassic oversaturated Buhovo-Seslavitzi complex, Bulgaria. //European Journal of Mineralogy, 2006, V.18(1), 127-138.
7. Gao, F., Du, Y., Pang, Z., Du, Y., Xin, F., & Xie, J. (2019). LA-ICP-MS Trace-Element Analysis of Pyrite from the Huanxiangwa Gold Deposit, Xiong'ershan District, China: Implications for Ore Genesis. //Minerals 2019, V.9(3), P.157.
8. Larsen, L. M. (1976). Clinopyroxenes and coexisting mafic minerals from the alkaline Ilimaussaq intrusion, South Greenland. //Journal of Petrology, 1976, V.17(2), 258-290.
9. Rajesh, H. M., Santosh, M., & Yoshida, M. (1998). Exsolution features in pyroxene phenocrysts from an anorthosite massif in northern Kerala, South India. //Journal of Geosciences-Osaka City University. 1998, V.41, P.85-108.
10. Shearer, C. K., & Larsen, L. M. (1994). Sector-zoned aegirine from the Ilimaussaq alkaline intrusion, South Greenland: Implications for trace-element behavior in pyroxene. //American Mineralogist, 1994, V.79(3-4), P.340-352.
11. Stähle, V., Koch, M., McCammon, C.A., Mann, U., Markl, G. (2002). Occurrence of low-Ti and high-Ti freudenbergite in alkali syenite dikes from the Katzenbuckel volcano, southwestern Germany //Canadian Mineralogist 2002, V.40 (6), P.1609-1627.
12. Thompson R. N. (1974). Primary Basalts and Magma Genesis I. Skye, North-West Scotland //Contr. Mineral. and Petrol. 1974, V.45, P.317-341

**HIGH PRESSURE, REACTIONS BETWEEN DIFFERENT GENERATION  
CLINOPYROXENE FROM ALKALINE JACUPIRANGITE OF GULI PLUTON.**

**Asavin A.M., Shubin I.I., Serova L.D.**

*Vernadsky Institute of Geochemistry and analytical chemistry RAS*

*aalex06@inbox.ru*

**Abstract.** The evolution clinopyroxene composition was studied by a number of authors. It is shown that the alkaline series of rocks is characterized by a long evolution and wide ranges of compositions. While we studying cores from wells of the alkaline complex of the central part of the Guli massif, we discovered a fresh sample of jacupiryangite (nepheline-pyroxene rock) containing a previously unknown unusual generation of clinopyroxene.

There are 4 temporary generations of Cpx in the sample. The first and second generations have reactionary relationships. As whole there is an alkaline trend of evolution clinopyroxenes composition on triangle En-Wo-Fs. There is En-Di ratio closure to constant value, and Fs component with Ac in Cpx increases.

The earlier first generation Cpx-1 is typically represent by central parts of large grains, while the second generation Cpx-2 grows around Cpx-1 core and forms large areas of regular shape in the edges. There is the phenomenon, that the third-generation Cpx-3 generate decay structures as lamellae into Cpx-2 are observe. That is the first location in an alkaline intrusive rock, where was found clinopyroxene with such solid solution decay structure was found.

Until now, such structures found in nature only in ultra-high-pressure associations of metamorphic rocks and mantle xenoliths. Solid decay includes Spl lamellae into Cpx (Savel'eva et al., 2016; Gao et al., 2019; Rajesh et al., 1998). Estimates of pressure and temperature in these samples, using by the Opx-Cpx geothermometers, indicate a pressure of 0.8-2.46 GPa (moreover, it is interesting that the composition of the Cpx edge zones indicates an increase in pressure) and temperatures 650-970 up 1200°C. The phenomenon Cpx lamellae in Cpx grain there is one of the pioneer observation in the nature.

Chemical composition pairs Cpx 2-3 generations formed conode projection on the plane Hd-Di minals. Composition of lamellae Cpx-3 include high Ti (up 6% TiO<sub>2</sub>), Al (up 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), high Fe (up 20% FeO) and low Si (35% SiO<sub>2</sub>). There are high abundance minals Ti-Tschermak CaTiAl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> or CaTiFe<sub>3</sub>+O<sub>6</sub> can explain this composition of clinopyroxene.

Compilation the change positions of the conodes on that projection with topology of the experimental phase systems, which include Cpx decay solid solution take us possibility estimate T-P condition of the genesis of jacupiryangite. According to available estimates, these associations formed at a pressure of about 4.7 GPa and relatively low temperatures, near border Spl-Grt.

*Keywords: Clinopyroxene solid solution decay, alkaline rock, high pressure minerals*

## **ПРОБЛЕМА РАВНОВЕСНОСТИ ЗАКАЛОЧНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В СИСТЕМАХ РАСПЛАВ – ТВЁРДЫЕ ФАЗЫ И ПОДХОДЫ К ЕЁ РЕШЕНИЮ**

**Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В.**

*Геологический факультет МГУ, Москва  
dmibychkov@gmail.com*

**Аннотация.** Проблема оценки применимости результатов эксперимента для вывода композитометров, описывающих равновесие минерал – расплав, является основополагающей. Предлагается несколько критериев оценки качества опубликованных результатов эксперимента. В случае, если проанализированы все фазы, образовавшиеся в эксперименте, и известен стартовый состав системы возможна проверка баланса масс в системе с одновременной оценкой массовых долей каждой фазы. Для каждого проанализированного минерала возможен пересчёт его состава на минералы и сравнение результатов обратного пересчёта с химическим анализом. После выполнения пересчётов отбрасываются эксперименты, выходящие за предел трёх стандартных отклонений. Два этих способа позволяют оценить качество выполнения анализов, но не дают никакой информации о равновесности эксперимента.

Для проверки равновесности часто используются коэффициенты обмена (например, Putirka, 2008). Коэффициенты обмена (Mg–Fe) хорошо апробированы для оливина и пироксенов. Для плагиоклаза не существует единого мнения имеет ли смысл использовать коэффициенты обмена для оценки его равновесности.

Применение предлагаемого подхода для отбраковки экспериментов позволяет повысить достоверность коэффициентов в уравнениях композитометров.

*Ключевые слова:* равновесность, закалочные эксперименты, баланс масс, коэффициенты обмена

В настоящее время прослеживаются два подхода к анализу термодинамических зависимостей в магматической геохимии. Первый заключается в сборе максимального числа экспериментальных точек из доступных публикаций и баз данных (см., например, Коптев-Дворников, Бычков, 2019; Putirka, 2008). Последователи этого подхода исходят из идеи что закономерные результаты в большой выборке будут воспроизводиться, а погрешности в работах разных авторов будут носить случайный характер и от них можно будет избавиться статистическими методами. Второй подразумевает ограничение используемых данных только теми работами, которые не вызывают никаких сомнений в их высоком качестве у автора исследования (см., например, Арискин, Бармина, 2000; Almeev et al., 2012).

Мы попытались объединить сильные стороны обоих подходов. Для этого мы сформировали выборку, содержащую, с одной стороны, как можно больше экспериментов, с другой стороны, эксперименты, включённые в выборку, прошли многоступенчатый отбор.

На первом этапе из базы данных «ИНФОРЭКС» были выбраны только те эксперименты, в которых был измерен состав расплава, температура, давление и контролировалась летучесть кислорода. Кроме того, эти эксперименты должны были быть выполнены в безводных условиях. После анализа минерального состава продуктов экспериментов в выборке были оставлены только те, которые соответствуют природным ассоциациям, характерным для кристаллизации базит-гипербазитовых магм.



Следующим этапом было удаление из выборки экспериментов, содержащих значительные аналитические погрешности. Выявить такие эксперименты можно двумя способами. Для тех экспериментов, для которых известен стартовый состав и был определён состав всех фаз, образовавшихся в результате эксперимента, были оценены пропорции кристаллизации всех фаз методом наименьших квадратов и оценена невязка расчёта валового состава системы.

Для невязок было рассчитано стандартное отклонение ( $\sigma$ ) и удалены выбросы, невязка для которых превысила  $3\sigma$ , что привело к уменьшению стандартного отклонения. Процедура повторялась до тех пор, пока все невязки не оказались в пределах  $3\sigma$ . Итоговые  $3\sigma$  составили 1,474. Все эксперименты с невязками, превышающими  $3\sigma$  были удалены из выборки.

Другим способом обнаружения аналитических погрешностей является пересчёт составов минералов на миналы с последующим обратным пересчётом минального состава минерала на содержание оксидов и оценка невязки. Для невязок рассчитывалось стандартное отклонение и удалялись из выборки эксперименты, для которых невязка превышала  $3\sigma$ . Для всех интересующих нас силикатных минералов эта процедура повторялась до тех пор, пока невязки не перестали превышать  $3\sigma$ . Остаточные  $3\sigma$  невязок составили: оливин – 0,993; плагиоклаз – 6,804; авгит – 2,406; ортопироксен – 1,869; пижонит – 0,913.

После пересчёта на миналы появилась возможность проверить соответствие минералов заявленным минеральным видам. Для оливина и плагиоклаза такая проверка происходит автоматически при оценке невязок химического состава, так как минералы других минеральных видов невозможно с небольшими невязками пересчитать на миналы оливина и плагиоклаза. Пироксены же пересчитываются на один и тот же набор миналов и поэтому вполне возможно, что неправильно идентифицированный, но качественно проанализированный пироксен будет пересчитан на миналы с небольшой невязкой. В статье «Номенклатура пироксенов» (Morimoto, 1988) предлагается пироксены с содержанием волластонитового минала менее 5 мол. % считать представителями энстатит-ферросилитового ряда, а поскольку в магматическом процессе эти пироксены кристаллизуются в ромбической сингонии, мы будем их относить к ортопироксенам. Пироксены с содержанием волластонитового минала от 5 до 20 мол. % предлагается считать пижонитом, а с содержаниями более 20 % – авгитом. Исходя из этих рекомендаций мы из выборки для ортопироксенов отбрасывали анализы с содержанием волластонита более 5%, из выборки для пижонитов с содержанием волластонитового минала менее 5% и более 20%, а из выборки для авгитов с содержанием волластонитового минала менее 20%.

Помимо адекватности химического анализа и соответствия минерала определённому минеральному виду, необходимо убедиться в достижении равновесия между минералом и сосуществующим расплавом. Рёдер и Эмсли (Roeder, Emslie, 1970) провели серию экспериментов для определения взаимосвязи состава кристаллизующегося оливина с составом расплава. Они показали, что коэффициент обмена  $K_{D(Fe-Mg)}^{ol-liq} = \left[ (X_{Fe}^{ol} X_{Mg}^{liq}) / (X_{Mg}^{ol} X_{Fe}^{liq}) \right]$  мало меняется в зависимости от  $T$  и состава расплава и приняли его постоянным со значением  $0,3 \pm 0,03$ . Топлис (Toplis, 2005) показал, что ситуация сложнее и предложил уравнение, описывающее зависимость  $K_{D(Fe-Mg)}^{ol-liq}$  от температуры, давления, состава расплава и оливина.

Проверка уравнения Топлиса на нашей выборке показала, что дисперсия остатков невелика ( $3\sigma = 0,08$ ) и практически все эксперименты попадают в интервал  $3\sigma$  (1281 из 1340). Путирка (Putirka, 2008) предложил использовать аналогичный коэффициент обмена для

клинопироксенов и показал, что для него существенна зависимость от температуры. Он предложил уравнение вида:

$$\ln K_{D(Fe-Mg)}^{cpx-liq} = A/T(K) + B,$$

однако, к сожалению, в статье приведены явно ошибочные коэффициенты уравнения. Поэтому мы решили перекалибровать данную зависимость и получили значимые коэффициенты  $A=-1309\pm 57$   $B=1,188\pm 0,08$ ,  $3\sigma$  ошибок составляет 0,17. Большая часть экспериментальных составов (710 из 765) попадают в интервал  $3\sigma$ . Успешно применив этот критерий для клинопироксена, мы решили попробовать вывести аналогичные зависимости для ортопироксена и пижонита. Для ортопироксена выведенные коэффициенты уравнения составили  $A=-560\pm 53$   $B=0,675\pm 0,035$ ,  $3\sigma$  ошибок составляет 0,14. 264 из 283 экспериментов соответствуют данному критерию. Для пижонита выведенные коэффициенты уравнения составили  $A=-756\pm 56$   $B=0,821\pm 0,039$ ,  $3\sigma$  ошибок составляет 0,08. 209 из 222 экспериментов соответствуют данному критерию.

Использованный нами ранее подход опирался на субъективные критерии отбраковки экспериментов, например, на продолжительность выдержки. Это приводило к тому, что на этапе вывода термобарометров до 30% экспериментов приходилось отбраковывать как нарушающие нормальность распределения остатков. После фильтрации выборки, описанной в данной работе, число таких «неудачных» экспериментов сократилось до первых процентов для каждого из минералов.

*Благодарности. Авторы благодарны А.А. Арискину (МГУ) и А.А. Борисову (ИГЕМ РАН) за конструктивную критику наших подходов к формированию выборок, инициировавшую эту работу.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арискин, А.А., Бармина, Г.С., 2000. Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. МАИК “Наука/Интерпериодика,” М.
2. Коптев-Дворников, Е.В., Бычков, Д.А., 2019. Разработка ликвидусного термобарометра для моделирования равновесия оливин–расплав. Вестник Московского университета. Серия 4: Геология 62–74.
3. Almeev, R.R., Holtz, F., Koepeke, J., Parat, F., 2012. Experimental calibration of the effect of H<sub>2</sub>O on plagioclase crystallization in basaltic melt at 200 MPa. American Mineralogist 97, 1234–1240. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4100>
4. Morimoto, N., 1988. Nomenclature of Pyroxenes. Mineralogy and Petrology 39, 55–76. <https://doi.org/10.1007/BF01226262>
5. Putirka, K.D., 2008. Thermometers and Barometers for Volcanic Systems. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 69, 61–120. <https://doi.org/10.2138/rmg.2008.69.3>
6. Roeder, P.L., Emslie, R.F., 1970. Olivine-liquid equilibrium. Contributions to Mineralogy and Petrology 29, 275–289. <https://doi.org/10.1007/BF00371276>
7. Toplis, M.J., 2005. The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine and liquid: criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental systems. Contrib Mineral Petrol 149, 22–39. <https://doi.org/10.1007/s00410-004-0629-4>

**THE PROBLEM OF EQUILIBRIUM OF QUENCHING EXPERIMENTS IN SYSTEMS  
MELT - SOLID PHASES AND APPROACHES TO ITS SOLUTION**

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

*Faculty of Geology, Moscow State University*

[dmibychkov@gmail.com](mailto:dmibychkov@gmail.com)

**Abstract.** The problem of evaluating the applicability of the experimental results for the derivation of compositometers describing the mineral-melt equilibrium is fundamental. Several criteria for assessing the quality of published experimental results are proposed. If all the phases formed in the experiment are analyzed and the initial composition of the system is known, it is possible to check the mass balance in the system with a simultaneous assessment of the mass fractions of each phase. For each analyzed mineral, it is possible to recalculate its composition into minerals and compare the results of the reverse recalculation with chemical analysis. After performing the recalculations, experiments that go beyond three standard deviations are discarded. These two methods make it possible to assess the quality of the analyzes, but do not provide any information about the equilibrium of the experiment.

Exchange coefficients are often used to test for equilibrium (eg Putirka, 2008). The exchange coefficients (Mg-Fe) are well tested for olivine and pyroxenes. For plagioclase, there is no consensus on whether it makes sense to use exchange coefficients to assess its equilibrium.

The application of the proposed approach for rejecting experiments allows one to increase the reliability of the coefficients in the equations of compositometers.

*Key words: equilibrium, quenching experiments, mass balance, exchange coefficients*

## УРАВНЕНИЕ (КОМПОЗИТОМЕТР) ДЛЯ РАСЧЁТА РАВНОВЕСИЯ РАСПЛАВ–ОЛИВИН В ДИАПАЗОНЕ ОТ «СУХИХ» ДО ВОДОНАСЫЩЕННЫХ СИСТЕМ

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

Геологический факультет МГУ, г.Москва  
dmibychkov@gmail.com

**Аннотация.** Существующие уравнения описывают воздействие воды на температуру ликвидуса оливина, причём каждое из этих уравнений справедливо для узкого диапазона составов расплавов (например, Almeev et al., 2007; Médard, Grove, 2008). Влияние воды на состав сосуществующих фаз не рассматривается. Целью нашей работы была проверка возможности использования композитометров вида выведенных нами ранее для сухих систем для моделирования равновесия оливин – расплав в водосодержащих системах.

Успешный вывод композитометра для выборки водосодержащих экспериментов продемонстрировал продуктивность использования уравнений такого вида. Во избежание возникновения разрывов при моделировании равновесия оливина с расплавом в объектах с эволюционирующим содержанием воды выведен единый композитометр для общей выборки безводных и водосодержащих экспериментов. Выведенное нами уравнение позволяет рассчитывать температуру ликвидуса (а не отклонение от «сухой» системы) и состав сосуществующих оливина и расплава в широком диапазоне состава расплавов, температуры, давления и летучести кислорода.

Этот результат открывает возможность вывода подобных композитометров для других фаз базитовых систем.

*Ключевые слова:* ликвидусный композитометр, равновесие, оливин, водосодержащий расплав

Влияние воды на понижение температуры ликвидуса минералов в силикатных системах установлено в большом количестве экспериментальных исследований. В результате обобщения этих наблюдений предложен ряд уравнений, устанавливающих зависимость величины понижения температур ликвидуса минералов от содержания воды в расплаве. Однако в этих уравнениях не учитывается воздействие воды в системах на составы кристаллизующихся фаз.

К настоящему времени разработан комплекс композитометров, позволяющий предсказывать температуры ликвидуса и составы кристаллизующихся оливина (Коптев-Дворников, Бычков, 2019а), плагиоклаза (Коптев-Дворников, Бычков, 2018), авгита (Коптев-Дворников, Бычков, 2019б), ортопироксена (Коптев-Дворников и др., 2020), пижонита (Романова и др., 2020) хромшпинелидов (Арьяева и др., 2016), магнетита (Арьяева и др., 2018), ильменита (Черных, 2017) и жидкого моносульфида железа (Коптев-Дворников и др., 2012) в безводных базит – гипербазитовых системах. Целью текущего этапа наших исследований была проверка на примере оливина возможности применения вида композитометров (1), успешно использованного для моделирования фазовых равновесий в безводных системах.

$$X_m^j = \exp \left[ \left( A_m^j + \beta_m^j P \right) / T + B_m^j + D_m^j \lg fO_2 + E_m^j \ln \left( \frac{Al}{Si} \right) + \sum_{i=1}^n J_{m,i}^j X_i^l + \sum_{i=1}^n \nu_{m,i} \ln a_i^l \right] \quad (1)$$

Где:  $X_m^j$  - содержание минала  $m$  в минерале  $j$ ;  $A_m^j$ ,  $\beta_m^j$ ,  $B_m^j$ ,  $D_m^j$ ,  $E_m^j$ ,  $F_m^j$ ,  $J_{m,i}^j$  - коэффициенты, получаемые в результате статистической обработки экспериментальных данных;  $P$  – давление в кбар;  $T$  – абсолютная температура;  $fO_2$  – летучесть кислорода в барах;  $n$  – количество учитываемых компонентов расплава,  $X_i^l$  – мольная доля  $i$ -ого компонента расплава;  $a_m^j$  - активность минала  $m$  в минерале  $j$  (рассчитывается согласно двухрешёточной модели расплава Нильсена и Дунгана (Nielsen, Dungan, 1983));  $v_{i,m}$  – стехиометрический коэффициента в реакции образования минала  $m$ .

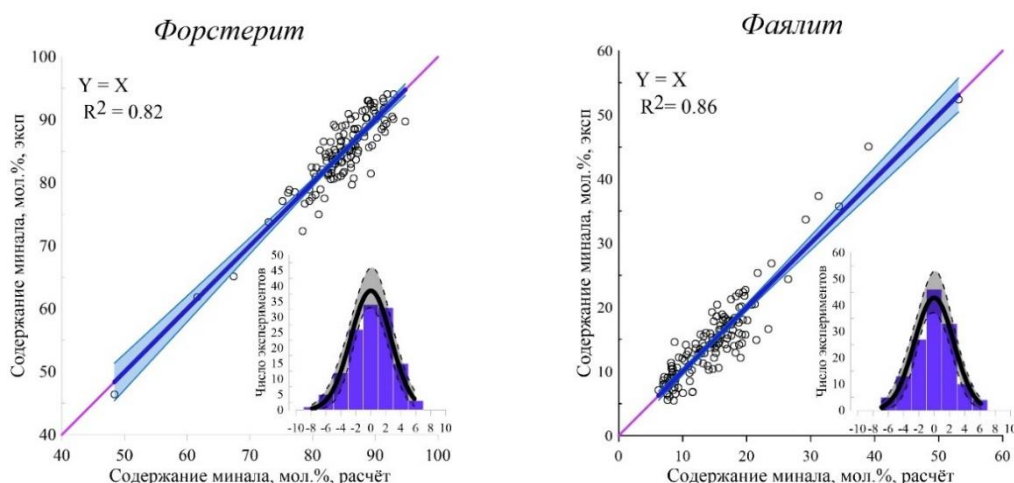
В качестве первого приближения было решено модифицировать принятую систему уравнений композитометра, добавив соответствующий член уравнения, а именно включить в сумму  $\sum_{i=1}^n J_{m,i}^j X_i^l$  член  $J_{m,H_2O}^j X_{H_2O}^l$ . Кроме того, при расчете активностей компонентов расплава мы включили величину мольной доли воды в число сеткомодификаторов.

Нахождение коэффициентов при переменных и константы в уравнении (1) выполняется путем минимизации суммы квадратов разностей между расчётными и экспериментальными содержаниями миналов с использованием надстройки «поиск решения» в программе Excel. В статистике принято называть такие разности между наблюдаемыми и расчетными величинами «остатками» и далее будет использоваться этот термин.

Экспериментальная выборка была сформирована при использовании базы экспериментальных данных INFOREX, созданной А.А. Арискиным с сотрудниками (Арискин и др., 1997; Ariskin и др., 1996). После выполнения ряда условий выборка составила 138 экспериментов, моделирующих равновесия силикатных расплавов с оливином. В ходе дальнейшей оптимизации из выборки были удалены те эксперименты, для которых остатки концентраций миналов нарушали нормальное распределение. Удалялись также эксперименты, в которых отклонения рассчитанных сумм миналов в оливине от 100% нарушали нормальное распределение этой величины. В процессе оптимизации размер выборки сократился до 129 экспериментов.

Многогранник экспериментальных составов расплава в координатах концентраций оксидов расплавов для окончательной выборки из 129 экспериментальных значений характеризуется следующими величинами (в массовых процентах):  $SiO_2$  от 47 до 65,71,  $TiO_2$  от 0,33 до 2,91,  $Al_2O_3$  от 10,73 до 19,55,  $FeO^*$  от 4,88 до 12,07 ( $FeO^*$  – все железо, пересчитанное на  $FeO$ ),  $MnO$  от 0 до 0,27,  $MgO$  от 1,02 до 16,97,  $CaO$  от 3,33 до 13,45,  $Na_2O$  от 0,79 до 5,06,  $K_2O$  от 0 до 3,39,  $P_2O_5$  от 0 до 1,43,  $Cr_2O_3$  от 0 до 0,39,  $H_2O$  от 0,37 до 6,72. Диапазон интенсивных параметров выборки характеризуется: температурой от 970 до 1350°C, давлением от 0,5 кбар. до 10 кбар, летучестью кислорода  $lgfO_2$  от -12,28 до -4,33.

В качестве примера корреляций между расчетными и экспериментальными содержаниями миналов приводим графики для главных миналов – форстерита и фаялита.

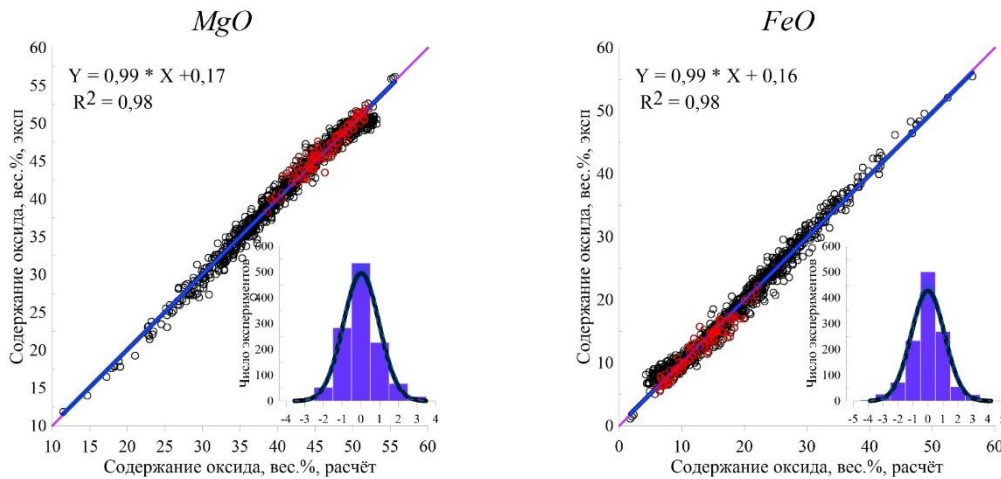


**Рис. 1.** График соответствия расчетных и экспериментальных содержаний форстерита и фаялита в оливинах. Синяя линия – линейный тренд, фиолетовая линия – линия равных значений (практически совпадают). На гистограмме черная кривая линия – линия аппроксимации нормальным распределением. Полупрозрачные области (голубая и серая) – доверительные интервалы аппроксимации на 95% уровне надежности.

Следующая задача – проверить возможность предсказать в рамках единой системы уравнений композитометра температуры ликвидуса и составы оливина в водосодержащих и безводных системах. Для этого ранее использованную для вывода «безводного» композитометра выборку (Коптев-Дворников, Бычков, 2019а) объединили с выборкой водосодержащих экспериментов. Многогранник экспериментальных составов расплава в координатах концентраций оксидов расплавов для гибридной выборки из 1270 экспериментальных значений характеризуется следующими величинами:  $\text{SiO}_2$  от 31,50 до 65,71,  $\text{TiO}_2$  от 0 до 18,2,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 4,22 до 19,83,  $\text{FeO}^*$  от 1,14 до 37,5,  $\text{MnO}$  от 0 до 0,82,  $\text{MgO}$  от 1,02 до 29,76,  $\text{CaO}$  от 3,33 до 16,91,  $\text{Na}_2\text{O}$  от 0 до 7,55,  $\text{K}_2\text{O}$  от 0 до 6,17,  $\text{P}_2\text{O}_5$  от 0 до 3,05,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от 0 до 1,48,  $\text{H}_2\text{O}$  от 0 до 6,82. Диапазон интенсивных параметров выборки характеризуется: температурой от 970 до 1600°C, давлением от 0,001 до 20 кбар, летучестью кислорода  $\lg f_{\text{O}_2}$  от -19,13 до -0,74.

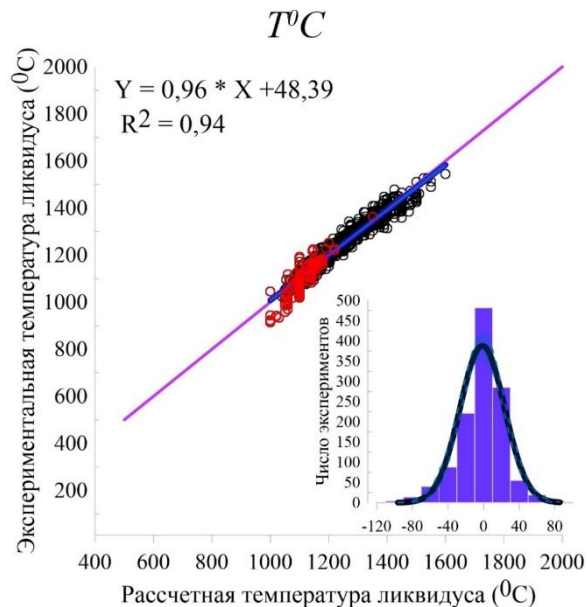
Цель разработки ликвидусных термобарометров-композитометров состоит не в предсказании составов твердых фаз в виде мольных долей миналов, а в предсказании их составов в виде весовых процентов оксидов, поскольку при моделировании фракционирования минералов именно в виде оксидов будет осуществляться извлечение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

В качестве примера корреляций между расчетными и экспериментальными содержаниями приводим графики для оксидов магния и железа (рис. 2).



**Рис. 2.** График соответствия расчетных и экспериментальных содержаний оксидов магния и железа в оливинах. Красными маркерами выделены составы, отвечающие водосодержащим экспериментам. Условные обозначения см. на Рис. 1.

Зная составы экспериментальных оливинов и экспериментальных составов, системы уравнений типа (1) могут быть решены относительно температуры ликвидуса.



**Рис. 3.** Корреляции между экспериментальными и рассчитанными по термобарометру-комполитометру температурами равновесия оливин-расплав и гистограмма распределения остатков температур. Условные обозначения см. на Рис. 1.

Результат этих расчетов представлен на рисунке 3. Ширина доверительного интервала оценки температуры с вероятностью 95% не превышает значения  $\pm 2,24$  градуса. Линия равных значений лежит в пределах доверительного коридора.

Разработана система уравнений оливинового термобарометра-комполитометра, предсказывающего состав оливина в равновесии с безводным и водосодержащим силикатным расплавом с погрешностью не превышающей  $\pm 0,30$  вес.% для главных оксидов и  $\pm 0,20$  вес.% для второстепенных оксидов, в широком диапазоне составов систем, температур, давлений и летучести кислорода.

*Благодарности. Выражаем признательность А.А. Арискину (МГУ имени М.В. Ломоносова), Г.С. Барминой и Г.С. Николаеву (ГЕОХИ РАН) за создание базы данных ИНФОРЕКС, без которой работа была бы сильно осложнена. Авторы благодарны В.О. Осадчому (ИЭМ РАН) за полезное обсуждение.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арискин А. А. и др. Информационно-поисковая система ИНФОРЕКС: анализ и обработка экспериментальных данных по фазовым равновесиям изверженных пород // *Петрология*. 1997. Т. 5. № 1. С. 32–41.
2. Арьяева Н. С., Коптев-Дворников Е. В., Бычков Д. А. Ликвидусный термобарометр для моделирования равновесия хромшпинелиды-расплав: метод вывода и верификация // *Вестник Московского университета*. 2016. № 4. С. 30–39.
3. Арьяева Н. С., Коптев-Дворников Е. В., Бычков Д. А. Ликвидусный термобарометр для моделирования равновесия магнетит-расплав // *Вестник Московского университета*. 2018. № 1. С. 70–79.
4. Коптев-Дворников Е. В., Арьяева Н. С., Бычков Д. А. Уравнение термобарометра для описания сульфид-силикатной ликвации в базитовых системах // *Петрология*. 2012. Т. 20. № 5. С. 1–18.
5. Коптев-Дворников Е. В., Бычков Д. А. Уравнения для расчёта содержаний малых компонентов (Fe, Mg, K) в плагиоклазах, равновесных с расплавом // *Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2018)*. М.: ГЕОХИ РАН, 2018. С. 31–32.
6. Коптев-Дворников Е. В., Бычков Д. А. Разработка ликвидусного термобарометра для моделирования равновесия оливин–расплав // *Вестник Московского университета*. Серия 4: Геология. 2019а. № 5. С. 62–74.
7. Коптев-Дворников Е. В., Бычков Д. А. Авгитовый ликвидусный термобарометр для диапазона составов расплавов от магнезиальных базитов до липаритов // *Тезисы докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2019)*. М., 2019б. С. 40–40.
8. Коптев-Дворников Е. В., Романова Е. С., Бычков Д. А. Ортопироксеновый ликвидусный термобарометр-композиометр для диапазона составов расплавов от магнезиальных базитов до дацитов // *Труды ВЕСЭМПГ-2020*. М.: ГЕОХИ РАН, 2020. С. 74–77.
9. Романова Е. С., Коптев-Дворников Е. В., Бычков Д. А. Пижонитовый ликвидусный термобарометр для диапазона составов расплавов от магнезиальных базитов до дацитов // *Труды ВЕСЭМПГ-2020*. М.: ГЕОХИ РАН, 2020. С. 90–93.
10. Черных Н. С. Влияние физико-химических параметров на отделение рудных фаз от базитовых магм (по результатам математического моделирования) автореферат дис. кандидата геолого-минералогических наук. Москва: 2017. 23 с.
11. Almeev R. R. и др. The effect of H<sub>2</sub>O on olivine crystallization in MORB: Experimental calibration at 200 MPa // *American Mineralogist*. 2007. Т. 92. № 4. С. 670–674.
12. Ariskin A. A. и др. 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*. 1996. Т. 22. № 10. С. 1073–1082.
13. Médard E., Grove T. L. The effect of H<sub>2</sub>O on the olivine liquidus of basaltic melts: experiments and thermodynamic models // *Contrib Mineral Petrol*. 2008. Т. 155. № 4. С. 417–432.
14. Nielsen R. L., Dungan M. A. Low pressure mineral-melt equilibria in natural anhydrous mafic systems // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1983. Т. 84. № 4. С. 310–326.



**EQUATION (COMPOSITOMETER) FOR MELT–OLIVINE EQUILIBRIUM  
CALCULATION IN THE RANGE FROM “DRY” TO WATER-SATURATED SYSTEMS**

**Bychkov D.A., Romanova E.S., Koptev-Dvornikov E.V.**

*Faculty of Geology, Moscow State University*

[\*dmibychkov@gmail.com\*](mailto:dmibychkov@gmail.com)

**Abstract** Existing equations describe the effect of water on the liquidus temperature of olivine, and each of these equations is valid for a narrow range of melt compositions (eg Almeev et al., 2007; Médard and Grove, 2008). The influence of water on the composition of coexisting phases is not considered. The purpose of our work was to check the possibility of using compositometers of the type we have previously developed for dry systems to simulate the equilibrium of olivine - melt in water-containing systems.

The successful development of a compositometer for a sample of water-containing experiments demonstrated the productivity of using equations of this kind. In order to avoid discontinuities in modeling the equilibrium of olivine with melt in objects with an evolving water content, a single compositometer was developed for the total sample of anhydrous and water-containing experiments. The equation we have derived makes it possible to calculate the liquidus temperature (and not the deviation from the “dry” system) and the composition of coexisting olivine and melt in a wide range of melt composition, temperature, pressure, and oxygen fugacity.

This result opens up the possibility of deriving similar compositometers for other phases of basic systems.

*Key words: liquidus compositometer, equilibrium, olivine, hydrous melt*

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ БАЗИТОВОГО СОСТАВА И МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO-C}$ , РАВНОВЕСНЫХ С ЖИДКИМ СПЛАВОМ ЖЕЛЕЗА, ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Русак А.А., Луканин О.А.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского  
Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)  
aleks7975@yandex.ru, [lukanin@geokhi.ru](mailto:lukanin@geokhi.ru)*

**Аннотация.** Моделировались процессы формирования в системах ультрабазитового, базитового состава металлической фазы железа, которые в природных условиях реализуются в некоторых базальтовых магмах (например, базальты о-ва Диско), а также могут протекать при плавлении восстановленной мантии Земли и др. планетных тел. Образование жидких металлических глобулей, преимущественно Fe-(Ni) состава, наблюдалось в экспериментах, проведенных с базитовыми расплавами при  $T = 1400$  и  $1550^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,5$  и  $4$  ГПа и летучестях кислорода на  $1,4$  -  $1,9$  и  $0,5$  -  $2,9$  лог. единиц ниже буфера Fe-FeO в присутствии графита. Кроме того, были проведены эксперименты в системе  $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO-C}$  при  $1500$  -  $1600^\circ\text{C}$  и  $2,5$ - $3$  ГПа на установке высокого давления с тороидальным уплотнением типа «наковальня с лункой». По результатам изучения закалочных образцов металлических капель железа в продуктах опытов не было обнаружено. При  $T = 1600^\circ\text{C}$  и  $P = 2,5$  и  $3$  ГПа продуктами экспериментов являлись стекло основного состава, кристаллы кварца и пироксен. При  $T = 1500^\circ\text{C}$  и  $P=3$  ГПа образовалось стекло с вкрапленниками графита. Летучесть кислорода в экспериментах контролировалась графитовым буфером CCO. Построена трехкомпонентная диаграмма плавкости для системы  $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO}$ , на которой намечена область возможного выделения металлических капель железа при ультра-восстановительных условиях.

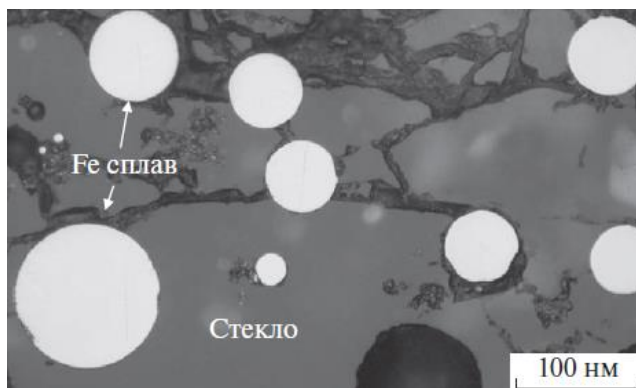
*Ключевые слова:* силикатный расплав, металлическая фаза железа, плавление, кристаллизация, восстановленная мантия, высокие давления, летучесть кислорода, буфер CCO, ультра-восстановительные условия.

**Введение.** Магма – это многокомпонентная система, содержащая петрогенные, редкие и летучие компоненты. Главные факторы, контролирующие перенос и состав летучих компонентов из недр к поверхности Земли, являются растворимость летучих компонентов в магме и редокс-условия их мантийного источника (Кадик и др., 2006). В современных теориях формирования ранней Земли состав газов внешних оболочек планеты связывают с дегазацией магм, образующихся при глобальном плавлении мантии («магматический океан») в присутствии металлической фазы железа (Wetherill, 1990; Walter et al., 2000) при низких значениях фугитивности кислорода. Источник и состав летучих ранней мантии остается дискуссионным вопросом. Согласно гомогенной аккреции, летучие могли накопиться из привнесенного материала углистых хондритов, которые обогащены водой, т.к. CI хондриты преимущественно состоят из водосодержащих силикатов (Wanke et al., 1984). Согласно взглядам (Javoу, 1995) углерод и водород были в силикатной мантии Земли во время всего процесса сегрегации железа в ядро. Присутствие летучих компонентов влияет на P-T условия, состав образующихся мантийных магм (ранних продуктов плавления Земли) и их дифференциацию.

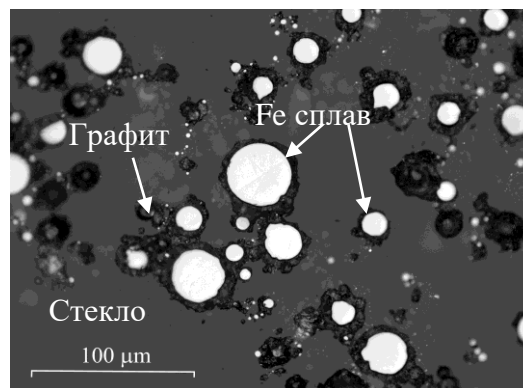
*Целью* настоящего исследования было проанализировать процессы кристаллизации и дифференциации магматических расплавов при восстановительных условиях, когда в равновесии с силикатным расплавом и кристаллами образуется металлическая фаза железа.

## Редокс-условия образования Fe металлической фазы в базальтовой системе, содержащей C-O-N летучие компоненты

Образование жидких металлических глобулей, преимущественно Fe-(Ni) состава, наблюдалось в экспериментах, проведенных с базитовыми расплавами при  $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,5\text{ ГПа}$  и летучестях кислорода на 1,4 -1,9 лог. ед. ниже буфера железо-вюстит (Fe-FeO) - IW в присутствии избытка графита C и нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) – источник азота в системе (рис.1) и при  $T = 1550^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 4\text{ ГПа}$  и 0,5 – 2,9 лог. единиц ниже буфера IW в присутствии графита и карбида кремния ( $\text{SiC}$ ) – источник углерода в системе (Рис. 2).



**Рис.1.** Металлические капли сплава железа в стекле базитового состава (изображение в BSE) (Кадик и др., 2017). Условия эксперимента:  $T = 1400^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1,5\text{ ГПа}$ ,  $\Delta\text{lgfO}_2(\text{IW}) = -1,8$ ; с добавлением  $\text{Si}_3\text{N}_4$  от 0,4 до 2,8 мас.%.



**Рис.2.** Стекло с каплями металлического железа (Fe сплав) и кристаллами графита (изображение в BSE) (Луканин и др., 2020). Условия эксперимента:  $T = 1550^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 4\text{ ГПа}$ ,  $\Delta\text{lgfO}_2(\text{IW}) = -2,9$ ,  $C_{\text{SiC}} = 7\text{ мас. \%}$ .

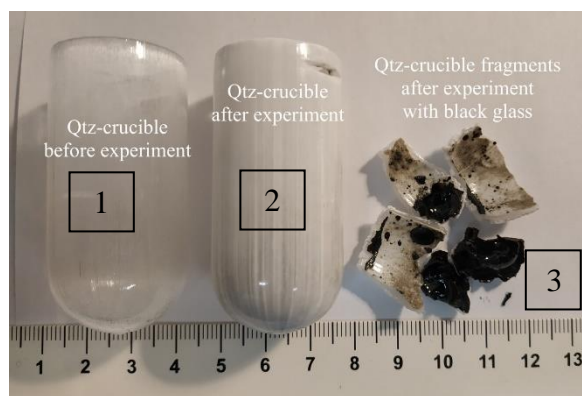
В работах (Кадик и др., 2017; Луканин и др., 2020) были изучены формы растворения летучих компонентов и оценены их соотношения в базальтовых расплавах, равновесных с жидким сплавом железа и графитом методами ИК и КР спектроскопии стекол. Показано, что в процессе экспериментов при  $T = 1400, 1550^{\circ}\text{C}$  и  $P = 1,5; 4\text{ ГПа}$  в расплавах азот, водород и углерод присутствуют в виде комплексов со связями N-H ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  и др.), т.к. в систему добавлен нитрид кремния, Н-О (вода в молекулярной форме и ОН-группа), С-Н ( $\text{CH}_4$ ) и др. углеводородных комплексов, а также молекулы водорода и азота. А также показано, что водород растворяется в расплаве основного состава в виде воды и при уменьшении летучести кислорода концентрация воды уменьшается вдвое, при этом увеличивается содержание метана и др. соединений с С-Н связями, что говорит о влиянии углерода и водорода на восстановление системы. Уменьшение  $f\text{O}_2$  ведет к выделению металлической фазы и соответственно изменению состава расплава по содержанию кремнезема от базальтового к андезитовому.

### Эксперименты в системе $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO-C-N}$

**Задачи работы:** проведение экспериментов в системе  $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO-C-N}$  при  $T = 1500$  и  $1600^{\circ}\text{C}$  и  $P = 2,5\text{-}3,5\text{ ГПа}$ ; построение трехкомпонентной диаграммы плавкости для системы  $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO}$ .

**Методика.** В качестве исходной смеси задавался упрощенный модельный валовый состав Земли («All Earth») по данным (McDonough, 2017). Исходная смесь по содержанию главных

петрогенных компонентов состояла из измельченного в порошок кварца ( $\text{SiO}_2$ ) (осч), оксида магния ( $\text{MgO}$ ) (осч) и оксалата железа ( $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ), из которого путем нагревания выделился  $\text{CO}_2$  и остался  $\text{FeO}$  (II). Смесь из реактивов плавилась в кварцевых ампулах при  $T = 1505^\circ\text{C}$  и  $P = 1$  атм в высокотемпературной вертикальной трубчатой печи Nabertherm RHTV 1700 в ГЕОХИ РАН (Рис. 3). Отобранное чистое стекло без кварца помещалось в ансамбль установки высокого давления «наковальня с лункой» (НЛ-13Т) с тороидальным уплотнением, и в течение 40 минут проводился эксперимент в ГЕОХИ РАН.



**Рис. 3.** Продукты плавления исходной смеси  $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO}$ , полученные в вертикальной трубчатой печи. 1 – кварцевая ампула до эксперимента; 2 – кварцевая ампула после эксперимента; 3 – фрагменты кварцевой ампулы после эксперимента со стеклом черного цвета.

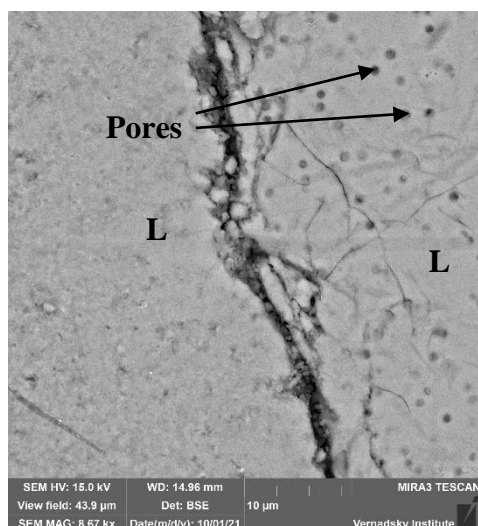
Для определения элементного состава твердых продуктов опытов использовался микроанализатор Cameca SX 100 с пятью волновыми спектрометрами и энерго-дисперсионной приставкой Bruker XFlash 6 в ГЕОХИ РАН. В качестве стандартов использовались образцы стекла основного состава Смитсоновского института (Glass XF2). Микрофотографии в обратно рассеянных электронах (BSE) получены при ускоряющем напряжении – 15 кВ и токе – 30 нА. Для изучения фазовых отношений и химического состава использовался аналитический сканирующий электронный микроскоп Tescan MIRA 3 в ГЕОХИ РАН. Растровые изображения в BSE получены при ускоряющем напряжении 20 кВ, рабочей дистанцией – 15 кВ (0,8 нм) и интенсивности пучка – 14 мА.

**Результаты экспериментов и обсуждения.** В экспериментах при температуре  $1600^\circ\text{C}$  и давлении 2,5-3 ГПа металлические капли железа отсутствовали, продуктами эксперимента являлись силикатное стекло основного состава, кварц до 25 мкм в длину и 5-10 мкм в ширину, пироксен и графит. Структура образцов зональная, в центре – стекло и кварц, по периферии – пироксен. Графит частично проник в краевую зону. Он встречается в виде округлых кристаллов до 50 мкм черного цвета в BSE. Мы работаем в «открытой» системе на установке «наковальня с лункой», образцы находятся не в платиновой капсуле, а на контакте с графитом, оценить газовую фазу невозможно (ни  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , ни  $\text{CH}_4$ ). Летучесть кислорода в эксперименте контролировалась буфером  $\text{CCO}$ . При понижении температуры на  $100^\circ\text{C}$  и при давлении 3 ГПа, структура образца изменяется, она становится однородной. Пироксен и кварц не образуются, остается пористое стекло (рис. 4), насыщенное  $\text{CaO}$ , а также встречаются крупные кристаллы графита, которые преимущественно находятся в краевой зоне образца, но и встречаются крупные кристаллы в центральной части (рис. 5). Возможно, кристаллы были захвачены расплавом в процессе эксперимента. Металлические капли железа отсутствуют. При  $1500^\circ\text{C}$   $\text{CaO}$  мигрирует в образец. Во избежание подобных проблем в дальнейшем экспериментальном исследовании будет методически изменена сборка ансамбля, в которой будет предусмотрена втулка из  $\text{MgO:BN}$  в массовом соотношении 3:1 (Бобров и др., 2011), помещающаяся между графитовым нагревателем и литографским камнем – тороидом. Средние составы исходного стекла и стекла после проведения экспериментов представлены в Таблице 1.

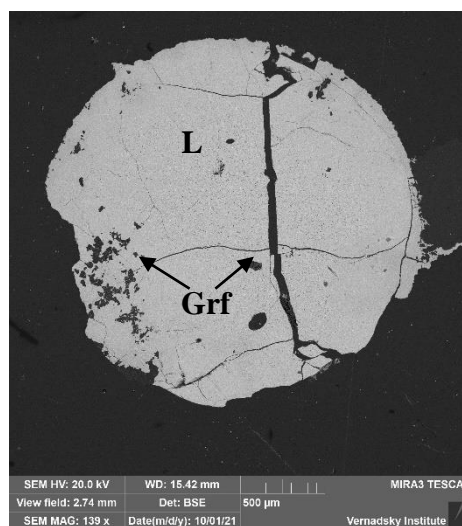
**Таблица 1.** Средние составы стекол, полученные при 1 атм в трубчатой печи, и средние составы стекол, полученные в экспериментах при  $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P = 2,5$  и  $3$  ГПа.

№ оп.	Состав	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	Сумма
Исх. стекло (а)	X (10)	51,36	15,48	33,17	100
	S (10)	2,50	0,91	1,59	
138 (б)	X (4)	52,08	20,40	27,47	100
	S(4)	0,60	1,58	2,14	
159 (в)	X(3)	54,24	16,12	29,64	100
	S(3)	0,14	0,15	0,01	

Условные обозначения: а) Средние составы исходных стекол; б) Средние составы стекла в центральной зоне образца (оп.138); в) Средние составы стекла в центральной зоне образца (оп. 159).  $T=1600^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2,5$  и  $3$  ГПа. Данные указаны в мас.%. X – средние значения, S – стандартные отклонения. Данные, указанные в скобках, обозначают количество анализов.



**Рис. 4.** Пористое стекло ( $T=1500^{\circ}\text{C}$ ,  $P=3$  ГПа, буфер ССО). Изображение в BSE.

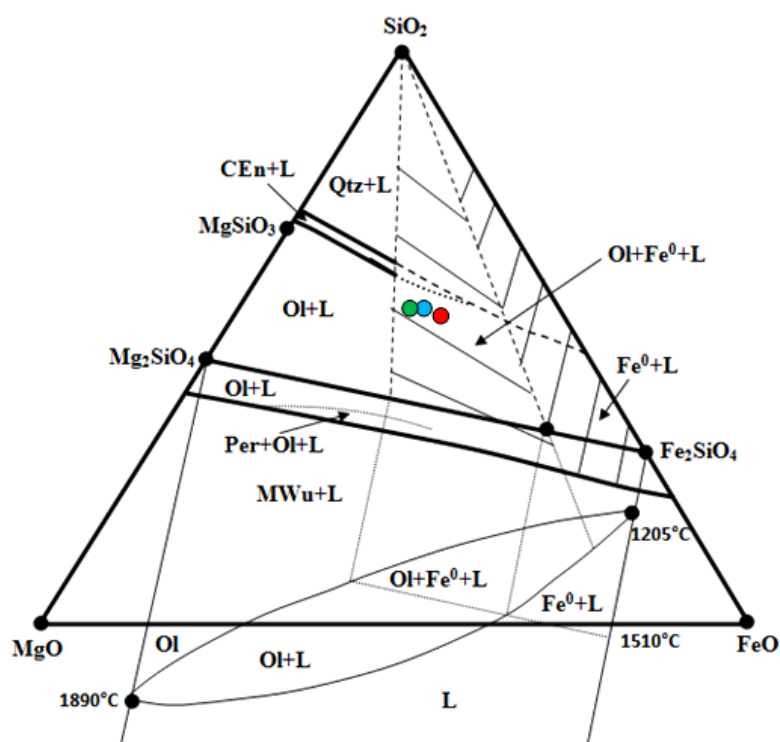


**Рис. 5.** Стекло, пересыщенное CaO, с крупными кристаллами графита (Grf).

Была построена ликвидусная поверхность тройной диаграммы плавкости для системы SiO<sub>2</sub>-MgO-FeO, на которой показана область возможного выделения металлических капель железа при ультра-восстановительных условиях (на Рис. 6 указана заштрихованная область). Для построения диаграммы использовались диаграммы состояния систем периклаз-кварц, вюстит-кварц и периклаз-вюстит при давлении 1 атм. На диаграмме состояния системы форстерит-фаялит показана область устойчивости металлического железа, продукта инконгруэнтного плавления железистого оливина при  $T = 1510^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1$  атм (Йодер, 1979). Это дает возможность приближенно наметить область составов, в которой может образовываться металлическая фаза Fe<sup>0</sup> в равновесии с расплавом и кристаллами оливина. Отмеченные разноцветными кружками точки экспериментальных составов на диаграмме попадают в область расплава, кристаллов оливина и металлической фазы Fe<sup>0</sup> (красный – исходный состав; голубой –  $1600^{\circ}\text{C}$ , 3 ГПа; зеленый –  $1600^{\circ}\text{C}$ ; 2,5 ГПа). При увеличении

давления происходило изменение состава расплава в область насыщения системы кремнеземом, т.е. в область андезитового состава.

В природе существуют месторождения, в базальтах которых находятся довольно крупные скопления железа, например, остров Диско. По выражению Э.М. Спиридонова «остров Диско - это природный металлургический процесс». Вопрос происхождения таких месторождений остается дискуссионным. Одна из точек зрения, взаимодействие платобазальтов с угленосной толщей, залегающей на метаморфитах. Такие скопления железа могли образоваться при летучести кислорода близкой к буферу ССО, но при низких давлениях.



**Рис. 6.** Диаграмма плавкости для системы  $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO}$ , на которой показана область возможного выделения металлической фазы железа при восстановительных условиях. Составы расплавов: красный кружок – исходный состав; голубой –  $T=1600^\circ\text{C}$ ,  $P=3$  ГПа; зеленый –  $T=1600^\circ\text{C}$ ,  $P=2,5$  ГПа. Условные обозначения: L – расплав, Qtz – кварц ( $\text{SiO}_2$ ), Per – периклаз ( $\text{MgO}$ ), Wu – вюстит ( $\text{FeO}$ ), MWu – магнезиовюстит ( $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ ), CEn – клиноэнстатит ( $\text{MgSiO}_3$ ), Ol – оливин ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (форстерит) –  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (фаялит)),  $\text{Fe}^0$  – металлическое железо.

**Выводы.** Эксперименты, проведенные на установке «наковальня с лункой» в открытой системе без платиновых капсул, не позволяют получить металлические капли при буферировании системы углеродом, потому что эта область находится при  $f\text{O}_2$  (ССО), который выше  $f\text{O}_2$  (IW). В экспериментах системы  $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO-C-H}$  получены стекла, насыщенные оксидом кальция, при  $T=1600^\circ\text{C}$  и  $P=2,5\text{-}3$  ГПа кристаллизуется фаза кальциевого пироксена по краям образца и графит, в виде вкрапленников, центральная зона представлена стеклом и кристаллами кварца, при  $T=1500^\circ\text{C}$  и  $P=3$  ГПа структура стекла становится однородной и пористой с крупными вкрапленниками графита. На построенной диаграмме плавкости рассмотренной системы, точки составов экспериментальных образцов попадают в область стабильности расплава, кристаллов оливина и металлической фазы  $\text{Fe}^0$ .

*Работа выполнена при поддержке государственного задания ГЕОХИ РАН.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобров А.В., Литвин Ю.А., Дымшиц А.М. Экспериментальные исследования карбонатно-силикатных систем мантии в связи с проблемой алмазообразования // ГЕОС Москва, 2011, 208 с.
2. Йодер Х. Образование базальтовой магмы. М.: Мир, 1979, 239 с.
3. Кадик А.А., Куровская Н.А., Луканин О.А., Игнатъев Ю.А., Колташев В.В., Крюкова Е.Б., Плотниченко В.Г., Кононкова Н.Н. Формирование N-C-O-H молекул и комплексов в расплавах базальт-андезитбазальтового состава при 1,5 ГПа и 1400°C в присутствии жидких сплавов железа // Геохимия, №2, 2017, с. 115-126.
4. Кадик А.А., Литвин Ю.А., Колташев В.В., Крюкова Е.Б., Плотниченко В.Г. Растворимость водорода и углерода в восстановительных магмах ранней мантии Земли // Геохимия, №1, 2006, с. 38-53.
5. Луканин О.А., Цехоня Т.И., Колташев В.В., Кононкова Н.Н. Влияние C-O-H летучих компонентов на распределение Ni, Co и P между силикатным расплавом и жидким металлическим сплавом железа при 4 ГПа, 1550°C // Геохимия, том 65, №6, 2020, с. 548-565.
6. Javoy M. The integral Enstatite Chondrite model of the Earth // Geophys. Res. Lett. 1995.V. 22. P. 2219-2222.
7. McDonough W.F. Earth's core. Springer International Publishing. AG (2017). W.M. White
8. (ed.), Encyclopedia of Geochemistry, p. 1-13.
9. Walter M.J., Newsom H.E., Ertel W., Holzheid A. Siderophile elements in the Earth and Moon: Metal/silicate partitioning and implications for core formation. In: Origin of the Earth and Moon / Eds. R.M. Canup, K. Righter. The University of Arizona Press, Tucson. 2000. P. 265-289.
10. Wanke H., Dreibus G. Chemistry and Accretion of Earth and Mars // LPC XV. 1984. P. 884-885.
11. Wetherill G.W. Formation of the Earth. // Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 1990. V. 18. P. 205-256.

**EXPERIMENTAL STUDY OF SILICATE MELTS OF BASALT COMPOSITION AND SiO<sub>2</sub>-MgO-FeO-C MODEL SYSTEM IN EQUILIBRIUM WITH A LIQUID IRON ALLOY**

**Rusak A.A., Lukanin O.A.**

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS*

*aleks7975@yandex.ru, [lukanin@geokhi.ru](mailto:lukanin@geokhi.ru)*

**Abstract.** The processes of formation in systems of ultrabasite, basite composition of the metallic phase of iron, which under natural conditions are realized in some basalt magmas (for example, basalts of the Disco island), and can also occur during melting of the restored mantle of the Earth and other planetary bodies, were modeled. The formation of liquid metal globules, mainly of Fe-(Ni) composition, was observed in experiments conducted with basite melts at temperature 1400 and 1550°C, pressure 1.5 and 4 GPa and oxygen volatiles at 1.4 -1.9 and 0.5 – 2.9 log. units below the Fe-FeO buffer in the presence of graphite. In addition, experiments were carried out in the SiO<sub>2</sub>-MgO-FeO-C system at 1500 – 1600°C and 2.5-3 GPa on a high-pressure installation with a toroidal seal of the "anvil with a hole" type. According to the results of the study of quenching samples, no iron droplets were found in the experimental products. At temperature 1600°C and pressure 2.5 and 3 GPa, the products of the experiments were glass of the basic composition, quartz crystals and pyroxene. At temperature 1500°C and pressure 3 GPa, glass with graphite inclusions was formed. The volatility of oxygen in the experiments was controlled by a graphite buffer CCO. A three-component fusibility diagram is constructed for the SiO<sub>2</sub>-MgO-FeO system, which outlines the area of possible separation of metallic iron droplets under ultra-reducing conditions.

*Keywords: silicate melt, metallic phase of iron, melting, crystallization, reduced mantle, high pressures, oxygen volatility, CCO buffer, ultra-reducing conditions.*

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ И ФАЗ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБОГАЩЕННОЙ ФТОРОМ МОДЕЛЬНОЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ ПРИ ПОНИЖЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ДАВЛЕНИИ 1 КБАР

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

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, <sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В.И. Вернадского, Москва, <sup>3</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, <sup>4</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН им. Д.С. Коржинского  
[t-shchekina@mail.ru](mailto:t-shchekina@mail.ru), [nzinov@mail.ru](mailto:nzinov@mail.ru), [aleks7975@yandex.ru](mailto:aleks7975@yandex.ru)

**Аннотация.** Процесс кристаллизации фаз в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H при понижении температуры обладает рядом особенностей. Главным отличием от гранитных систем без фтора и лития является возникновение в ликвидусной части системы солевой фазы, равновесной с силикатным расплавом, начиная с температуры 800°C. В агпаитовой части системы при 750 - 700°C из солевого расплава начинается кристаллизация щелочных алюмофторидов состава LiKNa-криолита, которая продолжается вплоть до 500°C. Из силикатного расплава, начиная с 650-600°C, кристаллизуется кварц в виде округлых зерен и LiKNa-алюмофториды. Щелочные алюмофториды нередко находятся внутри кристаллов кварца, что свидетельствует об их одновременной кристаллизации. При 600°C к ним присоединяется щелочной полевой шпат и Li-слюда полилититонит, образующая широкие каймы на контакте солевых глобулей и силикатного расплава. Редкоземельные элементы концентрируются преимущественно в солевом расплаве и находятся в остаточных солевых расплавах вплоть до 600-500°C. При охлаждении они образуют фториды. Распределение петрогенных и редкоземельных элементов между соевым и алюмосиликатным расплавами зависит от температуры.

**Ключевые слова:** кристаллизация, алюмосиликатный, алюмофторидный, остаточный солевой расплавы, фтор, литий, редкоземельные элементы, распределение, температурный эффект

Ранее было показано (Граменицкий и др., 2005), что в агпаитовой части модельной гранитной системы Si-Al-Na-K-Li-F-O-H, содержащей более 3 масс.% фтора и 1 масс.% лития, при температуре 800°C возникают явления несмесимости между алюмосиликатным (L) и щелочным алюмофторидным (солевым LF) расплавами. Редкоземельные элементы концентрируются преимущественно в солевом расплаве (Щекина и др., 2020). Процессы кристаллизации в такой системе обладают рядом особенностей по сравнению с происходящими в гранитной системе, не насыщенной фтором и литием.

Целью работы являлось изучение фазовых отношений в системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H в интервале температур 1250-500°C от ликвидуса до солидуса. Процесс кристаллизации фаз по мере охлаждения гранитной системы с предельными содержаниями фтора, а также поведение редкоземельных элементов и лития в системе ранее детально не изучался.

В задачи исследования входило: 1. Выяснение влияния температуры и содержания воды на процесс несмесимости между силикатным и соевым расплавами в системе при ее охлаждении. 2. Установление порядка кристаллизации алюмосиликатных, солевых и редкоземельных фаз и их состава при понижении температуры в системе от 1250 до 500°C

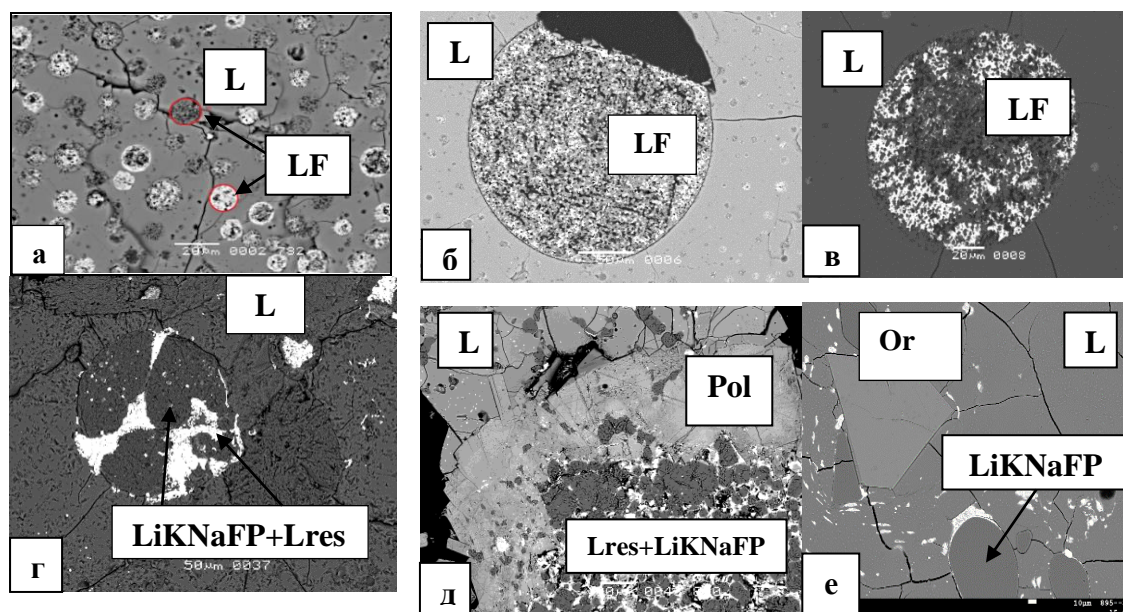


при давлении  $P=1$  кбар. 3. Изучение распределения петрогенных, редкоземельных элементов и лития между фазами при охлаждении системы.

**Техника и методика эксперимента.** В качестве исходной шихты использовалась силикатно-солевая смесь реактивов:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , отвечающих гранитному эвтектическому составу, и солевой алюмофторидной составляющей  $(\text{Na,K,Li})_3\text{AlF}_6$  в соотношении масс 1:1. Содержание воды в системе варьировало от 3 до 50 масс.%, в большинстве опытов не превышало 10-15 масс.%. В шихту были введены REE, Y, Sc в виде оксидов в количестве 0,5-2 масс.% элемента, Li -1,5 масс.%. Опыты проводились на установке высокого газового давления с внутренним нагревом при температуре 500-1250°C и давлении 1 кбар, ряд опытов - при 700-800°C и при 1, 2, 3 и 5 кбар. Летучесть кислорода в опытах отвечала создаваемой буфером NNO. Опыты при 750 - 500°C проводились следующим образом. Исходная шихта помещалась в платиновые ампулы диаметром 3 мм, заливалась рассчитанным количеством дистиллированной воды, ампулы заваривались, помещались в реактор и выдерживались при температуре 800°C в течение 3-х суток. Затем они охлаждались в течение 8 часов до нужной температуры, выдерживались еще трое суток и затем закаливались. Длительность опытов составляла 7 суток. Другим способом достижения равновесия был метод похода к нему «снизу» при температурах 600 и 500°C и 1 кбар. Опыты нагревали до заданной температуры и выдерживали 7 суток. В шихту этих опытов вводилось 10 или 20 масс.% воды. Для диагностики фаз и определения их состава в отношении породообразующих элементов, фтора и кислорода использовался сканирующий электронный микроскоп Jeol JSM-6480LV (Jeol, Япония) с энерго-дисперсионным спектрометром Oxford X-Max<sup>N</sup> (Oxford Instrument Ltd., Великобритания). Анализ редкоземельных элементов, иттрия и скандия проводили на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8230 (Jeol, Япония) в Лаборатории локальных методов исследования кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ. Для определения содержания лития в силикатных и фторидных фазах и редкоземельных элементов в тех фазах, где их концентрация была очень низкой, применялись методы масс-спектрометрии. Полированные образцы изучались с помощью метода лазерной абляции в Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН. Валовой состав силикатных, солевых фаз и флюида исследовали путем перевода материала опыта в раствор на масс-спектрометре Element-2 кафедры геохимии МГУ.

**Результаты.** При наиболее высокой температуре опытов 1250°C и содержаниях воды от 0 до 10 масс.% в ликвидусной части системы Si-Al-Na-K-Li-F-O-H стабильно существуют алюмосиликатный расплав и при 10-32 масс.% расплав и флюид. При закалке в расплаве наблюдается неоднородность, связанная с появлением в стекле мелких (менее 5 мкм) округлых выделений закалочных фторидных фаз. При 1000°C и содержании воды от 0 до 5 масс.% в системе также единственной конденсированной фазой является алюмосиликатный расплав L. Начиная с содержания воды 10 масс.%, в алюмосиликатном расплаве появляются выделения солевого расплава LiKNa-алюмофторидного состава (LF) в виде капель, формирующих глобулы круглой или овальной формы (Рис. 1а) размером в диаметре до 20 мкм. Их состав отличается соотношением Na, K, Li, иногда F и Al, что предполагает их неравновесное состояние. Предполагается, что ниже 1000°C в условиях насыщения системы водой появляются признаки несмесимости силикатного и солевого расплава. При 800°C в системе при всех содержаниях воды от 2 до 50 масс.%, устанавливается равновесие алюмосиликатного и солевого расплавов (Рис. 1б). Критериями равновесия в данном случае считались крупный размер глобул солевого расплава (более 20 мкм в диаметре) и постоянство состава как силикатной, так и солевой фаз, сложенных при закалке,

соответственно, силикатным стеклом и агрегатами мелких закалочных кристаллов алюмофторидов (LiKNaFP) и фторидов REE. Таким образом, очевидна тенденция к замыканию области расслоения в системе между 1000 и 800°C, видимо, ближе к 1000°C. При понижении температуры до 750°C сохраняются те же фазовые отношения, что и при 800°C. Отличием является проявление внутри некоторых глобулей солевого расплава областей гетерогенности (Рис. 1в): в них видны участки, сложенные агрегатом закалочных фаз алюмофторидов (LiKNaFP) и фторидов REE (светло-серого цвета в BSE), и участки, сложенные закалочными кристаллами фторида Na (темно-серого цвета в BSE), не содержащие REE. При 700°C алюмосиликатный расплав находится еще в жидком состоянии, а солевой расплав начинает кристаллизоваться. В его глобулях образуются крупные кристаллы LiKNa-алюмофторидов (Рис. 1г), при этом часть алюмофторидов имеют существенно натриевый, а часть - богатый калием состав. Содержание Li в них 2-4 масс.%.



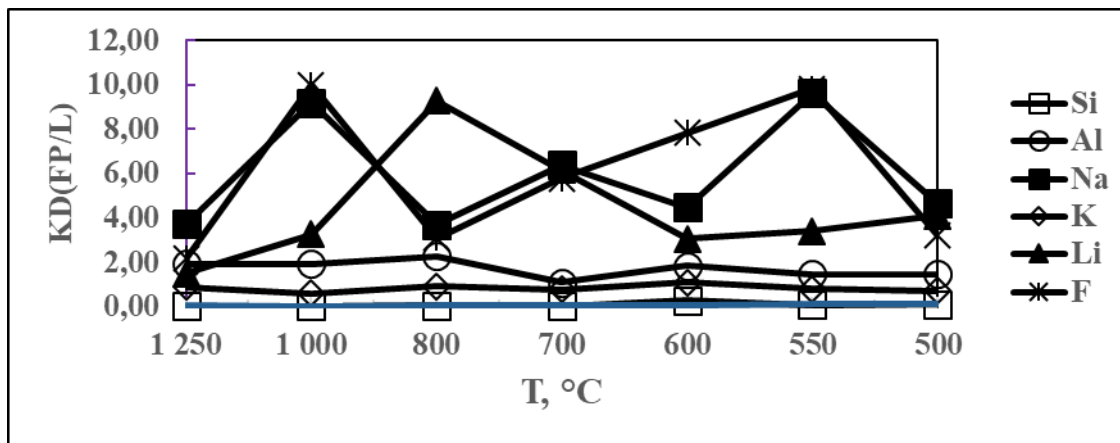
**Рис.1.** Фазовые отношения в системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H при температуре от 1000 до 500°C, 1 кбар: а -1000°C, б - 800°C, в - 750°C, г - 600°C; д - 500°C; е - 600°C подход «снизу». Условные обозначения: L-алюмосиликатный расплав; LF – алюмофторидный солевой расплав; Lres – остаточный солевой расплав; LiKNaFP -алюмофторидная кристаллическая фаза стехиометрии криолита; Pol – полилитионит.

При 600°C в алюмосиликатном расплаве начинает кристаллизоваться кварц. Близко одновременно с кварцем из силикатного расплава на границе с соевыми глобулями кристаллизуется Li-слюда полилитионит (Рис. 1д). Она часто образует каймы вокруг глобулей шириной до 200 мкм, но встречается в стекле и отдельно от соевых глобулей. В солевой фазе также продолжают кристаллизоваться Na- и K-алюмофториды, содержащие также и Li, но сохраняется остаточный, богатый REE и Li, солевой расплав. Он окружает кристаллы алюмофторидов (Рис. 1г) или проникает между ними. При 500°C система еще полностью не закристаллизована. Кварц продолжает кристаллизоваться, образуя крупные кристаллы с характерной огранкой. Нередко внутри зерен кварца находятся выделения LiKNa-алюмофторидов, содержащих до 5 масс.% Li. Часть силикатного и солевого расплавов находятся в переохлажденном, по-видимому, метастабильном состоянии, из-за высокого содержания фтора в системе. Но новых кристаллических фаз уже не образуется. Редкоземельные элементы, оставаясь в составе обогащенного литием остаточного солевого

расплава, при кристаллизации образуют фториды и щелочные фториды, содержащие в небольших количествах Na, K и Li.

В работе были также рассмотрены фазовые равновесия в системе при подходе к равновесию «снизу». При температуре 500°C, 10 и 20 масс.% H<sub>2</sub>O из исходной смеси реактивов образуются мелкие кристаллы кварца, KNa-полевого шпата, LiNaK-алюмофторидов и редкоземельных фторидов (Рис. 1е). При 600°C, 10 и 20 масс.% H<sub>2</sub>O в системе появляется алюмосиликатное стекло и крупные кристаллы тех же минералов (Рис. 1г).

**Обсуждение результатов.** Изучение фазовых отношений при понижении температуры гранитной системы позволило оценить температуру начала расслоения расплава на алюмосиликатную и солевую часть около 1000°C и исследовать последовательность кристаллизации фаз от ликвидуса до солидуса. Были обнаружены особенности кристаллизации системы, а именно, то, что первым начинает кристаллизоваться солевой расплав, а затем силикатный. Границы силикатной и солевой фаз в системе остаются четкими. Важным наблюдением оказалось обнаружение в солевой фазе остаточного расплава, насыщенного редкоземельными элементами, находящегося в жидком состоянии вплоть до 500°C. Концентрации REE достигают более 10 масс.%. Коэффициенты разделения между алюмофторидной (FP) и силикатной (L) фазами породообразующих элементов по-разному проявляются в зависимости от температуры эксперимента (Рис. 3).



**Рис.2.** Зависимость коэффициента KD(FP/L) разделения Si, Al, Na, K, Li и F от температуры. Примечание: L – алюмосиликатный расплав, FP – фторидный расплав, с возможным частичным захватом других фаз глобуля при анализе Li методом La-абляции.

KD (FP/L) кремния остается всегда низким, т.к. Si практически не растворяется в солевом расплаве; для калия – он низкий, близкий к 1, и практически постоянный при всех температурах. KD (FP/L) Na, Li и F обычно значительно больше 2-х, поскольку преимущественно распределяются в пользу солевой фазы. При некоторых температурах есть прямая связь коэффициентов разделения Na с F или Na и Li с F. Переменчивость поведения и связей элементов друг с другом осложняется кристаллизацией фаз при охлаждении системы. KD (FP/L) Li максимальный при 800°C, по-видимому, потому, что при этой температуре солевая фаза является гомогенной, не включающей никаких Li-содержащих фаз, кроме расплава. Можно сделать заключение, рассматривая рис.2, что на коэффициенты разделения оказывают влияние фазовые отношения в системе.

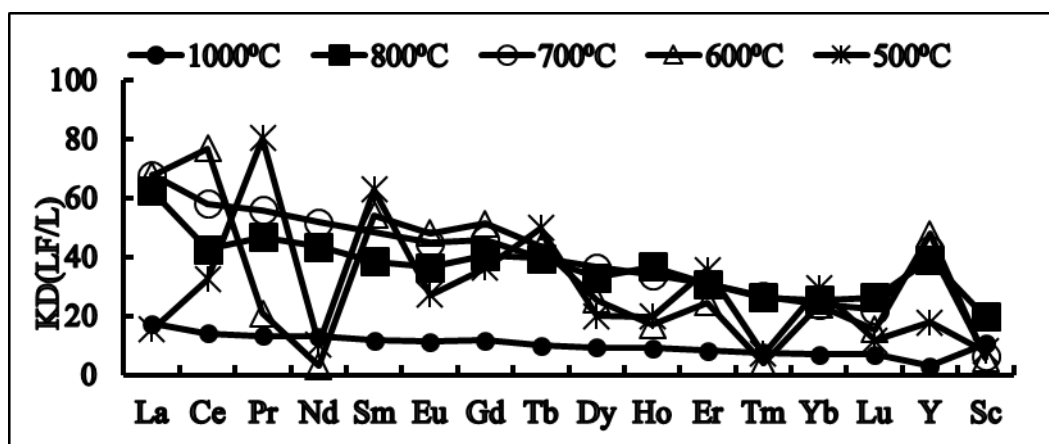


Рис. 3. Связь коэффициентов разделения  $KD(LF/L)$  с температурой.

Характер спектров коэффициентов разделения редкоземельных элементов между алюмосиликатным и солевым расплавами связан с температурой. При 1000-800-700°C в условиях сосуществования 2-х расплавов  $KD(LF/L)$  плавно уменьшатся от легких к тяжелым REE. По мере понижения температуры и кристаллизации системы появляются резкие отклонения в ходе спектров  $KD(LF/L)$  для некоторых элементов (Nd, Tm), иногда связанные с невозможностью получить представительный анализ неоднородных участков остаточного солевого расплава.

**Заключение.** 1. Область несмесимости в системе Si-Al-Na-K-Ki-Li-F-O-H между алюмосиликатным и солевым расплавами замыкается при температуре ~ 1000°C при 1 кбар и концентрации воды ~10 мас.%. 2. Кристаллизация системы начинается при 700°C в солевом расплаве с появления Na-алюмофторида, близкого к криолиту. Подобные криолитовые обособления характерны для криолитсодержащих гранитов и образуют месторождения. 3. Кристаллизация силикатного расплава начинается в интервале температур между 700 и 600°C с кварца, к которому присоединяются Li-слюда и KNa-алюмофториды. Расплав остается в системе вплоть до 500°C. Его состав близок к составу эвтектики F-содержащего гранита. 4. REE, Y, Sc с понижением температуры накапливаются в остаточном солевом расплаве, проявляя себя как несовместимые элементы, имеющие высокое сродство к фтору и литию. Накопленные в остаточных расплавах редкоземельные элементы могут быть источником для образования соответствующих месторождений.

*Источники финансирования: государственное задание ГЕОХИ РАН, РФФИ (проект №16-05-0089). При выполнении исследований использовалось оборудование, приобретенное за счет средств Программы развития Московского университета.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М.: ГЕОС. 2005. 186 с.
2. Щекина Т. И., Русак А. А., Алферьева Я. О., Граменицкий Е. Н., Котельников А. Р., Зиновьева Н. Г., Бычков А. Ю., Бычкова Я. В., Хвостиков В. А. Распределение REE, Y, Sc и Li между алюмосиликатным и алюмофторидным расплавами в модельной гранитной системе в зависимости от давления и содержания воды. *Геохимия* 65, 4 (2020), 343–361.

**CRYSTALLIZATION OF ROCK-FORMING MINERALS AND RARE ELEMENTS  
PHASES IN THE FLUORINE ENRICHED MODEL GRANITE SYSTEM AT A  
TEMPERATURE REDUCTION AT A PRESSURE OF 1 KBAR**

**Shchekina T.I.<sup>1</sup>, Zinovieva N.G.<sup>1</sup>, Rusak A.A.<sup>2</sup>, Khvostikov A.A.<sup>3</sup>, Kotelnikov A.R.<sup>4</sup>,**

**Alferyeva Ya.O.<sup>1</sup>, Gramenitskiy E.N.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow,* <sup>2</sup>*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS,* <sup>3</sup>*Institute of Microelectronics Technology and Ultrahigh-Purity Materials, RAS, Chernogolovka,* <sup>4</sup>*Korzhinskiy Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka*

*t-shchekina@mail.ru; nzinov@mail.ru, [aleks7975@yandex.ru](mailto:aleks7975@yandex.ru)*

**Abstract.** The process of phases crystallization in the model granite system Si-Al-Na-K-Li-F-O-H has a number of features with decreasing temperature. The main difference from granite systems without fluorine and lithium is the appearance of a salt phase in the liquidus part of the system, which is in equilibrium with the silicate melt, starting from a temperature of 800°C. Crystallization of alkaline aluminofluorides of K-Na cryolite composition begins at 750 - 700°C from the salt melt in the apgpaite part of the system and it continues up to 500°C. Starting from 600°C, quartz crystallizes from the silicate melt in the form of rounded grains together with K-Na aluminofluorides. They are often found inside quartz crystals, which indicates their simultaneous crystallization. At 600°C, alkali feldspar and Li-mica polyolithionite join them, forming wide rims at the contact of salt globules and silicate melt. Rare earth elements are concentrated mainly in the salt melt and are in the residual salt phases up to 600-500°C. When cooled, they form fluorides.

**Keywords:** *crystallization, aluminosilicate and aluminofluoride melts, fluorine, lithium, partition, residual salt melts, rare earth elements, temperature effect.*

УДК 552.13

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАЛЬЦИТА И ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА ПРИ 700°C И 1 КБАР

Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И.

*Геологический факультет МГУ  
YanaAlf@bk.ru*

**Аннотация.** Проведенные эксперименты показали, что при 700°C, 1 кбар и содержании воды в системе 10 мас.% происходит интенсивное взаимодействие кальцита и фторсодержащего кварцнормативного силикатного расплава. В результате существенно изменяется химический и минеральный состав исходных материалов.

Из силикатной части в карбонатную выносятся фтор, кремний и в небольшом количестве алюминий. Такое изменение состава силикатной части приводит к повышению температуры ликвидуса расплава и раскристаллизации приконтактной области. В разных частях апокарбонатной области образуются кварц, волластонит, куспидин, гранат, частично сохраняется кальцит.

В апокарбонатной части образца обнаружена фаза переменного состава с примерно одинаковым содержанием кремния, кальция, фтора и кислорода. Предположительно, эта фаза при параметрах эксперимента была жидкостью.

*Ключевые слова:* взаимодействие кальцита и силикатного расплава,

**Введение.** В процессе кристаллизационной дифференциации магматических систем в остаточном силикатном расплаве растет концентрация компонентов, которые не входят в структуры породообразующих минералов. В кварцнормативных системах к числу таких несовместимых компонентов относятся многие редкие металлы, редкоземельные элементы и некоторые летучие. Хорошо известным продуктом кристаллизации таких остаточных расплавов являются топазсодержащие альбит-амазонитовые граниты.

В природе возможны условия, при которых богатые несовместимыми компонентами остаточные силикатные расплавы контактируют с вмещающими карбонатными породами. Данная работа направлена на экспериментальное моделирование диффузионного контактово-реакционного взаимодействия глубоко дифференцированного богатого фтором кварцнормативного силикатного расплава и кальцита. Параметры экспериментов соответствуют субликвидусным условиям фторсодержащего гранитного расплава.

**Методика эксперимента.** В качестве исходных компонентов использовались перетертые образцы онгонитов массива Ары-Булак, предоставленные Перетяжко И.С. (Табл.1), и химический реактив карбоната кальция. Онгонит загружался в нижнюю часть платиновой ампулы, карбонат кальция – в верхнюю. Примерное объемное соотношение составило онгонит/CaCO<sub>3</sub>=2/1. В ампулы добавлялась вода в количестве 10 мас.% от всей навески. Ампулы заваривались.

**Таблица 1.** Химический состав исходной породы.

№ опыта	№ образца онгонита*	Химический состав онгонита*							
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	F	O=2F	Сумма
1	АРБ-28	72,79	15,69	0,19	3,79	4,62	1,22	0,51	98,43
2	АРБ-24	62,60	14,20	9,26	3,15	4,04	6,80	2,86	97,98

\*- химический состав и номера образцов онгонита приведены в соответствии с данными работы (Перетяжко и др., 2010)

Опыты проводились на установке высокого газового давления УВД10000 в Институте экспериментальной минералогии ИЭМ РАН (г. Черноголовка) при 700°C и давлении 1 кбар. Продолжительность экспериментов составила 7 суток.

**Продукты опытов и обсуждение результатов.** В результате эксперимента получены образцы размером 2-4 мм. Апокарбонатную часть удалось сохранить полностью, силикатная представлена небольшими обломками.

*Опыт №1.* В исходном составе онгонита этого опыта содержится относительно небольшое количество фтора ( $\approx 1$  мас.%) и кальция. В ходе эксперимента и карбонатная и силикатная часть образца претерпели значительные изменения.

В апокарбонатной части образовалась зональность. Для каждой зоны характерна своя ассоциация фаз. Границы между зонами резкие. Наиболее измененная приконтактная область сложена кальцитом и гранатомgrossулярового состава. При удалении от контакта гранат исчезает, появляется кварц. Потом к нему добавляется волластонит и куспидин (Рис.1). Затем кварц исчезает. Вместо него появляется фаза (CSOF), состав которой представлен в таблице 2. Для этой фазы характерно примерно одинаковое массовое количество кальция, кремния, кислорода и фтора. Дефицит суммы близок к 20 мас.%. Наиболее вероятно, что этот дефицит компенсируется углеродом. В наименее измененной части образца обнаружены кальцит и фаза CSOF.

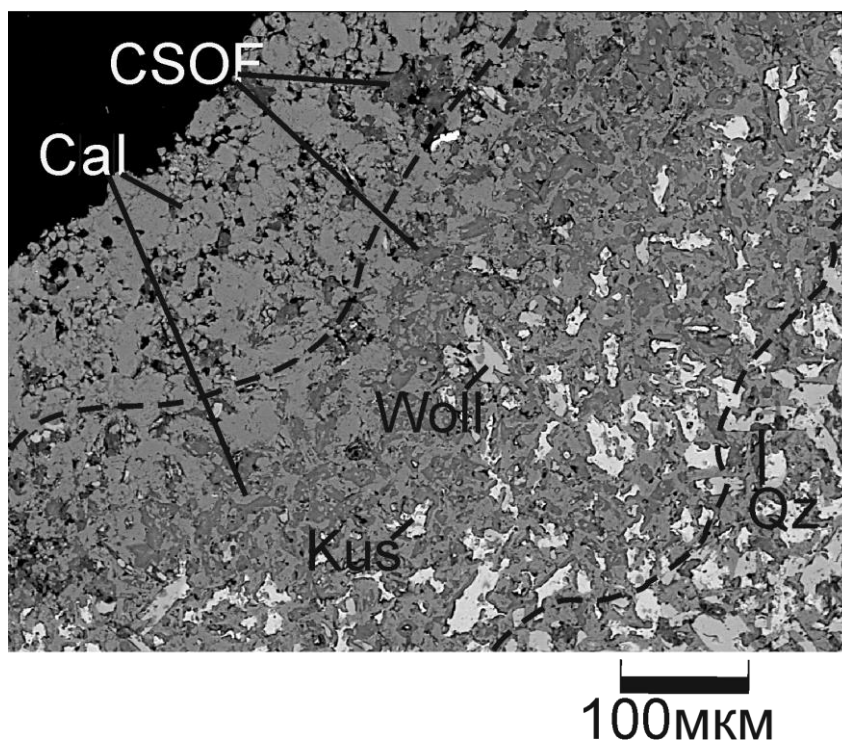


Рис.1. Зональность в наименее измененной области апокарбонатной части образца опыта №1.

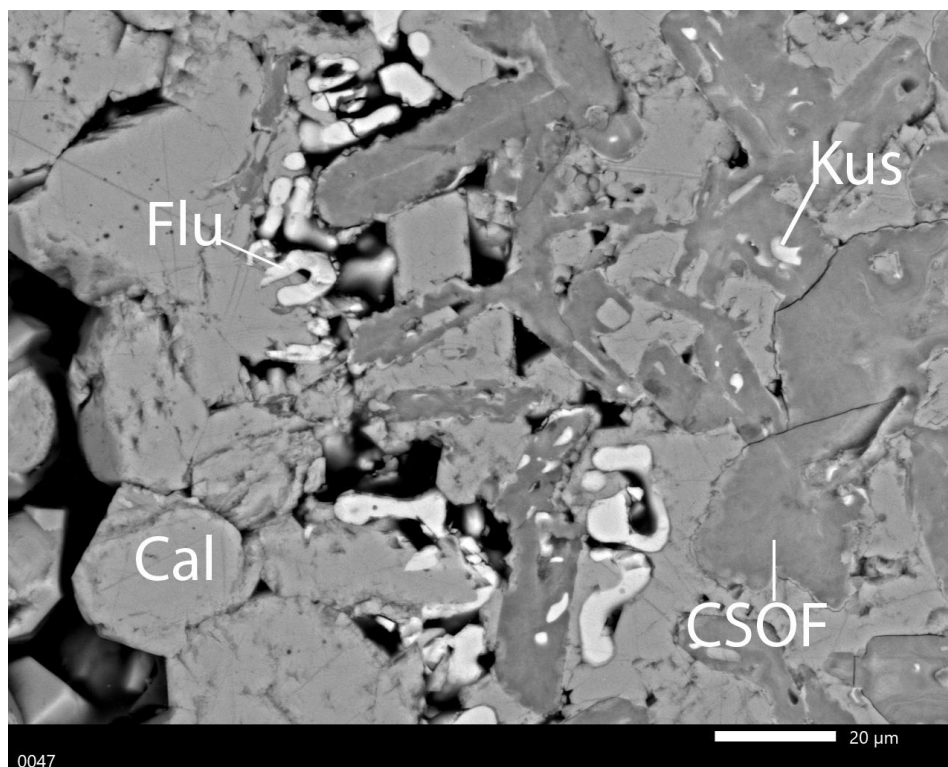
Таблица 2. Химический состав фазы CSOF.

CSOF	Si	Al	Mg	Ca	Na	K	F	O (измерен)	O (расчитан)	Сумма
Мас.%	20 $\pm$ 2	0,09 $\pm$ 0,03	0,10 $\pm$ 0,01	20 $\pm$ 3	0,20 $\pm$ 0,02	0,08 $\pm$ 0,01	14,6 $\pm$ 1,4	28 $\pm$ 3	-	83 $\pm$ 3
Ат.%	19,01	0,09	0,11	13,53	0,23	0,05	20,39	46,59	43,84	100,00

Прочерк – расчеты не проводились.

Приконтактовая область силикатной части состоит из стекла (около 30%), кварца (5%) и кристаллов полевых шпатов (65%). В полевых шпатах проявлена зональность: середина зерен представлена альбитом, края – калиевым полевым шпатом. По мере удаления от контакта количество кристаллов падает. Силикатная часть образца, не подверженная взаимодействию с кальцитом, при таких параметрах состоит только из расплава (Алферьева и др., 2022).

*Опыт №2.* Исходный онгонит этого опыта отличается повышенным содержанием фтора ( $\approx 7$ мас.%) и кальция. В общих чертах зональность получилась похожей на образец опыта 1. Существенной отличительной особенностью является появление на фронте замещения зоны, содержащей флюорит (Рис.2).



**Рис. 2.** Фронт замещения карбонатной части образца опыта № 2.

Силикатная часть образца представлена плохо сцементированным порошком. Вероятно, в ней почти отсутствует стекло. По предварительным данным кристаллические фазы представлены плагиоклазом, щелочным полевым шпатом, флюоритом и пироксеном.

**Выводы.** 1) На границе кальцита и фторсодержащего гранитного расплава при заданных параметрах эксперимента происходит интенсивное взаимодействие, сопровождаемое перераспределением вещества и образованием новых фаз. 2) Кроме кристаллических фаз в апокарбонатной части формируется Ca-Si-O-F фаза, которая при параметрах эксперимента могла быть жидкостью. В этом случае, изученное контактово-реакционное взаимодействие приобретает черты процесса магматического замещения.

*Источники финансирования:* госзадание «Режимы петрогенеза внутренних геосфер Земли».



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алферьева Я.О., Чевычелов В.Ю., Новикова А.С. Экспериментальное исследование условий кристаллизации онгонитов массива Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // Петрология. 2022. Т. 30. № 2. С. 209-224.
2. Перетяжко И.С., Савина Е.А. Тетрад-эффекты в спектрах распределения редкоземельных элементов гранитоидных пород как индикатор процессов фторидно-силикатной жидкостной несмесимости в магматических системах // Петрология. 2010а. Т. 18. № 5. С. 536–566.

**INTERACTION OF CALCITE AND FLUORINE-CONTAINING GRANITE MELT AT  
700°C AND 1 Kbar**

**Alferyeva Ya.O., Gramenitsky E.N., Shchekina T.I.**

*Faculty of Geology, Moscow State University*

*YanaAlf@bk.ru*

**Abstract.** The experiments performed that at 700°C, 1 kbar and water content in the system of 10 wt.%, intensive interaction of calcite and fluorine-containing quartz-normative silicate melt occurs. As a result, the chemical and mineral composition of the source materials changes significantly.

Fluorine, silicon, and a small amount of aluminum are removed from the silicate part to the carbonate part. Such a change in the composition of the silicate part leads to an increase in the liquidus temperature of the melt and crystallization of the near-contact region. Quartz, wollastonite, cuspidin, and garnet are formed in different parts of the apocarbonate region; calcite is partially preserved.

In the apocarbonate part of the sample, a phase of variable composition was found with approximately the same content of fluorine, silicon, and calcium. Presumably, this phase was a liquid under the experimental parameters.

*Key words: interaction of calcite and silicate melt*

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ОТНОШЕНИЙ ПИРОХЛОРА И ТАНТАЛИТА В СИСТЕМЕ  $\text{H}_2\text{O} - \text{KF} \pm \text{NaF} \pm \text{Qz}$  ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 650 – 850°C И ДАВЛЕНИИ 1 – 5 КБАР**

**Котельников А.Р.<sup>1</sup>, Коржинская В.С.<sup>1</sup>, Сук Н.И.<sup>1</sup>, Котельникова З.А.<sup>1,2</sup>,  
Ахмеджанова Г.М.<sup>1</sup>, Ван К.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН*

<sup>2</sup>*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН*  
*kotelnik@iem.ac.ru*

**Аннотация.** Для оценки фазовых отношений минералов – концентраторов Nb, Ta – пироклора и танталита в интервале TP-параметров, отвечающих заключительным этапам магматического и началу гидротермального процессов, проведены опыты по взаимодействию данных минералов с 1М раствором KF (NaF) с добавлением силикатного вещества ( $\text{SiO}_2$ ) в систему. Опыты проводили на установках высокого газового давления. Показано образование новых фаз – танталсодержащего риппита и силикатного стекла, обогащенного фтором, содержащего значительные количества Nb, Ta. Обсуждается приложение полученных экспериментальных данных к процессам образования рудным месторождений тантало-ниобатов.

*Ключевые слова:* эксперимент, фазовые отношения, пироклор, танталит, магматический и гидротермальный процессы

Пироклор –  $(\text{Na,Ca})_2(\text{Nb,Ti,Ta})_2\text{O}_6[\text{F,OH}]$  и танталит –  $(\text{Mn, Fe})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$  являются рудами очень важных для промышленности элементов, таких как ниобий и тантал. Поэтому изучение их фазовых равновесий с фторсодержащим флюидом в присутствии силикатного вещества интересно для изучения генезиса месторождений тантало-ниобатов.

Опыты по изучению фазовых соотношений пироклора и танталита проводили при температуре 550 - 850°C, давлении 1 и 5 кбар по ампульной методике в Pt ампулах. В качестве стартовых материалов использовали смеси  $\text{Pchl} \pm \text{Qz}$  и  $\text{Tnt} \pm \text{Qz}$ . В исходном пироклоре тантал практически отсутствовал, в то время как танталит имел следующий состав:  $\text{Mn}(\text{Nb}_{0.35}\text{Ta}_{0.65})_2\text{O}_6$ . Опыты проводили на гидротермальных установках высокого давления УВД-10000 и установки высокого газового давления конструкции ИЭМ РАН. Длительность опытов составляла 5-20 суток в зависимости от TP-параметров опыта. Продукты опытов анализировали различными методами: твердые – на микронзонде, растворы после опытов – методами ICP-MS и AAS. Результаты опытов представлены в Табл. 1 и 2.

На основании результатов экспериментов можно сделать следующие выводы о фазовых равновесиях пироклора.

1. Пироклор устойчив в 1М растворах KF во всем интервале температур (550 ÷ 850°C) и давлений наших опытов.

2. Состав пироклора  $(\text{Na}_{0.900}\text{Ca}_{1.038}\text{K}_{0.014})_{1.952}\text{Nb}_{1.999}\text{O}_6[\text{F}_{0.952}(\text{OH})_{0.233}]_{1.185}$  в опытах в присутствии 1М KF при температуре 550-650°C не меняется. Однако при температуре 750 и 850°C начинается ионный обмен с раствором и содержание  $\text{K}_2\text{O}$  в пироклоре достигает 2 – 3.5 мас.%.

3. При P=1 кбар в опытах в присутствии кварца при  $T \geq 650^\circ\text{C}$  в продуктах опытов встречено силикатное стекло. Появление стекольной фазы сопровождается снижением pH раствора за счет распределения щелочных элементов в силикатный расплав относительно

**Таблица 1.** Фазовые отношения в системе Pchl±Qz в присутствии флюида 1М KF (NaF) при температуре 550÷850°C и давлении 1 и 5 кбар.

№ оп.	Исходная навеска	Раствор	T°C	pH д/о	pH п/о	Продукты	Nb <sup>1)</sup> ст.%	Ta <sup>1)</sup> ст.%
P = 1 кбар								
Px-1	Pchl + Qz <sup>2)</sup>	1М KF	550	7.3	8.2	Pchl + Qz	-	-
Px-2	Pchl + Qz	1М NaF	550	6.7	7.5	Pchl + Qz	-	-
Px-3	Pchl	1М KF	550	7.3	-	Pchl	-	-
Px-4	Pchl + Qz	1М KF	650	7.4	6.9	Pchl + Qz + gl	8.2	-
Px-5	Pchl + Qz	1М KF	850	7.3	1.9	Pchl+gl+Rip	-	-
Px-6	Pchl+Qz+гран	1М KF	850	7.3	6.0	Pchl+gl	6.0	-
P = 5 кбар								
Px277-1	Pchl	1М KF	650	7.3	7.5	Pchl + Rip	-	-
Px277-2	Pchl + Qz	1М KF	650	7.3	8.2	Pchl+Qz+Rip+gl	3.3	-
Px276-1	Pchl	1М KF	750	7.3	7.5	Pchl	-	-
Px276-2	Pchl + Qz	1М KF	750	7.3	6.6	Pchl+Qz+Rip+gl	7.4	-
Px278-1	Pchl	1М KF	850	7.3	10	Pchl	-	-
Px278-2	Pchl + Qz	1М KF	850	7.3	7.9	Pchl + gl1 + gl2	8.3	-
							3.6	-

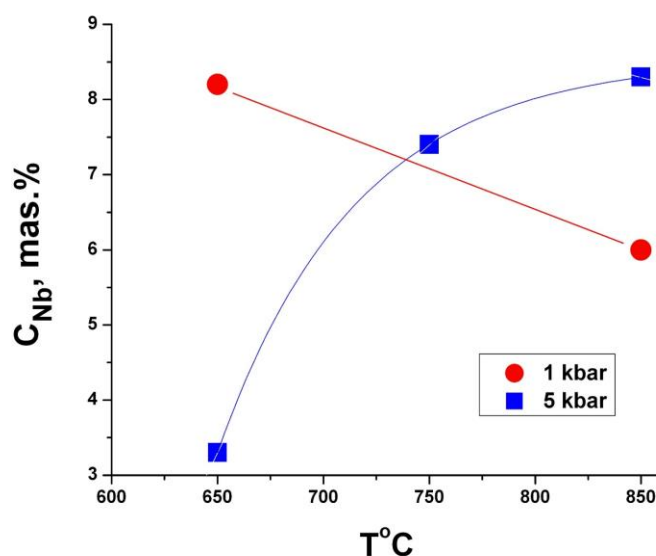
1) – содержания Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) в стекле (мас.%)

2) – индексы минералов: gl – стекло, Pchl – пироклор, Qz – кварц, Rip – риппит.

флюида. Это отчетливо наблюдается при давлении 1 кбар. С повышением давления отчетливого снижения значений pH при появлении стекольной фазы не наблюдается.

4. Содержание ниобия в силикатных стеклах составляет от 3 до 8 мас% (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). При P=5 кбар концентрация ниобия в стекле увеличивается (от 3.3 до 8.3 мас.% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) с повышением температуры, а при P=1 кбар наблюдается обратная зависимость (Рис. 1).

5. Фаза риппита (KNbSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) при P=1кбар образуется при 850°C. С повышением давления до 5 кбар кристаллы риппита встречаются даже при T=650°C. Таким образом, риппит можно считать индикатором повышенного давления при минералогенезе.



**Рис. 1.** Концентрация Nb в силикатных расплавах, равновесных с пироклором при 650 - 850°C и давлении 1 и 5 кбар.

На основании опытных данных по устойчивости танталита в растворах фторидов при высоких параметрах можно сделать следующие выводы:

1. Танталит устойчив в 1М растворах KF(NaF) во всем интервале температур и давлений наших опытов. При P=1 кбар в опытах в присутствии кварца при  $T \geq 650^\circ\text{C}$  в продуктах опытов встречено силикатное стекло. Стекла достаточно неоднородны по составу. Фаза риппита ( $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$ ) при P=1кбар образуется только при  $650^\circ\text{C}$ . В опытах при  $\geq 650^\circ\text{C}$  образуется фаза пирохлора. При давлении 5 кбар риппит синтезируется в опытах в присутствии кварца при температуре от 550 до  $750^\circ\text{C}$ . При  $850^\circ\text{C}$  образование риппита не наблюдается.

2. Риппит в опытах с танталитом, содержит значительное количество тантала (до 65-70 мол. % минала  $\text{KTaSi}_2\text{O}_7$ )

3. При  $750^\circ\text{C}$  и P=1 кбар в продуктах опытов встречен гиератит ( $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ).

4. Концентрация ниобия в стеклах, полученных в опытах по устойчивости ассоциации Tnt+Qz±гранит (в присутствии 1М KF) при давлении 1 кбар снижается при уменьшении температуры от 3.2 мас.%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $850^\circ\text{C}$ ) до 1.3 мас.%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $650^\circ\text{C}$ ). Сходная зависимость растворимости ниобия в силикатном расплаве наблюдается и для опытов при 5 кбар (Рис. 2): концентрация ниобия снижается от ~6.9 мас.%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $850^\circ\text{C}$ ) до 0.3 мас.%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $550^\circ\text{C}$ ).

**Таблица 2.** Фазовые отношения танталита в 1М KF (NaF) в присутствии и отсутствии кварца (P=1, 5 кбар).

№ оп.	Исходная навеска	Раствор	T°C	pH д/о	pH п/о	Продукты опытов	Nb <sup>1)</sup> ст.%	Ta, ст.%
P = 1 кбар								
КТ104-1	Tnt	1М KF	550	7.3	10.5	Tnt	-	-
КТ104-2	Tnt + Qz	1М KF	550	7.3	8.5	Tnt + Qz	-	-
КТ105-1	Tnt	1М NaF	550	6.3	-	Tnt	-	-
КТ105-2	Tnt + Qz	1М NaF	550	6.3	-	Tnt + Qz	-	-
КТ109-1	Tnt	1М KF	650	7.3	10.3	Tnt	-	-
КТ109-2	Tnt + Qz	1М KF	650	7.3	7.0	Tnt+Pchl+ gl+Rip	1.3	4.7
КТ111-1	Tnt	1М NaF	650	6.3	8.5	Tnt	-	-
КТ111-2	Tnt + Qz	1М NaF	650	6.3	7.0	Tnt+Pchl+gl	-	-
263-2	Tnt+Qz	1М KF	750	7.3	6.0	Tnt+Qz+gl1+gl2+ гиер	2.6	5.8
265-1	Tnt	1М NaF	750	6.3	-	Tnt	-	-
265-2	Tnt+Qz	1М NaF	750			Tnt + Qz + gl	-	-
КТ107-1	Tnt	1М KF	850	7.3	7.0	Tnt	-	-
КТ108-2	Tnt+Qz+гран	1М KF	850	7.3	5.5	Tnt+Mcl+gl	3.2	6.4
P = 5 кбар								
КТ114-1	Tnt	1М KF	550	-	-	Tnt+Pchl+Cry+gl	0.3	1.2
КТ114-2	Tnt+Qz	1М KF	550	-	-	Tnt + Rip + gl	0.3	1.4
КТ113-1	Tnt	1М KF	650	7.3	9.5	Tnt+Pchl	-	-
КТ113-2	Tnt+Qz	1М KF	650	7.3	8.0	Tnt + Rip + gl	1.0	1.5
КТ112-1	Tnt	1М KF	750	7.3	9.5	Tnt + Pchl	-	-
КТ112-2	Tnt+Qz	1М KF	750	7.3	6.0	Tnt+Rip+gl1+gl2	1.0	5.3
КТ115-1	Tnt	1М KF	850	-	-	Tnt+Pchl+gl+Cry	8.6	5.7
КТ115-2	Tnt+Qz	1М KF	850	-	-	Tnt+gl1+gl2	3.4	10.4

1) содержания  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (мас.%) в силикатных стеклах

2) – индексы минералов: Cry – криолит, gl – стекло, Mcl – микролит, Pchl – пирохлор, Qz – кварц, Rip – риппит, Tnt – танталит, гиер – гиератит, гран – гранит.

5. Содержание тантала в силикатных расплавах, равновесных с танталитом (в присутствии кварца (или гранита) показано на рис. 3. Видно, что концентрация тантала в силикатных расплавах уменьшается с понижением температуры: при давлении 1 кбар от 6.4 мас.%  $Ta_2O_5$  (850°C) до 4.7 мас.%  $Ta_2O_5$  (650°C); при давлении 5 кбар от 5.6 мас.%  $Ta_2O_5$  (850°C) до 1.4 мас.%  $Ta_2O_5$  (550°C). В одном опыте (КТ-115-2) наблюдается концентрация  $Ta_2O_5$  до 10.4 мас.%.

6. Концентрация фтора в силикатных расплавах при давлении 5 кбар практически не зависит от температуры и составляет ~0.9 мас.%, при снижении давления до 1 кбар содержание фтора увеличивается до ~4.8 мас.%.

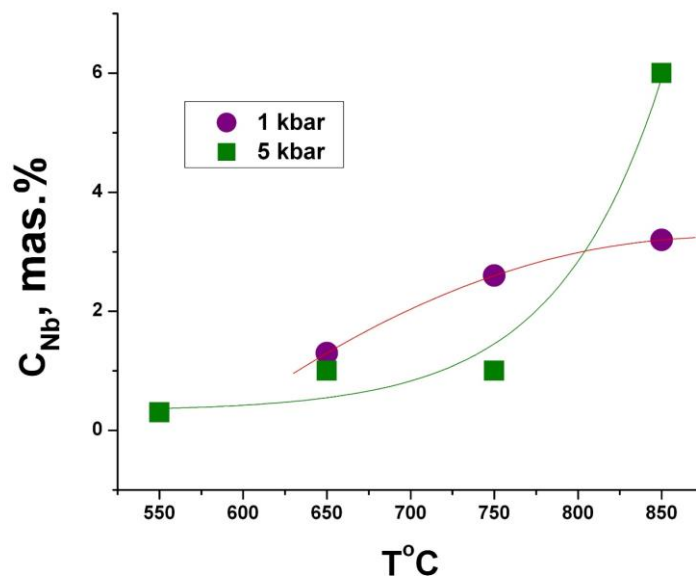


Рис. 2. Концентрация Nb в силикатных расплавах, равновесных с танталитом при 550 -850°C и давлении 1 и 5 кбар.

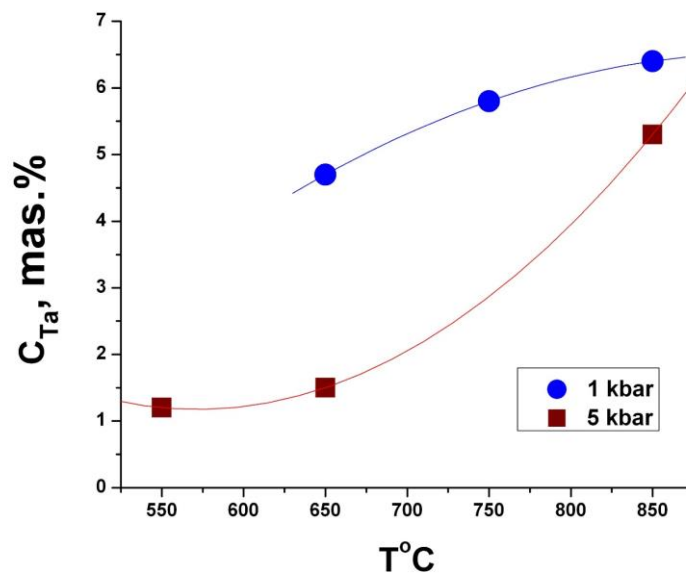


Рис. 3. Концентрация Ta в силикатных расплавах, равновесных с танталитом при 650 -850°C и давлении 1 и 5 кбар.

В целом из результатов экспериментов следует, что образующиеся силикатные расплавы могут служить фазой – концентратором ниобия и тантала. Причем, содержание тантала в стеклах в целом увеличивается с понижением давления и увеличением концентрации фтора. Таким образом, в условиях кристаллизации остаточных расплавов литий-фтористых гранитов, при снижении давления и присутствия флюида, содержащего фториды калия и натрия будут образовываться остаточные щелочные силикатные расплавы, содержащие воду и фтор. Они могут служить фазой – концентратором тантала, которая при ее кристаллизации будет давать породы, сходные с рудными апогранитами.

*Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0003.*

**EXPERIMENTAL STUDY OF THE PHASE RELATIONS OF PYROCHLORE AND TANTALITE IN THE SYSTEM  $H_2O - KF \pm NaF \pm Qz$  AT TEMPERATURE 650 – 850°C AND PRESSURE 1 – 5 KBAR**

**Kotelnikov A.R.<sup>1</sup>, Korzhinskaya V.S.<sup>1</sup>, Suk N.I.<sup>1</sup>, Kotelnikova Z.A.<sup>1,2</sup>, Akhmedzhanova G.M.<sup>1</sup>,  
Van K.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, RAS*

<sup>2</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, RAS  
kotelnik@iem.ac.ru*

**Abstract.** To assess the phase relationships of minerals - concentrators of Nb, Ta – pyrochlore and tantalite in the range of TP-parameters corresponding to the final stages of magmatic and the beginning of hydrothermal processes, experiments were carried out on the interaction of these minerals with a 1 M solution of KF (NaF) with the addition of a silicate substance ( $SiO_2$ ) in system. The experiments were carried out on high gas pressure vessel. The formation of new phases – tantalum-containing rippit and silicate glass enriched in fluorine, containing significant amounts of Nb, Ta – is shown. The application of the obtained experimental data to the processes of formation of tantalum-niobate ore deposits is discussed.

*Key words: experiment, phase relations, pyrochlore, tantalite, magmatic and hydrothermal processes*

**МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ РУД ТАНТАЛО-НИОБАТОВ В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ  
ЗАБАЙКАЛЯ ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

**Котельников А.Р.<sup>1</sup>, Чевычелов В.Ю.<sup>1</sup>, Сук Н.И.<sup>1</sup>, Коржинская В.С.<sup>1</sup>,  
Котельникова З.А.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН

<sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН  
kotelnik1950@yandex.ru

**Аннотация.** Для оценки условий и механизма процессов образования тантало-ниобиевых руд изучена растворимость Ta-Nb минералов в гранитоидных расплавах в зависимости от состава и TP-параметров. Показана возможность накопления Ta и Nb за счет процессов магматической дифференциации и образования специфических литий-фтористых гранитов. Экспериментально изучены фазовые соотношения в системах тантало-ниобат – кварц – раствор фторида калия в широком интервале TP- параметров. Показана концентрация Ta и Nb в жидких фазах изученной системы. В природных условиях при обработке Li-F гранитов щелочными фтор- и силикатсодержащими флюидами (система H<sub>2</sub>O – KF – SiO<sub>2</sub>) при 750-650°C и давлении 2-3 кбар образуются специфические щелочно-силикатные раствор-расплавы с высоким содержанием фтора, которые могут содержать до ~1 мас. % Nb. Таким образом, экспериментально показана возможность образования тантало-ниобиевых месторождений по двухстадийной модели процесса рудогенеза, теоретически предсказанной в работах Г.П. Зарайского и Ф.Г. Рейфа.

*Ключевые слова:* литий-фтористые граниты, тантало-ниобаты, флюид, рудогенез

Разработка новых критериев прогноза и поисков редкометальных месторождений требует более четких представлений об условиях их образования, чем это имеет место в настоящее время. В работе Г.П. Зарайского и др. (2009) показано, что в ряду гранодиорит – биотитовый гранит – лейкогранит – литий-фтористый гранит – руда в соответствии со степенью дифференциации остаточные расплавы обогащаются редкими металлами (Ta, Nb, Sn, W, Mo, Be). Например, содержание Ta в ряду биотитовый гранит – лейкогранит – метасоматически неизмененный Li-F гранит возрастает почти на порядок.

В качестве эталонных месторождений мы рассматриваем детально изученные танталовые месторождения Восточного Забайкалья (Орловское и Этыкинское), расположенные в альбитизированных и грейзенизированных Li-F гранитах («апогранитах» по А.А. Беусу и др., 1962). Их открытие в середине 50-х годов XX века стимулировало поиски и находки аналогичных месторождений в других районах мира. Пока таких месторождений известно немного. Среди них можно назвать Вознесенское, Пограничное, Снежное в России, Йичун, Гейян, Нанпин, Лиму в Китае, Абу-Даббаб и Нувейби в Египте, Эшасьер (Бовуар) во Франции, Фуке в Тайланде. Значительно шире во всем мире распространены сами Li-F граниты и их субвулканические аналоги – онгониты, всегда несущие повышенные концентрации Ta, Nb, Li, Rb, Cs, Be, Sn, W и других редких металлов. Во многих случаях с Li-F гранитами связаны рудопроявления тантала и признаки непромышленной минерализации. Можно полагать, что перспективы открытия новых месторождений тантала данного типа в мире достаточно высоки. Но для этого необходимо иметь отчетливые представления об условиях их образования.

Рудоносные Li-F граниты принадлежат к гранитоидам щелочноземельного ряда. По морфологии они представляют собой, небольшие куполообразные тела 0.5 -2 км в диаметре («штоки»), сложенные примерно в равных соотношениях кварцем, альбитом и микроклином (часто амазонитом), с небольшим количеством литиевых слюд (лепидолита, циннвальдита) и топаза. Промышленное оруденение распространяется на глубину не более 100 м от контакта с кровлей и представлено мелкой рассеянной вкрапленностью колумбита-танталита, реже

микролита в альбитизированных и грейзенизированных гранитах. Таким образом, рудами являются сами минерализованные граниты в верхней части куполов. Руды бедные (0.010 - 0.034%), месторождения по запасам мелкие и средние - от первых тыс. до 10 -15 тыс. т., но их морфология благоприятна для разработки открытым способом - неглубокими карьерами. К тому же для руд характерно повышенное Ta/Nb отношение (1.2 -1.5).

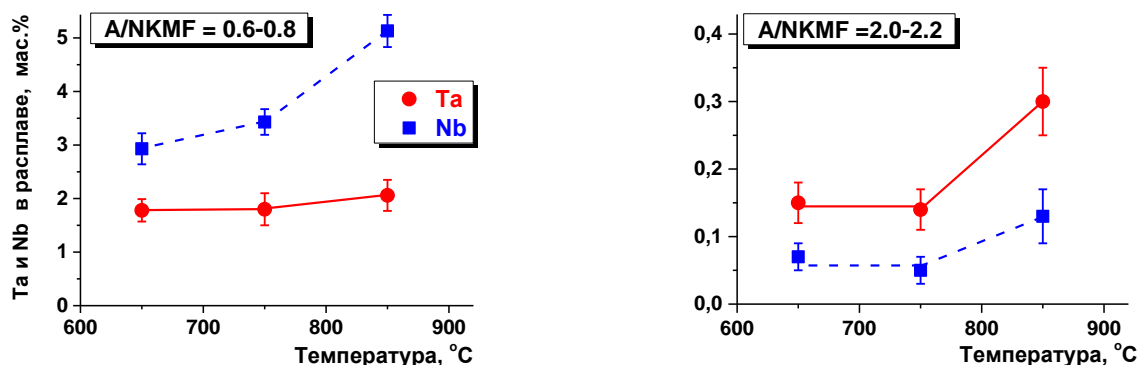
Наиболее общепринятыми являются генетические представления В.И. Коваленко (Коваленко В.И., 1977), согласно которым, редкометалльные Li-F граниты, вмещающие танталовые руды, образуются в результате максимально глубоко продвинутого кристаллизационного фракционирования обычной гранитной магмы в специфических условиях, обеспечивающих поэтапное накопление в остаточном гранитном расплаве F, Li, Ta, Nb и других редких металлов. Убедительным подтверждением этой гипотезы является отчетливая унаследованность геохимической, петрохимической и минералогической специфики в ряду дифференциации: биотитовый гранит → лейкогранит → литий-фтористый гранит. Альтернативной гипотезой является представление А.А. Беуса и др. (Беус А.А. и др., 1962) о гидротермальном привносе F, Li, Ta, Nb и др. из магматического очага потоком восходящего водного флюида с отложением редких металлов в куполах обычных биотитовых гранитов, превращенных в результате метасоматической переработки в альбитизированные и грейзенизированные породы («апограниты») с литиевыми слюдами и топазом. Главный аргумент этой гипотезы – тесная связь танталовых руд с альбитизацией и грейзенизацией гранитов. Также существует гипотеза автономного магматического происхождения Li-F гранитов из нижнекорового или мантийного источника, которая основана на аномально высоком содержании редких металлов в Li-F гранитах, их специфическом облике, присутствии литиевых слюд, топаза, обнаружении в них отдельных «мантийных меток». Экспериментальные исследования могут дать новые критерии для выбора и разработки генетической модели.

Для оценки наиболее вероятной гипотезы рудогенеза на магматическом этапе нами были проведены экспериментальные исследования. Были определены максимальные содержания (растворимости) Ta и Nb в водонасыщенных кислых расплавах, оценены коэффициенты диффузии этих элементов в расплаве, а также изучено их распределение между водным фторидным флюидом и расплавом (Чевычелов и др., 2010). В экспериментах были использованы как переплавленные Li-F граниты Орловского месторождения (мол.  $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+CaO+MnO+FeO) = 1.3$ ), так и модельные кислые стекла с мол.  $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O) = A/NK = 1.7, 1.1$  и  $0.64$ , с концентрацией  $SiO_2 \sim 73 - 75$  мас.%,  $Na_2O/K_2O \sim 1.55$  и добавками  $\sim 2.5$  мас.% LiF и по  $\sim 0.5$  мас.% MnO и FeO. В качестве растворяемого минерала использовали природный колумбит  $(Mn,Fe)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$ . Опыты проводили на установке высокого газового давления с внутренним нагревом, конструкции ИЭМ РАН, в широком диапазоне температуры и давления ( $T = 650-980^\circ C$ ,  $P = 0.3 - 4$  кбар). Длительность опытов составляла 3 -7 суток.

В результате экспериментальных исследований установлено, что состав (глиноземистость-щелочность) расплава оказывает самое сильное влияние на растворимость колумбита. В щелочном расплаве ( $A/NK = 0.64$ ) растворимость достигает 5 мас.% по концентрации Nb и более 2 мас.% по танталу. В субглиноземистом гаплогранитном расплаве ( $A/NK = 1.1$ ) растворимость колумбита в 10 раз ниже, и она снижается еще в 2 раза в высокоглиноземистом расплаве ( $A/NK = 1.7$ ). В целом эта растворимость снижается на  $\sim 1$  порядок для Ta и почти на  $\sim 2$  порядка для Nb, т.е. в щелочном расплаве выше концентрация Nb, а в глиноземистом – Ta (Рис. 1). Температурная зависимость растворимости положительная, но выражена слабее, чем композиционная. В субглиноземистом расплаве с понижением температуры от 850 до  $650^\circ C$  концентрации Ta и Nb уменьшается от 0.6 -0.8 - до 0.15 -0.05 мас.%. При этом весовое Ta/Nb отношение увеличивается от 0.7-0.6 до 2.8. Влияние давления на растворимость в изученном диапазоне (0.3 -4 кбар) несущественно.

Показано, что распределение Ta и Nb между водно-фторидным флюидом и гранитоидными расплавами резко смещено в пользу расплава ( $D_{Nb,Ta}^{fluid/melt} = 0.001-0.022$ ).





**Рис. 1.** Влияние состава и температуры на содержание Ta и Nb в гранитоидном расплаве в экспериментах по растворению колумбита ( $T=650-850^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1$  кбар,  $A/NKMF$  – мол.  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MnO} + \text{FeO})$  в расплаве).

Коэффициенты распределения Ta и Nb возрастают с уменьшением щелочности расплава и ростом температуры, причем для Nb они в 2-3 раза выше, чем для Ta. Установлено, что в ликвидусных и надсолидусных условиях Ta и Nb концентрируются в остаточном расплаве редкометальных Li-F гранитов, не переходя во флюид и не рассеиваясь в других минералах. С понижением температуры концентрация Ta в обогащенном глиноземом Li-F гранитном расплаве становится выше таковой Nb. С этим связано образование собственно танталовых месторождений, в рудах которых Ta/Nb отношение выше 1. Благодаря высокому содержанию F и  $\text{H}_2\text{O}$  температура солидуса таких гранитных расплавов может понизиться до  $570-630^{\circ}\text{C}$  и ниже. В близосолидусных условиях при насыщении расплава танталом Ta-содержащий колумбит способен кристаллизоваться напрямую из магматического расплава. Окончательное формирование танталовых руд в апикальных эндоконтактовых частях массива происходило в метасоматических условиях путем мобилизации и переотложения Ta водно-фторидными раствор-расплавами и флюидами.

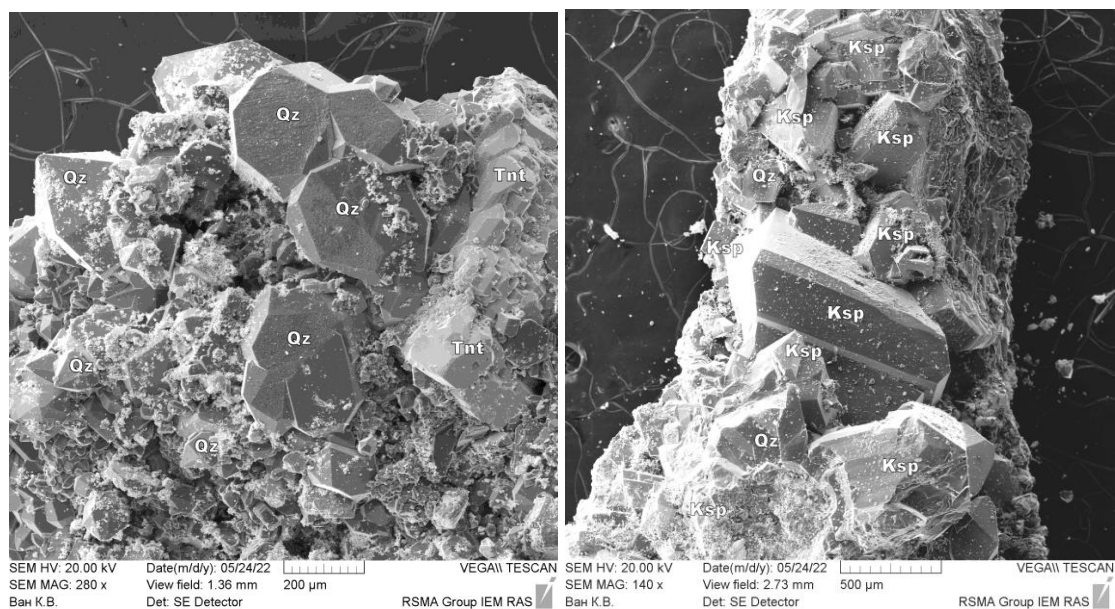
В метасоматически неизменных Li-F гранитах Орловского и Этыкинского месторождений содержание  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  составляет 30-50 ppm и дальнейшее концентрирование Ta до промышленного уровня 100 -350 ppm происходило в постмагматических условиях. Для изучения этих условий нами были проведены экспериментальные исследования системы Tnt (танталит,  $\text{Mn}(\text{Ta}_{0.65}\text{Nb}_{0.35})_2\text{O}_6$ )  $\pm$  Pchl (пирохлор)  $\pm$  Qz (кварц)  $\pm$  гранит в присутствии 0.5 -1M раствора KF при температуре  $550-850^{\circ}\text{C}$  и давлении 1 и 5 кбар. Опыты проводили в Pt ампулах, на установке высокого газового давления. Продолжительность опытов составляла 5-10 суток. Продукты опытов изучали: раствор – методами ИСП-МС и ААС; твердые продукты – методом микрозондового анализа. Для оценки фазового состава флюида применили метод синтетических флюидных включений в кварце.

Было показано, что при  $550^{\circ}\text{C}$  и давлении 1 кбар при исходной концентрации раствора 0.5M флюид гомогенен: встречены только Г + Ж включения. Если при тех же ТР-условиях повысить концентрацию исходного раствора до 1M, то флюид гетерогенизируется, о чем свидетельствует образование разнотипных включений. Система  $\text{H}_2\text{O} - \text{KF} - \text{SiO}_2$  относится к системам II-го типа, которые характеризуются наличием области несмесимости типа  $\text{Ж}_1 + \text{Ж}_2$ . При сосуществовании несмесимых фаз  $\text{Ж}_1 + \text{Ж}_2$  за счет реакции гидролиза с разделением компонентов:  $\text{KF} + \text{H}_2\text{O} = \text{HF}\uparrow + \text{KOH}\downarrow$  при этом более плотная фаза обогащается щелочными компонентами, а менее плотная – кислотными. При этом по реакции с Qz образуется силикаты щелочных металлов:  $2\text{KOH} + \text{SiO}_2 = \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . При снижении температуры в продуктах опытов наблюдаются стекла силикатов калия. Таким образом, в системе Pchl + Qz в присутствии 1M KF образуются силикатные раствор-расплавы. Это силикатные калиевые расплавы, содержащие много воды (>15 мас.%) и фтора (от 1 до 3 мас.%). Показано, что силикатная фаза содержит относительно высокие количества  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  – до 6 -8 мас.%. В системе Tnt + Qz в присутствии 1M KF также образуются щелочные

силикатные раствор-расплавы, содержащие фтор в количестве первых мас.%. При  $P = 1$  кбар в стеклах содержится до 3 мас.%  $Nb_2O_5$  и 4 -6 мас.%  $Ta_2O_5$ . При повышении давления содержания Ta и Nb несколько уменьшаются. Таким образом, можно заключить, что щелочные силикатные расплавы с высокими содержаниями  $H_2O$  и F могут концентрировать в себе значительные количества Ta и Nb.

Данные раствор-расплавы могут образовываться на заключительных этапах эволюции магматических расплавов в присутствии фторидного флюида  $(Na,K)F$ . Эти раствор-расплавы весьма подвижны и могут отжиматься из кристаллизующихся массивов Li-F гранитов в их апикальные, более холодные части. Для проверки возможности транспорта силикатного и Ta-Nb материала в гидротермальных условиях нами были проведены специальные опыты в условиях температурного градиента при  $P = 3.5$  кбар. Исходными материалами была модельная смесь полевого шпата, танталита и кварца. В качестве транспортной среды использовали раствор солей  $KF (NaF) + KCl (NaCl) + K_2CO_3 (Na_2CO_3) + NH_4Cl$  с общей концентрацией солей 25-30 мас.%. Составы рудогенерирующих флюидов подбирали исходя из многочисленных данных изучения флюидных включений в минералах и экспериментальных данных по фазовым равновесиям (Рейф, 1990; Дамдинов и др., 2019). Опыты проводили в заваренных Pt ампулах при градиенте  $\sim 7-10$  град./см. Температура внизу ампулы –  $700^\circ C$ , вверху ампулы –  $650^\circ C$ . Данные параметры были оценены для образования апогранитов Орловки по структурному состоянию полевых шпатов и по изучению плотностей углекислотных флюидных включений. За время опыта (14 суток) осуществлен полный перенос вещества (масса  $\sim 1.5$  г) в верхнюю часть ампулы (Рис. 2). Таким образом, показана возможность одновременного переноса силикатного и Ta-Nb вещества в градиентных условиях.

Наши экспериментальные данные однозначно подтверждают ведущее значение кристаллизационного фракционирования гранитной магмы в обеспечении постадийного концентрирования Ta в расплаве при образовании танталовых месторождений, связанных с Li-F гранитами.



**Рис. 2.** Кристаллы, образованные в результате переноса вещества в верхнюю часть ампулы. Qz – кварц, Ksp – калиевый полевой шпат, Tnt – танталит.

Это обеспечивает увеличение концентрации Ta от  $\sim 5$  до  $\sim 30-50$  ppm в Li-F гранитах. Дальнейшее концентрирование тантала до промышленного уровня 100-350 ppm, по-видимому, происходит гидротермально-метасоматическим путем в процессе грейзенизации и альбитизации Li-F гранитов постмагматическими флюидами с переотложением ранее кристаллизовавшихся аксессуарных тантало-ниобатов в верхней части гранитных куполов

под экраном ороговикованной сланцевой кровли. Экспериментально показано, что под воздействием солевого гетерофазного фторидного флюида в силикатной системе при 650-550°C происходит образование водных щелочных силикатных раствор-расплавов, обогащенных солевыми компонентами (фторидами, хлоридами, карбонатами). Общая соленость подобных раствор-расплавов достигает 20-30 мас.%. Эти раствор-расплавы могут концентрировать в себе Ta и Nb до первых мас.%. Отсадка силикатного и рудного вещества (образование парагенезисов  $F_{sp} + Qz + Tnt$ ) осуществляется на контакте движущихся вверх раствор-расплавов с вмещающими породами. Кристаллизация раствор-расплавов происходит за счет снижения давления, температуры и сброса воды.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беус А.А., Северов Э.А., Ситнин Ф.Ф., Субботин К.Д. Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). Москва: Изд-во АН СССР, 1962. 196 с.
2. Дамдинов Б. Б., Дамдинова Л. Б., Жмодик С. М., Миронов А. Г. Состав и условия формирования золотоносных пирротиновых руд Восточного Саяна (на примере рудопроявления Ольгинское) // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. №5. С. 666 – 687.
3. Зарайский Г.П., Аксюк А.М., Девятова В.Н., Удоратина О.В., Чевычелов В.Ю. Цирконий-гафниевый индикатор фракционирования редкометалльных гранитов // Петрология. 2009. том 17. №1. С. 28-50.
4. Коваленко В.И., Петрология и геохимия редкометалльных гранитоидов. Новосибирск: Наука, 1977. 207 с.
5. Рейф Ф.Г. Рудообразующий потенциал гранитов и условия его реализации. М.: Наука, 1990. 182 с.
6. Чевычелов В.Ю., Бородулин Г.П., Зарайский Г.П. Растворимость колумбита  $(Mn,Fe)(Nb,Ta)_2O_6$  в гранитоидных и щелочных расплавах при 650-850°C и 30-400 МПа: экспериментальные исследования // Геохимия. 2010. № 5. С. 485-495.

#### **MODEL FOR FORMATION OF TANTALATE-NIOBATE ORES IN DEPOSITS OF TRANSBAIKALIA ACCORDING TO EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS**

**Kotelnikov A.R.<sup>1</sup>, Chevychelov V.Yu.<sup>1</sup>, Suk N.I.<sup>1</sup>, Korzhinskaya V.S.<sup>1</sup>, Kotelnikova Z.A.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS*

<sup>2</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry RAS*  
*kotelnik1950@yandex.ru*

**Abstract.** To assess the conditions and mechanism of the formation processes of tantalate-niobate ores, the solubility of Ta-Nb minerals in granitoid melts was studied depending on the composition and TP-parameters. The possibility of accumulation of Ta and Nb due to the processes of magmatic differentiation and the formation of specific lithium-fluorine granites is shown. The phase relationships in the systems of tantalate-niobate – quartz – potassium fluoride solution were experimentally studied in a wide range of TP-parameters. The concentrations of Ta and Nb in the liquid phases of the studied system are shown. At natural conditions, when Li-F granites are treated with alkaline fluorine- and silicate-containing fluids (system  $H_2O - KF - SiO_2$ ) at 750-650°C and pressure of 2-3 kbar, specific alkali-silicate solution-melts with high fluorine content are formed, which can contain up to ~1 wt. % Nb. Thus, the formation possibility of tantalate-niobate deposits according to the two-stage model of the ore genesis process, theoretically predicted in the works of G.P. Zaraisky and F.G. Reyf, is experimentally shown.

*Key words: lithium-fluoride granites, tantalate-niobates, fluid, ore genesis*

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖЕЛЕЗА С МЕТАНОМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 900 °С И ДАВЛЕНИИ 100 МПа.

Персиков Э.С.<sup>1</sup>, Аранович Л.Я.<sup>1,2</sup>, Бухтияров П.Г.<sup>1</sup>, Бондаренко Г.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН

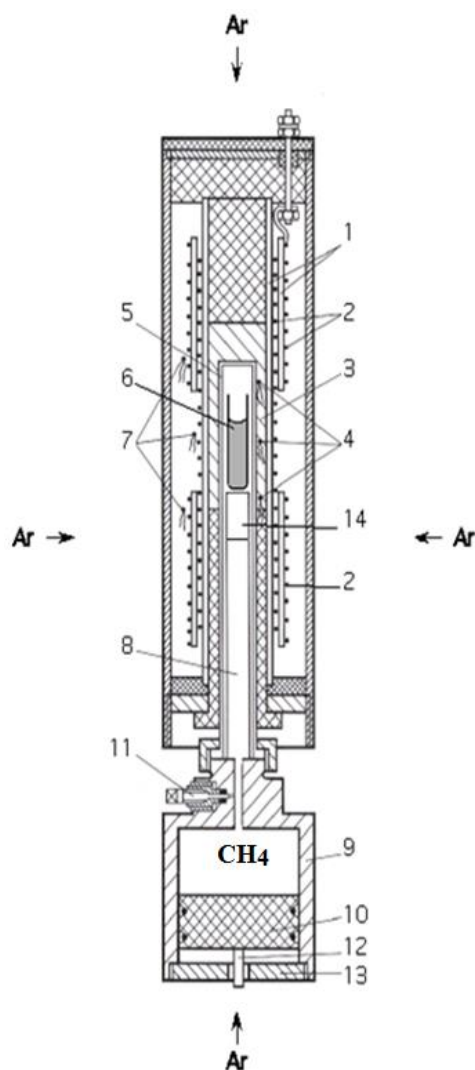
<sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН  
persikov@iem.ac.ru

**Аннотация.** С использованием оригинальной установки высокого газового давления впервые были проведены эксперименты по взаимодействию железа с метаном при температуре 900 °С и давлении 100 МПа. Отметим, что экспериментальные данные о возможности совместного растворения водорода и углерода в металлическом железе при высоких давлениях противоречивы. Комплексные методы (микрозонд, рамановская спектроскопия, расчеты баланса массы) используются для тщательного анализа состава металлических фаз, образующихся в экспериментах. В отличие от ранее изученной системы Fe<sub>3</sub>C-H<sub>2</sub>, когда Fe реагирует с метаном, происходит активное взаимодействие углерода, образовавшегося за счет пиролиза метана, с железом вплоть до синтеза карбида Fe<sub>3</sub>C.

*Ключевые слова:* железо, метан, давление, высокая температура, взаимодействие

Роль водорода, самого распространенного элемента нашей Галактики, в природных процессах чрезвычайно разнообразна и в последние годы привлекает все большее внимание петрологов и геохимиков. В том числе важная проблема совместного вхождения водорода и углерода в металлическое железо при высоких и сверхвысоких давлениях остаётся дискуссионной (Morard et al., 2017; Fei, Brosh, 2014; Narygina et al., 2011; Litasov et al., 2016; и др.). В предлагаемой работе приведены первые результаты опытов по взаимодействию Fe с метаном в открытых сапфировых и молибденовых ампулах при давлении 100 МПа, создаваемым чистым CH<sub>4</sub>, температуре 900°С и длительности опыта 24 часа. Эксперименты проводились на уникальной install высокого газового давления. Этот аппарат оснащен оригинальным внутренним устройством (Рис. 1), что позволило проводить длительные эксперименты при таких высоких температурах, несмотря на высокую проникающую способность водорода, образующемся в опытах за счет пиролиза метана (Persikov et al., 2020). Внутренние объёмы молибденового реактора (5) с открытой сапфировой и молибденовой ампулами со стартовыми образцами Fe, примерно по 200 мг (6) и уравнителем-разделителем (9) под поршнем (10), заполняли метаном при давлении 10 МПа с использованием специальной системы. Собранный таким образом аппарат вместе с внутренним нагревателем (2), размещали внутри сосуда высокого газового давления таким образом, чтобы ампулы с образцами (6) находилась в без-градиентной температурной зоне нагревателя. За счет перемещения поршня (10), давление метана во внутреннем объеме реактора (5) всегда сохранялось равным давлению газа (Ar) в сосуде в процессе опыта. В начале эксперимента давление аргона в сосуде и, соответственно, метана в реакторе (5) поднимали в течение одного часа до необходимого значения 100 МПа. Далее поднимали температуру опыта до необходимой величины 900°С. При указанных параметрах образцы выдерживались в автоматическом режиме в течение необходимого времени опытов (24 часа), после чего осуществлялась изобарическая закалка при выключенном внутреннем нагревателе установки. При этом достигалась достаточно высокая скорость закалки образца (~ 300 °С/мин). Погрешность измерения температуры опыта составляла ± 5°С, а давления метана ± 0.1 % отн. После изобарической закалки, сброса давления в сосуде и полного охлаждения, внутреннее устройство извлекалось из сосуда высокого газового давления, ампулы с образцами извлекались из молибденового реактора для последующего анализа фаз, образовавшихся во время опыта. В качестве исходного образца использовали кусочки чистого железа Fe. Химические составы исходных образцов Fe и полученных в опытах фаз

(Рис. 3), определяли с помощью цифрового электронного рентгеновского микроскопа CamScan MV2300 (VEGA TS 5130 MM), с приставкой для энерго-дисперсионного микроанализа INCA Energy 450 и WDS Oxford INCA Wave 700. Анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 kV с током пучка до 400 нА и времени набора спектров 50 -100 сек. Содержание углерода в закаленных образцах после опытов (см. таблицы, Рис. 3) определяли по разнице между суммами проанализированных элементов и стехиометрической. Это содержание С в образцах дополнительно контролировалось анализом результатов масс - баланса опыта. Качественное подтверждение наличие водорода в закаленном образце № 2153 выполнено с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (Рис. 2). Спектры комбинационного рассеяния были получены на спектрометре RM1000 (Renishaw), оснащенный CCD камерой, краевым фильтром и микроскопом Leica DMLM.

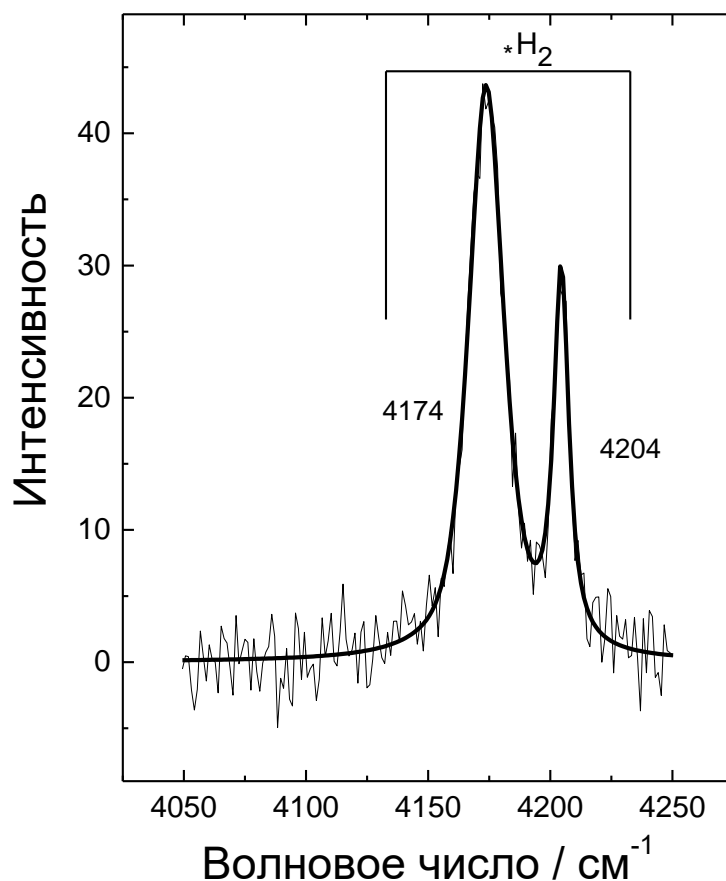
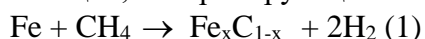


**Рис. 1.** Схема уникального внутреннего устройства и внутреннего нагревателя сосуда высокого газового давления.

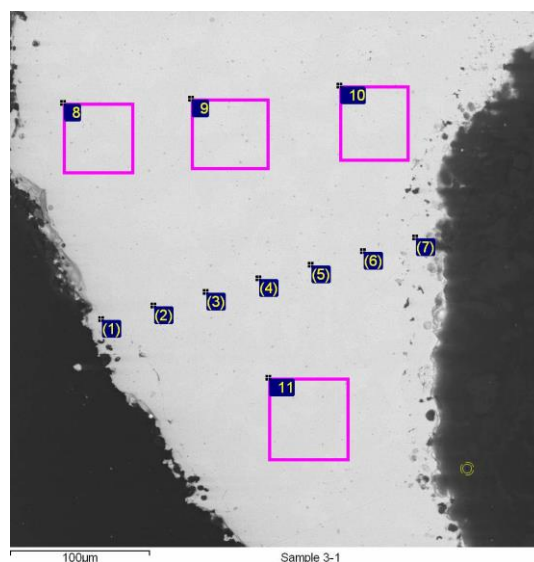
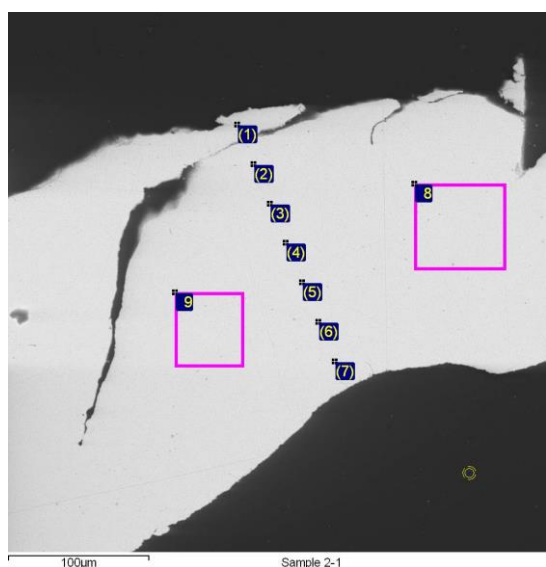
1, 3 - изоляторы; 2 - две обмотки нагревателя; 4 - три термопары для контроля температурного градиента вдоль ампул с образцами; 5 - молибденовая трубка; 6 - молибденовая и сапфировая ампулы с образцами Fe; 7 - две термопары для контроля температуры каждой обмотки нагревателя; 8 - сапфировый цилиндр; 9 - сосуд уравнивателя-разделителя; 10 - поршень уравнивателя-разделителя; 11 - клапаны; 12 - датчик для контроля положения поршня; 13 - крышка; 14 - ампула с кислородным буфером.

В отличие от ранее изученной системы  $\text{Fe}_3\text{C} - \text{H}_2$  при взаимодействии Fe с метаном происходит активное взаимодействие углерода, образовавшегося после пиролиза метана, с железом вплоть до синтеза карбида  $\text{Fe}_3\text{C}$  в молибденовой ампуле на поверхности образца (Рис. 3). Доказательством упомянутого пиролиза метана при параметрах опыта явилось большое количество сажи, обнаруженное в ампулах с образцами после опытов. Столь значительная степень пиролиза метана в опытах вероятно связана с каталитическим влиянием собственно образцов Fe, а также материала реактора и ампул, в большей степени Mo, и меньшей сапфира. На рисунке 3 представлены результаты микросондового анализа распределения углерода в образцах после опыта 2153. Эти результаты свидетельствуют об активном взаимодействии углерода с Fe на поверхности образцов с формированием карбида  $\text{Fe}_3\text{C}$  в молибденовой ампуле (Рис. 3б) и диффузионном распределением C в глубине образцов в обеих ампулах.

Реакция, контролирующая взаимодействие Fe с метаном:



**Рис. 2.** Спектр комбинационного рассеяния образца (опыт 2153) в области валентного колебания водорода (Persikov et al., 2020; Idalou et al., 2019)



Спектры	Fe	C
1	87,55	12,45
2	89,08	10,92
3	86,64	13,36
4	85,36	14,64
5	88,14	11,86
6	86,75	13,25
7	88	12
8	87,5	12,5
9	98,9	1,1

(a)

Спектры	Fe	C
1	76,49	23,51
2	74,61	25,39
3	74,81	25,19
4	88,47	11,53
5	85,1	14,9
6	66,67	33,33
7	65,1	34,9
8	85,86	14,14
9	86,03	13,97
10	76,55	23,45
11	82	18

(б)

**Рис. 3.** Растровые микрофотографии в отраженных электронах и распределение С в продуктах закалки образцов Fe под давлением метана, опыт 2135 (в таблицах ат. %)

(а) – образец Fe в сапфировой ампуле,

(б) – образец Fe в молибденовой ампуле

Источники финансирования: РФФ, грант № 20-22-00124 и частично госзадание в рамках темы № FMUF-2022-0004 ИЭМ РАН

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Idalou C., Hirschmann, M.M. Jacobsen, S.D. Le Losq C. (2019). Raman spectroscopy study of C-O-H-N speciation in reduced basaltic glasses: Implications for reduced planetary mantles.// *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **265**, 32-47.
2. Litasov K.D., Shatskiy A.F., Ohtani E. (2016). Interaction of Fe and Fe<sub>3</sub>C with Hydrogen and Nitrogen at 6–20 GPa: a Study by in Situ X-Ray Diffraction. // *Geochem. Inter.*, **54**, 914–921
3. Fei Y., Brosh E. (2014). Experimental study and thermodynamic calculations of phase relations in the Fe–C system at high pressure. // *Earth and Planetary Science Letters*, **408**, 155–162.
4. Morard G., Andrault D., Antonangeli D., et al. (2017). Fe–FeO and Fe–Fe<sub>3</sub>C melting relations at Earth's core–mantle boundary conditions: Implications for a volatile-rich or oxygen-rich core. // *Earth and Planetary Science Letters*, **473**, 94–103.
5. Narygina, O., Dubrovinsky, L. S., McCammon, C. A., et al. (2011). X-ray diffraction and Meosbauer spectroscopy study of fcc iron hydride FeH at high pressures and implications for the composition of the Earth's core. // *Earth and Planetary Science Letters*, **307**, 409–414.
6. Persikov E. S., Bukhtiyarov P. G., Aranovich L. Ya., Shchekleina M.D. (2020). Features of hydrogen interaction with basaltic melts at pressures 10 - 100 MPa and temperatures 1100 – 1250 °C. // *Chemical Geol.*, 556, p., 5 December.

**SOME FEATURES OF THE PROCESS OF INTERACTION OF IRON WITH METHANE  
AT A TEMPERATURE OF 900 °C AND A PRESSURE OF 100 Mpa**

**Persikov E. S.<sup>1</sup>, Aranovich L.Ya<sup>1,2</sup>, Bukhtiyarov P. G.<sup>1</sup>, Bondarenko G.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Experimental Mineralogy RAS*, <sup>2</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography,  
Mineralogy and Geochemistry RAS*  
*persikov@iem.ac.ru*

**Abstract.** Using the original high-gas pressure unit, experiments were performed for the first time on the interaction of iron with methane at a temperature of 900 °C and a pressure of 100 MPa. Note that the experimental data on the possibility of the joint entry of hydrogen and carbon into metallic iron at high pressures are contradictory. Complex methods (microprobe, Raman spectroscopy, mass balance calculations) are used for a thorough analysis of the composition of the metal phases formed in hardening experiments. Unlike the previously studied Fe<sub>3</sub>C-H<sub>2</sub> system, when Fe reacts with methane, there is an active interaction of carbon with iron up to the synthesis of Fe<sub>3</sub>C carbide.

*Keywords: iron, methane, pressure, high temperature, interaction*



**МЕТАЛЛ-СИЛИКАТНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В АНДЕЗИТОВЫХ РАСПЛАВАХ,  
ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ С ВОДОРОДОМ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ).**

**Персиков Э.С.<sup>1</sup>, Бухтияров П.Г.<sup>1</sup>, Аранович Л.Я.<sup>1,2</sup>, Некрасов А.Н.<sup>1</sup>, Косова С.А.<sup>1</sup>**

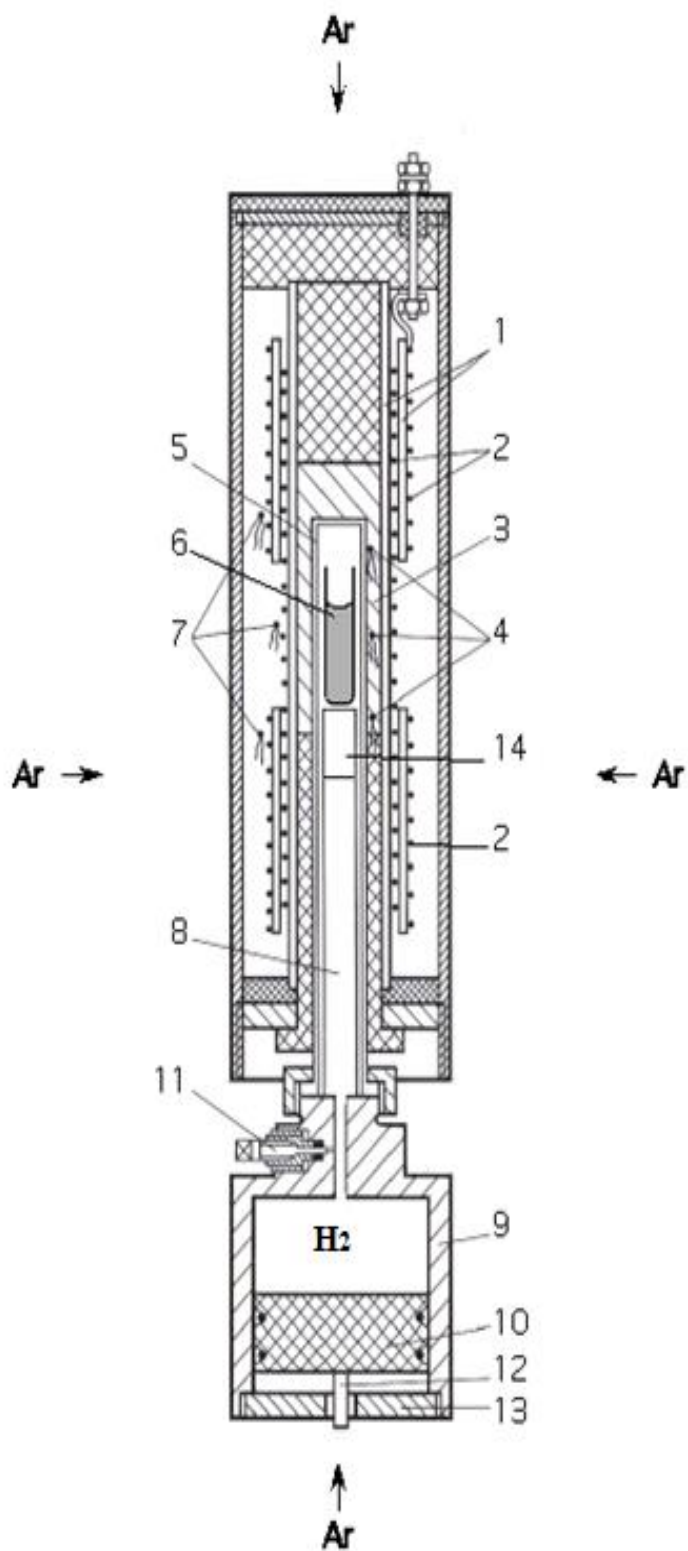
<sup>1</sup>*Институт экспериментальной минералогии РАН.*

<sup>2</sup>*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН  
persikov@iem.ac.ru*

**Аннотация.** Установлено, что, несмотря на высокий восстановительный потенциал системы  $H_2$  - андезитовый расплав, реакции окисления водорода и восстановления оксидов Fe в расплаве не идут до конца. Первоначально однородные андезитовые расплавы становятся неоднородными.  $H_2O$  образуется во флюидной фазе (изначально чистый водород);  $H_2O$  (0.1 – 0.5 мас. %) растворяется в андезитовых расплавах, а мелкие металлические капли ликвационной текстуры образуются в них при температуре, значительно ниже температуры плавления металла. В наших экспериментах металлические капли образуются при температурах ниже температуры плавления железа (~ 300 °С) при атмосферном давлении. Процесс формирования жидко-подобной структуры Fe (преимущественно мелкие сферы в несколько микрон) за счет окислительно-восстановительных реакций, несомненно, сложен.

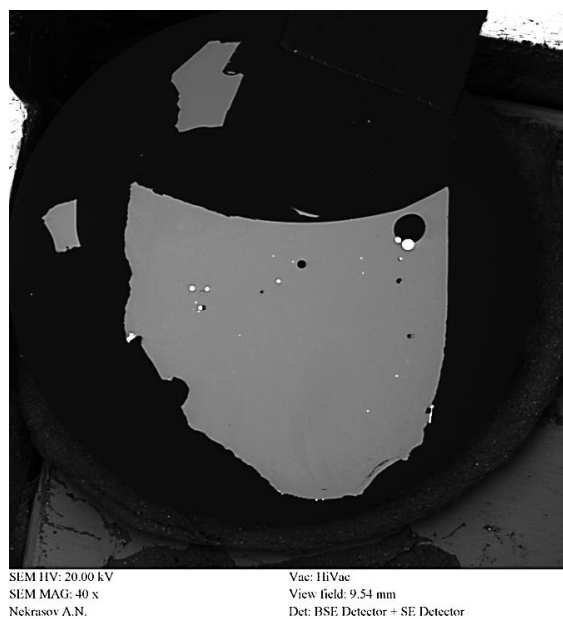
*Ключевые слова:* андезит, водород, давление, высокая температура, взаимодействие

Получены первые экспериментальные данные по взаимодействию андезитовых расплавов с водородом при температуре 1250°С, давлении водорода 100 МПа в восстановительных условиях ( $f(O_2) = 10^{-13} - 10^{-14}$ ). Эксперименты проведены с использованием оригинальной установки высокого газового давления. Установка включает систему сжатия газа (Ar), создающего давление в сосуде высокого газового давления с внутренним нагревом. Внутри этого сосуда установлено уникальное устройство, которое впервые обеспечивает проведение длительных экспериментов при высоких температурах и давлениях водорода (Рис. 1). В опытах использованы природные образцы андезита вулкана Авача (Камчатка). После вывода установки в режим опыта по температуре и давлению водорода, осуществлялась выдержка в 5 часов при этих параметрах, а затем проводили быструю (~ 300 °С/мин) изобарическую закалку. На основе экспериментов установлены следующие особенности процесса взаимодействия водорода с андезитовым расплавом. Как ранее установлено в системе базальт-водород (Persikov et al., 1990; Persikov et al., 2019, 2019a), в системе андезитовый расплав-водород также первоначально однородные расплавы становятся гетерофазными.  $H_2O$  образуется во флюидной фазе (изначально чистый водород);  $H_2O$  (0.1 – 0.5 мас. %) растворяется в андезитовых расплавах, а мелкие металлические капли ликвационной текстуры образуются в них при температуре, значительно ниже температуры плавления металлов. В наших экспериментах металлические капли образуются при температурах ниже температуры плавления железа (~ 300 °С) при атмосферном давлении. Процесс формирования жидко-подобной структуры Fe (преимущественно мелкие идеальные сферы диаметром до 100 микрон, (Рис. 2(б)) за счет окислительно-восстановительных реакций, несомненно, сложен. Отметим, что структура и размеры экспериментально полученных металлических обособлений хорошо согласуются с природными данными о находках небольших количеств металлической фазы, прежде всего железа в магматических породах различного состава и генезиса в условиях земной коры (Oleynikov, 1985; Ryabov et al., 1985).

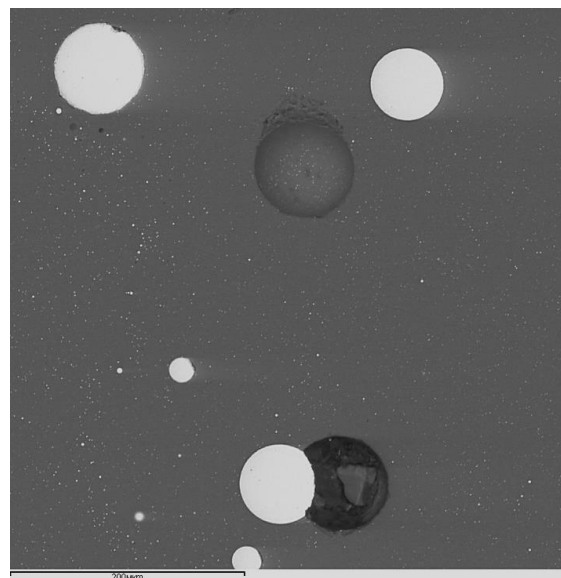


**Рис. 1.** Схема уникального внутреннего устройства и внутреннего нагревателя сосуда высокого газового давления.

1, 3 - изоляторы; 2 - две обмотки нагревателя; 4 - три термопары для контроля температурного градиента вдоль ампулы с образцом; 5 - молибденовая трубка; 6 - молибденовая ампула с образцом андезита; 7 - две термопары для контроля температуры каждой обмотки нагревателя; 8 - сапфировый цилиндр; 9 - сосуд уравнителя-разделителя; 10 - поршень уравнителя-разделителя; 11 - клапаны; 12 - датчик для контроля положения поршня; 13 - крышка; 14 - ампула с кислородным буфером



(a)



(б)

**Рис. 2.** Результат опыта по взаимодействию андезитового расплава с водородом. Растровая микрофотография в отраженных электронах закалочного образца; (а) - поперечное сечение образца после опыта - это андезитовый расплав (стекло) с мелкими шариками металлической фазы и незначительно более кислым составом (таблица 1); (б) – шарики металлической фазы, обнаруженные в андезитовом расплаве (темный цвет - силикатное стекло (состав см. таблицу 1), белый цвет - металлическая фаза, состав см. таблицу 2.).

**Таблица 1.** Химические составы (мас. %) и структурно-химический параметр (100NBO/T) исходных стекол андезита и расплавов (стекла) после экспериментов под давлением водорода

Компоненты	№ 2156	Андезит Авача, переплавлен, исходное стекло
SiO <sub>2</sub>	60.77	58.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.69	16.62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	1.0
FeO	3.33	5.66
MnO	0.1	0.11
MgO	5.58	5.59
CaO	7.0	6.77
Na <sub>2</sub> O	4.28	4.18
K <sub>2</sub> O	1.38	1.32
TiO <sub>2</sub>	0.66	0.59
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09	0.20
H <sub>2</sub> O-	0.2	0.11
Sum	100.08	100.95
100NBO/T	35.6	39.1

Примечание: Приведены средние значение из анализа 23 точек каждого образца.

**Таблица 2.** Химические составы (мас. %) металлических фаз в андезитовых расплавах (закаленных образцах) после экспериментов под давлением водорода

<b>Компоненты</b>	<b>№ 2156</b>
<b>Fe</b>	<b>97.25</b>
<b>Mg</b>	<b>0.03</b>
<b>Ti</b>	<b>0.1</b>
<b>O</b>	<b>0.6</b>
<b>Si</b>	<b>0.04</b>
<b>Ca</b>	<b>0.15</b>
<b>P</b>	<b>1.2</b>
<b>Sum</b>	<b>99.37</b>

Примечание:

1. Результаты, представленные в таблице, являются средними значениями из 7 измерений.
2. Концентрации всех примесных элементов (Si, Ca, Ti, Mg) в металлических фазах определяются приближенно, так как эти значения находятся в пределах аналитических погрешностей.

*Источники финансирования: РНФ, грант № 20-22-00124 и частично госзадание в рамках темы № FMUF-2022-0004 ИЭМ РАН*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Native metals in igneous rocks (1985) All-Union conference. Abstracts, part 1. Ed. B.V. Oleynikov). Yakutsk: YB of USSR Acad. Sci. 188 p. (in Russian).
2. Persikov E.S., Zharikov V.A., Bukhtiyarov P.G., Pol'skoy S.F. (1990) .The effect of volatiles on the properties of magmatic melts. //Eur. J. Mineral., **2**, 621- 642.
3. E.S. Persikov, P.G. Bukhtiyarov, L.Ya. Aranovich, A.N. Nekrasov, O.Yu. Shaposhnikova (2019) Experimental modeling of formation of native metals (Fe,Ni,Co) in the earth's crust by the interaction of hydrogen with basaltic melts. //Geohemistry International, **57**, No. 10, pp. 1035–1044.
4. Persikov E. S., Bukhtiyarov P. G., Aranovich L. Ya., Shchekleina M.D. (2019a). Features of hydrogen interaction with basaltic melts at pressures 10 - 100 MPa and temperatures 1100 - 1250 °C. Programme and Abstracts. 11-th Silicate Melt Workshop. La petite Pierre, France. 1-5 October, p. 64.
5. Ryabov V. V., Pavlov A. L., Lopatin G. G. (1985) Native iron in Siberian traps. Novosibirsk: Nauka SB RAS, 167 p. (in Russian) .

**METAL-SILICATE SEPARATION IN ANDESITE MELTS INTERACTING WITH HYDROGEN (EXPERIMENTAL STUDY).**

**Persikov E. S.<sup>1</sup>, Bukhtiyarov P. G.<sup>1</sup>, Aranovich L.Ya<sup>1,2</sup>, Nekrasov A.N.<sup>1</sup> Kosova C.A.<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Institute of Experimental Mineralogy RAS, <sup>2</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS  
persikov@iem.ac.ru*

**Abstract.** It has been established that, despite the high reduction potential of the system H<sub>2</sub> - andesite melt, the reactions of hydrogen oxidation and reduction of Fe oxides in the melt do not go to the end. Initially, homogeneous andesite melts become heterogeneous. H<sub>2</sub>O is formed in the fluid phase (originally pure hydrogen); H<sub>2</sub>O (0.1 – 0.5 wt.%) dissolves in andesite melts, and small metallic droplets of liquification texture are formed in them at a temperature significantly lower than the melting point of the metal. In our experiments, metal droplets are formed at temperatures below the melting point of iron (~300 °C) at atmospheric pressure. The process of forming a liquid-like structure Fe (mainly small spheres of several microns) due to redox reactions is undoubtedly complex.

*Keywords: andesite, hydrogen, pressure, high temperature, interaction*

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С АНДЕЗИТ-БАЗАЛЬТОВЫМИ РАСПЛАВАМИ В УСЛОВИЯХ ДИНАМИЧЕСКОГО РЕЖИМА.

Персиков Э.С.<sup>1</sup>, Бухтияров П.Г.<sup>1</sup>, Аранович Л.Я.<sup>1,2</sup>, Шапошникова О.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН.

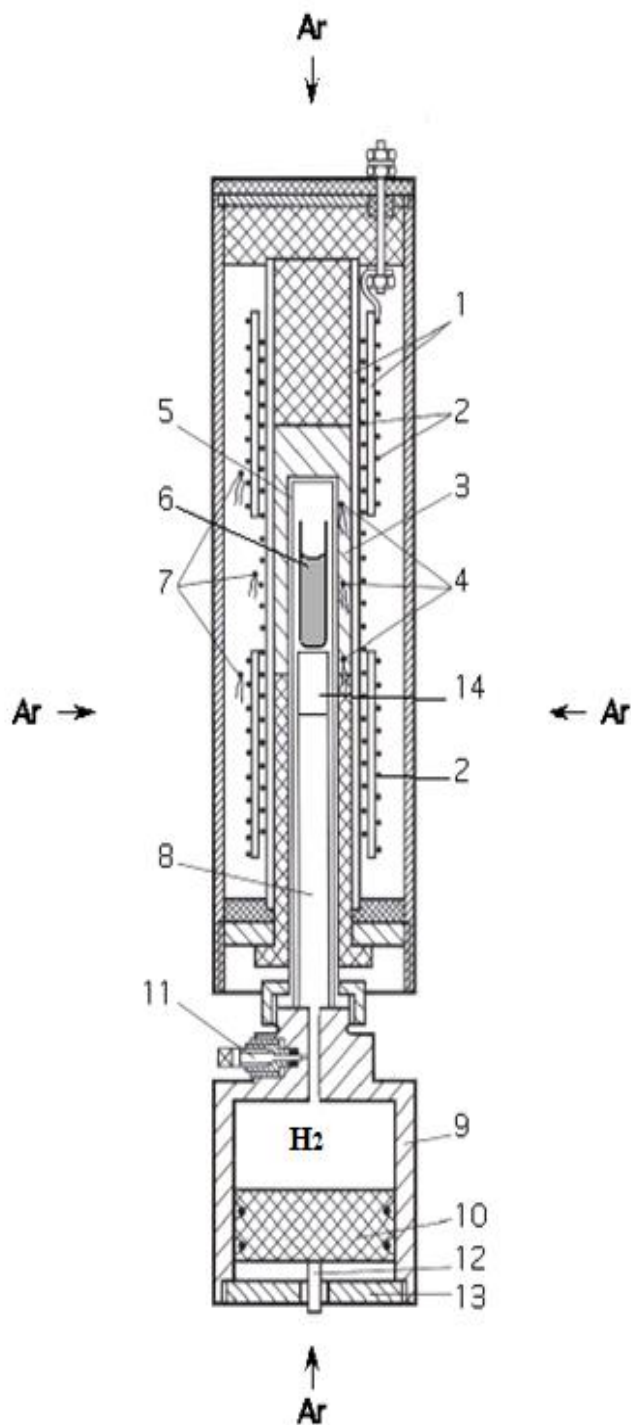
<sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН  
persikov@iem.ac.ru

**Аннотация.** Получены новые экспериментальные данные по взаимодействию магматических расплавов с водородом в динамическом режиме при температуре 1200 °С и давлениях водорода (75 - 100 МПа), позволяющие понять возможную роль водорода в процессах, протекающих в магмах в земной коре и вулканическом процессе в восстановительных условиях ( $f(\text{O}_2) = 10^{-13} - 10^{-14}$ ). В опытах использованы природные образцы магматических пород: магнезиальный базальт Северного прорыва вулкана Толбачик (Камчатка), и андезит вулкана Авача (Камчатка). На основе экспериментов показано, что сохраняются все особенности взаимодействия водорода с базальтовыми расплавами, установленные ранее в статических экспериментах, но при этом значительно увеличивается интенсивность выделения металлической фазы и степень подкисления исходных андезитовых и базальтовых расплавов.

*Ключевые слова:* базальт, андезит, расплав, водород, давление, высокая температура, взаимодействие

В продолжение наших ранних исследований (Persikov et al., 1990) получены новые экспериментальные данные по взаимодействию магматических расплавов с водородом при температуре 1200°С и давлениях водорода (75 - 100 МПа) в условиях динамического режима, позволяющие понять возможную роль водорода в процессах, протекающих в магмах в земной коре и вулканическом процессе в восстановительных условиях ( $f(\text{O}_2) = 10^{-13} - 10^{-14}$ ). Эксперименты проведены с использованием оригинальной установки высокого газового давления. Установка включает систему сжатия газа (Ar), создающего давление в сосуде высокого газового давления с внутренним нагревом. Внутри этого сосуда установлено уникальное устройство, которое впервые обеспечивает проведение длительных экспериментов при высоких температурах и давлениях водорода (Рис. 1). Динамический режим одного из опытов (№ 2105) приведены в подписи к таблице 1. В опытах использованы природные образцы магматических пород: магнезиальный базальт северного прорыва вулкана Толбачик (Камчатка) и андезит вулкана Авача, Камчатка (Таблица 1). На основе экспериментов установлены следующие особенности процесса взаимодействия водорода с магматическими расплавами в условиях динамического режима: 1. Несмотря на высокий восстановительный потенциал системы  $\text{H}_2$  – магматический расплав, реакции окисления водорода и полного восстановления оксидов металлов переменной валентности в расплаве не идут до конца. 2. Первоначально гомогенный магматический расплав становится гетерогенным: образовавшая  $\text{H}_2\text{O}$  растворяется в расплаве и во флюидной фазе (первоначально чистый водород); сохраняются все особенности взаимодействия водорода с базальтовыми расплавами, установленные ранее в статических экспериментах (Persikov et al., 2019, 2019a), но при этом значительно увеличивается интенсивность выделения металлической фазы ликвационной структуры (Рис. 2, 3; состав см. Таблица 2) и степень подкисления исходных андезитовых и базальтовых расплавов (Таблица 1). 3. Сложный процесс металл-силикатной ликвации в магматических расплавах при их взаимодействии с водородом может осуществляется при реальных температурах магм в природе ( $\leq 1200^\circ\text{C}$ ), значительно меньших соответствующих температур плавления железа ( $1560^\circ\text{C}$ ) (Рис. 2a). 4. Структура и размеры экспериментально установленных металлических обособлений хорошо

согласуется с природными данными о находках небольших количеств самородных металлов, прежде всего железа и его сплавов с никелем и кобальтом, в магматических породах различного состава и генезиса (Persikov et al., 2019, 2019a; Ryabov et al., 1985).



**Рис. 1.** Схема уникального внутреннего устройства и внутреннего нагревателя сосуда высокого газового давления.

1, 3 - изоляторы; 2 - две обмотки нагревателя; 4 - три термопары для контроля температурного градиента вдоль Pt ампулы с образцом; 5 - молибденовая трубка; 6 - платиновая ампула с комбинированным образцом (базальт в нижней половине образца и андезит в верхней); 7 - две термопары для контроля температуры каждой обмотки нагревателя; 8 - сапфировый цилиндр; 9 - сосуд уравнителя-разделителя; 10 - поршень уравнителя-разделителя; 11 - клапаны; 12 - датчик для контроля положения поршня; 13 - крышка; 14 - ампула с кислородным буфером.

**Таблица 1.** Химический состав (мас. %) и структурно-химический параметр (100NBO/T) исходных пород, минералов и расплавов (стекла) после экспериментов под давлением водорода в динамических условиях

Компоненты	№ 2105 *	№ 2105 **	№ 2105 ***	№ 2105 ****	Магнезиальный базальт, исходный состав*****	Андезит, исходный состав *****
SiO <sub>2</sub>	56.22	67.48	39.2	55.55	49.5	58.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.41	17.57	0.26	27.86	13.18	16.62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	no	0.0	3.18	1.0
FeO	0.86	1.96	13.0	0.5	6.85	5.66
MnO	0.2	0.1	no	no	0.15	0.11
MgO	9.44	1.27	46.43	0.1	9.98	5.59
CaO	12.7	5.48	0.05	10.65	12.34	6.77
Na <sub>2</sub> O	2.63	4.55	0.06	4.96	2.18	4.18
K <sub>2</sub> O	0.95	1.08	0.06	0.1	0.93	1.32
TiO <sub>2</sub>	0.85	0.34	0.01	0.0	1.01	0.59
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.20	0,21	no	no	0.25	0.2
H <sub>2</sub> O-	0	0	0.0	no	0.29	0.11
Сумма	100	100	100	100	99.84	100.95
100NBO/T	62.5	9.2	400	1.0	83	39.1

Примечание:

\* - стекло в зоне исходного магнезиального базальта: P(H<sub>2</sub>) = 100 МПа, T = 1200 °С, выдержка 1 час, затем снижение давления водорода до 75 МПа в изотермическом режиме в течении 1 часа (продувка), выдержка 1 час, а затем изобарическая закалка.

\*\* стекло в зоне исходного андезита

\*\*\* - оливины в зоне магнезиального базальта:

\*\*\*\* - плагиоклазы в зоне исходного андезита

\*\*\*\*\* - магнезиальный базальт северного прорыва вулкана Толбачик, извержение 1975-1976, Камчатка

\*\*\*\*\* - андезит вулкана Авача, Камчатка (Persikov et al., 1990)



**Таблица 2.** Химические составы (мас. %) металлических фаз в базальтовых и андезитовых расплавах (закаленных образцах) после динамических экспериментов под давлением водорода

Компоненты	№ 2105*	№ 2105**
<b>Fe</b>	<b>98.1</b>	<b>98.07</b>
<b>Mg</b>	<b>0.08</b>	<b>0.84</b>
<b>Ti</b>	<b>0.04</b>	<b>0.08</b>
<b>O</b>	<b>0.58</b>	<b>1.2</b>
<b>Si</b>	<b>0.02</b>	<b>0.16</b>
<b>Ca</b>	<b>0.19</b>	<b>0.23</b>
<b>P</b>	<b>0.98</b>	<b>0.52</b>
<b>Сумма</b>	<b>100.8</b>	<b>101.1</b>

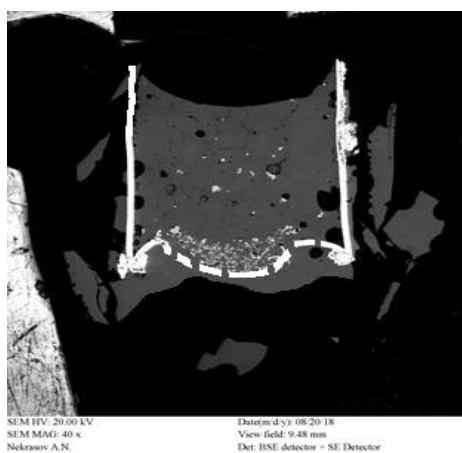
Примечание:

\* - металлическая фаза в зоне исходного магнезиального базальта.

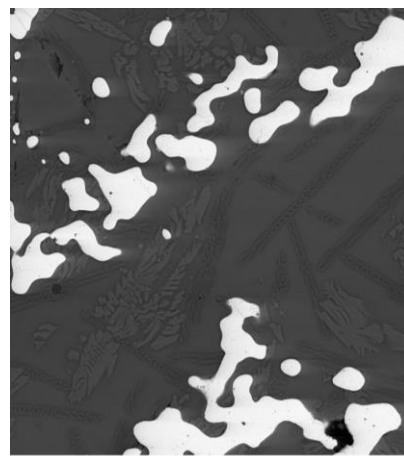
\*\* металлическая фаза в зоне исходного андезита.

1. Результаты, представленные в таблице, являются средними значениями из 7 измерений.

2. Концентрации всех примесных элементов (Si, Ca, Ti) в металлических фазах определяются приближенно, так как эти значения находятся в пределах аналитических погрешностей.

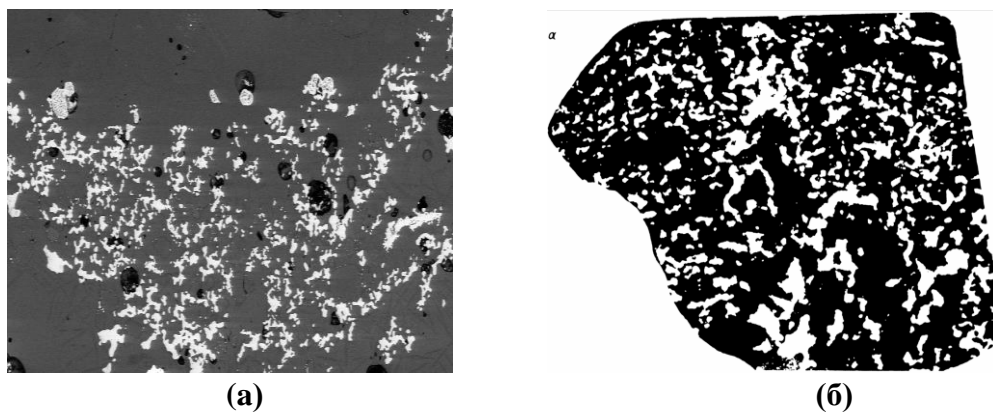


(а)



(б)

**Рис. 2.** Результат динамического опыта по взаимодействию андезит - базальтового расплава с водородом. Растровая микрофотография в отраженных электронах закалочного образца; (а) - поперечное сечение образца после динамического опыта: нижняя половина образца - это изначально базальтовый расплав с большим количеством выделенной металлической фазы внизу, образовавшейся в опыте; верхняя половина образца - это изначально андезитовый расплав с мелкими шариками металлической фазы и значительно более кислым составом (Таблица 1); (б) – металлические выделения, обнаруженные в изначально базальтовой половине образца (темное - силикатное стекло, белое - металлическая фаза, состав металлической фазы см. Таблицу 2).



**Рис. 3.** Сравнение структуры экспериментальных и природных образцов:  
(а) - Растровая микрофотография в отраженных электронах продуктов закалки образцов после опытов по взаимодействию базальтового расплава под давлением водорода в динамическом режиме, опыт 2105 (белый цвет-металлическое железо, состав см. Таблица 2; черный цвет-базальтовое стекло, состав см. таблицу 1)  
(б) – вкрапленная руда самородного железа в габбро-долерите интрузии горы Озерной (белый цвет-самородное железо, черный цвет - габбро-долерит, натуральная величина, Ryabov et al, 1985)

*Источники финансирования: РНФ, грант № 20-22-00124 и частично госзадание в рамках темы № FMUF-2022-0004 ИЭМ РАН*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Persikov E.S., Zharikov V.A., Bukhtiyarov P.G., Pol'skoy S.F. (1990). The effect of volatiles on the properties of magmatic melts. // *Eur. J. Mineral.*, **2**, 621- 642.
2. E.S. Persikov, P.G. Bukhtiyarov, L.Ya. Aranovich, A.N., Nekrasov, O.Yu. Shaposhnikova (2019) Experimental modeling of formation of native metals (Fe,Ni,Co) in the earth's crust by the interaction of hydrogen with basaltic melts. // *Geochemistry International*, **57**, No. 10, p. 1035–1044.
3. Persikov E. S., Bukhtiyarov P. G., Aranovich L. Ya., Shchekleina M.D. (2019a). Features of hydrogen interaction with basaltic melts at pressures 10 - 100 MPa and temperatures 1100 - 1250 °C. Programme and Abstracts. 11-th Silicate Melt Workshop. La petite Pierre, France. 1-5 October, p. 64.
4. Ryabov V. V., Pavlov A. L., Lopatin G. G. (1985) Native iron in Siberian traps. Novosibirsk: Nauka SB RAS, 167 p. (in Russian) .

#### **FEATURES OF THE PROCESS OF INTERACTION OF HYDROGEN WITH ANDESITE - BASALT MELTS IN CONDITIONS OF DYNAMIC MODE.**

**Persikov E. S.<sup>1</sup>, Bukhtiyarov P. G.<sup>1</sup>, Aranovich L.Ya.<sup>1,2</sup>, Shaposhnikova O.Yu.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Experimental Mineralogy RAS*, <sup>2</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS*  
*persikov@iem.ac.ru*

**Abstract.** New experimental data on the interaction of igneous melts with hydrogen in a dynamic mode at a temperature of 1200 °C and hydrogen pressures (75 - 100 MPa) were obtained, which make it possible to understand the possible role of hydrogen in the processes occurring in magma in the earth's crust and the volcanic process under reducing conditions ( $f(O_2) = 10^{-13} - 10^{-14}$ ). Natural samples of igneous rocks were used in the experiments: the magnesian basalt of the Northern breakthrough of the Tolbachik volcano (Kamchatka), and the andesite of the Avacha volcano (Kamchatka). On the basis of experiments, it has been shown that all the features of the interaction of hydrogen with basalt melts, established earlier in static experiments, are preserved, but at the same time the intensity of the release of the metallic phase and the degree of acidification of the original andesite and basalt melts are significantly increased.

**Keywords:** *basalt, andesite, melt, hydrogen, pressure, high temperature, interaction*

**РЕЗУЛЬТАТЫ КОРРЕЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ И УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФЛЮИДОВ – ОЦЕНКА ГЛУБИННОСТИ ЗАЛОЖЕНИЯ ПОРОЖДАЮЩИХ ПРОЦЕССОВ**

**Родкин М.В.<sup>1,2</sup>, Рукавишникова Т.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт теории прогноза землетрясений и математической геофизики РАН*

<sup>2</sup>*Институт проблем нефти и газа РАН*

*rodkin@mitp.ru*

**Аннотация.** Ранее было показано, что при достаточном числе определений концентраций микроэлементов (МЭ) корреляционный анализ позволяет охарактеризовать близость МЭ состава данного флюида (углекислого гидротермального, УВ, иного) с составом верхней, средней или нижней коры. Аналогично можно оценить тесноту связи флюида с органическим веществом. Анализируется МЭ состав углекислых и грязевулканических вод Большого Кавказа. Получены оценки глубины залегания корней, соответствующих глубинных флюидных систем и преобладающего типа исходного органического вещества – водное или наземное, растительное или животное. Сравняется положение корней глубинных флюидных систем по разным данным.

*Ключевые слова:* микроэлементы, грязевулканические воды, геотермы, нефти, биота, корреляции

**Введение**

Анализ микроэлементного (МЭ) состава глубинных флюидов позволяет получить информацию о их генезисе. Ранее было установлено, что МЭ состав нефтей несет как глубинные, так и биогенные компоненты (Пуланова, 2004; Иванов и др., 2005; Готтих и др., 2008; и др.). В качестве индикаторов исходного биологического вещества и наличия в составе флюида глубинной компоненты использовались величины концентраций ванадия и никеля, наличие/отсутствие Eu-аномалии, иные признаки. Был сделан вывод о полигенезе МЭ состава нефтей (Пуланова, 2004; Готтих и др., 2008; и др.). Этот вывод носил, однако, качественный характер. Количественные оценки и сравнение вклада биогенных и глубинных компонент в МЭ составе флюидов были получены в результате применения корреляционного анализа (Родкин и др., 2016; Пуланова, Родкин, 2019; 2021; Rodkin et al., 2021; и др.).

В данной работе аналогичным образом анализируется МЭ состав углекислых и грязевулканических флюидов Кавказского региона (Лаврушин, 2012; Лаврушин и др., 2015). Результаты сравниваются с данными (Ivanov et al., 2022) по МЭ составу нефтей Западной Сибири и Татарстана и с осредненными данными по основным нефтегазоносным бассейнам (НГБ) России (Готтих и др., 2008).

**Метод и данные**

Ниже при расчетах мы используем не величины концентрации МЭ, а логарифмы концентраций. Это позволило учитывать данные об элементах с очень малыми концентрациями, которые иначе оказались бы неотличимы от нуля и фактически не учитывались бы при расчетах.

Проведенные ранее расчеты показали, что МЭ состав нефтей (в отличие от глин, углей, сланцев и других заведомо верхнекоровых пород) сильнее коррелирует с химическим составом не верхней, а нижней континентальной коры (Родкин и др., 2016). Этот результат был интерпретирован как указание на важную роль нижнекоровой составляющей в процессе нефтегенеза. Корреляция с составом биоты также оказалась высокой, но обычно слабее, чем с составом нижней коры. При этом значения коэффициентов корреляции для МЭ состава

нефтей с составом земной коры и с биотой существенно меньше, чем для таких каустобиолитов, как угли и черные и горючие сланцы. Такое различие указывает на более сложный и многофакторный характер процесса нефтегенеза. Здесь мы используем модели химического состава земной коры (Rudnick, Gao, 2003) и состава биоты (Bowen, 1966).

Преимуществом такого подхода, по сравнению с анализом концентраций отдельных характерных элементов, является большая робастность результатов. Для применения нашего подхода необходимо 30-40, до 50 достаточно точных определений концентраций различных МЭ. В случае использования большего числа проб устойчивые результаты можно получить при меньшем числе элементов (~20).

Высокая корреляционная связь с составом нижней коры интерпретируется как свидетельство в пользу флюидодинамической модели нефтегенеза. Важность в нефтегенезе глубинного флюидного режима была обоснована в (Соколов, 1996). Детализация этой модели дана в (Родкин, 2002; Родкин, Рукавишникова, 2015), где аргументируется, что для процесса массивированного нефтегенеза и формирования крупных УВ месторождений необходим восходящий поток свежемобилизованных низкоминерализованных флюидов, эффективно растворяющих и выносящих в верхние горизонты термодинамически неравновесные метастабильные компоненты нефти.

### Результаты анализа. Углекислые воды Большого Кавказа

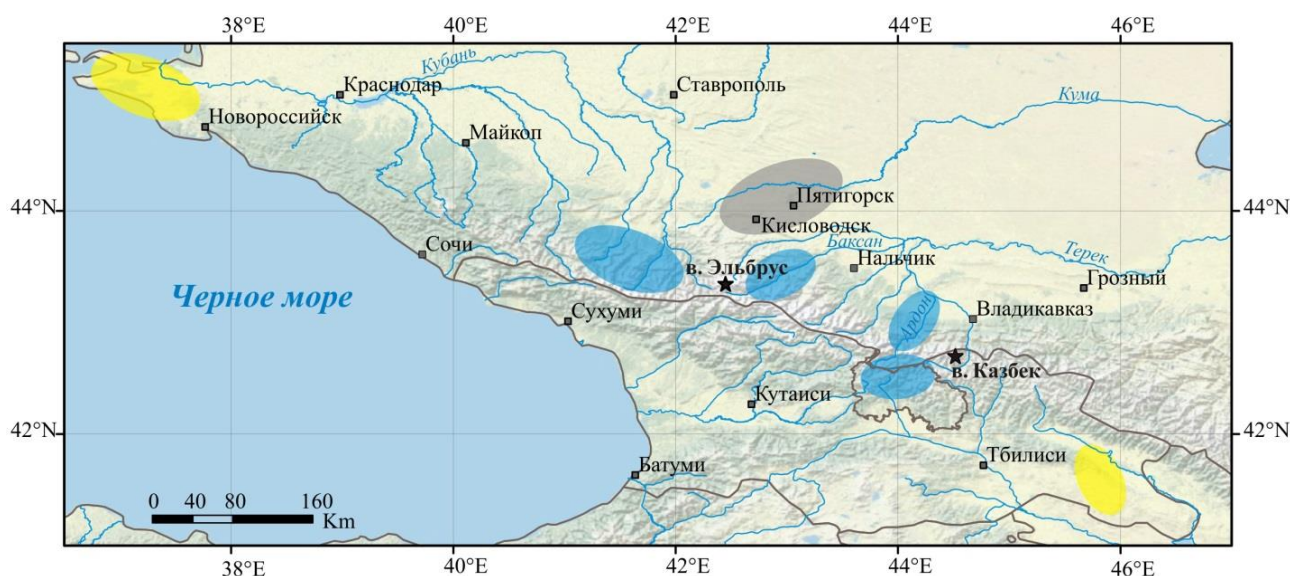
Данные (Лаврушин, 2012; Лаврушин и др., 2015) позволяют проанализировать корреляционные соотношения для МЭ состава углекислых флюидов Большого Кавказа и Кавказских минеральных вод (КМВ) и для вод и глинистых фракций грязевых вулканов Азербайджана, Таманского полуострова и Восточной Грузии. Рассмотрим сначала случай углекислых гидротермальных вод Большого Кавказа. Ниже рассмотрены результаты анализа МЭ состава углекислых вод района Кавказских Минеральных Вод (КМВ), бассейнов рек Кубани и Баксана (район Эльбруса) и бассейна р. Ардон и Южной Осетии (район Казбека). Результаты для всех рассмотренных участков Большого Кавказа единообразны, в связи с чем информация по другим бассейнам, с меньшим числом анализов МЭ состава, ниже не обсуждается. На Рис. 1 приведена схема расположения районов опробования гидротермальных и грязевулканических вод.

В таблице 1, в качестве примера, приведены данные для района КМВ. В таблице (аналогичные расчеты проведены для других областей) для каждой пробы даны 7 значений коэффициентов корреляции МЭ состава пробы с модельными составами верхней, средней и нижней континентальной коры (Rudnick, Gao, 2003), и с четырьмя типами органического вещества - с составом водных и наземных растений, и водных и наземных животных (Bowen, 1966). В нижней строчке даны среднее значение коэффициента корреляции и погрешность. Из таблицы видно, что для района КМВ максимальная корреляция наблюдается с химическим составом средней коры; и различие средних значений корреляции с разными горизонтами коры значимо. Для значений корреляций с составом разных типов биоты для разных проб района КМВ наблюдаются значительное разнообразие, значимых различий вклада разных видов биоты не обнаруживается.

**Таблица 1.** Коэффициенты корреляции МЭ состава углекислых вод района КМВ

Номер пробы	Кора			Биота			
	верх	средн	нижн	Вод раст	Назем раст	Вод живот	Назем живот
1	0.74	0.76	0.71	0.83	0.87	0.84	0.81
2	0.67	0.70	0.65	0.76	0.79	0.82	0.77
3	0.70	0.73	0.68	0.84	0.83	0.85	0.84
4	0.71	0.73	0.67	0.83	0.83	0.84	0.81
5	0.63	0.68	0.61	0.78	0.72	0.74	0.73

6	0.70	0.72	0.68		0.82	0.84	0.84	0.81
7	0.69	0.72	0.68		0.85	0.82	0.83	0.84
8	0.74	0.79	0.72		0.89	0.86	0.82	0.81
9	0.70	0.72	0.67		0.81	0.83	0.84	0.81
10	0.70	0.72	0.68		0.85	0.79	0.82	0.77
11	0.79	0.79	0.77		0.88	0.92	0.87	0.86
12	0.67	0.69	0.65		0.81	0.81	0.82	0.80
13	0.71	0.73	0.68		0.85	0.85	0.87	0.82
14	0.71	0.72	0.69		0.85	0.84	0.85	0.85
Среднее, ошибка среднего	0.70 ±0.01	0.73 ±0.01	0.68 ±0.01		0.83 ±0.01	0.83 ±0.01	0.83 ±0.01	0.81 ±0.01



**Рис. 1.** Схема расположения районов опробования гидротермальных и грязевулканических вод (без самого восточного района Азербайджана). Синим цветом даны районы с преимущественно наземным органическим веществом, желтым – с преимущественно водными организмами, серым показан район КМВ, где преимущественный тип исходного органического вещества не определяется.

В таблицах 2 и 3 приведены осредненные значения коэффициентов корреляции для разных бассейнов углекислых вод Кавказа и грязевулканических флюидов Таманского полуострова, Восточной Грузии и Азербайджана. Даны число анализов, средние значения коэффициентов корреляции и их погрешность. Для всех данных максимальная корреляция выявлена с химическим составом средней коры. Для углекислых вод Кавказа наиболее тесная корреляция наблюдается с химическим составом наземных растений и животных, а для грязевулканических вод и глин Азербайджана, Тамани и Восточной Грузии – с составом морских растений и животных. Такое различие хорошо соответствует истории геологического развития соответствующих территорий.

**Таблица 2.** Коэффициенты корреляции МЭ состава углекислых вод Кавказа с химическим составом земной коры и биоты

Район, число анализов	Модельный состав континентальной коры			Биота			
	верхняя	средняя	нижняя	растения		животные	
				морские	наземные	морские	наземные
Район р. Кубань, 41	0.75± 0.01*	0.76± 0.01	0.71± 0.01	0.80± 0.005	0.82± 0.01	0.78± 0.005	0.75± 0.005
Район р. Баксан, 15	0.75± 0.01	0.76± 0.01	0.72± 0.01	0.81± 0.01	0.83± 0.01	0.81± 0.01	0.75± 0.01
Район р. Ардон, 16	0.75± 0.01	0.77± 0.01	0.73± 0.01	0.81± 0.01	0.84± 0.01	0.80± 0.005	0.77± 0.005
Южная Осетия, 17	0.76± 0.01	0.77± 0.01	0.74± 0.01	0.82± 0.005	0.84± 0.01	0.79± 0.01	0.75± 0.01
КМВ, 14	0.70± 0.01	0.73± 0.01	0.68± 0.01	0.83± 0.01	0.83± 0.01	0.83± 0.01	0.81± 0.01

Примечание: \* погрешность оценки среднего коэффициента корреляции

**Таблица 3.** Коэффициенты корреляции МЭ состава вод грязевых вулканов Тамани, Грузии и Азербайджана с химическим составом земной коры и биоты

Район, число анализов	Модельный состав континентальной коры			Биота			
	верхняя	средняя	нижняя	растения		животные	
				морские	наземные	морские	наземные
Воды, Тамань, 17	0.61± 0.01*	0.68± 0.01	0.58± 0.01	0.82± 0.01	0.74± 0.01	0.76± 0.01	0.71± 0.01
Воды, Грузия, 5	0.66± 0.03	0.68± 0.03	0.64± 0.03	0.81± 0.01	0.75± 0.01	0.76± 0.01	0.72± 0.01
Апшеронская зона, 5	0.42± 0.04	0.48± 0.04	0.44± 0.04	0.72± 0.04	0.67± 0.02	0.77± 0.02	0.65± 0.03
Шемахино-Гобустанская, 23	0.42± 0.01	0.48± 0.01	0.44± 0.01	0.75± 0.01	0.66± 0.01	0.76± 0.01	0.67± 0.01
Прикуринская, 12	0.47± 0.03	0.55± 0.03	0.50± 0.03	0.76± 0.02	0.70± 0.01	0.79± 0.01	0.69± 0.01

Примечание: \* погрешность оценки среднего коэффициента корреляции

### Заключение

Характер корреляций МЭ состава углекислых и грязевулканических флюидов Кавказского региона с модельным химическим составом верхней, средней и нижней континентальной коры и с разными видами органического вещества (наземные и морские, растения и животные) свидетельствуют в пользу довольно глубоких, на уровне средней коры, корнях соответствующих флюидных систем. В (Лаврушин, 2012; Лаврушин и др., 2015) глубина источников флюидов полагалась в верхней коре. Наша оценка лучше соотносится с данными (Собисевич и др., 2008; Шнюков, Нетребская, 2013; и ссылки в этих

работах) о значительной, до 20 км, глубине корней грязевых вулканов Черного моря и Азербайджана и с данными о глубине основной магматической камеры Эльбруса.

Полученные результаты свидетельствуют, что для современных активно формируемых нефтегенерационных структур Азербайджана, Тамани и Восточной Грузии максимальными, устойчиво доминирующими, оказываются корреляционные связи со средней корой и с водной биотой. Грязевые вулканы принято считать современными активно формирующимися нефтегенными структурами. Тектонически они, как правило, приурочены к разломным надвиговым зонам. Выявленные закономерности величин коэффициентов корреляции МЭ состава нефтидов с составом коры и биоты подтверждают полигенность их МЭ состава, связанного как с живым веществом как основным источником нефтеобразования, так и с восходящими потоками глубинных флюидов.

Приведенные результаты указывают на информативность применяемого варианта корреляционного анализа в плане оценки связи природных флюидов как с разными горизонтами земной коры, так и с доминирующими типами биоты. Выявляемые корреляционные связи между МЭ составами изученных флюидов, корой и биотой рекомендуется использовать как генетический показатель процессов эволюции глубинных флюидных систем.

*Источники финансирования: Госзадание ИТПЗ РАН и ИПНГ РАН.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Журавлев Д.З. Геохимические особенности нефти различных регионов и возможный источник металлов в ней // ДАН. 2008..422. 1. 88–92.
2. Иванов К.С., Ронкин Ю.Л., Федоров Ю.Н. Некоторые предварительные результаты исследований микроэлементов нефтей на примере залежей Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции // Известия Уральского государственного горного университета. Специальный выпуск. 2005. С.113–117.
3. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления. М.: ГЕОС, 2012. 348 с.
4. Лаврушин В. Ю., И. С. Гулиев, О. Е. Киквадзе, Ад. А. Алиев, Б. Г. Покровский, Б. Г. Поляк. Воды грязевых вулканов Азербайджана: изотопно-геохимические особенности и условия формирования. Литология и полезные ископаемые, 2015. 1. С.3-29.
5. Пунанова С.А. О полигенной природе источника микроэлементов нефтей. 2004. Геохимия, 8, 893-907.
6. Родкин М.В. Рециклинг углерода в зонах субдукции и роль процессов рециклинга в образовании месторождений УВ в преддуговых и задуговых бассейнах // Дегазация Земли и генезис углеводородных флюидов и месторождений. М.: ГЕОС. 2002. с.221–253.
7. Родкин М.В., Рукавишников Т.А. Очаг нефтеобразования как неравновесная динамическая система – модель и сопоставление с эмпирическими данными // Геология нефти и газа. 2015. №3. с.63–68.
8. Родкин М.В., Рундквист Д.В., Пунанова С.А. Об относительной роли нижнекоровых и верхнекоровых процессов в формировании микроэлементного состава нефтей. Геохимия. 2016. № 11. С.1025–1031.
9. Собисевич А.Л., Горбатилов А.В., Овсяченко А.Н. Глубинное строение горы Карабетовой. ДАН РАН. 2008. 22. 4. 542-546.
10. Соколов Б.А. Флюидодинамическая модель нефтегазообразования // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 4. Геология. 1996. 4. 28-36.
11. Шнюков Е.Ф., Нетребская Е.Я. Корни Черноморских грязевых вулканов. Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2013. 1. 87-92.
12. Bowen H.J. Trace elements in biochemistry. Acad. press. London and New York. 1966. 241 p.
13. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust. 2003. Elsevier. The Crust, vol. 3. p.1-64

**RESULTS OF THE CORRELATION ANALYSIS OF THE MICROELEMENT  
COMPOSITION OF HYDROTHERMAL AND HYDROCARBON FLUIDS –  
EVALUATION OF THE DEPTH OF GENERATING PROCESSES**

**Rodkin M.V.<sup>1,2</sup>, Rukavishnikova T.A.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>IEPT RAS, <sup>2</sup>IPNG RAS

*rodkin@mitp.ru*

**Abstract.** Previously, it was shown that, with a sufficient number of determinations of trace element (ME) concentrations, correlation analysis makes it possible to characterize the proximity of the ME composition of a given fluid (hydrothermal carbon dioxide, HC, other) with the composition of the upper, middle, or lower crust. Similarly, one can estimate the tightness of the fluid–organic matter bond. The ME composition of carbonic and mud volcanic waters of the Greater Caucasus is analyzed. Estimates were obtained of the depth of the roots of the corresponding deep fluid systems and the predominant type of the original organic matter - aquatic or terrestrial, plant or animal. The position of the roots of deep fluid systems is compared according to different data.

*Key words: trace elements, mud volcanic waters, geotherms, oils, biota, correlations*



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАНИТА С ФЛЮИДОМ H<sub>2</sub>O - 1M HCl В УСЛОВИЯХ ГРАДИЕНТА P-T ПАРАМЕТРОВ.

Ходоревская Л.И., Варламов Д.А.

Институт экспериментальной минералогии РАН  
khodorevskaya@mail.ru

**Аннотация.** При T=750°C, P=500 МПа в условиях градиента температуры и давления внутри ампулы были воспроизведены опыты по выносу Si, Al, K, Na из гранитного стекла *Gl* и их переотложению на подложке с образованием гранитного стекла *Gl<sub>1</sub>* по составу идентичному *Gl*. Состав флюидов, участвующих в транспорте оксидов, был представлен H<sub>2</sub>O и 1m HCl. Было получено, что при взаимодействии гранита с H<sub>2</sub>O в градиентных условиях из гранита в большей степени выносятся Si, чем Al, отмечается преимущественный вынос натрия относительно калия. В результате происходит увеличение аптаитности гранитных расплавов. Вынесенные из гранита элементы могут формировать сингенетичные плагиогранитные или кварцевые жилы.

При взаимодействии гранита с подкисленными растворами (1 m HCl) в условиях градиента T-P краевые части гранита будут смещаться в сторону лейкогранита за счет выноса щелочных элементов. Сопутствующие метасоматические изменения будут выражаться в образовании калийсодержащих минералов, таких как калиевый полевой шпат, биотит, мусковит.

*Ключевые слова:* граниты, NaCl, KCl, флюид, метасоматоз, градиенты T-P

Зоны контакта, возникающие при внедрении гранитных магм во вмещающие породы, объясняются исследователями не только чисто диффузионным механизмом, но и одновременным воздействием на породы инфильтрационных флюидов, отделяющихся от гранитных интрузивов. Подобные флюиды, вынося щелочи и кремнезем из гранитов, вызывают метасоматическую переработку вмещающих пород. Кроме того, вынос элементов из гранита флюидной фазой приводит к изменению химического состава исходного гранита.

Целью данных исследований явилось изучение изменения составов гранита, обусловленные выносом из него петрогенных компонентов в условиях градиента P – T параметров. Эксперименты отражают простейшую модель внедрения гранитов во вмещающие породы.

Для моделирования соответствующего выноса петрогенных элементов из гранита в опытах при внешних параметрах T=750°C, P=500 МПа создавался перепад давления вдоль ампулы, создаваемый размещением толстостенной микрокамеры в верхней части ампулы (Ходоревская, 2004). Этот перепад давления приводил к небольшому неконтролируемому градиенту температуры вдоль ампулы с понижением температуры в ее верхней части из-за резкого расширения объема флюида в области пониженных давлений (дроссельный эффект). P-T градиент вдоль ампулы вызывал направленное движение растворов с растворенными элементами Si, Al, K, Na из гранитного стекла *Gl*, расположенного в нижней части ампулы, и их переотложению на подложке, в качестве которой использовался *Bt-Grt* метапелит (опыт К-3) или амфиболит (опыты А-4, L-6, L-8). Гранит и подложка не контактировали, расстояние между ними составляло 15-20 мм. Образование каймы *Gl<sub>1</sub>* происходило только вследствие переноса компонентов гранита флюидом. (Рис. 1). Валовый состав каймы *Gl<sub>1</sub>* в каждом опыте был идентичен валовому составу гранитного стекла *Gl*. Это свидетельствует о достигаемом равновесии между элементами, вынесенными из нижней части ампулы и переотложенными в кайме подложки. Кроме того, в некоторых опытах наблюдалось появление мелких, ≤ 1 мкм, сферических форм, также представляющих собой закаленные стекла (*Gl<sub>2</sub>*). Подобные сферулы располагались на образцах гранита и по краям подложки. Составы таких сферических форм в основном были близки к *Gl - Gl<sub>1</sub>*, однако самые мелкие из них отличались большим

содержанием  $\text{SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . Видимо, эти мельчайшие сферулы представляли собой самые последние порции осаждаемых элементов из флюида.

Все опыты проводились в золотых ампулах диаметров 5 мм. Исходный состав предварительно синтезированного стекла *G1* представлен:  $\text{SiO}_2$  - 79.80,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 12.39,  $\text{Na}_2\text{O}$  - 3.86,  $\text{K}_2\text{O}$  - 3.95 мас. %. Исходные растворы были представлены  $\text{H}_2\text{O}$  или 1м  $\text{HCl}$  (0.05-0.07 мл). Летучесть кислорода в опытах не контролировалась в силу сложной методики заполнения ампул. Продолжительность опытов составляла от 20 до 450 час.

После экспериментов ампулы вскрывались, гранитное закаленное стекло извлекалось из ампулы, помещалось в контейнер, который заливался эпоксидным клеем, образец полировался и анализировался. Составы закалочных расплавов изучались методом локального рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа «Tescan VEGA-II XMU» с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450. Съемка микрофотографий осуществлялась в режиме обратно-рассеянных электронов с вещественным контрастом (BSE – back-scattered electrons) с увеличениями от 8.5 до 4000 крат и рабочим разрешением фотографий 1280x1280 пикселей.

При микрондовом анализе закаленных расплавов использовались следующие основные стандартные образцы сравнения (эталон):  $\text{SiO}_2$  (Si), альбит (Na),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Al), ортоклаз (K),  $\text{NaCl}$  синтет. (Cl), кислород рассчитывался по стехиометрии. При этом сумма петрогенных оксидов в закаленном расплаве не достигала 100 мас. %, а составляла 89–91 мас. %. Для оценки корректности сумм анализов постоянно проводились сравнительные анализы безводных природных кварца и альбита. Занижение суммы оксидов в первую очередь связано с тем, что в состав расплавов входит вода. Поскольку все эксперименты проводились при избытке флюидной фазы, образовавшийся расплав был водонасыщенным. При параметрах экспериментов содержание воды в расплавах кислого - среднего состава составляет около 10 мас. % (McMillan, 1994), что и вносит основной вклад в заниженную сумму оксидов при анализе. Учитывалось также, что может наблюдаться занижение относительного количества натрия в связи с его миграцией из зоны возбуждения электронного пучка. Во избежание этого нами использовалась методика снижения тока поглощенных электронов до 100-180 пА (что соответствует токам пучка 0.5–1 нА) и расфокусировка пучка в режиме сканирования на площадках от 10x10 до 50x50 мкм. Это позволяет практически нейтрализовать рассеивание Na при анализе. При этих условиях эффект миграции щелочных элементов практически отражен в погрешностях измерений, составляющих по  $\text{Na}_2\text{O} \approx 0.5\text{--}0.6$  мас. % с вероятностью 95.45%.

В данной статье представлены результаты изучения взаимодействия гранита с  $\text{H}_2\text{O}$  (опыты К-3, А-4 и 1м  $\text{HCl}$ , опыты L-6, L-8).

После опытов поверхность гранитного стекла *G1* характеризовалась неравномерно расположенными пустотами, размеры которых в некоторых опытах могли достигать 200 мкм. Как видно из рис. 1, подавляющая часть пустот сосредоточена вблизи контакта гранита с флюидами. Наличие пустот свидетельствует о взаимодействии гранита с флюидом. Именно с подобными областями связаны наибольшие вариации оксидов, составляющих гранит. В центральной части гранита пустот намного меньше или они полностью отсутствуют.

В опытах К-3 и А-4 (флюид –  $\text{H}_2\text{O}$ ) отмечается четкое увеличение отношения  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$  в граните от его центра к краям, контактирующим с флюидом (Рис. 2а). Это свидетельствует о том, что в этих опытах вынос Si и Al флюидом проходил только из краевых частей гранита, контактирующих с флюидом, в то время как в центре гранита данное соотношение было близко к исходному (5 на Рис. 2а). Увеличение отношения  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$  к краям гранита объясняется тем, что коэффициент распределения Si между флюидом и расплавом ( $D_{\text{Si}}^{\text{fluid/melt}}$ ) выше, чем у Al ( $D_{\text{Al}}^{\text{fluid/melt}}$ ). Действительно, как показано в исследованиях (Чевычелов, 2013), в гранитоидных расплавах при  $T = 750^\circ\text{C}$ ,  $P = 100$  МПа в нейтральных-слабокислых ( $\text{H}_2\text{O}$ ) средах  $D_{\text{Si}}^{\text{fluid/melt}} > D_{\text{Al}}^{\text{fluid/melt}}$  приблизительно на порядок. Таким образом, отделение  $\text{H}_2\text{O}$  от гранита при градиенте P-T условий, например

при внедрении гранита в верхние горизонты, приводит к увеличению агпаитности в краевых зонах массива.

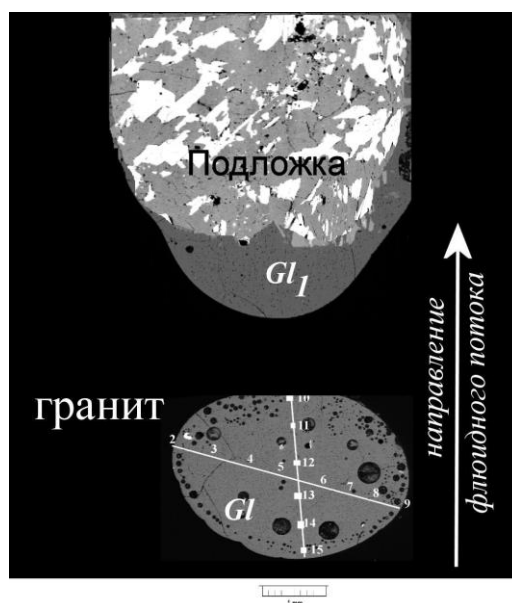


Рис.1. Схема экспериментов, опыт К-3.

Отношение  $K_2O/(K_2O+Na_2O)$  в опыте А-4 вдоль сечений центр-край гранита почти не изменяется и остается близким к исходному (5 на Рис. 2б). Это свидетельствует о практическом одинаковом выносе Na и K водой из гранита.

Составы мельчайших сферических форм  $G1_2$  характеризуются уменьшением отношения  $Al_2O_3/(Al_2O_3+SiO_2)$  в граните и увеличением отношения  $K_2O/(K_2O+Na_2O)$  (окаймленная область на рис. 2а, б), что свидетельствует о том, что последние порции флюида были обогащены кремнием и калием относительно натрия.

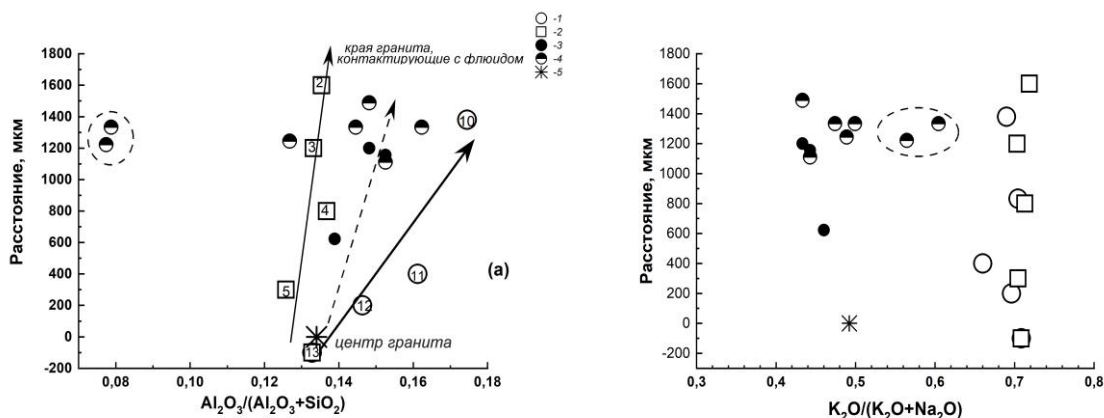
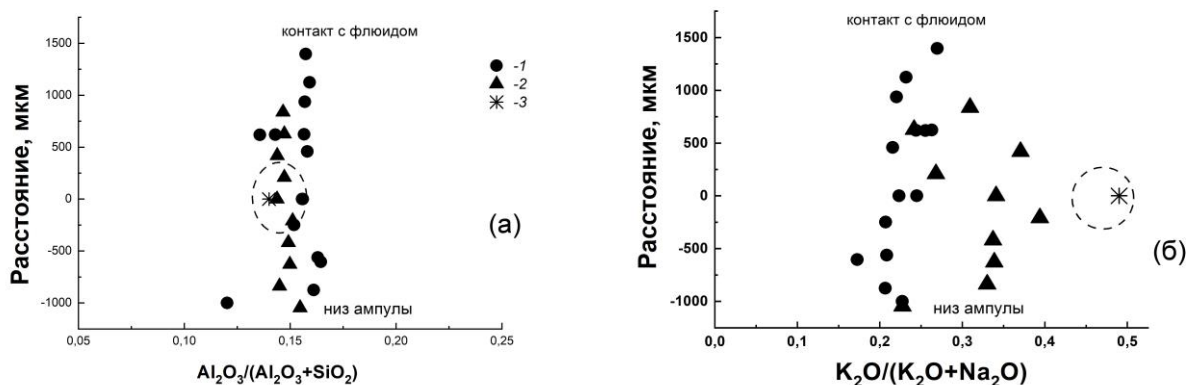


Рис. 2. Значения  $Al_2O_3/(Al_2O_3+SiO_2)$  (а) и  $K_2O/(K_2O+Na_2O)$  (б) (мас. %) в граните в зависимости от расстояния от центра гранита к краям, контактирующим с флюидом. Условные обозначения для рис. 2а, б: 1-2 – соответственно сечения 13-10, 13-2; (обр. К-3, Рис.1); 3-4 –  $G1_1$  и  $G1_2$  из обр. А-4; 5 – исходный гранит. Остальные обозначения см. в тексте.

Отношение  $K_2O/(K_2O+Na_2O)$  в опыте К-3 характеризуется более высокими значениями относительно исходного состава и относительно опыта А-4. Иными словами, в этом опыте происходит более заметный вынос Na относительно K по сравнению с опытом А-4. Соответственно, краевые зоны гранита обогащаются калием. Более высокие значения данного отношения, в опыте К-3, очевидно, объясняются более продолжительными

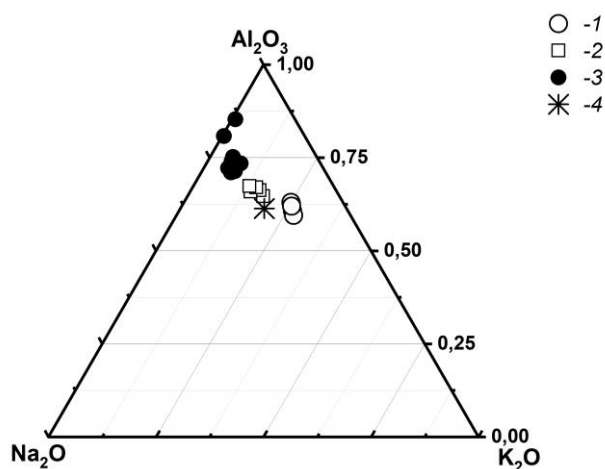
условиями опыта (72 часа) по сравнению с опытом А-4 (35 часов), поскольку в длительных экспериментах обеспечивается большее количество раствора, просочившегося через гранит и, соответственно, более заметный вынос элементов. Преимущественный вынос натрия указывает на то, что в данных опытах  $D_{\text{Na}}^{\text{fluid/melt}} > D_{\text{K}}^{\text{fluid/melt}}$ . Согласно данным (Чевычелов, 2013)  $D_{\text{Na}}^{\text{fluid/melt}}$  может быть как больше, так и меньше значений  $D_{\text{K}}^{\text{fluid/melt}}$ .

В опытах L-8, L-6 изучено взаимодействие гранита с флюидом 1m HCl. Как видно на рис. 3а, отношение  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$  в опытах L-8 и L-6 практически не меняется от центра к краям образцов в том и другом опыте. Это свидетельствует о том, что Al и Si приблизительно в равной степени выносятся из гранита, что свидетельствует о том, что  $D_{\text{Si}}^{\text{fluid/melt}} \approx D_{\text{Al}}^{\text{fluid/melt}}$ .



**Рис. 3.** Значения  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$  (а) и  $\text{K}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$  (б), (мас. %) в граните (образцы L-8, L-6) в зависимости от расстояния от центра гранита (пунктир), к краям, контактирующим с флюидом. Условные обозначения для Рис. 3а, б: 1-2 – соответственно, опыты L-6, L-8, 3 – исходный гранит.

Отношение  $\text{K}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$  также оставалось постоянным вдоль каждого из образцов. Как видно на Рис. 3б, значения этого отношения ниже, чем в исходном граните, т.е., и Na, и K выносятся растворами HCl при взаимодействии с гранитом. При этом в опыте L-6 значения отношения  $\text{K}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$  ниже, чем в опыте L-8. Это связано с тем, что длительность опытов L-8 и L-6 составляла соответственно 140 и 450 час. Соответственно, в более длительных опытах вынос элементов более заметен.



**Рис. 4.** Соотношение  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$  в граните при его взаимодействии с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O-HCl}$  растворами. 1-2-3 – опыты К-3, А-4, L-8, 4 – исходный гранит.

Таким образом, как показали эксперименты, отделяющиеся от гранита водные флюиды в большей степени выносят Si и Na по сравнению с Al, K (Рис. 4). В результате происходит увеличение агапитности гранитных расплавов и увеличение содержания калия относительно натрия, возможно вплоть до формирования краевых чарнокитовых зон массива. Сингенетические метасоматические проявления будут определяться формированием плагиогранитных или кварцевых жил. В случаях, когда эксгумация гранита проходит в проницаемых средах при участии внешних HCl-содержащих флюидов, краевые части гранита будут смещаться в сторону лейкогранита за счет выноса щелочных элементов. Преимущественный вынос калия относительно натрия будет приводить к формированию краевых плагиогранитных зон (Рис. 4). Сопутствующие метасоматические изменения будут выражаться в образовании калийсодержащих минералов, таких как калиевый полевой шпат, биотит, мусковит.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ходоревская Л.И. Гранитизация амфиболитов. 2. Основные закономерности физических и химических явлений при процессах фильтрации флюидов через породу // Петрология 2004. Т.12. № 3. С. 321-336.
2. Чевычелов В. Ю. Распределение летучих, породообразующих и рудных компонентов в магматических системах: экспериментальные исследования // Москва. – 2013. 3. Holness M. Equilibrium dihedral angles in the system quartz- CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl at 800°C and 1-15 kbar: the effects of pressure and fluid composition on the permeability of quartzites // Earth and Planet. Sci. Lett. 1992. V. 114. P. 171-184.
3. Chevychelov V.Yu., Chevychelova T.K. Partitioning of Pb, Zn, W, Mo, Cl, and major elements between aqueous fluid and melt in the systems granodiorite (granite, leucogranite) – H<sub>2</sub>O – NaCl – HCl // N. Jb. Miner. Abh. 1997. V. 172. № 1. P.101-115.
4. McMillan P.F. Water solubility // Reviews in Mineralogy. 1994. V. 30. P. 131–156.

#### **EXPERIMENTAL STUDY OF THE INTERACTION OF GRANITE WITH H<sub>2</sub>O-1M HCl FLUID UNDER THE CONDITIONS OF A GRADIENT OF P-T PARAMETERS.**

**Khodorevskaya L.I., Varlamov D.A.**

Institute of Experimental Mineralogy RAS Chernogolovka, Moscow district.

*khodorevskaya@mail.ru*

**Abstract.** Experiments on the removal of Si, Al, K and Na from granitic glass *G<sub>1</sub>* and their reprecipitation on amphibolite, which provoked the formation of granitic glass *G<sub>1</sub>*, were reconstructed at T=750°C and P=500 MPa at a temperature and pressure gradient inside an capsule. Part of dissolved constituents remained in solution and precipitated upon quenching as fine globules of quenching melt *G<sub>2</sub>*. The fluids involved in oxide transport consisted of H<sub>2</sub>O and 1m HCl. It has been shown that upon granite - H<sub>2</sub>O fluid interaction under gradient conditions more Si than Al and more sodium than potassium is removed from granite. As a result, the agpaitic crystallization series of granitic melts increases. Elements removed from granite can form syngenetic plagiogranite or quartz veins. Upon interaction of granite with acidified solutions (1 m HCl) under T-P gradient conditions the edge parts of the granite will shift towards the leucogranite due to the removal of alkaline elements. Syngenetic metasomatic changes will be expressed in the formation of potassium-containing minerals, such as potassium feldspar, biotite, muscovite.

*Keywords: granites, H<sub>2</sub>O, HCl, fluid, metasomatism, T-P gradients*

УДК 550.424.6

**КОЛЛОИДНЫЙ ПЕРЕНОС МЕТАЛЛОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ****Алексеев В.А.***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН  
alekseyev-v@geokhi.ru*

**Аннотация.** Многочисленные исследования показали, что металлы переносятся наземными и подземными водами не столько в истинно растворенной, сколько в коллоидной форме. Коллоиды металлов (КМ) образуются и в гидротермальных растворах при их гетерогенизации или смешении, что вызывает пересыщение и нуклеацию. Подтверждено образование КМ в гидротермальных экспериментах, в рудах и около руд, в газовой-жидких включениях минералов, в современных гидротермальных источниках. На примере системы кремнезем-вода показаны условия образования КМ, их стабильности и переноса на большие расстояния. Однако более эффективным может оказаться перенос металлов пересыщенными гидротермальными растворами, в которых коллоиды еще не успели образоваться. Дальнейшие исследования в этом направлении позволят дополнить традиционные представления о переносе рудных элементов переносом их в виде пересыщенных и коллоидных растворов, а также новыми механизмами концентрирования коллоидов в рудные тела.

*Ключевые слова:* металлы, коллоидный перенос, гидротермальные растворы

В результате применения новых методов исследования (Иванеев и др., 2021) выяснилось, что в поверхностных и подземных водах коллоидный перенос металлов является широко распространенным явлением (Sasamoto, Onda, 2019). Основными коллоидными носителями металлов являются органика, гидроксиды Fe(III), глины и кремнезем (Baalousha et al., 2011). Некоторые исследователи распространяли коллоидный перенос и на гидротермальный процесс (Chukhrov, 1966). Если в поверхностных водах металлы считаются вредными элементами, то в гидротермальных растворах они рассматриваются как полезные элементы, способные концентрироваться в рудные тела.

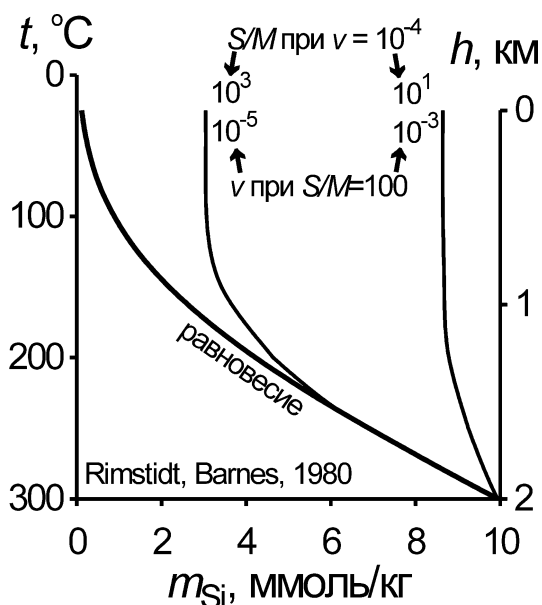
Колломорфные формы минералов считаются доказательством участия коллоидов (гелей) в гидротермальном образовании минералов на основании сходства выпуклых форм минералов и жидкостей, находящихся под действием поверхностного натяжения (Chukhrov, 1966). Однако до сих пор нет убедительных доказательств образования колломорфных минералов путем уплотнения геля, хотя образование самого геля (например, кремнезема) наблюдалось по берегам сольфатарных озер в результате испарения горячих кремнезем-содержащих растворов (Набоко, 1959). Дело в том, что минералы кристаллизуются из аморфных веществ (в том числе из гелей) по механизму растворение-кристаллизация, т.е. через стадию полного растворения (исчезновения) исходного вещества (Williams, Crerar, 1985).

Однако имеются многочисленные свидетельства гидротермального образования коллоидных (1-1000 нм) минеральных частиц. Например, богатые Au руды часто образуют агрегаты, целиком состоящие из наночастиц Au (McLeish et al., 2021). В пирите часто присутствуют наночастицы Au и других минералов (Franchini et al., 2015). Наночастицы Au в высокой концентрации (750 мг/кг) обнаружены во флюидных включениях в кварце (Prokofiev et al., 2020). В почве, подземных водах и геогазе над скрытыми рудными телами

обнаружены наночастицы с высокой концентрацией Pb, Zn, Cu (Liu et al., 2019a). Интенсивное образование коллоидных сульфидов металлов, происходит при смешивании горячих гидротермальных растворов с холодной морской водой на дне океанов в зонах спрединга и субдукции (Gartman et al., 2019). На геотермальном месторождении в Исландии концентрация коллоидного золота в растворе, взятом из глубоких скважин, за 7 лет увеличилась с 3 до 14 мг/кг (Hannington et al., 2016). При выходе гидротермальных растворов на поверхность они охлаждаются и становятся пересыщенными, что приводит, в частности, к образованию коллоидного кремнезема (Dixit et al., 2016). Из перечисленных выше фактов следует, что коллоидные частицы в гидротермальных растворах действительно существуют. Их возникновение связано с нуклеацией в пересыщенных растворах, которые образуются в результате быстрого изменения T, P и pH при гетерогенизации флюидов или при смешении глубинных и поверхностных вод.

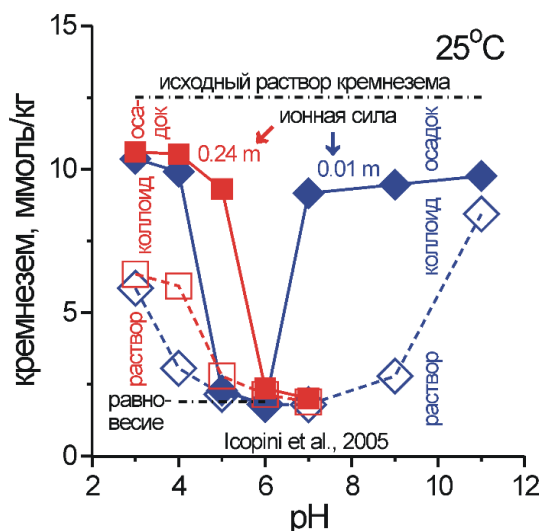
Ореолы Fe-содержащих коллоидов свободно распространяются в морской воде до 100 км от места их образования из «черных курильщиков» (Hoffman et al., 2018). Однако в гидротермальных системах, расположенных в земной коре, стабильность (подвижность) коллоидов зависит от соотношения их размеров и размеров пор или трещин, по которым фильтруется гидротермальный раствор. Более подвижными с этой точки зрения могут быть коллоиды малого размера. Стабильность коллоидов зависит также от соотношения сил притяжения и отталкивания между частицами, что решается в теории DLVO. Расчеты по этой теории показали, что повышение давления и температуры соответственно стабилизирует и дестабилизирует коллоиды (Barton, 2019). Этот вывод может быть существенно скорректирован при учете сил, которые не учитывались в теории DLVO: гидратация, гидрофобные, стерические и мостиковые силы (Baalousha et al., 2011). Коллоидные растворы Au, полученные в реакции  $\text{HAuCl}_4$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , были стабильными до 350°C (FrondeI, 1938). В сероводородном растворе коллоидные частицы Au с размером 10-20 нм и с концентрацией до 95 мг/кг стабильны до 300°C (Liu et al., 2019b). Хотя длительность этих опытов была ограниченной (2.5 и 22 час), в обоих случаях отмечалось стабилизирующее влияние коллоидов  $\text{SiO}_2$  на коллоиды Au.

Рассмотрим подробнее кинетические и транспортные особенности коллоидов на примере наиболее изученных коллоидов кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ), которые образуются в результате полимеризации мономерного (истинно растворенного)  $\text{SiO}_2$  в пересыщенных растворах. Полимеризации предшествует индукционный период созревания критических зародышей. Длительность его увеличивается с уменьшением степени пересыщения и ионной силы раствора, с увеличением температуры и с удалением pH от нейтрального значения (Dixit et al., 2016; Icopini et al., 2005). В экспериментах индукционный период обычно не превышает 2 час (Dixit et al., 2016), но в природных водах геотермальных источников он может быть значительно больше (White et al., 1956). Устойчивость пересыщенных растворов в индукционном периоде используется для предсказания температуры глубинного геотермального резервуара по составу раствора, который изливается из него на поверхность, и по температурной зависимости растворимости кварца (Arnórsson, 1975). Кинетическое моделирование показало, что этот случай возможен лишь при малом отношении площади поверхности кварца к массе воды и/или при большой скорости фильтрации раствора (Рис. 1).



**Рис. 1.** Изменение концентрации SiO<sub>2</sub> в растворе при подъеме к поверхности. S/M - отношение площади поверхности кварца к массе воды (м<sup>2</sup>/кг), v - скорость подъема раствора (м/с).

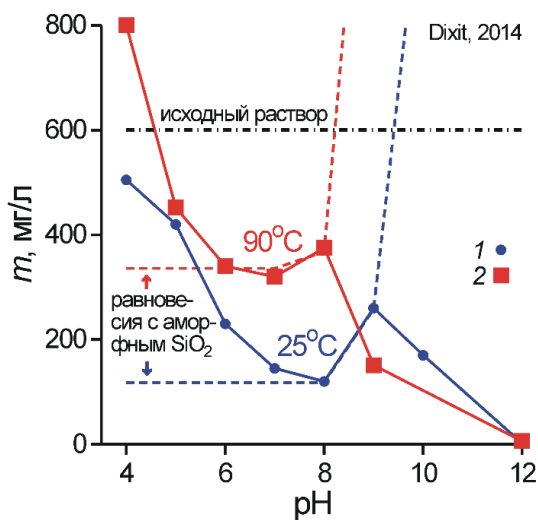
объясняется осаждением силикатов Ca, а при pH 4 и 90°C величина *m* становится выше исходной концентрации (Рис. 3). Последнее обстоятельство объясняется деполимеризацией SiO<sub>2</sub> и означает, что коллоидный кремнезем находился в растворе еще до его извлечения из скважины и поднимался вместе с ним из глубинного геотермального резервуара.



**Рис. 2.** Концентрации устойчивых форм SiO<sub>2</sub> в искусственном растворе в зависимости от pH и ионной силы.

В этом моделировании, однако, не учитывалась возможность полимеризации SiO<sub>2</sub>, которая в близонейтральном растворе протекает быстро и завершается образованием осадка аморфного SiO<sub>2</sub>, но резко замедляется при отклонении pH в кислую или щелочную область (Рис. 2). При pH 3, например, концентрация коллоидов была одинаковой в растворах с низкой и высокой ионной силой (Рис. 2) и не менялась до 4 и 117 сут соответственно. Описан случай, когда золь SiO<sub>2</sub> (30%) с частицами размером 15 нм сохранялся стабильным при 20-30°C и pH 9-10 в течение 20 лет (Пер, 1979).

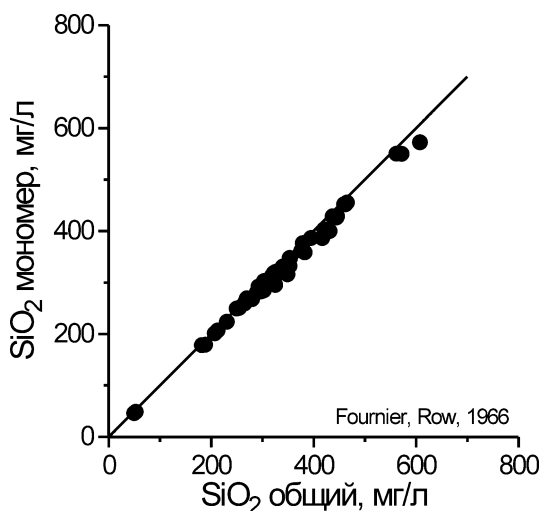
Полимеризация SiO<sub>2</sub> в природном гидротермальном растворе при 90°C и pH 6-8 приводит к уменьшению концентрации истинно растворенного кремнезема (*m*) до равновесной концентрации (*m<sub>eq</sub>*) уже через 9 час (Рис. 3). В отличие от чистой системы вода-кремнезем (Рис. 2), здесь при pH > 8-9 величина *m* становится значительно меньше *m<sub>eq</sub>* что



**Рис. 3.** Концентрация мономерного кремнезема (*m*) в природном растворе после 9 час выдержки при 25 (1), 90°C (2) и разных pH.

Природные гидротермальные растворы, изливающиеся на поверхность, содержат кремнезем в основном в мономерной форме. Однако содержание этой формы несколько меньше, чем общее содержание SiO<sub>2</sub>, особенно при более высоких концентрациях (Рис. 4). Разность этих концентраций указывает на присутствие коллоидов SiO<sub>2</sub> с содержанием до





**Рис. 4.** Содержание общего и мономерного кремнезема в горячих источниках Йеллоустонского национального парка (США).

пересыщениям относительно халькопирита и сфалерита (в сотни раз). На этом основании авторы предположили существование коллоидных частиц этих минералов, которые дали основной вклад в анализы растворов (метод ICP-MS).

Таким образом, гидротермальные растворы способны переносить металлы в значительно более высоких концентрациях, чем следует из традиционного подхода, основанного на равновесной термодинамике. Эта способность обеспечивается коллоидами и пересыщенными растворами, причем последние являются более мобильными.

Коллоидным частицам Au и SiO<sub>2</sub> отводится важная роль в образовании эпитеpmальных месторождений Au не только в качестве промежуточной стадии осаждения, но также в перемещении Au и в концентрировании богатых рудных тел (Saunders, Burke, 2017). В частности, мелкие поры и трещины в этом процессе могут выступать в роли фильтров, которые пропускают истинные растворы, но задерживают и накапливают коллоидные частицы Au. Продолжение экспериментальных, теоретических и полевых исследований в этой области позволит более точно оценить роль коллоидов и пересыщенных растворов в переносе металлов и в образовании рудных месторождений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванеев А.И., Ермолин М.С., Федотов П.С. (2021) Разделение, характеристика и анализ нано- и микрочастиц окружающей среды: современные методы и подходы. *Журн. аналит. химии* **76** (4), 291-312.
2. Набоко С.И. (1959) *Вулканические эксгаляции и продукты их реакций*. М.: АН СССР. 301 с.
3. Arnórsson S. (1975) Application of the silica geothermometer in low temperature hydrothermal areas in Iceland. *Am. J. Sci.* **275** (7), 763-784.
4. Baalousha M., Lead J.R., Ju-Nam Y. (2011) Natural colloids and manufactured nanoparticles in aquatic and terrestrial systems. *Treatise on Water Sci.* **3**, 89-129.
5. Barton I. (2019) The effects of temperature and pressure on the stability of mineral colloids. *American Journal of Science* **319** (9), 737-753.

6. Chukhrov, F.V. (1966) Present views on colloids in ore formation. *Int. Geol. Rev.* **8** (3), 336-345.
7. Dixit C. (2014) Etude physico-chimique des fluides produits par la centrale géothermique de Bouillante (Guadeloupe) et des dépôts susceptibles de se former au cours de leur refroidissement. Ph.D. Thesis. Antilles-Guyane University, France (254 p).
8. Dixit C., Bernard M.-L., Sanjuan B., André L., Gaspard S. (2016) Experimental study on the kinetics of silica polymerization during cooling of the Bouillante geothermal fluid (Guadeloupe, French West Indies). *Chem. Geol.* **442**, 97-112.
9. Fournier R.O., Rowe J.J. (1966) Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs and wet-steam wells. *Am. J. Sci.* **264** (9), 685-697.
10. Franchini M., McFarlane C., Maydagán L., Reich M., Lentz D.R., Meinert L., Bouhier V. (2015) Trace metals in pyrite and marcasite from the Agua Rica porphyry-high sulfidation epithermal deposit, Catamarca, Argentina: Textural features and metal zoning at the porphyry to epithermal transition. *Ore Geol. Rev.* **66**, 366-387.
11. Frondel C. (1938) Stability of colloidal gold under hydrothermal conditions. *Econ. Geol.* **33** (1), 1-20.
12. Gartman A., Findlay A.J., Hannington M., Garbe-Schönberg D., Jamieson J.W., Kwasnitschka T. (2019) The role of nanoparticles in mediating element deposition and transport at hydrothermal vents. *Geochim. Cosmochim. Acta* **261**, 113-131.
13. Hannington M., Hardardóttir V., Garbe-Schönberg D., Brown K.L. (2016) Gold enrichment in active geothermal systems by accumulating colloidal suspensions. *Nat. Geosci.* **9** (4), 299-302.
14. Hoffman C.L., Nicholas S.L., Ohnemus D.C., Fitzsimmons J.N., Sherrell R.M., German C.R., Heller M.I., Lee J.-M., Lam P.J., Toner B.M. (2018) Near-field iron and carbon chemistry of non-buoyant hydrothermal plume particles, Southern East Pacific Rise 15°S. *Mar. Chem.* **201**, 183-197.
15. Icopini G.A., Brantley S.L., Heaney P.J. (2005) Kinetics of silica oligomerization and nanocolloid formation as a function of pH and ionic strength at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69** (2), 293-303.
16. Iler R.K. (1979) *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. New York: Wiley.
17. Liu X., Cao J., Li Y., Hu G., Wang G. (2019a) A study of metal-bearing nanoparticles from the Kangjiawan Pb-Zn deposit and their prospecting significance. *Ore Geol. Rev.* **105**, 375-386.
18. Liu W., Chen M., Yang Y., Mei Y., Etschmann B., Brugger J., Johannessen B. (2019b) Colloidal gold in sulphur and citrate-bearing hydrothermal fluids: An experimental study. *Ore Geol. Rev.* **114**, art. No 103142.
19. McLeish D.F., Williams-Jones A.E., Vasyukova O.V., Clark J.R., Board W.S. (2021) Colloidal transport and flocculation are the cause of the hyperenrichment of gold in nature. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **118** (20), art. No e2100689118.
20. Prokofiev V.Y., Banks D.A., Lobanov K.V., Selektor S.L., Milichko V.A., Akinfiyev N.N., Borovikov A.A., Lüders V., Chicherov M.V. (2020) Exceptional concentrations of gold nanoparticles in 1,7 Ga fluid inclusions from the Kola superdeep borehole, Northwest Russia. *Sci. Rep.* **10** (1), art. No 1108.
21. Rimstidt J.D., Barnes H.L. (1980) The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44** (11), 1683-1699.
22. Sasamoto H., Onda S. (2019) Preliminary results for natural groundwater colloids in sedimentary rocks of the horonobe underground research laboratory, hokkaido, japan. *Geol. Soc. Spec. Publ.* **482** (1), 191-203.
23. Saunders J.A., Burke M. (2017) Formation and aggregation of gold (Electrum) nanoparticles in epithermal ores. *Minerals* **7** (9), art. No 163.
24. Simmons S.F., Brown K.L., Tutolo B.M. (2016) Hydrothermal transport of Ag, Au, Cu, Pb, Te, Zn, and other metals and metalloids in New Zealand geothermal systems: Spatial Patterns, Fluid-mineral equilibria, and implications for epithermal mineralization. *Econ. Geol.* **111** (3), 589-618.

25. White D.E., Brannock W.W., Murata K.J. (1956) Silica in hot-spring waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **10** (1-2), 27-59.
26. Williams L.A., Crerar D.A. (1985) Silica diagenesis, II. General mechanisms. *J. Sedimentary Petrology* **55** (3), 312-321.

## COLLOIDAL TRANSFER OF METALS BY HYDROTHERMAL SOLUTIONS

**Alekseyev V.A.**

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

*alekseyev-v@geokhi.ru*

**Abstract.** Numerous studies have shown that metals are transported by surface and underground waters not so much in truly dissolved as in colloidal form. Metal colloids (MC) are also formed in hydrothermal solutions during their heterogenization or mixing, which causes supersaturation and nucleation. The formation of MC has been confirmed in hydrothermal experiments, in ores and near ores, in gas-liquid inclusions of minerals, in modern hydrothermal vents. On the example of the silica-water system, the conditions for the formation of MC, their stability and long-distance transport are shown. However, the transfer of metals by supersaturated hydrothermal solutions in which colloids have not yet had time to form may be more effective. Further research in this direction will complement the traditional ideas about the transfer of ore elements by transferring them in the form of supersaturated and colloidal solutions, as well as new mechanisms for the concentration of colloids into ore bodies.

**Keywords:** *metals, colloidal transfer, hydrothermal solutions*

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ВЫЯСНЕНИЕ РЕАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЖИДКИХ И ГАЗОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ВОСПОЛНЕНИИ И ПОДПИТКЕ ИСТОЩЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

Балицкий В.С.<sup>1</sup>, Балицкая Е.Д.<sup>1</sup>, Бубликова Т.М.<sup>1</sup>, Голунова М.А.<sup>1</sup>, Сеткова Т.В.<sup>1</sup>,  
Балицкая Л.В.<sup>1</sup>, Плотникова И.Н.<sup>2</sup>, Петров С.М.<sup>3</sup>, Лахова А.И.<sup>3</sup>

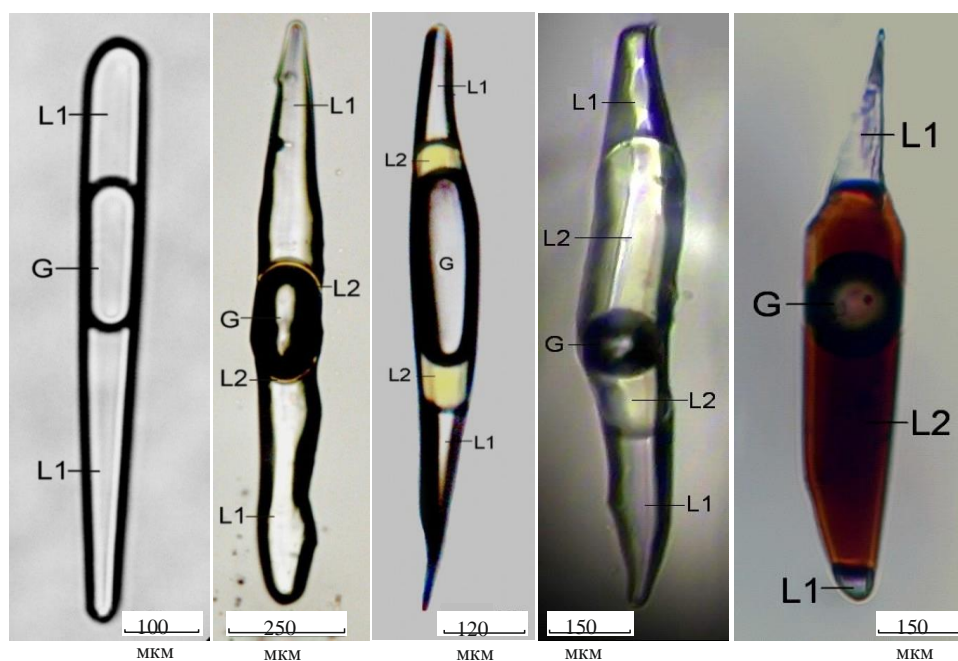
ИЭМ РАН, <sup>2</sup>ИПИ АН РТ, <sup>3</sup>КНИТУ  
balvlad@iem.ac.ru

**Аннотация.** Статья посвящена явлениям восполнения и подпитки истощенных и практически полностью отработанных при эксплуатации нефтегазовых месторождений. Наглядным примером в этом отношении являются месторождения Татарстана. Однозначно установлено, что обновление запасов жидких и газовых углеводородов (УВ) в них происходит постоянно, вызывая дискуссию, откуда и каким образом происходит подток новых порций нефти и газа. Эти вопросы решались нами на основе изучения *in situ* синтетических водно-углеводородных включений в кварце, выращенном в тех же опытах, в которых осуществляли взаимодействие нефти или битуминозных пород с гидротермальными растворами при температурах 240 – 550 °С и давлениях 5 - 150 МПа. В результате установлено, что реальными источниками новых порций нефти и газа могут быть жидкие и газовые УВ, генерированные при взаимодействии указанных выше пород с гидротермальными растворами, особенно находящимися в гомогенном сверхкритическом состоянии.

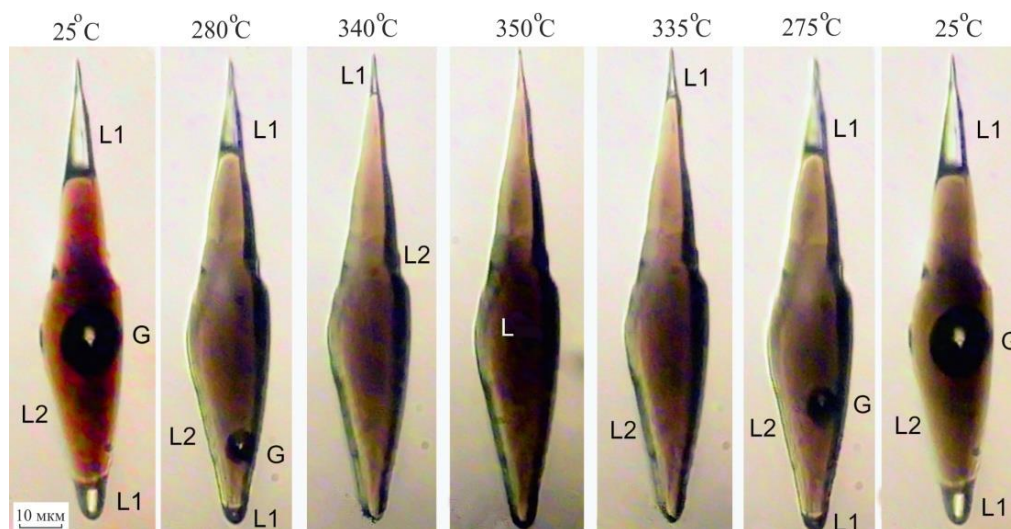
*Ключевые слова:* водно-углеводородные включения, нефтяные углеводороды, кварц, битуминозные породы, гидротермальный флюид

Известно, что гидротермальные растворы в земных недрах практически всегда контактируют и взаимодействуют с сырой нефтью. Характер подобных взаимодействий при повышенных и высоких температурах и давлениях до сих пор изучен недостаточно. Особенно это относится к фазовому составу и состояниям нефти, находящейся на глубинах более 5–10 км при температурах 150–290 °С и давлениях десятки мегапаскалей. Дальнейшее увеличение глубин и вместе с ним термобарических параметров при поисках, разведке и добыче нефти еще более усложняет прогнозы относительно ее фазового состава и особенно состояний. Очевидно также, что без этих данных невозможно решение ряда вопросов генезиса нефти и ее вторичной восполняемости в отработанных месторождениях. Представляется, что перспективными в данном случае могут быть моделирующие экспериментальные исследования, основанные на визуализации процессов, происходящих при нагревании и охлаждении синтетических водно-углеводородных включений в кварце, выращенном одновременно с осуществлением взаимодействия нефти с гидротермальными, в том числе суб- и сверхкритическими растворами при температурах 240 – 550 °С (одиночные опыты – до 700 °С) и давлениях насыщенного пара и выше (до 150 МПа). Преимущество выбранного подхода состоит в возможности непосредственного (*in situ*) определения как фазового состава, так и состояний водно-нефтяных систем при повышенных и высоких температурах и давлениях. Изучение флюидных включений осуществляют с использованием методов современной термобарогеохимии (Ермаков, Долгов, 1979; Реддер, 1987). Наиболее информативными среди них оказались микротермометрия, обычная и флуоресцентная микроскопия, локальная, в том числе высокотемпературная (до 400 °С) Фурье ИК- и Раман-спектроскопия, а также газожидкостная хроматография (Балицкий и др., 2013; Valitsky et al. 2011).

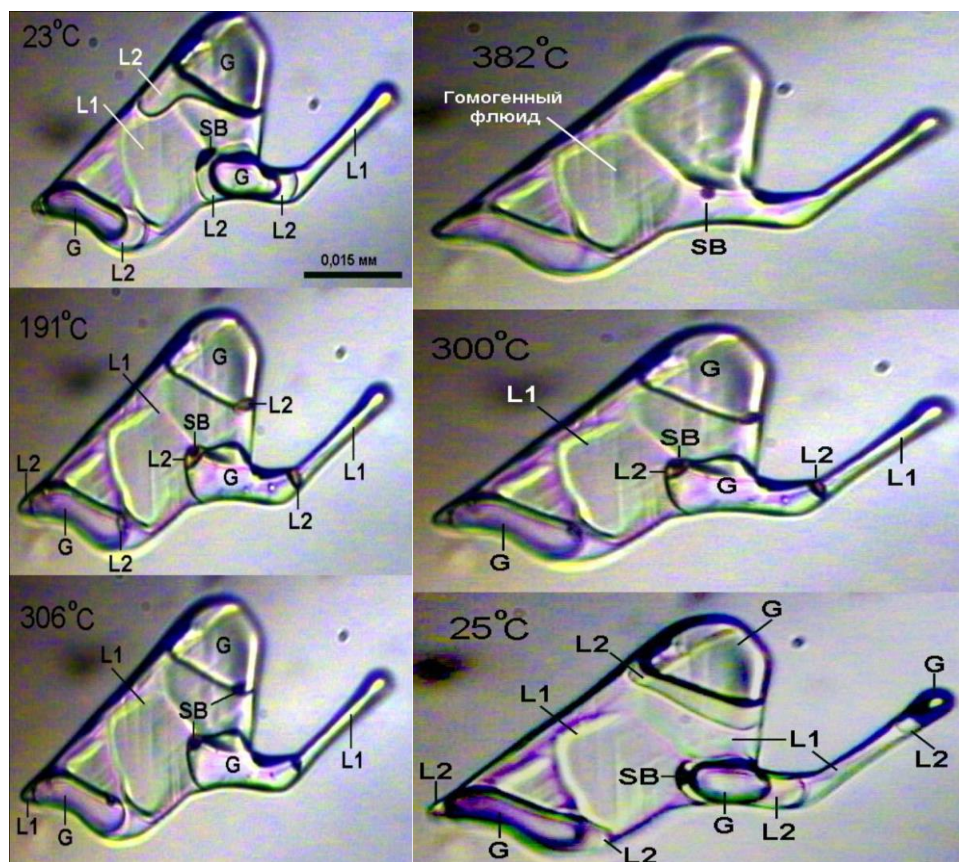
Опыты проводили с сырой нефтью и битуминозными породами Бавлинского месторождения (Татарстан). Нефть подвергали термообработке в автоклавах объемом от 30 до 280 мл, изготовленных из жаропрочной нержавеющей стали и Cr–Ni сплава. Нагревание автоклавов проводили в шахтных электропечах. Контроль и регулирование температуры осуществляли с помощью стандартных термоизмерительных приборов (TYP 01 T4, TYP R3, Thermodat-25M1). Точность измерения температуры составляла  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ . Автоклавы вначале загружали кварцевой шихтой и затравочными ZY- и ZX-пластинками толщиной  $2\div 4$  мм, шириной  $4\div 8$  мм и длиной  $140\div 200$  мм, затем заливали их одним из исходных водных растворов (3, 5 и 10 мас. %  $\text{NaHCO}_3$  или 0.5, 2 и 4 мас. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и далее – сырой нефтью. Необходимое давление задавали коэффициентами заполнения растворов. Объем залитой нефти изменяли от десятых долей до 70 – 85 объемных % по отношению к объему залитого водного раствора. Продолжительность опытов составляла в основном 20–30 суток, но в ряде контрольных опытов она уменьшалась до нескольких суток или, наоборот, возрастала до 100–200 суток. Подробно подготовка оборудования и материалов для опытов рассмотрены в более ранних наших публикациях (Балицкий и др., 2013; Valitsky et al. 2011). Примеры синтетических водно-углеводородных включений в кристаллах кварца показаны на фотографиях (Рис. 1), а основные результаты по фазовому составу и состояниям включений при повышенных и высоких температурах и давлениях демонстрируются на микротермограммах (Рис. 2 – 5). Следует отметить, что микротермограммы составляли на основе видеофильмов, снятых в автоматическом режиме в специальных высокотемпературных камерах.



**Рис. 1.** Морфология и фазовый состав водно-углеводородных включений в кварце, выращенном при относительно невысоких (240/310 °С) температурах и давлениях (5–12 МПа) в гетерогенных слабощелочных водных растворах (3, 5 и 10 мас. %  $\text{NaHCO}_3$ ) в присутствии нефти (2 – 50 об. %). Условные обозначения: L1 – водный раствор, L2 – жидкие углеводороды (нефть), G – газовые углеводороды, в основном метан.

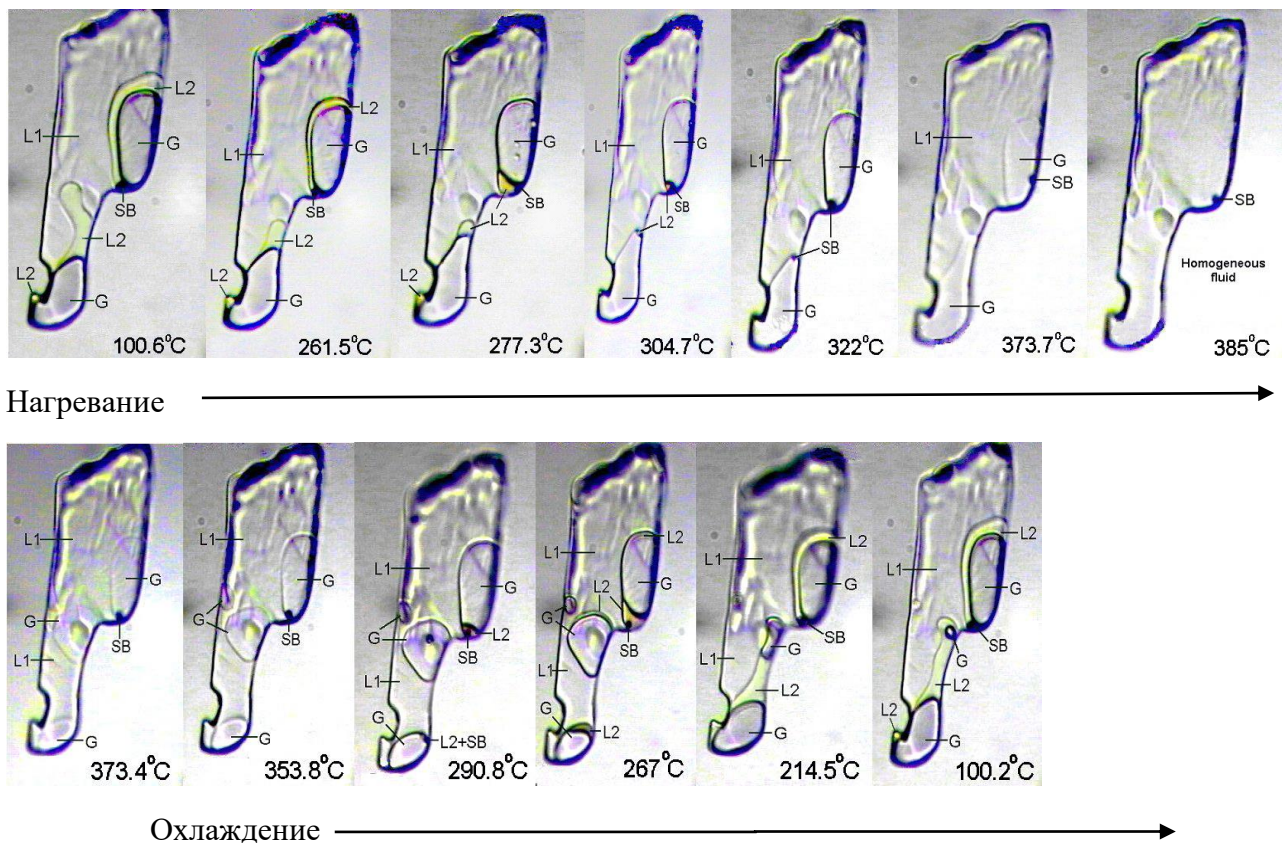


**Рис. 2.** Фрагмент микротермограммы существенно нефтяного включения в синтетическом кварце, выращенном при взаимодействии нефти с гидротермальным раствором. Соотношение фаз во включении при комнатных условиях  $L2 > G > L1$ . Вначале при  $340\text{ }^{\circ}\text{C}$  исчезает газовая фаза и включение становится двухфазным с соотношением фаз  $L2 \gg L1$ . Затем, при  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  водная фаза  $L1$  полностью растворяется в нефти  $L2$  с переходом включения в гомогенное состояние. При охлаждении происходит последовательное восстановление всех исчезнувших фаз и их состояний.



**Рис. 3.** Обратимое изменение фазового состава и состояния высокотемпературного водно-углеводородного включения в интервале температур  $23\text{ }^{\circ}\text{C} - 382\text{ }^{\circ}\text{C} - 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Объемное соотношение фаз при обычных условиях  $L1 > G \approx L2 \gg SB$ . Доля фазы твердых битумов (SB)

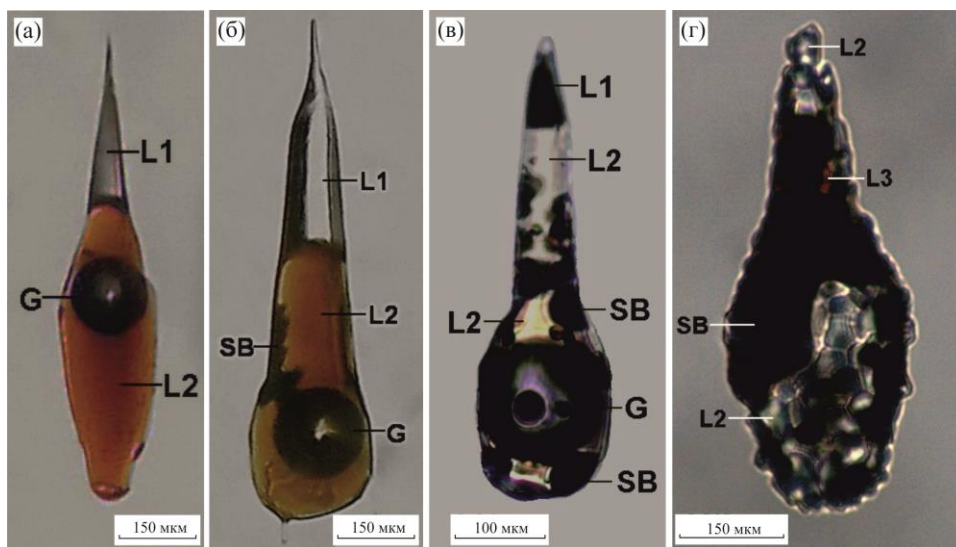
во всем интервале температур практически не изменяется. Жидкие УВ полностью растворяются по мере нагревания включения до 306 °С с переходом его в двухфазное газожидкое (L1≈G) состояние. При 382 °С исчезает газовая (в основном метановая) фаза с переходом включения в гомогенное состояние. Охлаждение включения полностью возвращает его к исходным фазовым составам и состояниям. Условия формирования включения: раствор 5 мас. % NaHCO<sub>3</sub> +10 об. % нефть, температура 305/405 °С, давление ~70 МПа, продолжительность 14 суток.



**Рис. 4.** Изменение фазового состава и состояния высокотемпературного водно-углеводородного включения с объемным соотношением фаз  $L1 > G > L2 \gg SB$  при его нагревании и охлаждении. Фаза твердых битумов (SB) сохраняется практически без изменений во всем интервале температур. Ниже 100 °С – изменения незначительные и до 322 °С включение сохраняет трехфазное (с учетом фазы SB – четырехфазное) состояние. При 322 °С исчезает (растворяется) фаза жидких УВ и флюид переходит в двухфазное газожидкое состояние. Дальнейшее повышение температуры до 385 °С приводит к полной гомогенизации флюида с исчезновением газовой (в основном метановой) фазы. Условия формирования включения: раствор 10 мас. % NaHCO<sub>3</sub>, температура 385/405 °С, давление 120 МПа, продолжительность 20 суток.

Неожиданный и интересный результат был получен после повторной автоклавной термообработки включений в течение 15 суток при различных температурах. После обработки при 300 °С фазовый состав и объемные соотношения фаз во включениях остаются без изменений. Однако при 320 °С в них появляются метан, CO<sub>2</sub> и остаточные твердые битумы. Возрастает также доля легких фракций. Повышение температуры до 350 и 380 °С приводит к постепенному исчезновению жидких УВ и водной фазы с одновременным

увеличением доли метана, углекислоты и твердых битумов. Это отчетливо прослеживается во включениях (Рис. 5) Более того, в опытах при температурах 450–500 °С и давлении 100–120 МПа в подобных включениях отмечается полное исчезновение жидких УВ с превращением их в твердые битумы и метан, а при 670 °С, согласно спектрам комбинационного рассеяния, твердые битумы уступают место кристаллическому графиту.



**Рис. 5.** Изменение фазового состава и объемных соотношений фаз в существенно нефтяных включениях, подверженных автоклавной изотермической обработке при 300 (а), 320 (б), 350 (в) и 380 °С (г). До 300 °С в водно-углеводородных флюидах никаких изменений не наблюдается. При 320 °С и выше в них появляются твердые битумы (SB), доли метана, CO<sub>2</sub> и легких жидких УВ (L2) возрастают, достигая максимума при 350 °С; выше 380 °С жидкие УВ практически полностью исчезают, превращаясь в твердые битумы, газовые УВ и CO<sub>2</sub>. Условия образования включений: водный раствор 7,5 мас. % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 10 об. % нефть, температура 280/310 °С, давление 12 МПа.

Таким образом, анализ микротермограмм с определением фазового состава и состояний захваченных включений убедительно доказывает существование в земных недрах различных типов водно-углеводородных флюидов. Основными из них являются:

- гетерогенные трехфазные флюиды с объемными соотношениями фаз:  $L1 > G \gg L2$ ;
- гетерогенные двухфазные жидкие водно-углеводородные флюиды с соотношением фаз  $L2 \gg L1$  с полностью растворенной газовой фазой G;
- гомогенные жидкие преимущественно водные флюиды  $L1_{гом}$  с полностью растворенными газовыми и жидкими УВ;
- гомогенные газовые флюиды  $G_{гом}$  с полностью растворенными фазами жидких УВ и воды;
- гомогенные углеводородные флюиды  $L2_{гом}$  с полностью растворенными водной (L1) и газовой (УВ) фазами.



*Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0003 и РФФИ №21-55-15010 НЦНИ\_а.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балицкий В.С., Бондаренко Г.В., Пиронон Ж., Пентелей С.В., Балицкая Л.В., Голунова М.А., Бубликова Т.М. О причинах вертикальной зональности распределения углеводородов в недрах земли: экспериментальные доказательства крекинга сырой нефти в высокотемпературных водно-углеродных флюидах. Сверхкритические флюиды. Теория и практика. Т. 8. № 2. 2013. С. 39-60.

2. Ермаков Н.П., Долгов Ю.А. Термобарогеохимия. Изд-во Недра, М.1979, 271с

3. Реддер Э. Флюидные включения. Природа включений и методы их исследования. Том 1. М.: Мир, 1987. 560 с.

4. Balitsky, V. S.; Penteley, S. V.; Balitskaya, L. V.; Novikova, M. A.; Bublikova, T. M. Visual In-Situ Monitoring of the Behavior and Phase States of Water-Hydrocarbon Inclusions at High Temperatures and Pressures. Petrology. 2011. Volume: 19 Issue: 7 Pages: 653-674.

## **EXPERIMENTAL STUDY OF THE REAL SOURCES OF LIQUID AND GAS HYDROCARBONS AT THE REPLACEMENT OF RESERVES OF OIL AND GAS DEPOSITS**

**Balitsky V.S.<sup>1</sup>, Balitskaya E.D.<sup>1</sup>, Bublikova T.M.<sup>1</sup>, Golunova M.A.<sup>1</sup>, Setkova T.V.<sup>1</sup>, Balitskaya L.V.<sup>1</sup>, Plotnikova I.N.<sup>2</sup>, Petrov S.M.<sup>3</sup>, Lakhova A.I.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*IEM RAS*, <sup>2</sup>*IAI TAS*, <sup>3</sup>*KNRTU*

*balvlad@iem.ac.ru*

**Abstract.** The article is devoted to the phenomena of replenishment of depleted and almost completely depleted during the operation of oil and gas deposits. A good example in this regard are the deposits of Tatarstan. It has been unequivocally established that the renewal of liquid and gas hydrocarbon (HC) reserves in them occurs constantly, causing a discussion about where and how new portions of oil and gas flow. We solved these issues based on in situ study of synthetic hydrocarbon inclusions in quartz grown in the same experiments in which oil and bituminous rocks were interacted with hydrothermal solutions at temperatures of 240–550 °C and pressures of 5–150 MPa. As a result, it has been established that the real sources of new portions of oil and gas can be liquid and gas hydrocarbons generated by the interaction of the above rocks with hydrothermal solutions, especially those in a homogeneous supercritical state.

**Keywords:** *hydrocarbon inclusions, petroleum hydrocarbons, quartz, bituminous rocks, hydrothermal fluid*

## ПОВЕДЕНИЕ Mn, Fe, Na и Ca в (m HF + 0.5m HCl) ФЛЮИДАХ ПРИ РАСТВОРЕНИИ МИНЕРАЛОВ ТАНТАЛИТА И ПИРОХЛОРА

Коржинская В.С.

*Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук*

[vkor@iem.ac.ru](mailto:vkor@iem.ac.ru)

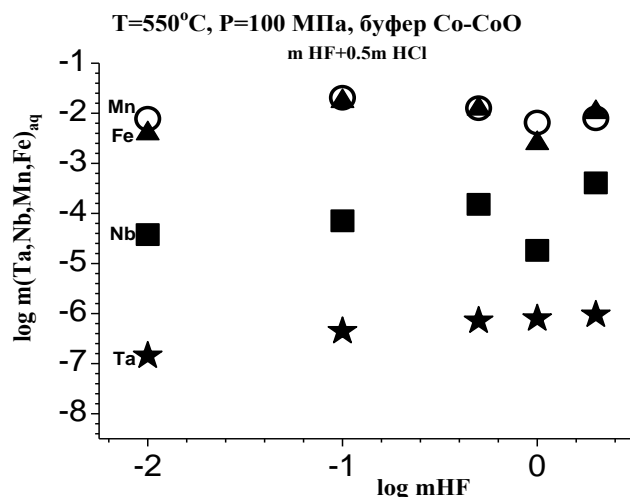
**Аннотация.** Представлены экспериментальные результаты поведения марганца, железа, натрия и кальция при растворении природных минералов танталита (Mn, Fe) (Ta, Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и пироклора (Ca, Na)<sub>2</sub>(Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (O, OH, F) в растворах (m HF + 0.5m HCl) при T = 300°C - 550°C, P = 100 МПа в присутствии кислородного буфера Co-CoO. Исходная концентрация HF изменялась от 0.01 m до 2 m, а концентрация HCl оставалась постоянной и составляла 0.5 m. Установлено, что содержания Mn и Fe в (m HF + 0.5m HCl) растворах значительно выше, чем ниобия и тантала. Получены сравнительные характеристики поведения металлов Nb, Ta, Mn и Fe при растворении танталита от изменения концентрации растворов (m HF + 0.5m HCl). Установлено, что танталит растворяется инконгруэнтно с преимущественным переходом в раствор Mn и Fe по сравнению с Ta и Nb. Содержания натрия и кальция при растворении пироклора мало зависят от температуры. С ростом концентрации (m HF + 0.5m HCl) содержание кальция в равновесном растворе уменьшается.

*Ключевые слова:* эксперимент, растворимость, пироклор, танталит, марганец, железо, натрий, кальций, фторидно-хлоридный флюид

Представлены экспериментальные результаты поведения элементов марганца, железа, натрия и кальция при растворении природных минералов танталита (Mn, Fe)<sub>2</sub>(Ta, Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и пироклора (Ca, Na)<sub>2</sub>(Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(O, OH, F) в растворах (m HF + 0.5m HCl) при T = 300°C - 550°C, P = 100 МПа в присутствии кислородного буфера Co-CoO. Для экспериментов отобраны монокристаллы танталита из кварц-амазонит-слюдистых пегматитов Этыкинского танталового месторождения, имеющие состав по данным микрозонда CamScan: Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-17,70%; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- 58,99%; MnO-13,51%; FeO- 4,42%; TiO<sub>2</sub>-2,59%; SnO<sub>2</sub> -1,54%; WO<sub>3</sub> - 1,24% вес. и пироклора из кор выветривания карбонатитового месторождения Татарка следующего состава: Na<sub>2</sub>O-7,61%; CaO-14,28%; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-71,61%; F-5,18%; TiO<sub>2</sub>-0,83%; Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>≤1% вес. Концентрации HF варьировались в пределах 0,01m – 2m, а содержание HCl оставалось постоянным – 0.5m (моль/кг H<sub>2</sub>O). Длительность экспериментов составляла 15 - 30 суток в зависимости от выбранных параметров. Опыты проводились на гидротермальной установке высокого давления в заваренных платиновых пробирках с применением ампульной методики. Твердые продукты опытов отделялись от растворов методом центрифугирования. Закалочный раствор анализировали ICP/MS и ICP/AES (масс-спектральный и атомно-эмиссионный) методами на ряд элементов (Nb, Ta, Mn, Fe, Na, Ca, Ti и др.). В целях контроля конгруэнтного или инконгруэнтного растворения минерала и для определения химического состава новообразованных фаз твердые навески изучались на электронном микрозонде CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM), рентгеновским и оптическим методами.

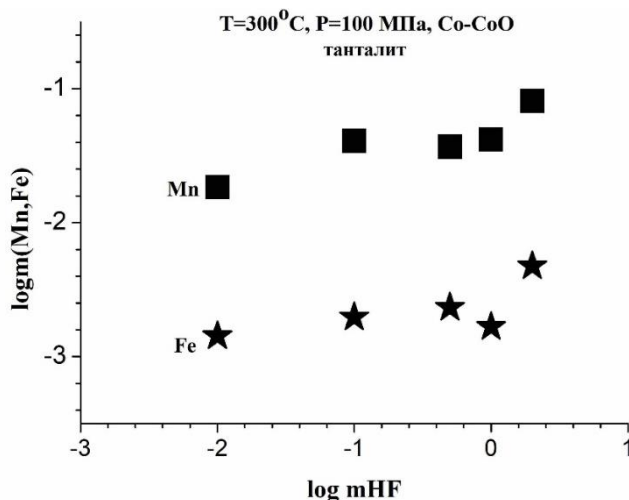
Получены концентрационные зависимости равновесных содержаний тантала, ниобия, марганца и железа при растворении танталита в присутствии кислородного буфера Co-CoO в растворах (m HF + 0.5m HCl) для T = 300° - 550°C и P = 100 МПа. На Рис. 1 представлены концентрационные зависимости содержаний Mn, Fe, Nb и Ta для T = 550°C и P = 100 МПа.

Содержания Mn и Fe значительно выше, чем для ниобия и тантала: так, в (0.01 m HF + 0.5m HCl) растворе равновесное содержание Mn составляет  $7.74 \cdot 10^{-3}$ , а Fe  $-3.94 \cdot 10^{-3}$  моль/кг H<sub>2</sub>O для данной температуры. В (2m HF + 0.5m HCl) растворе равновесные содержания марганца и железа сопоставимы и составляют  $n \cdot 10^{-2}$  моль/кг H<sub>2</sub>O, что на 2,5 порядка выше содержания Nb и на 4,5 - содержания Ta (Коржинская, 2017). Аналогичная картина наблюдалась и в чисто хлоридных растворах, где содержание Mn и Fe для всех хлоридных растворов заметно выше, нежели тантала и ниобия, и почти одинаково для обоих металлов (Коржинская, 2014). Таким образом, как для чистых хлоридных растворов, так и для смешанных (m HF + 0.5m HCl) природный танталит растворяется резко инконгруэнтно с преимущественным переходом в раствор Mn и Fe по сравнению с Ta и Nb.



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости равновесных содержаний (Mn, Fe, Nb, Ta) в (m HF + 0.5m HCl) флюидах при растворении природного танталита (T = 550°C, P = 100 МПа)

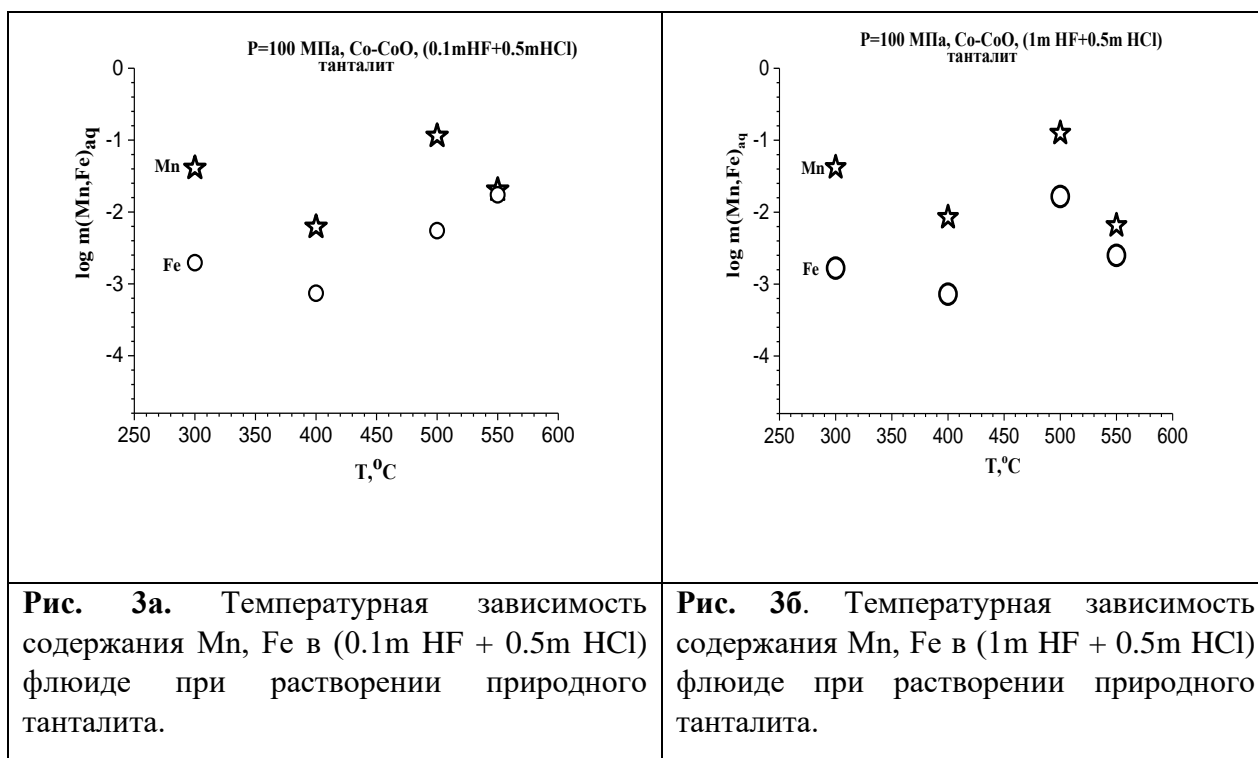
На Рис. 2 представлены концентрационные зависимости равновесных содержаний Mn и Fe при T = 300°C и P = 100 МПа.



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости содержаний Mn и Fe в (m HF + 0.5m HCl) флюидах при растворении природного танталита (T = 300°C, P = 100 МПа)

Установлено, что содержание как марганца, так и железа в растворе с ростом концентрации HF хоть и незначительно, но возрастает и имеет почти линейную зависимость. При этом для данной температуры содержание Mn на порядок выше содержания железа по сравнению с данными для 550°C, где их содержание практически одинаковое для растворов (1m HF + 0.5m HCl) и (0.1m HF + 0.5m HCl), что хорошо видно из таблицы. В области высоких концентраций HF содержание марганца для T = 400° и 550°C сопоставимы и составляют  $n \cdot 10^{-2}$  моль/кг H<sub>2</sub>O. Содержание Fe для 400°C остается практически неизменным.

Температурные зависимости содержаний марганца и железа при растворении танталита для растворов (0.1m HF + 0.5m HCl) и (1m HF + 0.5m HCl) представлены на Рис. 3а, б, а в таблице 1 приведены данные содержания марганца и железа для всех выбранных нами температур 300° – 550°C и всех исходных растворов (mHF + 0.5m HCl) при P = 100 МПа.



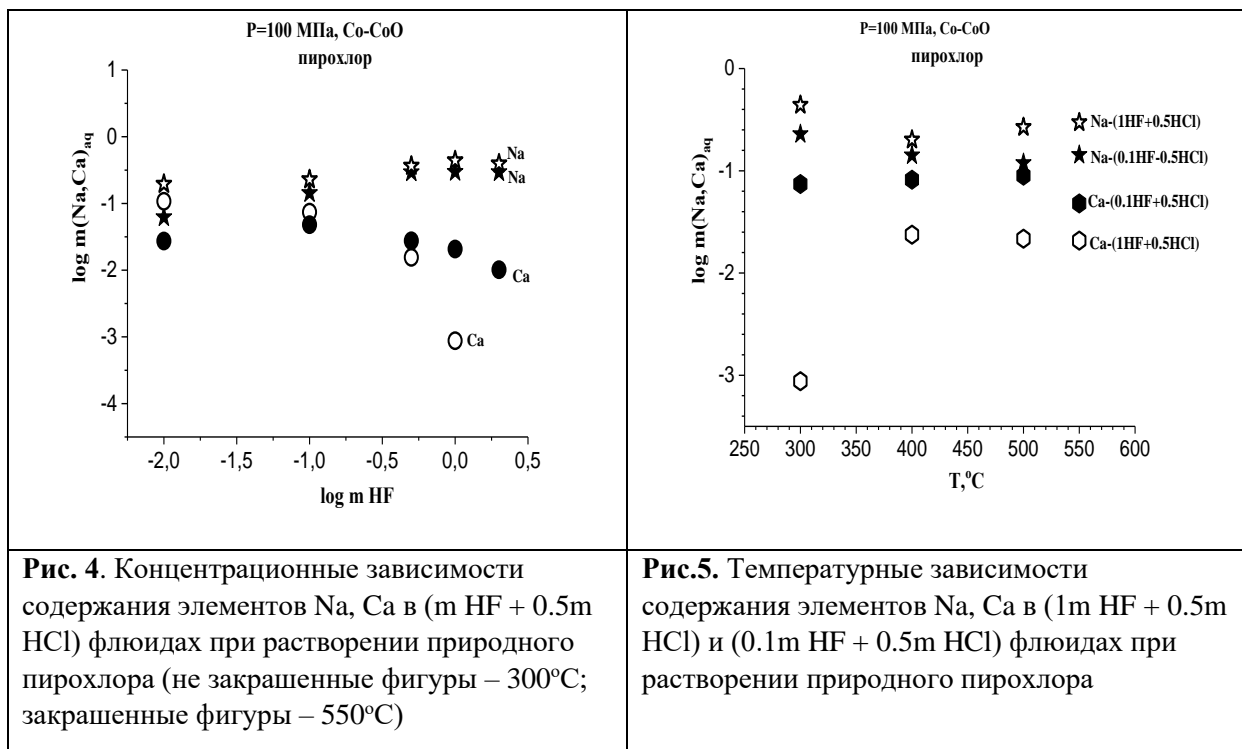
Как видно из Рис. 3а и б, температурные зависимости для обоих растворов имеют практически одинаковый вид. При 500°C содержание марганца в обоих растворах максимальное и составляет 0.115 – 0.126 моль/ кгH<sub>2</sub>O. Содержание железа в обоих растворах на 1-1,5 порядка ниже. При T = 400°C наблюдается минимум как для Mn, так и для Fe, что связано с образованием в растворе твердых фаз Mn<sub>2</sub>TaO<sub>3</sub> и FeTaO<sub>3</sub>.

**Таблица 1.** Экспериментальные данные содержания марганца и железа при растворении танталита в (mHF+0.5mHCl) флюидах

Т°С	Исходный раствор Моль/кг Н <sub>2</sub> О	Mn, моль/кг/ logm	Fe, моль/кг/log m
550	0.01mHF+0.5mHCl	7.74E-03/-2.111	3.94E-03/-2.405
550	0.1mHF+0.5mHCl	2.04E-02/-1.69	1.73E-02/-1.762
550	0.5mHF+0.5mHCl	1.26E-02/-1.899	1.22E-02/-1.913
550	1mHF+0.5mHCl	6.53E-03/-2.185	2.51E-03/-2.601
550	2mHF+0.5mHCl	7.90E-03/-2.102	1.04E-02/-1.982
500	0.01mHF+0.5mHCl	0.1129/-0.947	7.23E-03/-2.141
500	0.1mHF+0.5mHCl	0.1145/-0.941	5.50E-03/-2.26
500	0.5mHF+0.5mHCl	7.26E-02/-1.139	3.94E-03/-2.405
500	1mHF+0.5mHCl	0.1258/-0.900	1.65E-02/-1.782
500	2mHF+0.5mHCl	0.185/-0.732	6.05E-03/-2.218
400	0.01mHF+0.5mHCl	3.93E-03/-2.405	7.70E-04/-3.114
400	0.1mHF+0.5mHCl	6.21E-03/-2.207	7.41E-04/-3.130
400	1mHF+0.5mHCl	8.46E-03/-2.072	7.25E-04/-3.140
400	2mHF+0.8mHCl	1.08E-02/-1.968	6.41E-04/-3.193
300	0.01mHF+0.5mHCl	1.85E-02/-1.734	1.42E-03/-2.847
300	0.1mHF+0.5mHCl	4.09E-02/-1.388	1.97E-03/-2.706
300	0.5mHF+0.5mHCl	3.70E-02/-1.432	2.33E-03/-2.633
300	1mHF+0.5mHCl	4.19E-02/-1.378	1.67E-03/-2.778
300	2mHF+0.5mHCl	8.13E-02/-1.090	4.75E-03/-2.324

Получены концентрационные зависимости равновесных содержаний натрия и кальция при растворении минерала пироклора в (m HF + 0.5m HCl) флюидах для двух температур 300° и 550°С и давления 100 МПа, которые представлены на Рис. 4. Как видно из рисунка, концентрационные кривые имеют линейную зависимость и мало изменяются с ростом содержания HF. Содержание Na для всех выбранных растворов при T = 300°С на 0.3 лог.ед. выше, чем для 550°С. Содержание кальция в растворе несколько ниже, чем натрия. В области высоких концентраций растворов: (1m HF + 0.5m HCl) и (2m HF + 0.5m HCl) содержание Ca в растворах понижается за счет образования в твердой фазе CaF<sub>2</sub>. Особенно резко падает содержание кальция в этих растворах при 300°С – почти на 3 порядка.

На Рис. 5 представлены температурные зависимости равновесных содержаний Na и Ca для двух растворов: (0.1m HF + 0.5m HCl) и (1m HF + 0.5m HCl). Как для Na, так и для Ca их содержание в этих растворах мало изменяется с ростом температуры. Только для  $T = 300^{\circ}\text{C}$  в (1m HF + 0.5m HCl) содержание кальция резко падает из-за образования в твердой фазе  $\text{CaF}_2$ .



Источники финансирования: Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН: FMUF-2022-0003 и гранта РФФИ: 15-05-03393

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коржинская В.С. Влияние состава флюида на поведение Mn и Fe при растворимости колумбита-танталита // Экспериментальная геохимия. 2014. Т. 2. № 3. С. 309-313.
2. Коржинская В.С. Влияние состава флюида (HF+HCl) на поведение металлов (Ta, Nb, Mn, Fe) при растворении танталита при  $T = 550^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1000$  БАР (буфер Co-CoO). // В сб.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2017), Москва, 18–19 апреля 2017 г. С.С. 120-121.

**BEHAVIOR OF Mn, Fe, Na AND Ca IN (m HF + 0.5m HCl) FLUIDS AT THE DISSOLUTION OF TANTALITE AND PYROCHLORE MINERALS**

**Korzhinskaya V.S.**

*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district*

[vkor@iem.ac.ru](mailto:vkor@iem.ac.ru)

**Abstract.** This study presents experimental results on behavior of manganese, iron, sodium, and calcium upon dissolution of natural minerals tantalite (Mn, Fe) (Ta, Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and pyrochlore (Ca, Na)<sub>2</sub> (Nb, Ta)<sub>2</sub> O<sub>6</sub> (O, OH, F) in solutions (m HF + 0.5 m HCl) at T = 300 - 550°C, P = 100 MPa in the presence of the oxygen Co-CoO buffer. The initial HF concentration varied from 0.01 m to 2 m, while the HCl concentration remained constant and amounted to 0.5 m. It has been found that the contents of Mn and Fe in (m HF + 0.5m HCl) solutions are much higher than those of niobium and tantalum. Comparative characteristics of the behavior of Nb, Ta, Mn, and Fe at the dissolution of tantalite at various concentrations of solutions (m HF + 0.5 m HCl) are obtained. It has been established that tantalite dissolves incongruently with Mn and Fe predominantly going into solution compared to Ta and Nb. The contents of sodium and calcium at the dissolution of pyrochlore only slightly depend on temperature. With increasing concentration of (m HF+ 0.5m HCl), the calcium content in the equilibrated solution decreases.

*Key words: experiment, solubility, pyrochlore, tantalite, manganese, iron, sodium, calcium, fluoride-chloride fluid*

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ ТАНТАЛА И НИОБИЯ, ТАНТАЛИТА И ПИРОХЛОРА ВО ФТОРИДНО- ХЛОРИДНЫХ ФЛЮИДАХ

Коржинская В.С., Котова Н.П.

*Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук Черноголовка,  
[ykor@iem.ac.ru](mailto:ykor@iem.ac.ru), [kotova@iem.ac.ru](mailto:kotova@iem.ac.ru)*

**Аннотация.** Экспериментально изучены концентрационная и температурная зависимости растворимости оксидов тантала и ниобия, а также природных минералов пироклора  $(Ca, Na)_2(Nb, Ta)_2O_6$  (O, OH, F) и танталита  $(Mn, Fe)(Ta, Nb)_2O_6$  в смешанных флюидах ( $m HF + m HCl$ ). Исходная концентрация HF изменялась от 0.01m до 2 m, а концентрация HCl оставалась постоянной и составляла 0.5 m. Полученные данные позволили оценить равновесные содержания ниобия и тантала в растворах ( $m HF + 0.5 m HCl$ ) при  $T = 300^\circ - 550^\circ C$ ,  $P = 100$  МПа в присутствии кислородного буфера Co-CoO. Установлено влияние температуры на растворимость оксидов Ta и Nb и минералов пироклора и танталита. Проведен сравнительный анализ равновесных содержаний Nb и Ta в ( $m HF + m HCl$ ) флюидах для оксидов ниобия, тантала и природных минералов пироклора и танталита.

*Ключевые слова:* эксперимент, танталит, пироклор, оксиды тантала и ниобия, растворимость, фторидно-хлоридный флюид

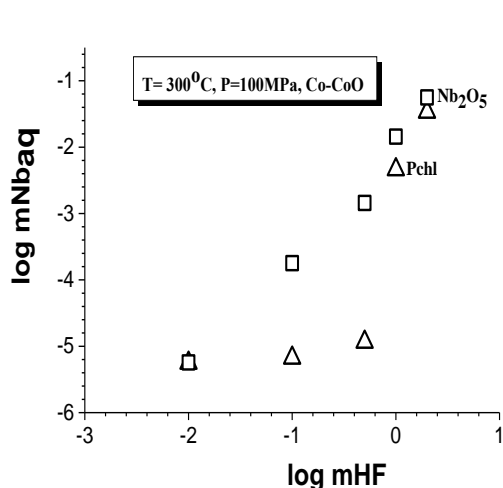
Экспериментальные исследования растворимости рудных минералов при контролируемых физико-химических параметрах, необходимые для создания надежных баз данных, используемых для определения преобладающих форм переноса рудных элементов, оценки их термодинамических свойств и последующем построении количественных моделей фракционирования рудных элементов в природной среде, определения условий формирования редкометальных месторождений, связанных с гранитами различной щелочности, в том числе, и с Li-F гранитами, приобретают первостепенное значение. В настоящее время, имеющиеся на мировом уровне данные по растворимости минералов Ta и Nb при T-P-X-f(O<sub>2</sub>) условиях, отвечающих магматическим и гидротермальным процессам минерало- и рудообразования, явно недостаточны для определения роли гидротермально-метасоматических процессов в генезисе редкометальных месторождений. Поэтому, оценка предельных концентраций рудных элементов в гидротермальных растворах в широкой области T-P-X параметров, необходимых для построения количественной модели процесса рудообразования, остается актуальной проблемой рудогенеза.

Данная работа является продолжением систематических экспериментальных исследований по растворению, переносу и отложению минералов Ta и Nb гидротермальными флюидами (HF + HCl) (Коржинская, Котова, 2016, 2017, 2020), в которой представлены данные поведения оксидов ниобия ( $\beta-Nb_2O_5$ ) и тантала ( $\beta-Ta_2O_5$ ), а также природных минералов пироклора  $(Ca, Na)_2(Nb, Ta)_2O_6$ (O, OH, F) и танталита  $(Mn, Fe)_2(Ta, Nb)_2O_6$  при растворении в ( $mHF+0.5mHCl$ ) растворах при 300 - 550°C и 100 МПа (буфер Co-CoO). Исходная концентрация HF изменялась от 0.01 m до 2 m, а концентрация HCl оставалась постоянной и составляла 0.5 m. Опыты проводились на гидротермальной установке высокого давления в заваренных платиновых пробирках с применением ампульной методики. Закалочный раствор анализировали ICP/MS и ICP/AES (масс-

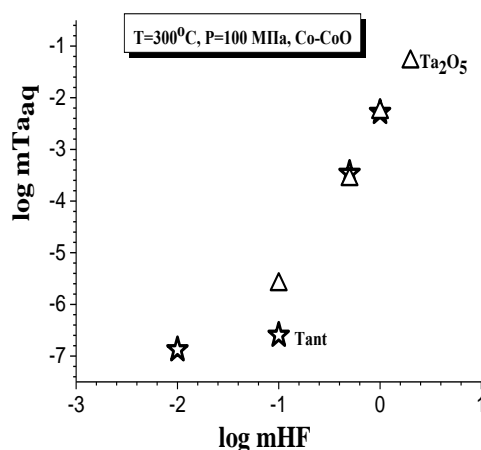


спектральный и атомно-эмиссионный) методом на ряд элементов (Nb, Ta, Na, Ca, Mn, Fe, Ti и др.). Твердую навеску анализировали рентгенофазовым и микрозондовым методами.

На Рис. 1а, б приведены результаты экспериментов по изучению концентрационных зависимостей равновесных содержаний ниобия и тантала при растворении оксида ниобия и пирохлора (Рис.1а), оксида тантала и танталита (рис. 1б) в ( $m\text{HF} + 0.5 m\text{HCl}$ ) растворах для  $T = 300^\circ\text{C}$  и  $P = 100$  МПа в присутствии кислородного буфера  $\text{Co-CoO}$ . Анализ полученных данных показал, что при растворении  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и пирохлора в растворе с низкой концентрацией  $\text{HF}$ : ( $0.01 m\text{HF} + 0.5 m\text{HCl}$ ), равновесное содержание ниобия одинаково и составляет ( $n \cdot 10^{-5} m$ ). С повышением концентрации  $\text{F}$ -иона в растворах ( $0.1 m\text{HF} + 0.5 m\text{HCl}$ ) и ( $0.5 m\text{HF} + 0.5 m\text{HCl}$ ) растворимость  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  возрастает и становится больше, чем для пирохлора почти на 2 порядка, а для пирохлора она практически не меняется. В растворе ( $2 m\text{HF} + 0.5 m\text{HCl}$ ) равновесное содержание ниобия как для оксида ниобия, так и для пирохлора достигает значительных величин ( $n \cdot 10^{-1} m$ ), вполне достаточных для реального массопереноса ниобия гидротермальными растворами.



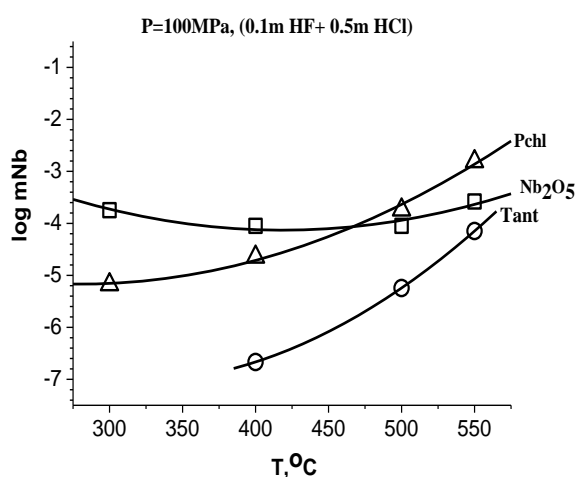
**Рис. 1а.** Концентрационные зависимости содержания ниобия в ( $m\text{HF} + 0.5m\text{HCl}$ ) флюидах: при растворении  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и пирохлора (Pchl), ( $T=300^\circ\text{C}$ )



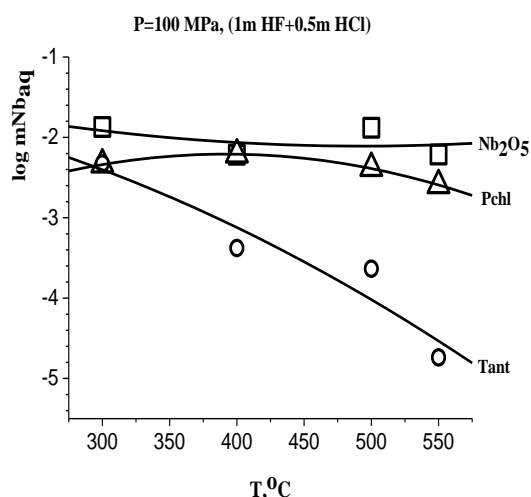
**Рис. 1б.** Концентрационные зависимости содержания тантала в ( $m\text{HF} + 0.5m\text{HCl}$ ) флюидах: при растворении  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и танталита (Tant), ( $T=300^\circ\text{C}$ )

В ходе экспериментов по растворимости оксида тантала и танталита в смешанных растворах ( $m\text{HF} + 0.5 m\text{HCl}$ ) (Рис. 1б) установлено, что для  $300^\circ\text{C}$  при низких концентрациях фторидов ( $0.01 m\text{HF} + 0.5 m\text{HCl}$ ) равновесное содержание тантала для  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  меньше предела обнаружения ( $\leq n \cdot 10^{-7}$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ), а для танталита составляет  $n \cdot 10^{-6.5} m$ . Но с ростом концентрации  $\text{HF}$  содержание  $\text{Ta}$  при растворении  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  резко возрастает и в ( $2 m\text{HF} + 0.5 m\text{HCl}$ ) растворе достигает значений  $10^{-2} m$ . Установлено, что при  $300^\circ\text{C}$ , как и при  $550^\circ\text{C}$  для давления 100 МПа во фторидно-хлоридных растворах ( $m\text{HF} + 0.5 m\text{HCl}$ ) оксид тантала имеет четко выраженную положительную зависимость растворимости от концентрации  $\text{F}^-$  иона, в логарифмических единицах близкую к линейной (Котова, 2017). При растворении танталита в области высоких концентраций  $\text{HF}$ : ( $0.5 m\text{HF} + 0.5 m\text{HCl}$ ) и ( $1 m\text{HF} + 0.5 m\text{HCl}$ ) содержание  $\text{Ta}$  в растворе при  $300^\circ\text{C}$  возрастает до  $n \cdot 10^{-2}$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$  и имеет такую же растворимость, что и оксид тантала.

Температурные зависимости равновесных содержаний ниобия и тантала при растворении  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , пирохлора и танталита в ( $m\text{HF} + 0.5 m\text{HCl}$ ) растворах представлены на Рис. 2а, б и 3а, б. Проведенные экспериментальные исследования не обнаружили четко-выраженных однозначных зависимостей влияния температуры на растворимость соединений Nb и Ta в растворах ( $m\text{HF}+0.5 m\text{HCl}$ ) разной концентрации. Установлено, что при растворении  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в ( $0.1 m\text{HF} + 0.5 m\text{HCl}$ ) растворах с низкой концентрацией HF при  $300^\circ\text{C}$  и 100 МПа равновесное содержание ниобия на 1,5 порядка выше, чем у пирохлора, на 3,5 порядка выше, чем у танталита, и составляет  $n \cdot 10^{-4} m$  (Рис. 2а). Изменение температуры не оказывает существенного влияния на растворимость оксида ниобия в ( $0.1 m\text{HF} + 0.5 m\text{HCl}$ ) растворах, в то время как для пирохлора и танталита наблюдается положительная температурная зависимость. При  $550^\circ\text{C}$ , 100 МПа содержание ниобия для пирохлора возрастает на 1 порядок и составляет  $n \cdot 10^{-3} m$ . Для танталита равновесное содержание ниобия составляет  $n \cdot 10^{-5} m$ . В растворах с высоким содержанием F-иона ( $1 m\text{HF}+0.5 m\text{HCl}$ ) (Рис. 2б) растворимость оксида ниобия увеличивается на 1,5 порядка и составляет  $n \cdot 10^{-2} m$ , что практически совпадает с содержанием ниобия при растворении пирохлора при тех же параметрах (Коржинская, Котова, 2017). Рост температуры не оказывает заметного влияния на изменение растворимости пирохлора и оксида ниобия. Для танталита наблюдается обратная температурная зависимость растворимости. При  $300^\circ\text{C}$ , 100 МПа равновесное содержание ниобия составляет  $n \cdot 10^{-3} m$ , а при  $550^\circ\text{C}$   $-n \cdot 10^{-5} m$ .



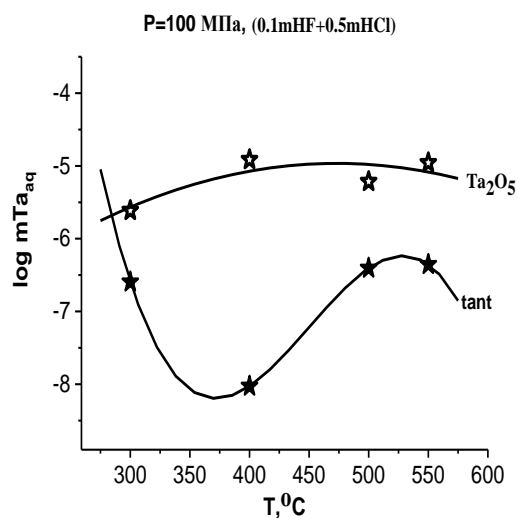
**Рис. 2а.** Температурная зависимость равновесного содержания ниобия при растворении  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , пирохлора и танталита в ( $0.1m\text{HF}+0.5m\text{HCl}$ ) растворе



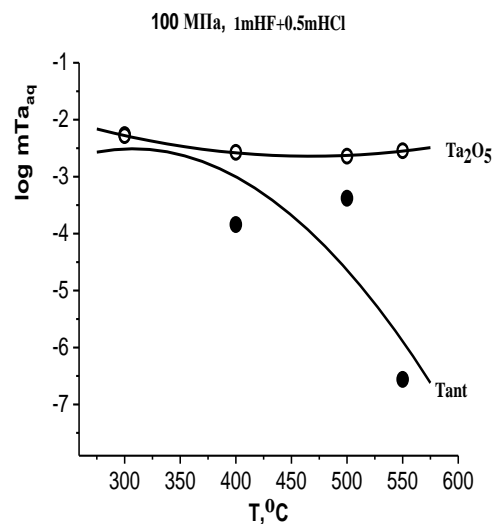
**Рис. 2б.** Температурная зависимость равновесного содержания ниобия при растворении  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , пирохлора и танталита в ( $1m\text{HF}+0.5m\text{HCl}$ ) растворе

На рис. 3а, б представлены температурные зависимости равновесных содержаний тантала при растворении  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и танталита в ( $0.1m\text{HF}+0.5m\text{HCl}$ ) и ( $1m\text{HF}+0.5m\text{HCl}$ ) растворах. При растворении  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  в ( $0.1 m\text{HF} + 0.5 m\text{HCl}$ ) растворе содержание тантала составляет  $n \cdot 10^{-5} m$ . Причем, температура мало влияет на растворимость оксида тантала. При растворении танталита в ( $0.1 m\text{HF} + 0.5 m\text{HCl}$ ) растворе при 300, 500 и  $550^\circ\text{C}$  и 100 МПа содержание тантала практически одинаково и составляет  $n \cdot 10^{-6.5} m$ , что на 1.5 порядка меньше, чем для  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Для  $400^\circ\text{C}$  равновесное содержание тантала минимально ( $n \cdot 10^{-8} m$ ), что связано с образованием в растворе твердой фазы состава  $\text{Mn}_2\text{TaO}_3$ . При высоких

концентрациях F-иона в (1 мНF + 0.5 мНCl) растворах равновесное содержание Та при растворении Та<sub>2</sub>O<sub>5</sub> резко возрастает, и при 550°C и 100 МПа достигает значений  $n \cdot 10^{-2.5} m$ , что на 4 порядка выше по сравнению с танталитом. Температурная зависимость растворимости оксида тантала в (1 мНF + 0.5 мНCl) растворах практически отсутствует. В то же время, при растворении танталита в концентрированных (1 мНF + 0.5 мНCl) фторидно-хлоридных растворах рост температуры приводит к резкому уменьшению равновесного содержания тантала от  $n \cdot 10^{-2} m$  при 300°C до  $n \cdot 10^{-6.5} m$  при 550°C и 100 МПа.



**Рис. 3а.** Температурная зависимость равновесного содержания тантала при растворении Та<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, и танталита в (0,1мНF+0.5мНCl) растворах.



**Рис. 3б.** Температурная зависимость равновесного содержания тантала при растворении Та<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, и танталита в (1мНF+0.5мНCl) растворах.

Экспериментальные результаты показали, что концентрации Та и Nb, полученные при изучении растворимости пироклора, танталита, оксидов Та и Nb в смешанных флюидах (мНF + 0.5 мНCl) достаточны для реального массопереноса тантала и ниобия гидротермальными растворами.

Работа выполнена по теме: FMUF-2022-0003 и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант 20–05–00307а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Коржинская В.С., Котова Н.П. Экспериментальное изучение влияния состава флюида (HF+HCl) на поведение ниобия при растворении пироклора и оксида ниобия при  $T = 550^\circ C$ ,  $P = 1000$  бар (буфер Co-CoO) // В сб.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. (ВЕСЭМПГ -2016). Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН); Ответственный редактор А.А. Кадик. 2016. С. 132-133.
2. Коржинская В.С., Котова Н.П. Поведение оксидов ниобия и тантала, пироклора и танталита в смешанных водных растворах (HF + HCl) при  $T = 550^\circ C$  и  $P = 1000$  БАР // В сб.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. (ВЕСЭМПГ -2017). Институт геохимии и аналитической

химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН); Ответственный редактор О.А. Луканин. 2017. С. 122-124.

3. Коржинская В.С., Котова Н.П. Влияние температуры на поведение Та и Nb при растворении пирохлора, танталита,  $Ta_2O_5$  и  $Nb_2O_5$  в растворах (HF+HCl) // В сб.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. (ВЕСЭМПГ -2020). Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН); Ответственный редактор О.А. Луканин. 2020. С. 150-152.

4. Котова Н.П. Экспериментальное изучение влияния состава флюида (HF +HCl) на растворимость оксида тантала при  $T = 550^\circ C$ ,  $P = 100 MPa$  // В сб.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. (ВЕСЭМПГ -2017). Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН); Ответственный редактор О.А. Луканин. 2017. С. 132-133.

## EFFECT OF SOLUTION COMPOSITION AND TEMPERATURE ON SOLUBILITY OF TANTALUM AND NIOBIUM OXIDES, TANTALITE AND PYROCHLORE IN FLUORIDE-CHLORIDE FLUIDS

**Korzhinskaya V.S., Kotova N.P.**

*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district*

*vkor@iem.ac.ru, [kotova@iem.ac.ru](mailto:kotova@iem.ac.ru)*

**Abstract.** Concentration and temperature dependences of solubility of tantalum and niobium oxides, as well as natural minerals pyrochlore  $(Ca, Na)_2(Nb, Ta)_2O_6$  (O, OH, F) and tantalite  $(Mn, Fe)(Ta, Nb)_2O_6$  in mixed (m HF + m HCl) fluids have been experimentally studied. The initial concentration of HF varied from 0.01 to 2 m, and the concentration of HCl remained constant and was 0.5 m. The obtained data allowed us to estimate the equilibrium contents of niobium and tantalum in (HF + 0.5m HCl) solutions at  $T = 300 - 550^\circ C$ ,  $P = 100 MPa$  in the presence of an oxygen buffer Co-CoO. The effect of temperature on the solubility of Ta and Nb oxides and minerals of pyrochlore and tantalite has been established. A comparative analysis of the Nb and Ta equilibrium contents in (m HF + m HCl) fluids for niobium and tantalum oxides and natural minerals pyrochlore and tantalite was carried out.

*Key words: experiment, niobium and tantalum oxides, tantalite, pyrochlore, hydrothermal solubility, fluoride - chloride solutions*

**ТРАНСПОРТ ВЕЩЕСТВА В УСЛОВИЯХ ЗЕМНОЙ КОРЫ И ГЕНЕЗИС РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ)**

**Котельников А.Р.<sup>1</sup>, Дамдинов Б.Б.<sup>2</sup>, Сук Н.И.<sup>1</sup>, Дамдинова Л.Б.<sup>2</sup>, Котельникова З.А.<sup>1,3</sup>,  
Ахмеджанова Г.М.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН*

<sup>2</sup>*Геологический институт Сибирского отделения РАН*

<sup>3</sup>*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН*

[kotelnik@iem.ac.ru](mailto:kotelnik@iem.ac.ru)

**Аннотация.** Проведены модельные эксперименты по исследованию переноса вещества в условиях литосферы. Опыты проводили при  $T=500 - 680^{\circ}\text{C}$  и давлении 1.5-5 кбар в концентрированных водно-солевых растворах в условиях температурного градиента на установке высокого газового давления. Температурный градиент в опытах составлял  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{мм}$ , продолжительность опытов 14 суток. Показано, что при температуре  $680-650^{\circ}\text{C}$  происходит интенсивная перекристаллизация и осаждение сульфидных минералов (сфалерита, галенита, халькопирита, пирита, куперита и др.) совместно с полевыми шпатами, слюдами и кварцем. Полученные данные позволяют объяснить парадокс Краускопфа и показывают возможность количественного моделирования процессов рудогенеза.

*Ключевые слова:* эксперимент, рудогенез, водно-солевые растворы, сульфидные минералы

Для понимания механизма транспорта рудного вещества в условиях земной коры необходимы исследования по химическому и фазовому составу флюидов в присутствии силикатного вещества. Основными проблемами транспорта и рудоотложения являются следующие.

(1) Каков источник рудного вещества, какие процессы приводят к концентрированию рудных элементов.

(2) Условия транспорта вещества – при каких температурах и давлениях осуществляется перенос вещества в условиях земной коры? Каков фазовый и химический состав транспортирующих флюидов? Роль гетерогенизации флюидов в переносе вещества.

(3) Парадокс Краускопфа – многие месторождения образовались в постмагматических (гидротермальных) условиях, однако растворимость рудных элементов в водно-солевых растворах невелика и требуются объемы растворов на 3 – 5 порядков большие по массе, чем масса руды. Тогда мы должны видеть признаки гидротермальной переработки вмещающих пород. Где же следы этих метасоматических процессов?

(4) Гнезда рудных минералов встречаются в кварцевых жилах (сульфиды полиметаллов Садоны, Кавказ); знаменитые «апограниты» Забайкалья – со скоплениями кристаллов тантало-ниобатов в измененных гранитах. По ряду признаков (исследование флюидных включений) и руды, и вмещающие породы сингенетичны. Как они образовались синхронно? Какие нужны растворы чтобы они одновременно транспортировали и силикатное вещество, и рудные компоненты?

(5) Альбитизация, калишпатизация, окварцевание – ее механизм, значение и роль в образовании рудных месторождений

Ответом на первый вопрос может быть предварительное концентрирование рудного вещества в процессе дифференциации силикатных расплавов. В процессе кристаллизации 1 несовместимые элементы обогащают остаточный расплав, или в виде ликвидусной кристаллической фазы высокой плотности, осаждаясь, отделяются от силикатного расплава (хромиты). Очень важным механизмом концентрирования рудного вещества является жидкостная несмесимость: (1) отделение сульфидных капель от силикатного расплава; (2) расслоение силикатного расплава в присутствии флюида на две жидкости, с обогащением одной из фаз рудными элементами; (3) расслоение типа силикатный расплав – солевой расплав и т.д. Первичным накоплением сульфидных минералов могут быть субмаринные отложения «черных курильщиков».

Условия переноса вещества требуют точной оценки ТР-параметров процессов, для чего у нас имеется комплекс минеральных термометров и барометров, позволяющих производить оценки параметров с точностью  $\pm 30^\circ\text{C}$  и  $\pm 0.5 \div 1$  кбар. Для оценки составов рудообразующих флюидов широко применяются исследования составов флюидных включений. Можно сделать вывод, о следующем солевом составе (на 100% сухой соли) рудогенных флюидов:  $(\text{NaCl}+\text{KCl}) \sim 40\text{-}50$  вес%,  $(\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{K}_2\text{CO}_3) \sim 30\text{-}40$  вес%,  $\text{NH}_4\text{Cl} \sim 10$  вес%. В некоторых случаях (щелочные магматические породы, литий-фтористые граниты) в составе солей флюидов важную роль начинают играть фториды ( $\text{NaF}+\text{KF}$ ). Практически всегда отмечается присутствие углекислоты. Фазовый состав флюида определяется РТХ-параметрами. Солевая нагрузка рудоносного флюида составляет (в среднем) –  $15\div 50$  мас%. При гетерогенизации флюида по реакции гидролиза солей  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{HCl}$  образуются кислотные и щелочные компоненты. Данная реакция в гомогенном флюиде обратима, при существовании двухфазной системы происходит межфазовое перераспределение щелочных и кислотных компонентов: кислоты обогащают менее плотную фазу, а щелочи – более плотную. Данный механизм реакций в гетерофазных системах позволил Д.С. Коржинскому выдвинуть положение о волнах кислотного и щелочного флюидов. Причем рудоносным считался более поздний, щелочной флюид. Поэтому нами и ставилась задача по изучению транспорта вещества в рудной (щелочной) фазе флюида.

Для преодоления «парадокса Краускопфа» необходимы достаточно высокие концентрации рудных металлов в минералообразующем флюиде. Кроме того, такой флюид должен транспортировать одновременно и силикатное и рудное вещество.

Опыты по изучению транспорта рудного вещества проводили при температуре  $500\text{-}650^\circ\text{C}$  и давлении 3-5 кбар. Именно такие значения РТ-параметров были получены для ряда месторождений по минеральным термометрам и барометрам и результатам исследования флюидных включений. Общая концентрация солей в модельном флюиде составляла 37-41 мас.%. Опыты проводили в режиме температурного градиента  $30\text{-}40^\circ\text{C}$ . Все эксперименты выполняли по ампульной методике в установках высокого газового давления конструкции ИЭМ РАН. Точность регулировки и контроля температуры была не хуже  $\pm 2^\circ\text{C}$ , давления  $\pm 50$  бар. Использовали золотые и платиновые ампулы диаметром 7 мм и длиной 70 мм. Продолжительность опытов составляла 14 суток. Исходная навеска помещалась в нижнюю часть ампулы и транспортировалась в верхнюю часть. В таблице 1 показаны условия опытов по транспорту материала морских отложений (базальтов и черных курильщиков), с целью моделирования образования Зун-Холбинского месторождения полиметаллов и золота.

Для опытов 7368, 7369 характерно образование в верхней части ампул парагенезисов типа  $F_{sp} + Qz +$  сульфиды (Рис. 1а).

Нами были проведены опыты по совместному переносу целого ряда рудных элементов Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Bi, Au в градиентных условиях при температуре  $T_{\text{низ}}=680^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{верх}}=650^{\circ}\text{C}$ ;  $P=5$  кбар, при длительности опыта 14 суток. Загрузка золотой ампулы диаметром 7 мм показана в таблице 2.

В результате опыта показано, что ряд элементов образует собственные минералы, а другие присутствуют в виде изоморфных элементов: Fe, Ni, Cu входят в пирит, пирротин; Pb, Au, As, Bi, Zn присутствуют в галените; в сфалерит входят Zn, Cd, Fe, Mn, Cu; As входит в галенит, аурипигмент, реальгар, золото; Hg присутствует в золоте. На рис. 1б показаны сростки минералов из опыта 7387. Таким образом показано, что рудное и силикатное вещество может совместно транспортироваться относительно простым по составу флюидом и образовывать рудные парагенезисы.

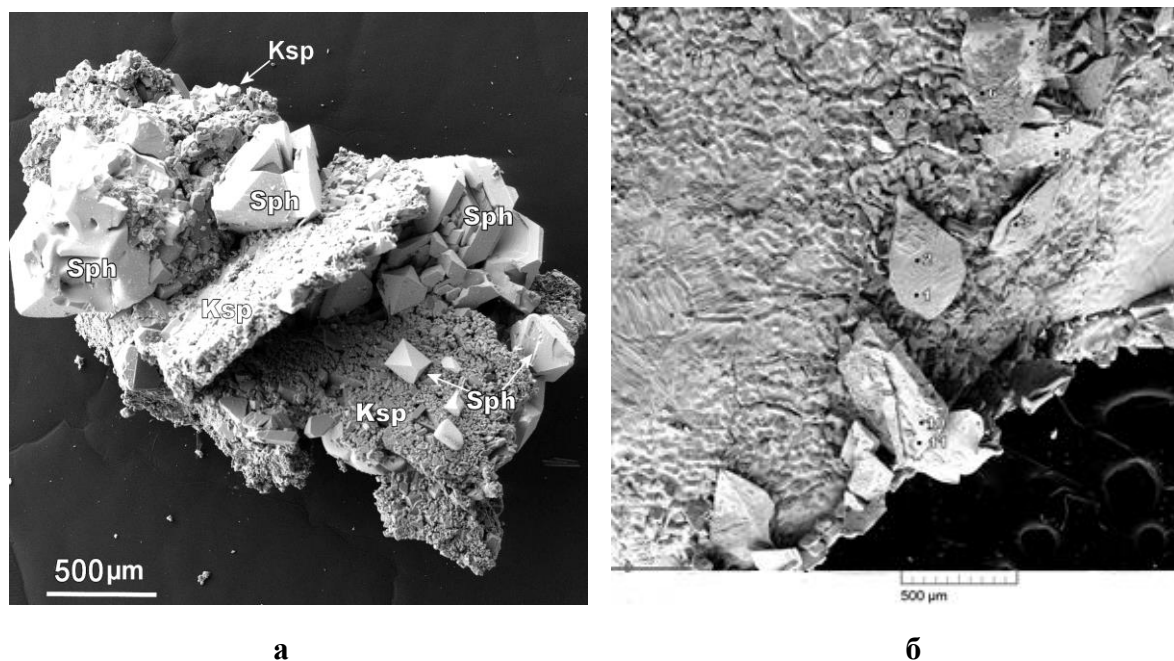
Были проведены опыты по изучению транспорта танталита вместе с силикатным веществом. Эти опыты выполняли с целью проверки гипотезы о возможном гидротермальном происхождении рудных апогранитов Забайкалья. Для Орловского месторождения были определены TP-параметры образования апогранитов: температура около  $600\text{--}650^{\circ}\text{C}$ , давление  $\sim 3,5$  кбар. Эти параметры были оценены для образования апогранитов Орловки по структурному состоянию полевых шпатов и по изучению плотностей углекислотных флюидных включений. Условия проведения опытов по переносу танталита и силикатов приведены в таблице 3. На рис. 2 показаны парагенезисы танталита с силикатными минералами продуктов опыта.

На основании наших опытов можно сделать вывод о возможности транспортирования и концентрирования вещества тантало-ниобатных руд на гидротермальном, постмагматическом этапе эволюции литий-фтористых гранитов. Скорее всего, этот механизм мог быть реализован при образовании рудных апогранитов Забайкалья.

**Таблица 1.** Опыты по транспорту вещества субмаринных морских отложений ( $T_{\text{низ}}=680^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{верх}}=650^{\circ}\text{C}$ ;  $P=4$  кбар; продолжительность опыта 14 суток).

№оп	Навеска, мГ	Соли, мГ	H <sub>2</sub> O, мкл	Продукты опыта
7368	184 порошок VTP баз <sup>1)</sup> , 111 ZnS+176 ЧК +135Qz(gl)+202Ab+284 Qz	50 NH <sub>4</sub> Cl + 100 NaCl + 100 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	460	Ab +Cpx+ Qz + ZnS + PtS
7369	150 порошок VTP баз, 100 ZnS+200 ЧК +100Qz(gl)+10 FeO+10 грф + 100Mic+243 Qz	200 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 200 KCl + 100 NH <sub>4</sub> Cl	720	Ksp+Qz+ZnS+PbS+ PtS+ CuFeS <sub>2</sub>

1) порошок VTP – базальт, ЧК – вещество черного курильщика (основа ZnS+ немного PbS); Qz – кварц, Qz(gl) – стекло кварца; Ab – альбит, грф – графит, Cpx – клинопироксен; Ksp – калиевый полевой шпат.



**Рис.1.** Парагенезис Ksp + Sph (опыт 7369) – а; 1,2 – аурипигмент; 3,5 – реальгар; 4,7 – Au (с As, Hg); 6 – Sph (с Mn, Fe, Cd, Cu, As); 8 – (PbS+As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>); 9, 10 – Gn (с As, Cd). Ksp – калиевый полевой шпат, Sph – сфалерит, Gn – галенит – б.

**Таблица 2.** Опыт по совместному транспорту рудных элементов

№оп	Навеска, мГ	Раствор, соли мГ	H <sub>2</sub> O	Продукты опыта (верхняя часть ампулы)
7387	260 порошок VTP баз+ 210мг ЧК+ 72мгСРy+ 44мг Pentl + 14мг AsPy+ 24мг CdS + 10мг HgS +10мг Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +28мг Au +135 Qz(gl)+202 Ab +284 Qz	120 мГ NH <sub>4</sub> Cl+ 50 мГ NaCl+90 мГ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 100 мкл 20% NaOH + 20 мГ С + 20мГ S	360	Qz + Ab + Срх + сфен + Py + Pyr + Wrz + Gn +аурипигмент + реальгар + Au

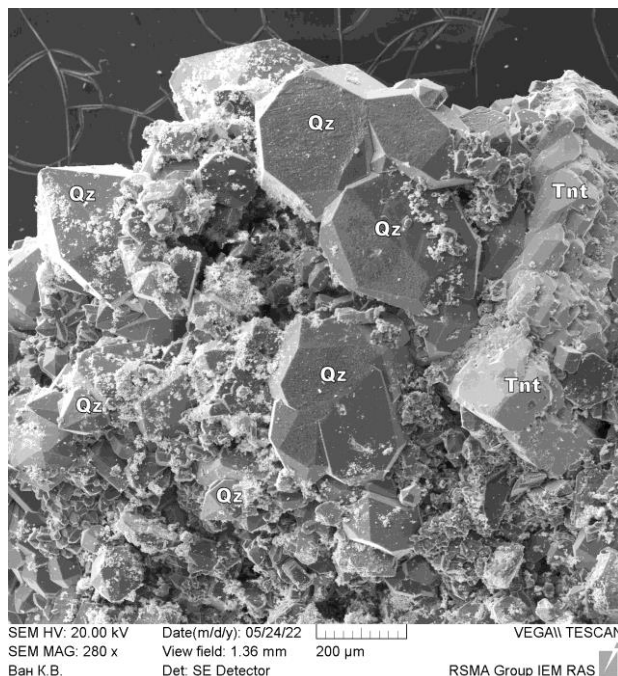
1) порошок VTP – базальт, ЧК – вещество черного курильщика (основа ZnS+ немного PbS); Qz – кварц, Qz(gl) – стекло кварца; Ab – альбит, грф -графит, Срх -клинопироксен; AsPy – арсенопирит; СРy – халькопирит; Gn – галенит; Py – пирит; Pyr – пирротин; Wrz – вюрцит (сфалерит).



**Таблица 3.** Опыты по транспорту танталита в градиентных условиях:  $T_{\text{низ}}=700^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{верх}}=650^{\circ}\text{C}$ ; давление 3.5 кбар. Длительность опытов 14 суток.

№ оп	Навеска (низ ампулы)	Раствор	Общая соленость	Продукты опыта
7399	Tnt +Fsp+ Qz	NaF+NaCl+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> Cl	25 мас%	Tnt+ Ab +Qz+gl
7400	Tnt +Fsp +Qz	KF+KCl+K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> Cl	31 мас%	TnT+Mcl+Ksp+Rip+Qz+gl

1) индексы минералов: Ab – альбит; Fsp – щелочной полевой шпат; gl – силикатное стекло; Ksp – калиевый полевой шпат; Mcl – микролит; Qz – кварц, Rip – риппит; Tnt – танталит.



**Рис. 2.** Кристаллы, образованные в результате переноса вещества в верхнюю часть ампулы. Qz – кварц, Tnt – танталит.

## ВЫВОДЫ

Показано, что рудные компоненты способны мигрировать при относительно высоких параметрах за счет концентрированных водно-солевых флюидов. Минерализаторами являются растворы хлоридов, карбонатов щелочных металлов и соли аммония. В ряде случаев в солевом составе могут присутствовать фториды щелочных металлов. Эти модельные растворы отличаются повышенной щелочностью и могут служить моделью растворов щелочной рудной стадии минералогенеза (по Д.С. Коржинскому).

Наряду с рудными компонентами, в водно-солевых растворах переносится силикатное вещество, что придает этим водно-солевым системам свойства растворов II-го (P-Q) типа, характеризующихся рядом особенностей: высокой растворимостью как силикатных, так и рудных минералов, наличием нижней (жидкость-пар) и верхней (жидкость<sup>1</sup>-жидкость<sup>2</sup>) областей гетерогенизации, где происходит разделение на два флюида – высококонцентрированный рассол и слабоконцентрированный водный флюид.

Отложение рудных компонентов происходит большей частью из высококонцентрированных флюидов, позднее они вытесняются слабоконцентрированными флюидами. Последние консервируются в виде флюидных включений, содержащих низкие концентрации рудных элементов. Тем не менее, при анализе ФВ кварца из рудных парагенезисов встречаются включения с аномально высокими концентрациями металлов. Видимо, они и являются реликтами высококонцентрированных – рудообразующих растворов.

*Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0003.*

## **TRANSPORT OF MATTER UNDER THE EARTH'S CRUST CONDITIONS AND THE GENESIS OF ORE DEPOSITS (EXPERIMENTAL STUDIES)**

**Kotelnikov A.R.<sup>1</sup>, Damdinov B.B.<sup>2</sup>, Suk N.I.<sup>1</sup>, Damdinova L.B.<sup>2</sup>, Kotelnikova Z.A.<sup>1,3</sup>,  
Akhmedzhanova G.M.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, RAS*

<sup>2</sup>*Geological Institute, Siberian Branch of RAS*

<sup>3</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, RAS*  
[kotelnik@iem.ac.ru](mailto:kotelnik@iem.ac.ru)

**Abstract.** Model experiments have been carried out to study the transport of matter under the conditions of the lithosphere. The experiments were carried out at T=500-680°C and a pressure of 1.5-5 kbar in concentrated water-salt solutions under a temperature gradient in a high gas pressure vessel. The temperature gradient in the experiments was 0.5°C/mm, the duration of the experiments was 14 days. It is shown that intensive recrystallization and precipitation of sulfide minerals (sphalerite, galena, chalcopyrite, pyrite, cooperite, etc.) occur at a temperature of 680-650°C together with feldspars, micas and quartz. The data obtained make it possible to explain the Krauskopf paradox and show the possibility of quantitative modeling of ore genesis processes.

*Key words: experiment, ore genesis, water-salt solutions, sulfide minerals*

**МИГРАЦИОННЫЙ СОСТАВ ФОРМ ЗОЛОТА В СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНО-УГЛЕКИСЛОТНЫХ ФЛЮИДАХ (РАСЧЕТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ).**

**Лаптев Ю.В.**

*ИГМ СО РАН, Новосибирск  
laptev@igm.nsc.ru*

**Аннотация.** При выяснении физико-химических условий формирования золоторудных метасоматитов при участии сульфатно-хлоридно-углекислотных флюидов актуальна задача конкретизации состава преобладающих в них форм золота. Расчеты проведены в системе с реперной ассоциацией  $\text{Au}(\text{met}) - \text{FeS}_2 (\text{Fe}_3\text{O}_4)$ . При мольной доле углекислоты  $X_{\text{CO}_2} = 0.23$  совместное присутствие в обычных условиях жидкой  $\text{CO}_2$ , водного сульфатно-хлоридного раствора и газовой фазы соответствует полной аналогии с данными для природных образований. По результатам расчетов в равновесии с сульфидно-оксидной минеральной ассоциацией ( $\text{FeS}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ) преобладающими формами золота служат гидросульфидные комплексы  $\text{Au}(\text{HS})^0$  и  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ . Делается вывод, что наличие в составе микровключений повышенных содержаний хлоридных солей не должно свидетельствовать об активизации миграции золота за счет его хлорокомплексов на высоко- и среднетемпературных стадиях гидротермального процесса.

*Ключевые слова:* формы золота, гидротермальные процессы, сульфатно-хлоридно-углекислотные флюиды, расчетное моделирование

Проведено изучение особенностей физико-химических процессов в сульфатно-хлоридно-углекислотных флюидах применительно к системе с участием золота, сульфидов и оксидов железа. Реперная ассоциация  $\text{Au}(\text{met}) - \text{FeS}_2 (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4)$  – служит индикаторной для реконструкции возможных условий формирования золоторудных метасоматитов, в том числе и Джелтулинского щелочного массива, Тыркандинский рудный район, Алданский щит. Полученные ранее экспериментальные данные и результаты расчетно-термодинамического моделирования свидетельствовали об аномально высокой растворимости золота в сульфатно-хлоридно-углекислотных флюидах в равновесии с пиритом (следы магнетита и марказита) при температурах 300-400°C (Лаптев, 2019).

Расчетно-термодинамическое моделирование позволило в детализированной форме определить влияния состава флюидов на миграционные формы золота. Опорным материалом могут служить данные по изучению состава флюидных включений на высокотемпературной (385-315°C) и среднетемпературной (300- 250°C) гидротермальной стадии месторождения Селикдар в Центральном Алдане (Prokopyev et al, 2017). Свидетельством повышенных содержаний сульфатной серы в них служит присутствие барита и ангидрита. Концентрации хлорида натрия достигают 30-15%. При комнатной температуре во включениях диагностируется угольная кислота.

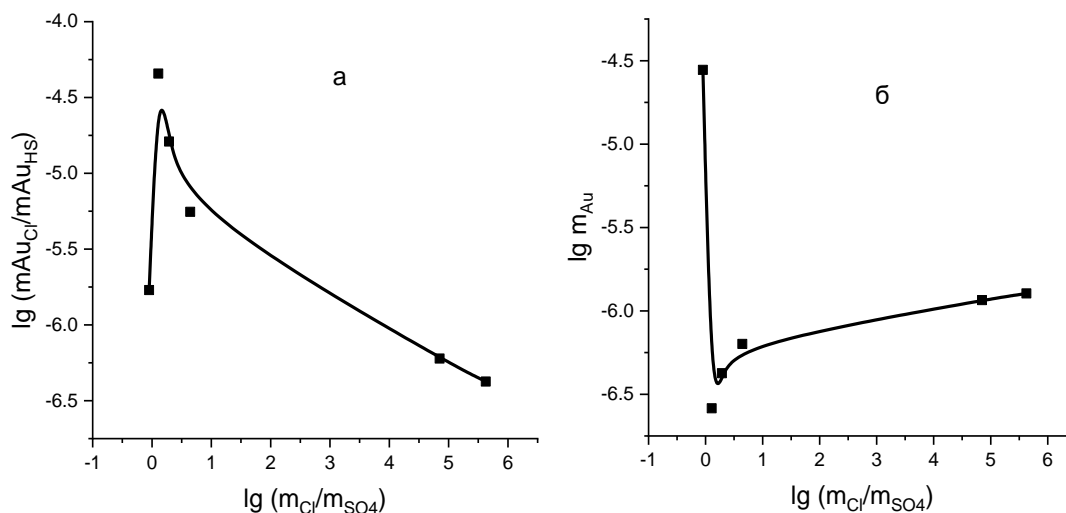
Варьирование исходного состава гидротермальной системы позволило определить состав твердых фаз и растворенных компонентов при температурах 300 – 450°C ( $P = 500$  бар). При этих выбранных параметрах флюид отвечал гетерогенному состоянию с плотной водно-солевой фазой в равновесии с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  содержащей газовой фазой (до 320°C). При более высоких температурах происходила гомогенизация флюида. Использовалась программа минимизации свободной энергии NCh (версия 4.4) сопряженной с базой данных Uniterm (Шваров, 2008). Реализован впервые для многокомпонентного водно-солевого

флюида вариант расчета P-V-T – свойств в изохорических условиях, как прямой аналогии условий проведения автоклавных опытов. Путем итераций подбирались P и T параметры, при которых величина системного объема (V, J/cal) была постоянной. Для газовой фазы была принято ее реальное состояние по модели Peng-Robinson. Регулирование окислительно-восстановительных условий производилось путем подбора исходного соотношения Fe(met)/S(el) для получения или одного сульфида (FeS<sub>2</sub>), или сульфидно-оксидной ассоциации (FeS<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeS<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Во всех случаях золото присутствовало в избыточной форме Au(met). Для этих ассоциаций вычислены равновесные содержания сульфатной серы, концентрации хлоридных ионов и растворенных форм золота. В качестве примера эти данные для 300°C (P = 500 бар) приведены в Табл. 1.

**Таблица 1.** Расчетные содержания растворенных компонентов (lg C<sub>i</sub>, m) и значения pH флюидов (300°C, P = 500 бар) для их разных составов (строки 1 – 6).

Номер состава	lg C <sub>i</sub> , m					pH
	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Au(HS) <sup>o</sup>	Au(HS) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
1	-0,19	-0,14	-5,11	-4,70	-10,33	4,88
2	-0,19	-0,30	-6,95	-6,83	-10,93	6,29
3	-0,19	-0,48	-6,99	-6,49	-11,17	6,61
4	-0,20	-0,84	-7,02	-6,27	-11,45	6,81
5	-0,20	-5,04	-7,22	-5,96	-12,16	6,93
6	-0,19	-5,82	-7,26	-5,91	-12,27	6,94

Очевидно, что в количественном отношении при всех составах хлоридно-сульфатного флюида преобладающей формой золота являются его гидросульфидные формы Au(HS)<sub>2</sub><sup>-</sup> и Au(HS)<sup>o</sup>. Содержание хлоридного комплекса AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> ничтожно. Рис. 1 дополнительно демонстрирует функциональные зависимости изменения соотношения хлоридных и гидросульфидных комплексов золота от соотношения хлоридных и сульфатных ионов. Даже при близких содержаниях ионов Cl<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> величина lg (m<sub>Cl</sub>/m<sub>SO4</sub>) примерно равна нулю (см. Рис. 1а) отношение концентраций AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> и гидросульфидных комплексов чрезвычайно низкое, значение lg (mAu<sub>Cl</sub>/mAu<sub>HS</sub>) не превышает величины -4,5. При этих максимальных содержаниях хлорокомплексов общая растворимость Au минимальна (lg m<sub>Au</sub> = -6,6) относительно хлор-сульфатного отношения (Рис. 1б).



**Рис. 1.** Изотермические зависимости (300°C, 500 бар) по изменению логарифма соотношений концентраций хлоридных ( $AuCl_2^-$ ) и гидросульфидных ( $Au(HS)^0$  и  $Au(HS)_2^-$ ) растворенных комплексов золота  $\lg(m_{AuCl}/m_{AuHS})$  (а) и его валовой концентрации (б) от логарифма соотношения хлоридных и сульфатных ионов ( $\lg m_{Cl}/m_{SO4}$ ) в составе сульфатно-хлоридно-углекислотного флюида в равновесии с пиритом (гематитом и магнетитом).

Таким образом, при всех реалистичных для природы составов хлор-сульфатных флюидов в равновесии с сульфидно-оксидной минеральной ассоциацией ( $FeS_2-Fe_2O_3$ ,  $FeS_2-Fe_3O_4$ ) преобладающими формами золота служат гидросульфидные комплексы  $Au(HS)^0$  и  $Au(HS)_2^-$ . Наличие в составе микровключений повышенных содержаний хлоридных солей по данным расчетного моделирования не должно свидетельствовать об активизации миграции золота за счет его хлорокомплексов на высоко- и среднетемпературных стадиях гидротермального процесса

*Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаптев Ю.В. Экспериментальное исследование распределения золота между пиритом и сульфатно-хлоридно-углекислотным флюидом. В сборнике: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Материалы докладов. Ответственный редактор О.А. Луканин. 2019. С. 162-164.
2. Шваров Ю.В. 2008. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических процессов, предоставляемые Windows. Геохимия, № 8, с. 898-903.
3. Prokopyev I.R., Doroshkevich A.G., Ponomarchuk A.V., Sergeev S.A. Mineralogy, age and genesis of apatite-dolomite ores at the Seligdar apatite deposit (Central Aldan, Russia). Ore Geology Reviews. 2017. V.81. P. 296–308.

**MIGRATION COMPOSITION OF GOLD FORMS IN SULFATE-CHLORIDE-CARBON DIOXIDE FLUIDS (CALCULATION MODELING).**

**Laptev Yu.V.**

*V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Novosibirsk*

[laptev@igm.nsc.ru](mailto:laptev@igm.nsc.ru)

**Abstract.** The calculations were carried out in the system with the Au(met) – FeS<sub>2</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) reference association. At the mole fraction of carbon dioxide,  $X_{CO_2} = 0.23$ , the combined presence of liquid CO<sub>2</sub> under normal conditions, an aqueous sulfate-chloride solution, and the gas phase corresponds to a complete analogy with the data for natural formations. According to the results of calculations, in equilibrium with the sulfide-oxide mineral association (FeS<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeS<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), hydrosulfide complexes Au(HS)<sup>0</sup> and Au(HS)<sub>2</sub><sup>-</sup> are the predominant forms of gold. It is concluded that the presence of elevated concentrations of chloride salts in the composition of microinclusions should not indicate the activation of gold migration due to its chlorine complexes at high- and medium-temperature stages of the hydrothermal process.

*Key words: forms of gold, hydrothermal processes, sulfate-chloride-carbon dioxide fluids, computational modeling.*

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО  
ФЛЮИДА НА ИЗМЕНЕНИЕ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ РАЗЛИЧНЫХ  
ГЕНОТИПОВ**

**Лахова А.И.<sup>1</sup>, Петров С.М.<sup>1</sup>, Балицкий В.С.<sup>2</sup>, Сеткова Т.В.<sup>2</sup>, Плотникова И.Н.<sup>3</sup>,  
Балицкая Л.В.<sup>2</sup>, Голунова М.А.<sup>2</sup>, Бубликова Т.М.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>КНИТУ, <sup>2</sup>ИЭМ РАН, <sup>3</sup>ИПИ АН РТ

*lfm59@mail.ru*

**Аннотация.** Экспериментально изучено влияние гидротермального флюида на нефтяные углеводороды Волго-Уральского нефтегазового бассейна с различных глубин, относящиеся по геохимической классификации Ал. А. Петрова к разным генотипам. Эксперименты проводили с одновременным выращиванием кристаллов кварца при температуре 285/307 °С, давлении 100 МПа. В результате установлены отличия в изменении состава нефтяных углеводородов в зависимости от генотипа при взаимодействии с гидротермальными растворами. При гидротермальном воздействии в составе нефтяных углеводородов типа А<sup>1</sup> снижается содержание насыщенных углеводородов, увеличивается содержание ароматических углеводородов и смол. С другой стороны, при гидротермальном воздействии на нефтяные углеводороды типа Б<sup>2</sup>, в их составе увеличивается содержание насыщенных углеводородов и снижается количество ароматических углеводородов, увеличивается содержание асфальтенов. Состав и объемное соотношение фаз флюидных включений в кварце также зависит от генотипа нефтяных углеводородов. Все это свидетельствует о том, что состав нефтяных углеводородов влияет на доминирование тех или иных реакций в гидротермальном флюиде.

*Ключевые слова:* нефтяные углеводороды, кварц, синтетические включения, гидротермальный флюид, асфальтены

Сверхкритических гидротермальные флюиды играют большую роль в преобразовании органического вещества, переносе и перераспределении углеводородов в оболочках Земли. Синтетические флюидные включения в минералах, выращенных одновременно с осуществлением воздействия сверхкритических флюидов с нефтяными углеводородами, дают возможность, используя методы микротермометрии и молекулярной, особенно высокотемпературной спектроскопии, проследить *in situ* за изменением фазового состава и фазовых состояний жидких и газообразных углеводородов и таким образом характеризовать их устойчивость и формы миграции, оценивать максимальные глубины нахождения в земных недрах и степень термометаморфических превращений. Флюидные включения в данном случае являются по существу ультрамикроробами маточной среды (паровой и жидкой), отобранной при фиксируемых термобарических параметрах, без нарушения установившегося в системе динамического равновесия. В связи с этим, исследования, направленные на изучения механизмов реакций, описывающих преобразование нефтяных углеводородов в среде сверхкритического флюида, представляются важными и актуальными.

Для выявления изменений, происходящих в составе нефтяных углеводородов в зависимости от генотипа, были выбраны нефтяные углеводороды Волго-Уральского нефтегазового бассейна с различных глубин, относящиеся по геохимической классификации Ал. А. Петрова (Петров, 1984) к разным типам. Первый тип Б<sup>2</sup> – нефтяные углеводороды,

залегающие на глубине 300 м в терригенных отложениях шешминского горизонта уфимского яруса пермского периода. Второй тип А<sup>1</sup> – нефтяные углеводороды, залегающие на глубине более 250 м, в породах из ангидрита и карбонатов в отложениях артинского яруса пермского периода (Таблица 1).

Опыты по взаимодействию гидротермальных растворов с нефтяными углеводородами, с одновременным выращиванием кристаллов кварца, проводили по разработанной ранее методике (Балицкий и др., 2007, 2016, 2019; Balitsky et al, 2020). Условия эксперимента: температура 285/307 °С коэффициент заполнения 80%, состав раствора 7.5 мас.% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 25 % нефти, продолжительность 14 суток. После завершения опытов водно-углеводородные растворы и включения в кристаллах кварца всесторонне изучали.

Нефтяные углеводороды до и после экспериментов были разделены в соответствии с SARA анализом на четыре фракции: насыщенные углеводороды (S), ароматические углеводороды (A), смолы (R) и асфальтены (As). Осаждение асфальтенов из экстрактов было проведено 40-кратным количеством н-гексана. Оставшиеся мальтены были разделены методом жидкостной колоночной хроматографии с использованием оксида алюминия, предварительно прокаленного при 425°С. В результате из мальтенов были получены насыщенные углеводороды, элюированные н-гексаном, ароматические соединения, элюированные толуолом, и смолы, вытесненные из адсорбента (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) смесью бензола и изопропилового спирта в равном соотношении.

**Таблица 1.** Физико-химические свойства нефтяных углеводородов уфимского и артинского ярусов

Характеристики	Нефтяные углеводороды	
	Уфимского яруса	Артинского яруса
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0.9710	0.9020
Содержание:		
Сера, %	2.8	3.9
Ванадий, мг/кг	400	108
Никель, мг/кг	100	18

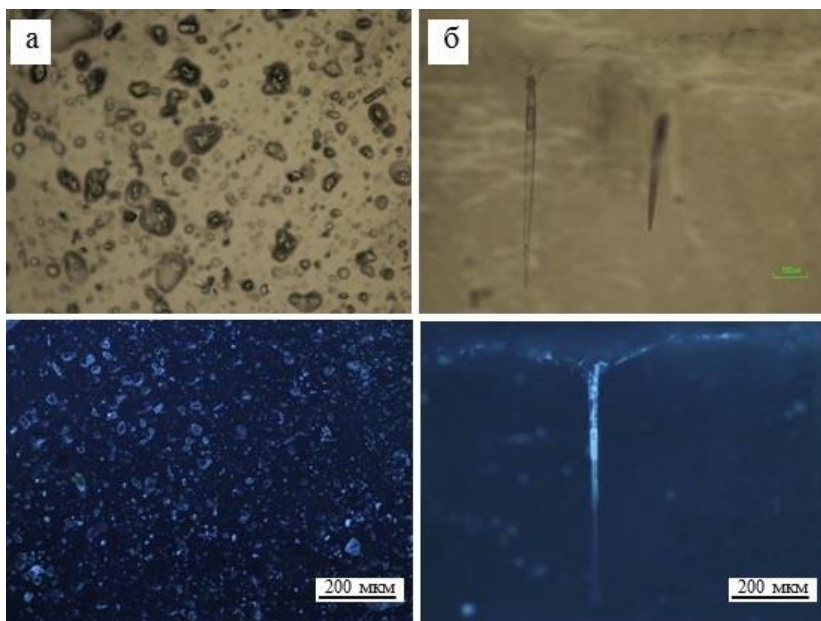
**Таблица 2.** Состав нефтяных углеводородов до и после экспериментов

Компонентный состав, % мас.	Уфимский ярус		Артинский ярус	
	до	после гидротермального взаимодействия	до	после гидротермального взаимодействия
S	23.53	27.06	60.10	42.14
A	46.95	41.70	25.60	34.74
R	23.31	22.40	8.70	17.59
As	6.21	8.84	5.60	5.53
A/S	1.99	1.54	0.42	0.82
СП*	0.42	0.56	1.91	0.91

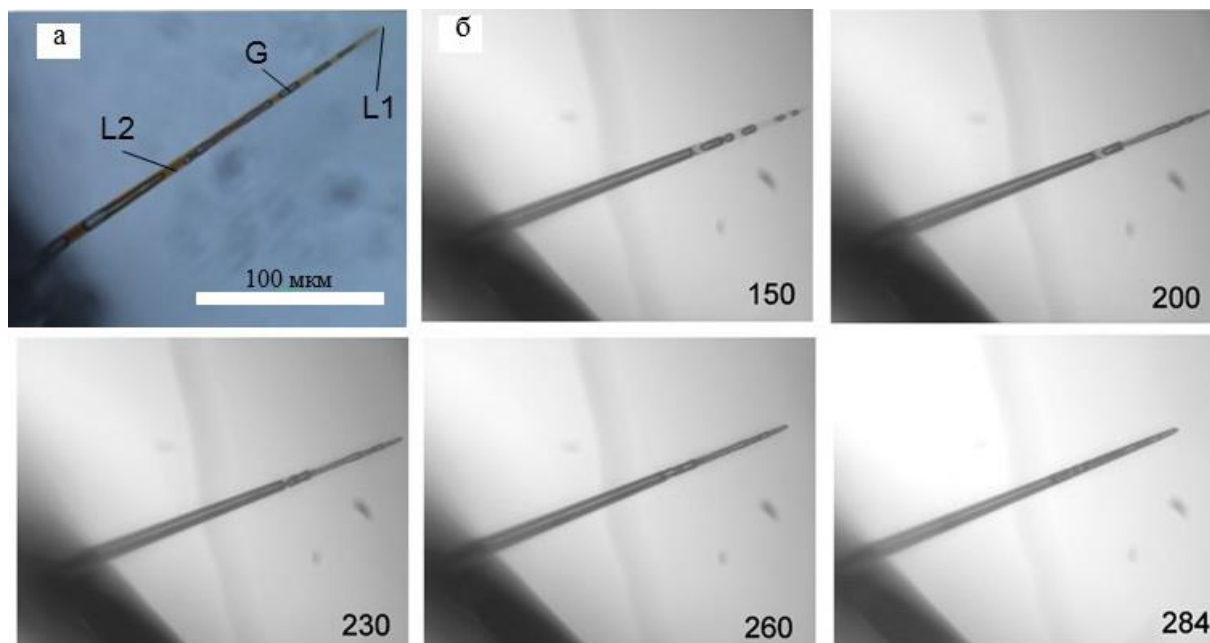
S – фракция насыщенных углеводородов; A – фракция ароматических углеводородов; R – смолы; As – асфальтены; СП\* – Индекс коллоидной нестабильности ((S+As)/(A+R)); A/S – отношение ароматических к насыщенным углеводородам;



Микрофотографии водно-углеводородных включений, полученных в результате гидротермального воздействия на нефтяные углеводороды артинского и уфимского ярусов, существенно различаются. Для нефтяных углеводородов уфимского яруса ввиду отсутствия светлых фракций характерно преимущественно образование флюидных включений в виде «сфер» (Рис. 1а). В редких случаях образуются клиновидные включения, преимущественно нефтяные (с объёмным соотношением фаз  $L2 > L1 > G$ ) (Рис. 2а), в то время как флюидные включения артинского яруса образуют клиновидные структуры, в которых отчетливо различимы фазы водного раствора и легких углеводородов (с объёмным соотношением фаз  $L1 > G > L2$ ) (Рис. 1б, Рис. 3а).



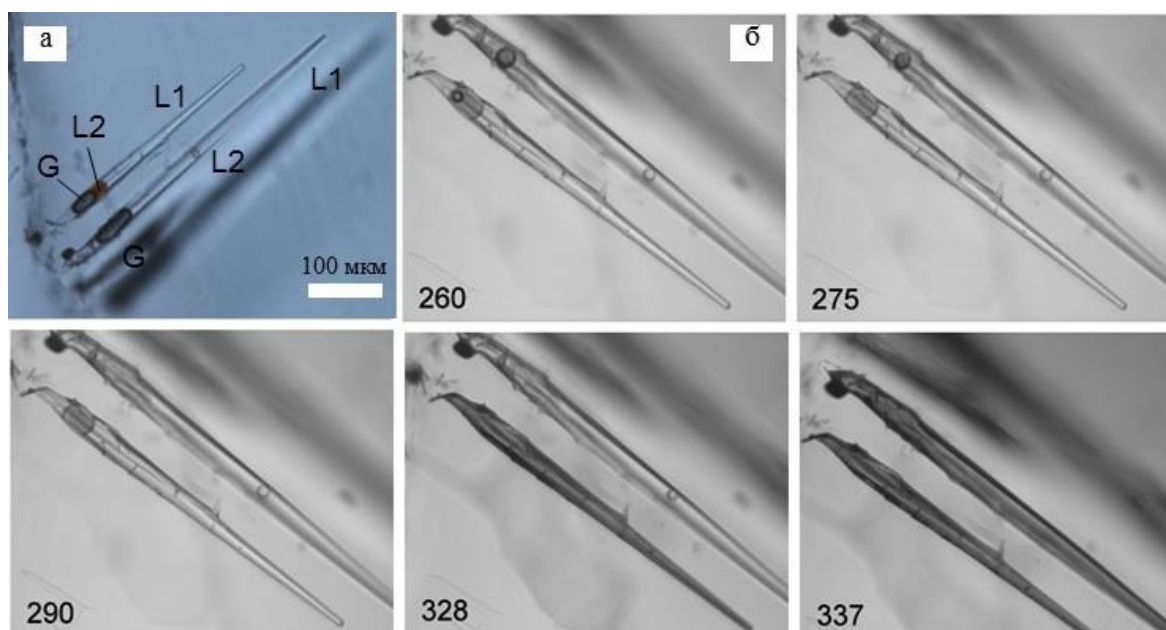
**Рис. 1.** Микрофотографии включений в кварце, полученные в опытах с нефтяными углеводородами уфимского (а) и артинского (б) яруса. Вверху изображение при обычном, внизу при УФ освещении.



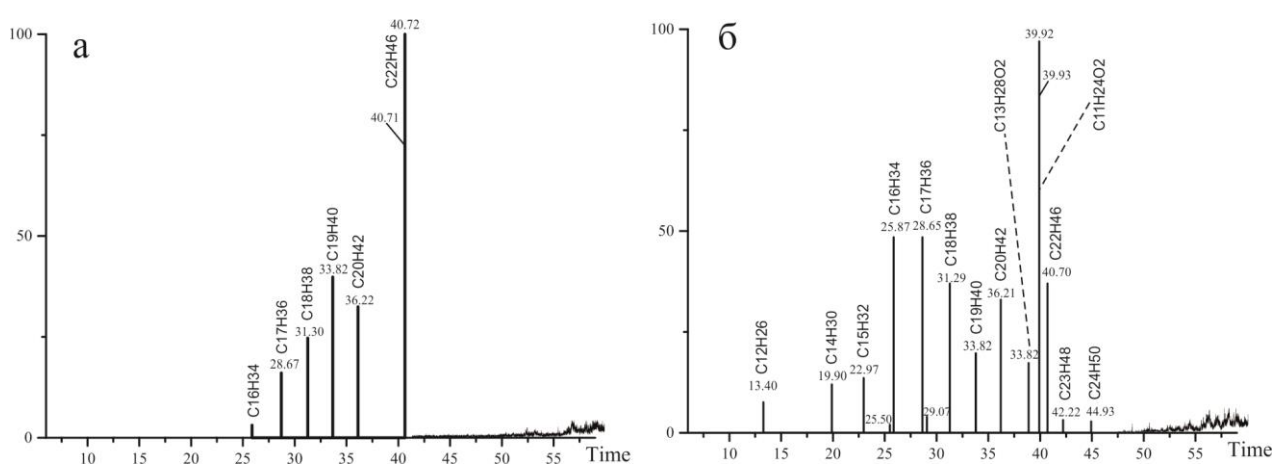
**Рис. 2.** Исходное водно-углеводородного включения, образованное в опытах с нефтяными углеводородами уфимского яруса (а) и его микротермограмма (б). L1 – водный раствор, G – газ (в основном метан, пары воды и жидких УВ), L2– жидкие нефтяные углеводороды.

На микротермограммах водно-углеводородных включений обоих типов наблюдается изменение их состава и фазового состояния при нагревании (Рис. 2б и 3б). К сожалению, определить температуру гомогенизации и проследить поведения включений при охлаждении не удалось в связи с их разгерметизацией при 284 °С (уфимский ярус) и 337 °С (артинский ярус).

Для идентификации соединений в составе УВ включений, использовались маркеры – n-алканы C18, C19, C20, C21, C22 (Рис. 4). На хроматограммах углеводородных включений в кристаллах кварца, полученных в результате гидротермального воздействия на нефтяные углеводороды уфимского яруса при одновременном выращивании кварца, зафиксировано наличие алканов линейного строения C16, C17. В углеводородных включениях после гидротермального воздействия на нефтяные углеводороды артинского яруса идентифицированы линейные алканы состава C12-C17, C24 и кислородсодержащие соединения, что может говорить о реакциях гидролиза (Рис. 4б).



**Рис. 3.** Исходное водно-углеводородного включение, образованное в опытах с нефтяными углеводородами артинского яруса (а) и его микротермограмма (б).



**Рис. 4.** Хроматограммы состава углеводородных включений, полученных в результате гидротермального воздействия на нефтяные углеводороды по алканам  $m/z=71+85$ : а) уфимского яруса, б) артинского яруса.

В результате проведенных исследований установлены отличия в изменении состава нефтяных углеводородов в зависимости от их генотипа при взаимодействии с гидротермальным раствором. При гидротермальном воздействии в составе нефтяных углеводородов типа А<sup>1</sup> снижается содержание насыщенных углеводородов, увеличивается содержание ароматических углеводородов и смол. Напротив, при гидротермальном воздействии на нефтяные углеводороды типа Б<sup>2</sup>, в их составе увеличивается содержание насыщенных углеводородов и снижается количество ароматических углеводородов, увеличивается содержание асфальтенов. Флюидные включения в кварце, образованные в гидротермальном флюиде с нефтяными углеводородами уфимского яруса, имеют преимущественно нефтяной состав, в то время как включения артинского яруса состоят преимущественно из водного раствора и легких углеводородов. Все это свидетельствует о том, что состав нефтяных углеводородов влияет на доминирование тех или иных реакций в гидротермальном флюиде.

*Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0003 и при финансовой поддержке РФФИ, грант №21-55-15010 НЦНИ\_а.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балицкий В.С., Прокофьев В.Ю., Балицкая Л.В., Бубликова Т.М., Пентелей С.В. Экспериментальное изучение взаимодействия минералообразующих гидротермальных растворов и нефти, и их совместной миграции // Петрология. 2007. № 2. С.1-15.
2. Балицкий В.С., С. В. Пентелей, Ж. Пиронон, О. Баррес, Л. В. Балицкая, Т. В. Сеткова. Фазовые состояния водно-углеводородных флюидов при повышенных и высоких температурах и давлениях в связи с выяснением форм и максимальных глубин нахождения нефти в земных недрах. Доклады Академии наук, 466(4):454–458, 2016.
3. Балицкий В.С., Пентелей С. В., Л. В. Балицкая, Т. М. Бубликова, Т. В. Сеткова, М. А. Голунова. Фазовый состав и состояния водно-углеводородных флюидов при повышенных и высоких температурах и давлениях (эксперимент с использованием синтетических флюидных включений). Нефтегазовая геология. Теория и практика, 14(4):1–53, 2019.
4. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. - М.: Наука, 1984. - 280 с.
5. V.S. Balitsky, T. V. Setkova, L. V. Balitskaya, T. M. Bublikova, and M. A. Golunova. Phase composition and states of water-hydrocarbon fluids at elevated and high temperatures and pressures (experiment with the use of synthetic fluid inclusions). In Advances in Experimental and Genetic Mineralogy, volume 11 of Special Publication to 50th Anniversary of DS Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences. Litvin Yu.A. Safonov O.G (Editors), New York, 2020. New York.

**EXPERIMENTAL STUDY OF HYDROTHERMAL FLUID INTERACTION ON  
CHANGES IN PETROLEUM HYDROCARBONS OF DIFFERENT GENOTYPES**

**Lakhova A.I.<sup>1</sup>, Petrov C.M.<sup>1</sup>, Balitsky V.S.<sup>2</sup>, Setkova T.V.<sup>2</sup>, Plotnikova I.N.<sup>3</sup>, Balitskaya L.V.<sup>2</sup>,  
Golunova M.A.<sup>2</sup>, Bublikova T.M.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>KNRTU, <sup>2</sup>IEM RAS, <sup>3</sup>IAI TAS

*lfm59@mail.ru*

**Abstract.** We experimental studied of the influence of hydrothermal fluid on oil hydrocarbons of the Volga-Ural oil and gas basin from different depths, related to the geochemical classification of Al.A. Petrov to different genotypes. The experiments with the simultaneous quartz crystal growth at a temperature of 285/307 °C and a pressure of 100 MPa were carried out. As a result, differences in the change in the composition of petroleum hydrocarbons depending on the genotype when interacting with hydrothermal solutions were established. The content of saturated hydrocarbons in the composition of oil hydrocarbons of type A<sup>1</sup> decreases, and the content of aromatic hydrocarbons and resins increases under hydrothermal intaraction. On the other hand, during hydrothermal treatment of petroleum hydrocarbons of type B<sup>2</sup>, the content of saturated hydrocarbons in their composition increases, the amount of aromatic hydrocarbons decreases, and the content of asphaltenes increases. The composition and volume ratio of phases of fluid inclusions in quartz also depend on the genotype of petroleum hydrocarbons. All this indicates that the composition of petroleum hydrocarbons affects the dominance of certain reactions in the hydrothermal fluid.

*Key words:* petroleum hydrocarbons, quartz, synthetic inclusions, hydrothermal fluid, asphaltenes

УДК 548.58+549.

**ОСОБЕННОСТИ ВЗАМОДЕЙСТВИЯ ШЕЕЛИТА С РАСТВОРАМИ HCl ПРИ 400 И 500°C, 100 МПа И РАЗЛИЧНЫХ  $f(O_2)$   
(ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ И РАСЧЕТНЫМ ДАННЫМ)**

**Редькин А.Ф., Котова Н.П.**

*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область*

[redkin@iem.ac.ru](mailto:redkin@iem.ac.ru), [kotova@iem.ac.ru](mailto:kotova@iem.ac.ru)

**Аннотация:** Шеелит  $CaWO_4$  в растворах HCl в интервале концентраций от 0.01 до 0.316 *m* растворяется инконгруэнтно. В разбавленных растворах, содержащих от 0.01 до 0.0316 *m* HCl, в продуктах опытов обнаруживаются незначительные количества оксидов вольфрама  $WO_3$  (или)  $WO_{3-x}$ . В растворах, содержащих 0.1-0.316 *m* HCl, образуются кальций вольфрамовые бронзы  $Ca_xWO_3$ . Увеличение концентрации HCl способствует выходу  $WO_3$ . Согласно расчетам, в растворе, содержащем 0.0316 *m* HCl, выход продукта составляет  $4.8 \pm 1.1$  моль %, в растворе 0.1 *m* HCl –  $19.6 \pm 6.0$ , а в 0.316 *m* HCl –  $58.1 \pm 15.6$ . Повышение температуры уменьшает выход  $WO_3$ . Проведен анализ существующих данных термодинамических свойств шеелита и оксидов вольфрама и выполнены расчеты в системе моделирующей растворение шеелита в растворах соляной кислоты при 400 и 500°C, 100 МПа и  $fO_2$  в интервале от Co-CoO до  $Cu_2O-CuO$  буферов.

*Ключевые слова:* вольфрам, кальций, трехокись вольфрама, кальций вольфрамовые бронзы, шеелит, растворимость, хлоридные растворы, термодинамические расчеты

Шеелит  $CaWO_4$  (Sch) важнейший рудный минерал, в состав которого входит элемент вольфрам, способный менять свою валентность при переходе из твердой фазы в раствор. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию растворимости этого минерала (Khodakovskiy, Mishin, 1971; Forster, 1977; Wood, Samson 2000), влияние окислительно-восстановительных условий на растворимость шеелита и валентное состояние W в гидротермальных условиях не рассматривалось.

Целью наших исследований является получение надежных экспериментальных данных по растворимости Sch при параметрах, близких к условиям образования шеелита в Земной коре, а также выполнение термодинамических расчетов, моделирующих этот процесс, что в конечном итоге позволит определить главнейшие факторы, ответственные за накопление вольфрама и осаждение шеелита в гидротермальных растворах.

Эксперименты проводили на гидротермальной установке высокого давления. В реактор одновременно загружали по 4 ампулы с исследуемым веществом и 0.01, 0.0316, 0.1 и 0.316 моляльными растворами HCl. Фугитивность кислорода в реакторах задавалась металл-оксидными буферными парами Co/CoO, Ni/NiO и  $Cu_2O/CuO$ . В качестве исходного материала использовали шеелит (Sch), полученный перекристаллизацией химического реактива  $CaWO_4$  марки (ч) в 0.1 *m* HCl при 500°C, 100 МПа, в течение 20 дней и последующей сушке при 100 °C. Опыты проводились в запаянных электродуговой сваркой платиновых ампулах (0.7 × 0.2 × 50 мм). В опытах при 400°C и 100 МПа в Pt ампулу вводили 40 мг шеелита и 0.8 мл раствора HCl, а в опытах при 500°C и 100 МПа - 40 мг шеелита и 0.65 мл раствора HCl.

Анализ закалочных растворов на определение концентрации W и Ca проводился наиболее прецизионными и современными методами индукционно связанной плазмы ICP/MS, ICP/AES и AAS.

Фазовый состав твердых продуктов опытов исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции и на электронном сканирующем микроскопе.

Результаты ICP и AAS анализов растворов после опытов показали, что солянокислый раствор, равновесный с шеелитом, был обогащен кальцием и содержал относительно низкие концентрации вольфрама. Установлено, что концентрация кальция в закаленных растворах не зависит от окислительно-восстановительных условий ( $f(\text{O}_2)$ ) (Рис. 1), но она увеличивается с ростом концентрации HCl в исходном растворе, причем угол наклона  $\lg m\text{Ca}_{\text{aq}}/m\text{HCl}_{\text{init}}$ , близок к  $1.0 \pm 0.1$  при 400 и 500°C. Содержание кальция в исходных растворах 0.01, 0.0316, 0.1 и 0.316  $m$  HCl было незначительно и составляло 3.0, 2.2, 1.9 и  $16 \times 10^{-5}$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ , соответственно.

Концентрация вольфрама в растворах после опытов, наоборот, мало зависела от  $m \text{HCl}_{\text{init}}$ , но увеличилась при изменении температуры с 400 до 500°C в среднем на один порядок (в 10 раз). Установлено влияние окислительно-восстановительных условий ( $f(\text{O}_2)$ ) на  $m \text{W}_{\text{aq}}$ , но оно было не однозначным.

Шеелит, используемый в опытах, изначально белого цвета, в ходе эксперимента претерпел изменения. Если, в опытах, содержащих 0.01  $m$  HCl, белый цвет сохранился или появилась бледная желтоватая окраска, то с увеличением концентрации HCl наблюдалось изменение окраски от светло голубой в 0.0316  $m$  HCl до темно-синей, почти черной, в 0.316  $m$  HCl (Табл. 1). Интенсивность темной окраски возрастала с уменьшением  $f(\text{O}_2)$  от  $\text{Cu}_2\text{O}$ -CuO до Co-CoO буфера.

**Таблица 1.** Цвет твердых фаз после опытов

$t, ^\circ\text{C}$	Буфер	$\lg f\text{O}_2$ (Па)	Концентрация HCl, моль/кг $\text{H}_2\text{O}$			
			0.01	0.0316	0.1	0.316
400	Co-CoO	-23.768	<b>W+B</b>	W+B	W+B	B+V
400	Ni-NiO	-22.423	<b>W</b>	<b>W+B</b>	<b>W+B</b>	W+B+V
400	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	-18.600	<b>W+Y</b>	<b>W+Y+B</b>	<b>W+B</b>	W+B+V
400	$\text{Cu}_2\text{O}$ -CuO	-6.401	<b>W</b>	<b>W+B</b>	W+B	<b>W+B</b>
500	Ni-NiO	-17.706	<b>W</b>	W+Y+B	W+B+V	W+B+V
500	Co-CoO	-19.089	<b>W+B</b>	W+B	<b>W+B</b>	W+B+V
500	$\text{Cu}_2\text{O}$ -CuO	-3.567	<b>W+B</b>	W+B	<b>W+B</b>	<b>W+B</b>

W – белый, B – черный, V – темно-синий, Y – желтый; жирные буквы – много кристаллов.

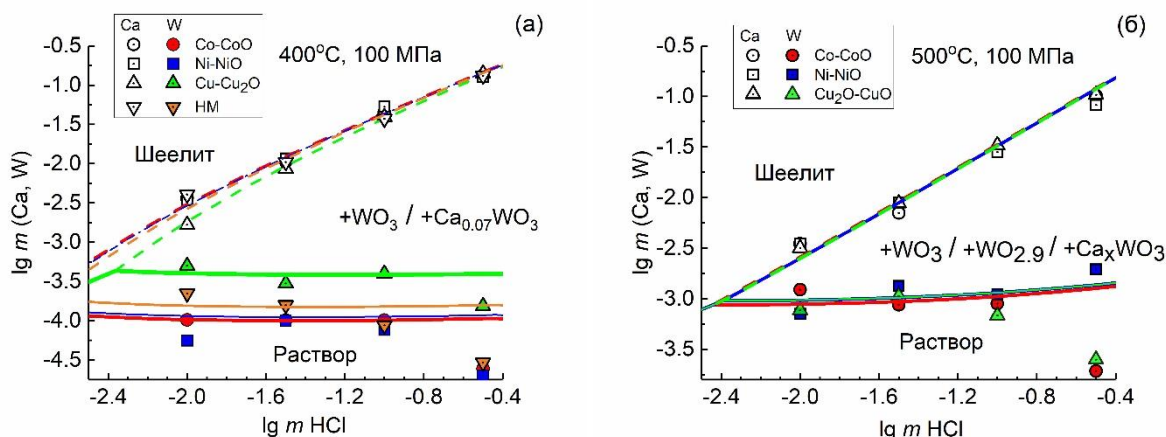
$\text{CaWO}_4$  – цвет белый;  $\text{WO}_3$  – лимонно-желтый;  $\text{WO}_{2.9}$  – синий;  $\text{WO}_{2.72}$  – красно-фиолетовый;  $\text{Ca}_x\text{WO}_3$ , где  $x < 0.1$  – от фиолетового до темно-синего (Зеликман, Никитина, 1978).

Исследуя твердые продукты опытов на сканирующем электронном микроскопе, было выявлено, что во всем изученном интервале концентраций HCl от 0.01 до 0.316 моль·кг<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O шеелит растворяется инконгруэнтно. В относительно разбавленных растворах, содержащих от 0.01 до 0.0316 *m* HCl, в продуктах опытов, наряду с шеелитом, обнаруживаются незначительные количества оксидов вольфрама WO<sub>3</sub> и (или) WO<sub>3-x</sub>. В растворах, содержащих 0.1 до 0.316 *m* HCl, наблюдается образование кальций вольфрамовых бронз (СТВ) Ca<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>, средний состав которых соответствует формуле Ca<sub>0.07</sub>WO<sub>3</sub>.

Желтая окраска продуктов опытов указывает на присутствие кристаллов WO<sub>3</sub>, темно синяя - на вольфрамовые бронзы. Черная окраска кристаллов в опытах с Co/CoO и Ni/NiO буферах может быть связана с присутствием нестехиометричных оксидов вольфрама. По данным (Wriedt,1990) в интервале температур 400-500° С устойчивыми оксидными фазами являются WO<sub>3</sub>, WO<sub>2.9</sub> (или W<sub>20</sub>O<sub>58</sub>) и WO<sub>2</sub>.

Используя величины свободных энергий для указанных оксидов вольфрама (Chase, 1998), нами рассчитаны равновесные величины *f*(O<sub>2</sub>). Согласно проведенным расчетам, WO<sub>3</sub> является заведомо устойчивым только при Cu<sub>2</sub>O/CuO буфере, тогда как при *f*(O<sub>2</sub>) заданной Co/CoO буфером стабильной фазой является WO<sub>2.9</sub> (или W<sub>20</sub>O<sub>58</sub>).

На основе анализа существующих данных термодинамических свойств шеелита и оксидов вольфрама выполнены расчеты в системе, моделирующей растворение шеелита в растворах соляной кислоты при 400 и 500°С, 100 МПа и *f*O<sub>2</sub> в интервале от Co-CoO до Cu<sub>2</sub>O-CuO буферов (Рис. 1). В расчетах были использованы частицы водного раствора: H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, HCl<sup>0</sup>, Ca<sup>2+</sup>, CaCl<sup>+</sup>, CaCl<sub>2</sub><sup>0</sup>, CaOH<sup>+</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HWO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub><sup>0</sup>.



**Рис. 1.** Влияние *m* HCl на содержание *m* W и Ca в растворе, равновесном с шеелитом при 400 (а) и 500°С (б), *P* = 100 МПа и фугитивности кислорода заданной различными металл-оксидными буферами, по экспериментальным (символы) и расчетным (линии) данным.

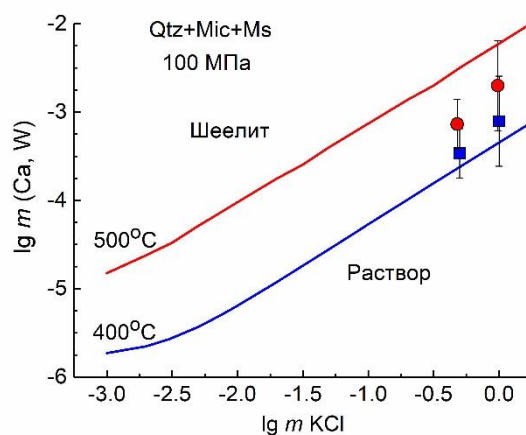
Расчеты проводились по программе Гиббс (Шваров, 2007). Индивидуальные коэффициенты активности частиц рассчитывались по расширенному уравнению Дебая-Гюккеля (Akinfiyev et al., 2020). Размерный параметр (эффективный радиус иона) для всех заряженных частиц принят равным 4.5 Å (Рафальский, 1973). Суммарные концентрации Ca и W в растворах рассчитывались в моляльных концентрациях

Расчеты показали, что в условиях Cu<sub>2</sub>O-CuO буфера (*f*(O<sub>2</sub>) = 3.98·10<sup>-7</sup> Па) при 400°С область конгруэнтной растворимости шеелита находится при концентрации HCl ниже

$4.34 \cdot 10^{-3} m$ . При  $500^\circ\text{C}$  и фугитивности  $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$  буфера ( $f(\text{O}_2) = 2.71 \cdot 10^{-4}$  Па) область конгруэнтной растворимости шеелита находится при концентрации  $\text{HCl}$  ниже  $4.08 \cdot 10^{-3} m$ . Растворимость  $\text{Sch}$  в  $\text{H}_2\text{O}$ , согласно расчетам, составляет  $2.78 \cdot 10^{-6}$  и  $2.93 \cdot 10^{-6}$  моль  $\cdot \text{кг}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}$ . Рост концентрации  $\text{HCl}$ , приводит к осаждению  $\text{WO}_3$  из раствора. Полное замещение  $\text{Sch}$  новообразованной фазой  $\text{WO}_3$  проходит в растворах, содержащих  $m\text{HCl} > 0.42$  при  $400^\circ\text{C}$  и  $0.56$  при  $500^\circ\text{C}$ .

В окислительно-восстановительных условиях, соответствующих  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $f(\text{O}_2) = 2.51 \cdot 10^{-19}$  Па при  $400^\circ\text{C}$ ),  $\text{Ni-NiO}$  ( $f(\text{O}_2) = 3.78 \cdot 10^{-23}$  Па при  $400^\circ\text{C}$  и  $1.97 \cdot 10^{-18}$  Па при  $500^\circ\text{C}$ ) и  $\text{Co-CoO}$  ( $f(\text{O}_2) = 1.71 \cdot 10^{-24}$  Па при  $400^\circ\text{C}$  и  $8.16 \cdot 10^{-20}$  Па при  $500^\circ\text{C}$ ) буферам, шеелит растворяется с образованием СТВ. Область конгруэнтной растворимости шеелита, так же, как и с  $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$  буфером, достаточно узкая и ограничена  $m\text{HCl} < 2 \cdot 10^{-3}$ . В растворах, содержащих  $m\text{HCl} > 0.36$ , при заданном соотношении шеелит / раствор =  $0.18$  моль  $\text{Sch} / 1000$  г  $\text{H}_2\text{O}$ , при  $400^\circ\text{C}$  устойчивой фазой является  $\text{WO}_3$ . Согласно расчетам, воздействие растворов, содержащих  $m\text{HCl} > 0.56$ , на  $0.22$  моль  $\text{Sch}$  при  $500^\circ\text{C}$  и  $f(\text{O}_2(\text{Ni-NiO}))$  приводит к образованию  $\text{WO}_3$ , тогда как при  $\text{Co-CoO}$  буфере устойчив оксид  $\text{WO}_{2.9}$ .

Проведено термодинамическое моделирование  $\text{Sch}$  в растворах  $0.001 - 1.0 m\text{KCl}$  на линиях гидролизного равновесия микроклина ( $\text{Mic}$ ) с кварцем ( $\text{Qtz}$ ) и мусковитом ( $\text{Ms}$ ). Показано, что растворение  $\text{Sch}$  в растворах  $\text{KCl}$  при  $400$  и  $500^\circ\text{C}$  происходит конгруэнтно и фугитивность кислорода ( $\text{Co/CoO}$ ,  $\text{Ni/NiO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O/CuO}$  буферы) не оказывает влияния на результаты расчетов. Согласно расчетам, основной вклад в растворимость шеелита вносит частица  $\text{HWO}_3^-$ . Рост растворимости шеелита связан, главным образом, с ростом ионной силы раствора (Брызгалин, 1976). Результаты расчетов сопоставимы с экспериментальными данными Р.П. Форстера (Forster, 1977) (Рис. 2).



**Рис. 2.** Влияние  $m \text{KCl}$  на содержание  $m \text{W}$  и  $\text{Ca}$  в растворе, равновесном с шеелитом в условиях, контролируемых кварц-микроклин-мусковитовым буфером, при  $400$  и  $500^\circ\text{C}$ ,  $100$  МПа и фугитивности кислорода заданной никель-бунзенитовым ( $\text{NNO}$ ) буфером по экспериментальным (Foster, 1977) символы: квадратные- $400^\circ\text{C}$ , круглые- $500^\circ\text{C}$ ,) и расчетным (линии) данным.

В результате проведенных исследований получены данные влияния фугитивности кислорода  $f(\text{O}_2)$  и кислотности ( $m\text{HCl}$ ) на растворимость шеелита ( $\text{CaWO}_4$ ) при  $500$  и  $400^\circ\text{C}$  и  $100$  МПа. Проведенные исследования показали, что растворение шеелита в растворах  $\text{HCl}$



проходит инконгруэнтно с образованием окислов вольфрама  $WO_3$ ,  $WO_{2.9}$  и кальций вольфрамовых бронз, средний состав которых соответствует формуле  $Ca_{0.07}WO_3$ . Увеличение концентрации  $HCl$  способствует выходу  $WO_3$  (или  $WO_{3-x}$ ). Повышение температуры уменьшает выход  $WO_3$ , что связано с ростом растворимости этой фазы.

На основе анализа полученных экспериментальных данных рассчитаны свободные энергии образования оксидов вольфрама  $WO_3$ ,  $WO_{2.9}$ , шеелита и кальций вольфрамовой бронзы. Используя взаимосогласованные термодинамические данные, рассчитана растворимость  $Sch$  в растворах  $HCl$ ,  $KCl$ . Показано, что шеелит имеет широкую область конгруэнтной растворимости в солевых системах.

*Работа выполнена по теме: FMUF-2022-0003 и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант 20-05-00307а.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брызгалин О.В. О растворимости вольфрамовой кислоты в водно-солевых растворах при высоких температурах // *Геохимия*. 1976. №6. С.864-870.
2. Зеликман А.М., Никитина Л.С. Вольфрам. М.: Металлургия. 1978. 272 с.
3. Рафальский Р.П. *Гидротермальные равновесия* и процессы минералообразования М.: Атомиздат. 1973. 288 с.
4. Шваров Ю.В. О термодинамических моделях реальных растворов // *Геохимия*. 2007. № 6. С. 670-679.
5. Akinfiyev N.N., Korzhinskaya V.S., Kotova N.P., Redkin A.F., Zotov A.V. Niobium and tantalum in hydrothermal fluids: Thermodynamic description of hydroxide and hydroxofluoride complexes // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2020. V.280. P. 102-115.
6. Chase Jr. M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition, American Institute of Physics. 1998. Part 1. 1961 p.
7. Foster R.P. Solubility of scheelite in hydrothermal chloride solutions // *Chemical Geology*. 1977. V. 20(1). P. 7-43.
8. Khodokovskiy I.L., Mishin I.V. Solubility products of calcium molybdate and calcium tungstate; ratio of powellite to scheelite mineralization under hydrothermal conditions // *International Geology Review*. 1971. V. 13. №. 5. P. 760-768.
9. Wood S. A. and Samson I. M. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, P, pH, and  $m_{NaCl}$  // *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*. 2000. V. 95(1), P. 143-182.
10. Wriedt H.A. The O-W (Oxygen-Tungsten) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1989. V. 10(4). P. 368-384.

**FEATURES OF THE SCHEELITE INTERACTION WITH HCl SOLUTIONS AT 400 AND 500° C, 100 MPa AND VARIOUS  $f(O_2)$  (BASED ON EXPERIMENTAL AND CALCULATED DATA)**

**Redkin A.F., Котова N.P.**

*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district*

[redkin@iem.ac.ru](mailto:redkin@iem.ac.ru), [kotova@iem.ac.ru](mailto:kotova@iem.ac.ru)

**Abstract.** Scheelite ( $CaWO_4$ ) dissolves incongruently in HCl solutions in the concentration range from 0.01 to 0.316 m. In dilute solutions containing from 0.01 to 0.0316 m HCl, insignificant amounts of tungsten oxides  $WO_3$  (or)  $WO_{3-x}$  are detected in the run products. Calcium tungsten bronzes  $Ca_xWO_3$  are formed in solutions containing 0.1-0.316 m HCl. An increase in HCl concentration contributes to the  $WO_3$  yield. According to calculations, in a solution containing 0.0316 m HCl, the product yield is  $4.8 \pm 1.1$  mol%, in a solution of 0.1 m HCl –  $19.6 \pm 6.0$ , and in 0.316 m HCl –  $58.1 \pm 15.6$ . An increase in temperature reduces the  $WO_3$  yield. The analysis of the existing data on the thermodynamic properties of scheelite and tungsten oxides was carried out and calculations were performed in a system simulating the dissolution of scheelite in hydrochloric acid solutions at 400 and 500° C, 100 MPa and  $fO_2$  in the range from Co-CoO to  $Cu_2O$ -CuO buffers.

*Key words: tungsten, calcium, tungsten trioxide, calcium - tungsten bronzes, scheelite, solubility, chloride solutions, thermodynamic calculations*

**СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОСНОВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ И ПРИМЕСЕЙ  
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СФАЛЕРИТЕ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ  
СИСТЕМАХ: ВЛИЯНИЕ ЛЕТУЧЕСТИ СЕРЫ**

**Таусон В.Л., Липко С.В., Смагунов Н.В., Бабкин Д.Н., Белозерова О.Ю.**

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск*

[vltauson@igc.irk.ru](mailto:vltauson@igc.irk.ru)

**Аннотация.** Изучали влияние фугитивности серы на коэффициенты распределения и сокристаллизации основных металлических примесей (Me) и некоторых благородных металлов (БМ=Аu, Ag, Pt, Pd) в сфалерите при 450 °С и давлении 1 кбар.  $D_{Me/Zn}$  возрастает с понижением  $fS_2$  для Fe и Co и, в небольшой степени, для Mn. Ртуть, будучи наиболее совместимой в сфалерите среди других Me, при низких  $fS_2$  ( $< \sim 10^{-7}$  бар) мало входит в сфалерит, что объясняется ее переходом в форму  $Hg_{aq}^0$  в растворе. Подтверждено крайне незначительное вхождение Au в сфалерит и ранее полученное значение  $D_{Au/Zn}$  на уровне  $\sim 0.002$ . Ag и Pd распределены относительно равномерно и надежно определяются как ЛА-ИСП-МС, так и РСМА в значительном числе точек анализа ( $>70\%$ ). Содержания Pd в сфалерите с 0.05–2.55 мас.% Fe составили 330–460 ppm, а  $D_{Pd/Zn}$  оказался неожиданно высоким ( $80 \pm 30$ ) при  $fS_2 \sim 10^{-2}$  бар. Pd по этим данным следует считать высоко когерентным элементом в сфалерите и, следовательно – перспективным индикатором присутствия БМ в палеофлюидах, хотя вопрос сохранности его концентраций в растворах, полученных из захваченных в ловушки флюидов, остается актуальным. Содержания Ag в сфалерите находятся на уровне 100–300 ppm. Более высокие значения (340–730 ppm) наблюдались в системе с полным набором примесей Me, что, возможно, обязано образованию этими металлами кластерных дефектов, включающих Ag.

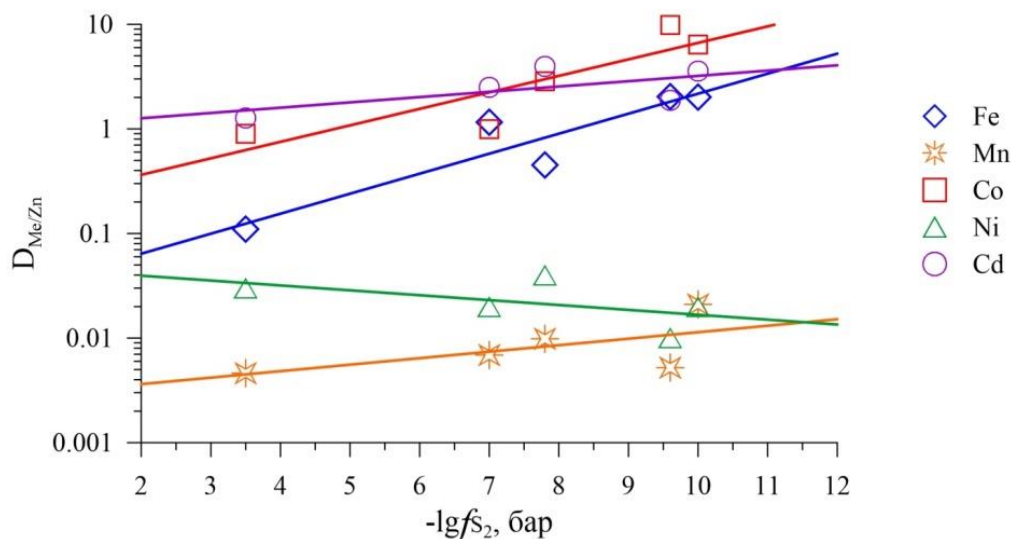
*Ключевые слова:* распределение, сокристаллизация, летучесть серы, гидротермальный раствор, сфалерит, элементы примеси, благородные металлы

**Введение.** Несмотря на широкое применение новых аналитических методов и технологий, характер поведения элементов в эндогенных и экзогенных геохимических процессах остается во многом неясным. Реконструкция палеофлюидов с использованием минералов переменного состава получила теоретическое обоснование более 40 лет тому назад (Урусов, 1980; Чернышев, 1980), однако по-прежнему практически отсутствуют систематические исследования коэффициентов распределения и сокристаллизации основных типоморфных элементов-примесей в рудных минералах для гидротермальной области параметров. Несмотря на важность потенциальных результатов (van Hinsberg et al., 2010), подобные исследования мало привлекают экспериментаторов ввиду их трудоемкости и сложности организации: они требуют выявления факторов, влияющих на сокристаллизацию и на формы нахождения элементов как в минерале, так и в равновесном с ним флюиде. Ранее в гидротермальных экспериментах с термоградиентным ростом смешанных кристаллов сфалерита и внутренним пробоотбором флюида при 450 °С и давлении 1 кбар были получены значения коэффициентов распределения и сокристаллизации Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Cd и Hg (Таусон и др., 2019). В изученном интервале железистости сфалерита (1–3 мас.%) не наблюдалось ее влияния на коэффициент сокристаллизации  $D_{Me/Zn}$ . В этой работе были выявлены элементы с наиболее устойчивым поведением  $D_{Me/Zn}$  в зависимости от физико-

химических условий (Fe, Mn, Co и Cd) и, следовательно – пригодные для реставрации состава палеофлюидов. Поэтому было важно установить, насколько это постоянство выдерживается при низких летучестях серы, когда сфалерит кристаллизуется совместно с пирротинном. Интерес представляют и аналогичные данные для благородных металлов (БМ). Ранее было показано, что коэффициент сокристаллизации золота  $D_{Au/Me}$ , где  $Me = Zn+Fe$ , возрастает от  $\sim 0.002$  до  $0.006$  в зависимости от железистости сфалерита в условиях многофазной гидротермальной системы при  $450\text{ }^\circ\text{C}$  и 1 кбар (Lipko et al., 2020).

**Методы эксперимента и анализа.** Методика эксперимента при получении кристаллов сфалерита в присутствии примесей Fe, Co, Ni, Cd, Mn и Hg практически не отличалась от описанной в упомянутой выше работе (Тauson и др., 2019), за исключением состава шихты, в которой основными компонентами были сульфид цинка, элементные железо и сера. Применяли гидротермальный термоградиентный синтез кристаллов в пассивированных титановых вкладышах при  $450^\circ\text{C}$  и давлении 100 МПа (1 кбар) с 15-градусным перепадом температуры по внешней стенке автоклава, в растворах на основе хлорида аммония – 5 и 10 мас.%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 8%  $\text{NH}_4\text{Cl}+2\%\text{HCl}$ . Использовали внутренний пробоотбор флюида в перфорированные титановые ловушки. Опыт выдерживали в изотермических условиях в течение 4 сут. для гомогенизации системы, затем в условиях перепада температуры в течение 20 сут. Закалку автоклавов производили в холодную проточную воду со скоростью  $\sim 5\text{ K/c}$ . Растворы из ловушек, после проведения необходимых химических операций, анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборах фирмы Perkin-Elmer (США). Анализ ртути - на спектрометре РА-915+. Полученные кристаллические фазы анализировали методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на приборе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония), ряд контрольных измерений при низких содержаниях элемента, вблизи предела обнаружения РСМА, выполнены методом ЛА-ИСП-МС на приборе Agilent 7500ce (Agilent Tech., Santa Clara, CA, США) с платформой лазерной абляции NWR UP-213. При тех же P, T- параметрах изучали распределение и сокристаллизацию БМ в системе  $\text{ZnS} - \text{Ag}_2\text{S} - \text{Au} - \text{Pt} - \text{Pd} - (\pm \text{Fe,S}) - 2m \text{NH}_4\text{Cl}$ . Растворы из ловушек анализировали методом ААС с применением экстракции в органическую фазу в случае Pt и Pd (Tauson et al., 2018).

**Результаты и обсуждение.** В опытах в двухфазной области “сфалерит+пирротин” были получены кристаллы сфалерита от темно-коричневого до черного цвета, представленные, в основном, куботетраэдрами и двойниками, иногда уплощенной формы, размером до 2.5 мм. Сосуществующие с ними кристаллы пирротина – короткопризматические гексагональные, немагнитные, размером до 2 мм. В системах с БМ в отдельных опытах наряду с прозрачными, светло-желтыми кристаллами сфалерита размером до 3 мм образовывались темные, непрозрачные в объеме кристаллы. Рентгенодифракционные (параметр элементарной ячейки) и аналитические исследования показали их полную структурную и химическую идентичность со светлыми разностями, так что причина различий в окраске пока точно не известна. Данные РСМА обрабатывали по критерию  $1\sigma$ , при этом количество точек для каждого образца составляло  $\sim 50 - 80$ . Летучесть серы определяли по уравнениям из работы (Scott, Barnes, 1971), в которых аргументом является содержание FeS в сфалерите, сосуществующем с пирротинном либо с пиритом (точки при  $-\lg fS_2 = 3.5$ , рис. 1).



**Рис. 1.** Зависимости коэффициентов сокристаллизации металлических примесей в сфалерите от летучести серы в системе

Ртуть не была установлена в кристаллах сфалерита при самых низких  $fS_2$ , и ее содержания во флюиде в этих условиях также оказались очень низкими: 0.07–0.16 ppm. Вместе с тем, полученные для нее значения  $D_{Hg/Zn}$  не противоречат полученным нами ранее данным при более высоких  $fS_2$ , которые, впрочем, характеризуются значительной дисперсией (Таусон и др., 2019). Поведение ртути объясняется ее переходом в нейтральную форму  $Hg_{aq}^0$  в восстановительных условиях, почему она и перестает входить в сфалерит при  $fS_2 < \sim 10^{-7}$ , будучи наиболее хорошо совместимым элементом в сфалерите при других условиях. При низкой активности серы отмечается незначительный рост  $D_{Mn/Zn}$  – от 0.004 до 0.01; при этом Mn становится совместимым элементом в сфалерите, и его содержание в нем достигает 3 мас.%. По-видимому, это именно те условия, в которых могли образоваться высокомарганцовистые сфалериты и вюртциты в природе (Макеев, 1985). Практически не влияет  $fS_2$  на поведение Cd ( $D_{Cd/Zn}$  составляет в среднем 2.6 и 3.0 для низко- и высокожелезистых сфалеритов соответственно), поэтому появление в природных условиях обогащенных Cd сфалеритов, скорее всего, объясняется влиянием кислотности среды (Таусон и др., 2019). Ni очень плохо входит в сфалерит при всех условиях, и  $D_{Ni/Zn}$  несколько уменьшается при понижении летучести серы (Рис. 1), хотя и в пределах погрешности. Fe и Co – два элемента, которые в равной мере (почти одинаковые углы наклона зависимости к оси  $fS_2$ ) подвержены влиянию летучести серы – увеличению  $D_{Me/Zn}$  с ее понижением (рис. 1). Поскольку существует четкая зависимость между  $D_{Me/Zn}$  и соотношением произведений растворимости соответствующих чистых сульфидов, то согласно общему выражению для коэффициента сокристаллизации (Smagunov et al., 2021), наиболее вероятной причиной повышения  $D_{Me/Zn}$  Co и Fe является увеличение отношений закомплексованности Zn и этих элементов в растворе. Изменения  $D_{Me/Zn}$  с понижением  $fS_2$  для элементов, определенных ранее как перспективные геохимические индикаторы (Fe, Mn, Co и Cd), не носят драматического характера, заметное их повышение наблюдается только для Fe и Co при самых низких  $fS_2$  ( $< 10^{-7.8}$  бар).

При изучении распределения БМ не удалось получить надежных данных по Pt в сфалерите. Au определили только с помощью ЛА-ИСП-МС на уровне  $1.5 \pm 1$  ppm, соответствующий  $D_{Au/Zn}$  составил  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ , что не противоречит приведенным во Введении данным. Ag и особенно Pd распределены довольно однородно и фиксируются РСМА в большом числе точек анализа ( $> 70\%$ ). Содержания Pd составили 330–460 ppm при

железистости сфалерита от 0.05 до 2.55 мас.% Fe. Его коэффициент сокристаллизации оказался неожиданно высоким ( $80 \pm 30$ ) для изученных условий относительно высокой летучести серы ( $\sim 10^{-2}$  бар). По этим данным, Pd является высоко когерентным элементом в сфалерите. РСМА и ЛА-ИСП-МС не дают указаний на присутствие каких-либо собственных фаз Pd, но вопрос сохранности его концентраций в растворах, полученных из захваченных в ловушки флюидов, остается актуальным. Что касается Ag, то в изученных условиях его содержания в сфалерите находятся на уровне 100-300 ppm. В перенесенном сульфидном материале обнаруживаются отдельные тонкие пластинки, которые, по данным рентгенофазового анализа, являются акантит/аргентитом ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) с примесями оксидов серебра. Поэтому указанные содержания, скорее всего, являются предельными в данных условиях. Более высокие концентрации Ag (340-2210 ppm) в сфалерите отмечались в мультисистеме, где присутствовали все его основные металлические примеси - Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Cd и Hg (Таусон и др., 2019). При этом коэффициент сокристаллизации  $D_{\text{Ag}/\text{Zn}}$  составляет в среднем 1.5, а коэффициент распределения ( $\sim 30$ ) свидетельствует о когерентности Ag в сфалерите. Однако предположение о том, что какие-либо элементы (или элемент) повышают растворимость Ag в твердой фазе, пока не может быть подтверждено, в связи с ограниченным набором данных. Возможно, более высокие значения концентрации Ag наблюдались в системе с полным набором примесей Me благодаря образованию этими металлами кластерных дефектов, включающих Ag.

В высокотемпературных опытах (750-850 °C), выполненных методами газотранспортной реакции и раствора в солевом расплаве (Tonkacheev et al., 2015), в безжелезистом Mn и Cd-содержащем сфалерите (0.76 и 0.56 мас.% соответственно) определили  $610 \pm 350$  ppm Ag (РСМА), тогда как Pt и Pd практически отсутствовали ( $< \text{ПО} = 30$  ppb, ЛА-ИСП-МС). Сфалерит с 1.73 мас.% Fe неоднороден по Ag, при этом Au, напротив, распределено равномерно, и его содержание составляет  $234 \pm 34$  ppm и достигает  $3000 \pm 460$  ppm в присутствии примесей Mn, In, Se и Cd. Химическая обстановка в этих опытах неясна и, очевидно, совершенно не соответствует условиям образования природных сфалеритов.

**Закключение.** Ранее нами было экспериментально показано, что при реконструкции состава палеофлюидов коэффициент сокристаллизации имеет преимущество по сравнению с коэффициентом распределения, как простым отношением концентраций элемента в минерале и в растворе (Smaginov et al., 2021). В условиях действия модели “сложного растворителя” (Чернышев, 1980), коэффициент сокристаллизации менее вариативен по причине химического подобия сокристаллизующихся элементов. Полученные в настоящей работе данные, в целом, подтверждают этот вывод на примере элементов-примесей в сфалерите при широких вариациях летучести серы. Изменения  $D_{\text{Me}/\text{Zn}}$  с понижением  $fS_2$  для элементов, определенных ранее как перспективные геохимические индикаторы (Fe, Mn, Co и Cd), не носят драматического характера, заметное их повышение наблюдается только для Fe и Co при самых низких  $fS_2$  ( $< 10^{-7.8}$  бар). Данные по распределению благородных металлов показывают, что перспективным индикатором состава флюида может быть Pd в сфалерите, но этот вопрос требует специального изучения ввиду неопределенности его позиции в структуре минерала (или вне ее).

*Исследование выполнено в рамках государственного задания по Проекту ФНИ № 0284-2021-0002. Авторы глубоко признательны Т.М.Пастушковой, Т.М.Вороновой и И.Ю.Вороновой за помощь в аналитической части работы. В работе использовалось оборудование ЦКП Изотопно-геохимические исследования ИГХ СО РАН и Ультрамикроанализ ЛИИ СО РАН.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1.Макеев А.Б. Изоморфизм марганца и кадмия в сфалерите. Л.: Наука, 1985. – 127 с.
- 2.Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Липко С.В., Бабкин Д.Н., Белозерова О.Ю. Сокристаллизация элементов примесей в сфалерите по данным гидротермальных экспериментов // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва (16-17 апреля 2019 г.) / ред. О.А.Луканин; М.: ГЕОХИ РАН, 2019. С. 180 – 183.
- 3.Урусов В.С. Энергетическая формулировка задачи равновесной сокристаллизации из водного раствора // Геохимия. 1980. № 5. С. 627-644.
- 4.Чернышев Л.В. К теории гидротермальных равновесий минералов переменного состава // Геохимия. 1980. № 6. С. 787-797.
- 5.Lipko S., Tauson V., Bychinskii V. Gold partitioning in a model multiphase mineral-hydrothermal fluid system: distribution coefficients, speciation and segregation // Minerals. 2020. V.10. No.10. Art. 890.
6. Scott S.D., Barnes H.L. Sphalerite geothermometry and geobarometry // Econ. Geol. 1971. V. 66. No. 4. P. 653-669.
- 7.Smagunov N., Tauson V., Lipko S., Babkin D., Pastushkova T., Belozeroва O., Bryansky N. Partitioning and surficial segregation of trace elements in iron oxides in hydrothermal fluid systems // Minerals. 2021. V. 11. No. 1. Art. 57.
- 8.Tauson V.L., Lipko S.V., Smagunov N.V., Kravtsova R.G. Trace element partitioning dualism under mineral-fluid interaction: Origin and geochemical significance // Minerals. 2018. V. 8. No. 7. Art 282.
- 9.Tonkacheev D.E., Chareev D.A., Abramova V.D., Minervina E.A., Yudovskaya M.A., Tagirov B.R. Sphalerite as a matrix for noble, non-ferrous metals and semi-metals: a EPMA and LA-ICP-MS study of synthetic crystals // Proc. 13<sup>th</sup> SGA Biennial Meeting on Mineral Resources in a Sustainable World, august 24-27, 2015, Nancy, France. 2015. V.2. P. 847 – 849.
- 10.Van Hinsberg V.J., Migdisov A.A., Williams-Jones A.E. Reading the mineral record of fluid composition from element partitioning // Geology. 2010. V. 38. No. 9. P. 847-850.

**COCRYSTALLIZATION OF MAIN IMPURITY ELEMENTS AND NOBLE METAL ADMIXTURES IN SPHALERITE IN HYDROTHERMAL SYSTEMS: THE EFFECT OF SULFUR FUGACITY**

**Tauson V.L., Lipko S.V., Smagunov N.V., Babkin D.N., Belozeroва O.Yu.**

*A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, Irkutsk*

[vltauson@igc.irk.ru](mailto:vltauson@igc.irk.ru)

**Abstract.** The sulfur fugacity effect on the partition and cocrystallization coefficients of main metal impurities (Me) and several noble metals (NM=Au, Ag, Pt, Pd) in sphalerite has been studied at 450 °C and 1 kbar pressure.  $D_{Me/Zn}$  values increase with  $fS_2$  lowering for Fe and Co and, to a minor degree, for Mn. Mercury behavior is caused by its change to neutral form  $Hg_{aq}^0$  under reducing conditions. Being best compatible in sphalerite among other Me at more high sulfur fugacity, Hg is no longer incorporated into sphalerite at  $fS_2 < \sim 10^{-7}$  bar. As regards Au, the data on its low solubility in sphalerite under given T, P parameters are confirmed as well as low  $D_{Au/Zn}$  value ( $\sim 0.002$ ). Silver and Pd are distributed evenly and determined reliably by EPMA and LA-ICP-MS in numerous points of analysis (>70%). Palladium

concentrations of 330-460 ppm are obtained at 0.05-2.55 wt.% Fe in sphalerite;  $D_{Pd/Zn}$  is found to be unexpectedly high ( $80 \pm 30$ ) for the conditions studied ( $fS_2 \sim 10^{-2}$  bar). Palladium looks like a highly compatible element in sphalerite and may be qualified as a perspective indicator of NM presence in paleofluids. However, the retention of Pd concentration in solution prepared from fluid captured by the sampler appears relevant. Silver contents in sphalerite under the conditions studied are determined at a level of 100-300 ppm. The higher contents (340-730 ppm) observed in the systems with various Me impurities are possibly due to the formation of Me cluster defects including Ag.

*Key words: distribution, cocrystallization, sulfur fugacity, hydrothermal solution, sphalerite, trace elements, noble metals*



## ЦИРКОНОЛИТ – 4М В ПСЕВДОТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{NdO}_{1.5}\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$

Уланова А.С.<sup>1</sup>, Циркунова В.Д.<sup>1,2</sup>, Никольский М.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИГЕМ РАН, <sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова

[ulanova-amina@mail.ru](mailto:ulanova-amina@mail.ru)

**Аннотация.** Наиболее перспективными матрицами для иммобилизации ВАО являются соединения со структурой пироклора, а также ряд других фаз, образующихся в системе  $\text{PЗЭO}_{1.5}\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . Наиболее интересна в данном отношении система  $\text{NdO}_{1.5}\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , поскольку Nd – основной по распространенности элемент в составе редкоземельно-актинидной фракции, а по кристаллохимическим свойствам он является ближайшим аналогом трехвалентных актинидов – Am и Cm. Таким образом, изучение тройной системы  $\text{NdO}_{1.5}\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  необходимо для прогнозирования составов керамик, перспективных в качестве матриц редкоземельно-актинидной фракции ВАО.

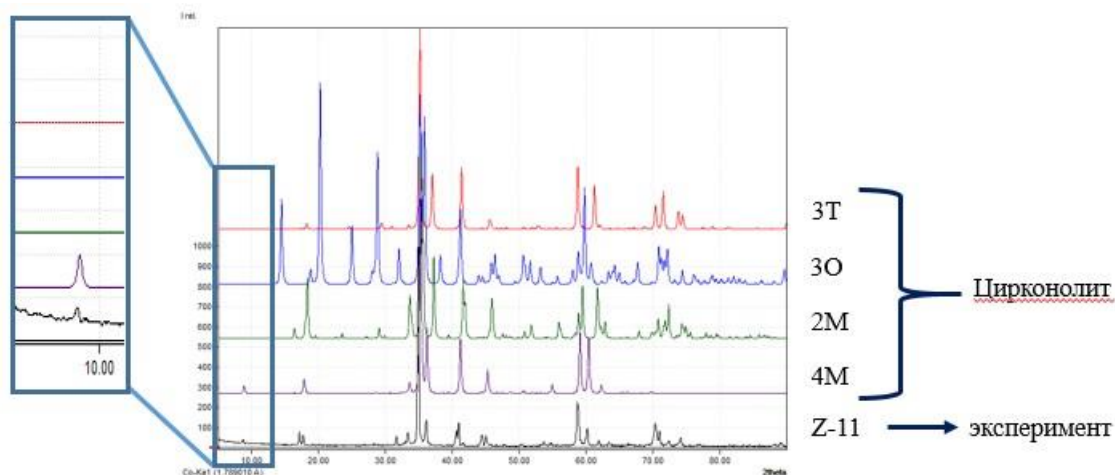
При изучении методом EBSD и XRD образца керамики состава (моль. %) 35  $\text{NdO}_{1.5}$ , 52  $\text{TiO}_2$  и 13  $\text{ZrO}_2$ , спекавшегося при 1500 °С в стеклоуглеродном тигле, были обнаружены следующие фазы: цирконолит-4М, пироклор и рутил. Из литературы известно, что цирконолит-4М является промежуточным членом полисоматического ряда цирконолит-2М - пироклор. Предполагается, что структурный переход из кубического пироклора в моноклинный цирконолит происходит в результате реакции восстановления титана углеродом (продукт возгонки стеклоуглерода)  $4\text{TiO}_2 + \text{C} = 2\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$ .

*Ключевые слова:* цирконолит, высокоактивные отходы, иммобилизация, дифракция обратно рассеянных электронов, сканирующая электронная микроскопия

Развитие ядерной энергетики зависит от создания эффективных приемов обращения с высокоактивными отходами (ВАО) переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ). Наиболее близкий к практическому осуществлению способ заключается в их включении в специальные материалы (матрицы) для размещения в подземном хранилище. В настоящее время для этого применяют стекла боросиликатного и алюмофосфатного состава. Их недостатки известны (Лаверов Н. П. и др., 2008) – это низкая емкость в отношении отходов, увеличение растворимости в воде с ростом температуры, раскristализация стекла при нагревании из-за распада радионуклидов с ухудшением свойств матрицы, образование при контакте с водой коллоидов с высокой подвижностью и др. Стекломатрицы не способны надежно изолировать долгоживущие радионуклиды, в том числе наиболее токсичные актиниды, на время их потенциальной угрозы.

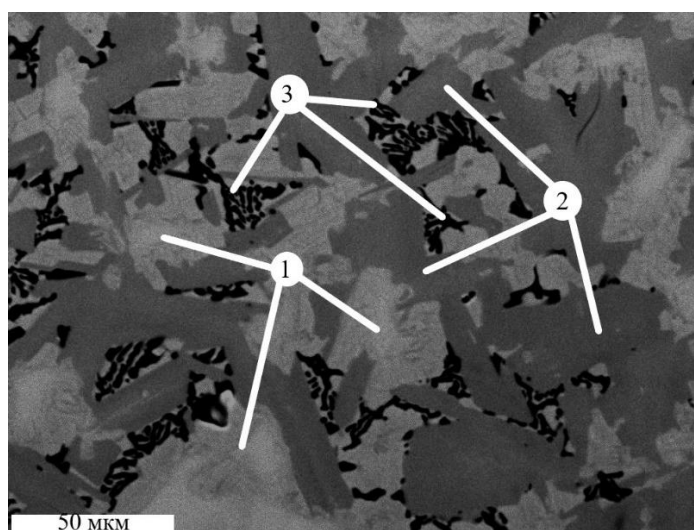
Нами был проведен эксперимент по синтезу керамики при температуре 1500 °С в стеклоуглеродном тигле состава 35 моль.%  $\text{NdO}_{1.5}$ , 52 моль.%  $\text{TiO}_2$  и 13 моль.%  $\text{ZrO}_2$ . Образец спекали в течении 8 часов. Анализ полученной керамики проводился методами порошковой рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии.

По данным XRD образец сложен рутилом, пироклором и цирконолитом. Существует несколько политипных модификаций цирконолита (Coelho, A. A., et. al, 1997): 2М, 4М, 3О и 3Т (цифра указывает количество слоев октаэдров  $\text{TiO}_6$ , буква — симметрию решетки). Цирконолит в образце представлен модификацией 4М, так как только эта модификация имеет дифракционные пики в области малых углов (Рис. 1).



**Рис. 1.** Сопоставление экспериментальной дифракционной картины с расчетными дифракционными картинами политипов цирконолита.

Строение керамики показано на Рис. 2, составы фаз приведены в Табл. 1. Зерна пироксера имеют сечения, форма которых близка к изометричной. По сравнению с номинальной формулой  $A_2B_2O_6O'$  для фазы отмечается дефицит катионов в позиции А и отсутствие аниона  $O'$  в особой позиции. Цирконолит слагает удлиненные кристаллы, окружающие светлые зерна пироксера. Между ними располагаются участки черного цвета, представленные рутилом, в которых имеются мелкие светлые включения. Цвет удлиненных кристаллов меняется от серого до темно серого, что отражается в составах (Табл. 1). Главное различие между пироксерами и цирконолитом проявлено в содержании  $TiO_2$ , в меньшей степени они различаются по содержанию  $ZrO_2$  и  $Nd_2O_3$ . Отметим высокое, содержание  $Nd_2O_3$  в рутиле. Причиной служит захват мелких зерен светлой фазы внутри выделений рутила в ходе ЭДС анализа.



**Рис.2.** BSE изображение образца, 1 - пироксера, 2 – цирконолит-4М, 3 - рутил.

Таблица 1. Составы фаз изученного образца, масс.%, полученных СЭМ/ЭДС анализом.

Образец	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Всего	Формула	
Пирохлор	27.34	17.69	54.98	100	Nd <sub>1.35</sub> (Ti <sub>1.41</sub> Zr <sub>0.59</sub> )O <sub>6.02</sub>	
Рутил	77.76	9.56	12.68	100	(Ti <sub>0.86</sub> Zr <sub>0.07</sub> Nd <sub>0.07</sub> )O <sub>1.97</sub>	
Цирконолит	центр	35.63	19.81	44.55	100	(Nd <sub>1.22</sub> Ti <sub>2.04</sub> Zr <sub>0.74</sub> )O <sub>7.4</sub>
	кайма	38.88	16.02	45.10	100	(Nd <sub>1.2</sub> Ti <sub>2.2</sub> Zr <sub>0.6</sub> )O <sub>7.4</sub>

Для определения ориентировок зёрен пирохлора и цирконолита, образец исследован методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD). В последние годы метод EBSD применяется в ядерной энергетике при анализе топлива (UO<sub>2</sub> или U-Mo) и его оболочек (Zr-Nb сплавы) до и после облучения в реакторе (Smith et al, 2022), а также влияния отжига на строение материалов (Itlis et al., 2017; Jadernas et al., 2018). Анализ карт методом EBSD позволяет определять размеры зерен и ориентацию кристаллов на поверхности образца, выявлять напряженно-деформированное состояние зерен, изучать границы между ними, а также процессы их перекристаллизации. Метод EBSD позволил открыть редкий минерал эльбрусит – U-гранат (Galushkina et al., 2010), зерна которого имеют размер 10 микрон, что осложняет его обнаружение. Известно несколько работ (Tumurugoti et al., 2017; Peterson et al., 2018), где EBSD используется как вспомогательный прием изучения строения и фазового состава матриц отходов. Однако возможности этого метода в комбинации с растровой электронной микроскопией шире (Nikolsky, Yudinsev, 2021; Yudinsev et al., 2021).

На Рис. 4 показана фазовая карта образца, построенная по данным EBSD. Анализ ориентировок (Рис. 5) показал, что зёрна пирохлора в изученном участке в основном ориентированы в направлении [223], а зерна цирконолита - в направлении [130]. При таких ориентировках слои из полиэдров TiO<sub>6</sub> в соседних зернах пирохлора и цирконолита параллельны (Рис. 6). Полученные результаты объясняются восстановлением титана в ходе эксперимента по синтезу по механизму 4TiO<sub>2</sub> + C = 2Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub>. На первом этапе фазообразования формировался пирохлор который в дальнейшем, при восстановлении титана, начал переходить в цирконолит.

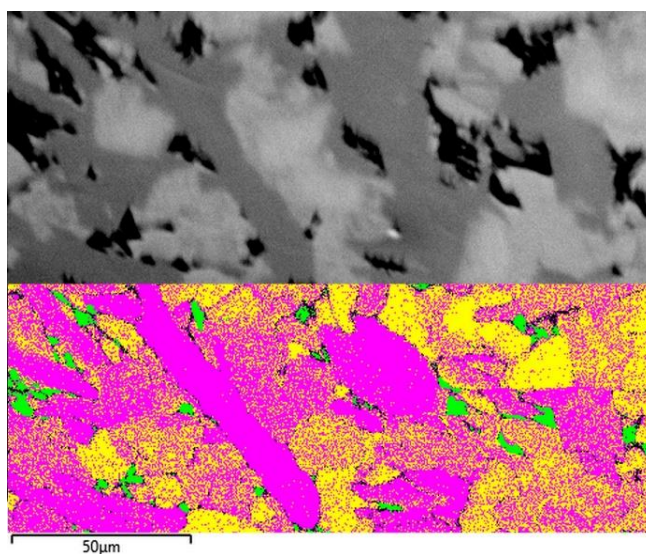


Рис. 4. BSE изображение (сверху) и фазовая EBSD карта (снизу). Красным цветом обозначен цирконолит, зелённым - рутил, синим – пирохлор

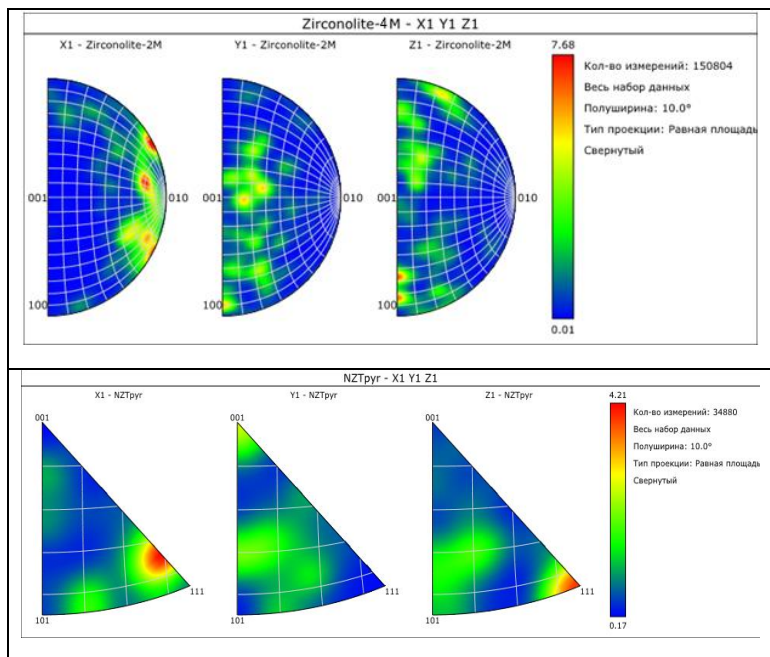
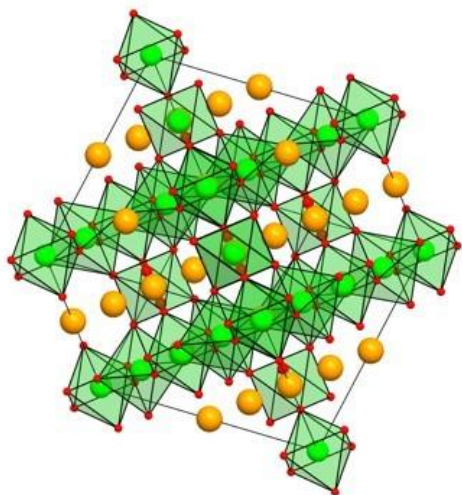


Рис. 5. Распределение ориентировок зерен пироклора и цирконолита на поверхности образца.

Пироклор



Цирконолит -4М

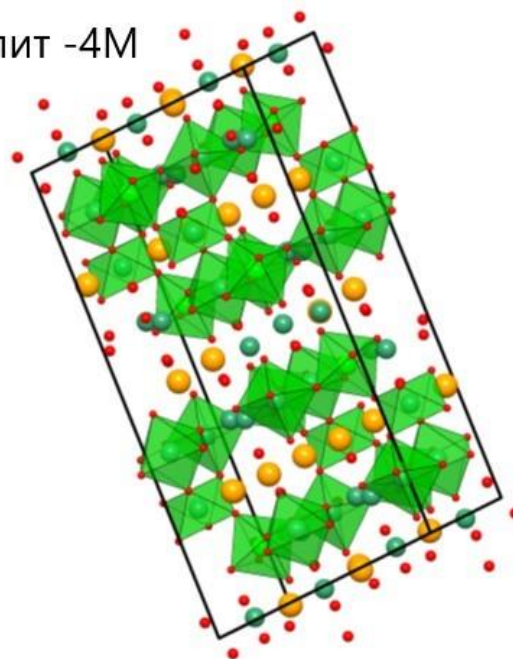


Рис. 6. Структуры пироклора в направлении (223) и цирконолита в направлении (130).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galuskina I.O., Galuskin E.V., Armbruster T., Lazic B., Kusz J., Dzierżanowski P., Winiarski A. Elbrusite-(Zr)—A new uranian garnet from the Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia. *American Mineralogist* 2010, 95(8-9), 1172-1181.
2. Smith C.A., Biswas S., Miller B.D., Kombaiyah B., Frazer D., Keiser D.D., Aitkaliyeva A. High burnup structure formation in U-Mo fuels. *Journal of Nuclear Materials* 2022, 563, 153617.
3. Iltis X., Zacharie-Aubrun I., Ryu H.J., Park J.M., Leenaers A., Yacout A.M., Tarisien N. *Microstructure of as atomized and annealed U-Mo<sub>7</sub> particles: A SEM/EBSD study of grain growth.* *J. Nucl. Mater.* 2017, 495, 249-266.
4. Jadernas D., Gan J., Keiser D., Madden J., Bachhav M., Jue J.F., Robinson A. *Microstructural characterization of as-fabricated and irradiated U-Mo fuel using SEM/EBSD.* *J. Nucl. Mater.* 2018, 509, 1-8.
5. Tumurugoti, P., Clark, B. M., Edwards, D. J., Amoroso, J., & Sundaram, S. K. *Cesium incorporation in hollandite-rich multiphasic ceramic waste forms.* *J. Solid State Chemistry* 2017, 246, 107-112.
6. Peterson J.A., Crum J.V., Riley B.J., Asmussen R.M., Neeway J.J. *Synthesis and characterization of oxyapatite [Ca<sub>2</sub>Nd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>] and mixed-alkaline-earth powellite [(Ca,Sr,Ba)MoO<sub>4</sub>] for a glass-ceramic waste form.* *J. Nucl. Mater.* 2018, 510, 623-634.
7. Nickolsky M.S., Yudintsev S.V. *Electron backscattered diffraction for the study of matrices for immobilization of actinides composed of the murataite-type phases.* *Crystallography Reports* 2021, 66(1), 130–141.
8. Yudintsev S.V., Nickolsky M.S., Nikonov B.S. *Study of Matrices for Immobilization of <sup>99</sup>Tc by the EBSD Method.* *Doklady Earth Sciences* 2021, 500, Pt. 1, 794–801.
9. Лаверов Н. П., Величкин В. И., Омеляненко Б. И. и др. *Изоляция отработавших ядерных материалов (геолого-геохимические основы).* М.: ИФЗ РАН, 2008. 280 с.
10. Coelho, A. A., Cheary, R. W., & Smith, K. L. (1997). *Analysis and Structural Determination of Nd-Substituted Zirconolite-4M.* *Journal of Solid State Chemistry*, 129(2), 346–359. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.7263>

ZIRCONOLITE - 4M IN THE PSEUDO-TERNARY SYSTEM NdO<sub>1.5</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>Ulanova A.S.<sup>1</sup>, Tsirkunova V.D.<sup>1,2</sup>, Nikolsky M.S.<sup>1</sup><sup>1</sup>IGEM RAS, <sup>2</sup>MGU M.V. Lomonosov[ulanova-amina@mail.ru](mailto:ulanova-amina@mail.ru)

**Abstract.** The most promising matrices for HLW immobilization are compounds with the pyrochlore structure, as well as a number of other phases formed in the REEO<sub>1.5</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system. The NdO<sub>1.5</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system is of great interest because Nd is the main element in the composition of the HLW rare earth-actinide fraction, and in terms of crystal chemical properties it is the closest analogue of trivalent actinides - Am and Cm. Thus, the study of the pseudo-ternary system NdO<sub>1.5</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> is necessary to predict the compositions of ceramics that are promising as a matrix of the HLW rare earth-actinide fraction. EBSD and XRD study of a ceramic sample of the composition (mol.%) 35 NdO<sub>1.5</sub>, 52 TiO<sub>2</sub> and 13 ZrO<sub>2</sub>, sintered at 1500 °C in a glassy carbon crucible, revealed zirconolite-4M, pyrochlore and rutile. It is known that zirconolite-4M is an intermediate member of the polysomatic series zirconolite-2M - pyrochlore. The structural transition from cubic pyrochlore to monoclinic zirconolite occurs as a result of the titanium reduction reaction with carbon (sublimation product of glassy carbon) 4TiO<sub>2</sub> + C = 2Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub>.

**Keywords:** zirconolite, high-level waste, immobilization, backscattered electron diffraction, scanning electron microscopy

УДК 549.057; 549.514.51

**РОСТ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА  $\alpha$ -Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub> В БОРНОКИСЛЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ****Ковалев В.Н.<sup>1,2</sup>, Сеткова Т.В.<sup>2</sup>, Балицкий В.С.<sup>2</sup>, Калинин Г.М.<sup>2</sup>, Боровикова Е.Ю.<sup>1</sup>**<sup>1</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва;<sup>2</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН г. Черноголовка[kovvn99.msu16@gmail.com](mailto:kovvn99.msu16@gmail.com)

**Аннотация.** В работе представлены новые экспериментальные данные по выращиванию кристаллов  $\alpha$ -Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub> в борнокислых растворах. Рост кристаллов осуществлен гидротермальным методом температурного перепада в автоклавах в интервале температур 450–650°C и давлении 100 МПа. Установлено существенное влияние температуры эксперимента на скорости роста кристаллов и захват ими примеси германия. Содержание GeO<sub>2</sub> в секторах роста грани (с) варьирует от 13.2 масс.% при 400/450°C до 19.1 масс.% при 600/650°C, что на ~20% выше, чем в кристаллах, выращенных в аналогичных условиях во фторидных растворах. Распределение примеси германия по нарощемому слою кристалла равномерное, отличия в содержаниях примеси в других секторах роста одного кристалла не превышают 2–3 масс.%. Максимальная скорость роста кристалла в направлении базопинакоида (0001)  $V_{(0001)}$  при 600/650°C составляет 0.04 мм/сут, что на 20% меньше, чем при аналогичных РТ-условиях роста во фторидных растворах.

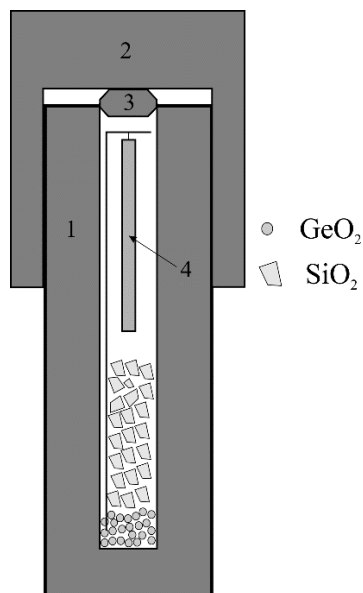
*Ключевые слова:* гидротермальный рост кварца, германий, монокристаллы, пьезоэлектрики, борная кислота

Монокристаллы кварца являются важными пьезоэлектрическим материалом, который исследуют и используют во многих отраслях промышленности более 80 лет. Помимо кварца, существует целое семейство соединений, обладающих кварцеподобной структурой и, как следствие, пьезоэлектрическими свойствами. К ним относятся  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> и соединения типа AXO<sub>4</sub>, где A = Al, Ga, Fe, X = P, As (Philippot et al., 1996). Эти материалы обладают более высокими в сравнение с чистым кварцем значениями пьезоэлектрических констант, однако их выращивание в промышленных масштабах представляет собой сложный процесс и экономически невыгодно. Значимые успехи были сделаны при гидротермальном выращивании кристаллов твердого раствора  $\alpha$ -Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, превосходящего по своим свойствам вышеуказанные соединения. Наибольшую эффективность при выращивании показали фторидные гидротермальные растворы (Балицкий и др., 2004; Балицкий и др., 2009; Ranieri et al., 2011), способствующие более интенсивному растворению кварца и диоксида германия за счет образования гидроксофторидных комплексов типа A(OH)<sub>4-y</sub>F<sub>y</sub> (A = Si, Ge; y – целое число). Использование данного типа растворов позволило выращивать в них кристаллы кварца с высокими содержаниями германия (Балицкий и др., 2017).

Однако при использовании фторидных растворов возникает несколько сопряженных проблем, одна из которых – высокие РТ-условия, которые могут быть воспроизводимы в лабораторных условиях, но не реализуемы в промышленных. Вторая – неоднородность распределения примеси по нарощемому слою и образование двойников (Балицкий и др., 2009). В связи с указанными проблемами методика синтеза должна быть модифицирована.

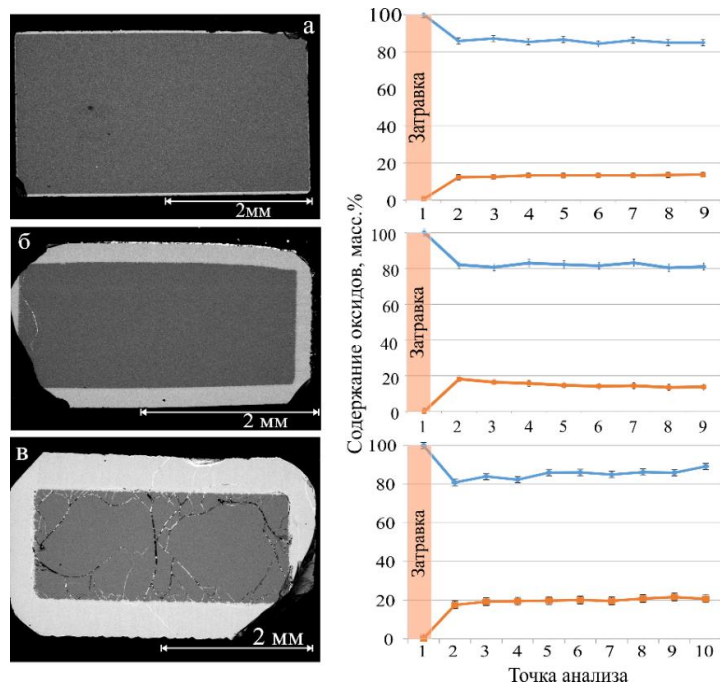
Нами осуществлена работа по модифицированию методики синтеза кристаллов твердого раствора  $\alpha$ -Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub> путем изменения состава минерализующего раствора. В качестве минерализатора взят 30 масс.% раствор борной кислоты. Гидротермальные эксперименты проведены в автоклавах в широком диапазоне температур: T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub> = 400/450°C, 500/550°C, 600/650°C, где T<sub>1</sub> и T<sub>2</sub> – температура в верхней и нижней частях автоклава

соответственно. Величина температурного перепада между зонами растворения и кристаллизации составляет 50°C. Давление в ходе эксперимента оценивали по коэффициенту заполнения автоклава и во всех экспериментах оно составляло 100 МПа. Шихта представляла собой смесь реактива  $\alpha\text{-GeO}_2$  и обломков природного кварца в соотношении 1:25. Затравкой служил монокристаллический кварцевый стержень, который крепили на металлической рамке в верхней части ростовой камеры. Загрузка автоклава приведена на рис.1.



**Рис. 1.** Схема загрузки автоклава для эксперимента. Обозначения: 1 – корпус автоклава, 2 – крышка автоклава, 3 – обтюратор, 4 – затравка.

Из выросших кристаллов изготавливали полированные срезы, на их поверхность напыляли углерод. Исследование полированных срезов осуществлено 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) и программной платформой INCA Energy+. В качестве стандартов на элементы использовался  $\text{SiO}_2$  (Si-K $\alpha$ ) и металлический германий (Ge-K $\alpha$ ). Электронные изображения полированных пластин приведены на рис.2.



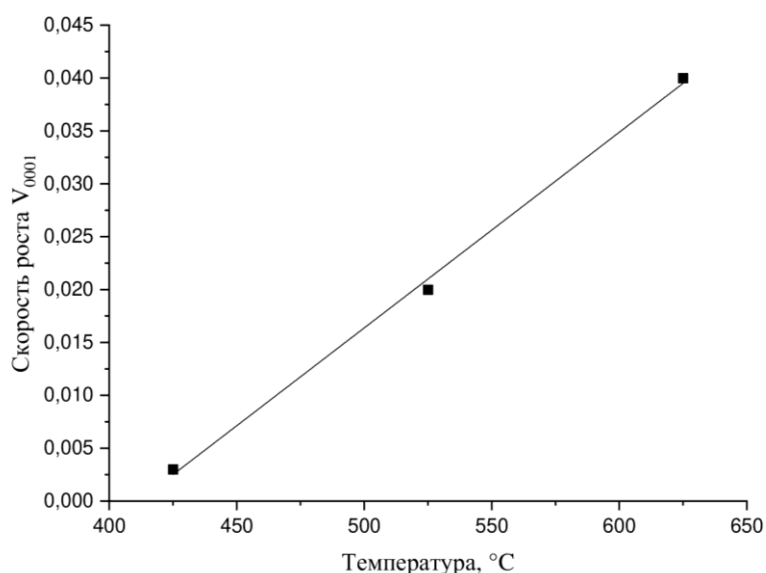
**Рис. 2.** SEM-изображения полированных пластин кристаллов, выросших при: а) 400/450°C, б) 500/550°C и в) 600/650°C.

Справа - графики распределения примеси по нарастшему слою в секторе роста (с). Синяя линия – содержание  $\text{GeO}_2$ , оранжевая –  $\text{SiO}_2$ .

По образованию нарощенного слоя на затравке можно сделать вывод о положительном температурном коэффициенте растворимости компонентов шихты в растворах борной кислоты при РТ-условиях опытов. Использование борнокислых растворов, как видно из графиков распределения примеси германия (см. Рис. 2), приводит к более полному растворению компонентов шихты. Можно предположить, что перенос компонентов осуществляется в виде комплексных гетерополикислот типа  $(\text{H}_3\text{BO}_3)_n(\text{H}_4\text{AO}_4)_m$  ( $A = \text{Si}, \text{Ge}$ ). Данное предположение основано на существовании целой группы боросиликатных минералов, образующихся в природе в условиях, близких к экспериментальным (Годовиков, 1983). Установление стехиометрии комплекса (соотношения в нем кремния и бора) при условиях синтеза представляет собой отдельную исследовательскую задачу.

Температура эксперимента существенно влияет на вхождение примеси германия в нарощенный слой. Среднее содержание  $\text{GeO}_2$  в секторах роста грани  $\langle c \rangle$  варьирует от 13.2 масс.% при 400/450°C до 19.2 масс.% при 600/650°C. Эти содержания на ~20% выше, чем при использовании фторидных растворов при указанных температурах. Также использование борнокислых растворов способствует формированию более однородного нарощенного слоя: разница в содержании германия по секторам роста не превышает 2–3 масс.%.

Температурный режим также оказывает существенное влияние на скорость роста кристалла (Рис.3). В данном случае оценка велась по средней скорости роста кристалла по направлению роста пинакоида (0001).



**Рис. 3.** Зависимость средней скорости роста  $V_{0001}$  от средней температуры эксперимента.

Скорость роста кристаллов линейно увеличивается с ростом температуры. Максимальное зафиксированное значение средней скорости роста составляет 0.04 мм/сут при 600/650°C, что на ~20% меньше скорости роста кристаллов, выращиваемых из фторидных растворов.

*Источники финансирования: работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0002.*



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Годовиков А.А. Минералогия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1983. 647 с.
2. Балицкий Д.В., Балицкий В.С., Бондаренко Г.В. (2009) Экспериментальное изучение влияния условий кристаллизации на захват и распределение примеси германия в синтетическом кварце // Вестник отделения наук о Земле РАН, 1, 27.
3. Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Некрасов А.Н., Балицкая Л.В., Бондаренко Г.В. (2004) Выращивание, структурно-морфологические особенности и некоторые свойства монокристаллов твердых растворов кварца и оксида германия со структурой кварца // Доклады Академии Наук, 396, 1, с. 89–92.
4. Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Пушаровский Д.Ю., Сеткова Т.В., Балицкая Л.В., Некрасов А.Н. (2017) Рост и морфология монокристаллов высокогерманиевого кварца // Доклады Академии наук, 477(5), с.578–581.
5. Ranieri V., Darracq S., Cambon M., Haines J., Cambon O., Largeteau A., Demazeau G. (2011) Hydrothermal Growth and Structural Studies of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  Single Crystals // Inorganic Chemistry, 50, pp. 4632–4639.
6. Philippot E., Palmier D., Pintard M., Goiffon A. (1996) A General Survey of Quartz and Quartz-like Materials: Packing Distorsions, Temperature, and Pressure Effects // Journal of Solid State Chemistry, 123, pp. 1-13.

**GROWTH OF  $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  SOLID SOLUTION SINGLE CRYSTALS IN BORIC ACID  
HYDROTHERMAL SOLUTIONS**

**Kovalev V.N.<sup>1,2</sup>, Setkova T.V.<sup>2</sup>, Balitsky V.S.<sup>2</sup>, Kalinin G.M.<sup>2</sup>, Borovikova E.Yu.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University (Moscow); <sup>2</sup>IEM RAS (Chernogolovka)

[kovvn99.msu16@gmail.com](mailto:kovvn99.msu16@gmail.com)

**Abstract.** We report new experimental data on  $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  crystal growth in boric acid hydrothermal solutions. Crystal growth was carried out by hydrothermal temperature-difference method in autoclaves in the temperature range of 450–650°C and pressure of 100 MPa. A significant influence of temperature on crystal growth rate and incorporation of germanium impurity into grown crystals has been determined. The  $\text{GeO}_2$  content in the  $\langle c \rangle$  growth sectors varies from 13.2 wt.% at 400/450°C to 19.2 wt.% at 600/650°C, which is ~20% higher than in crystals grown in fluoride solutions under similar PT-conditions. The distribution of germanium over the overgrown layer is uniform, the differences in the impurity content in growth sectors do not exceed 2-3 wt.%. The maximum crystal growth rate at 600/650°C along the pinacoid (0001) growth direction  $V_{(0001)}$  is 0.04 mm/day, which is 20% less than of crystals grown in fluoride solutions under the similar PT-conditions

*Key words:* hydrothermal quartz crystals growth, germanium, single crystals, piezoelectric materials, boric acid

## СИНТЕТИЧЕСКИЕ ФАЗЫ ЭВДИАЛИТОВОГО СОСТАВА

Ковальская Т.Н.<sup>1</sup>, Ермолаева В.Н.<sup>1,2</sup>, Чуканов Н.В.<sup>3</sup>, Варламов Д.А.<sup>1</sup>, Ковальский Г.А.<sup>1</sup>,  
Калинин Г.М.<sup>1</sup>, Чайчук К.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН, <sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, <sup>3</sup>Институт проблем химической физики РАН  
tatiana76@iem.ac.ru

**Аннотация.** Минералы, синтетические аналоги эвдиалита, были синтезированы гидротермально при  $T = 600^\circ\text{C}$  и  $P = 2$  кбар из стехиометрической смеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrOCl}_2$  и  $\text{SiO}_2$  с  $\text{Na}:\text{Ca}:\text{Fe}:\text{Zr}:\text{Si}$ , соответствующей конечному члену эвдиалита  $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , в присутствии 1М водных растворов  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaF}$ . В качестве затравки добавляли природный раслакит в количестве 2 мас.% от всей шихты. Продукты были охарактеризованы с помощью порошковой рентгеновской дифракции, ИК- и рамановской спектроскопии, а также электронно-зондового микроанализа. В экспериментах с  $\text{NaCl}$  были получены почти чистые соединения типа эвдиалита. Синтез в присутствии раствора  $\text{NaF}$  привел к образованию F-доминирующего соединения типа эвдиалита, в сростании с раслакитом в качестве основного продукта и эгирином, власовитом и лалондеитом в качестве побочных продуктов. Все синтезированные эвдиалиты богаты Zr и дефицитны по Fe, как и минералы группы эвдиалита из гипералпаитовых пород, родственных фойяитам.

*Ключевые слова:* эвдиалит, гидротермальный синтез, кристаллохимия, щелочные комплексы

В последние годы минералы группы эвдиалита (МГЭ) привлекают повышенное внимание исследователей благодаря необычному сочетанию их качеств. Интерес к этим минералам объясняется несколькими причинами. С одной стороны, они относительно широко распространены. Это типичные акцессорные (иногда и породообразующие) минералы алпаитовых комплексов: многочисленные находки их уже сделаны в десятках щелочных массивов мира. С другой стороны, в отличие от большинства других породообразующих минералов, МГЭ обладают способностью концентрировать ряд редких элементов (Zr, Hf, Nb, REE). МГЭ - это тригональные пространственные группы  $R3m$ ,  $R3m$  или  $R3$ , с параметрами элементарной ячейки  $a = 14.1 - 14.2$ ,  $c = 30.0 - 30.8$  или  $\sim 60 \text{ \AA}$ .

Общая формула МГЭ такова ( $Z = 3$ ; Johnsen et al., 2003):  $\text{N}_1\text{N}_2\text{N}_3\text{N}_4\text{N}_5\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\text{M}_4\text{Z}_3(\text{Si}_{24}\text{O}_{72})\text{O}'_{4-6}\text{X}_1\text{X}_2$ , где  $\text{N}_1-5 = \text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{REE}$ ;  $\text{M}_1 = \text{Ca}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{REE}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Sr}$ ;  $\text{M}_2 = \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $\text{M}_3$  и  $\text{M}_4 = \text{Si}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Na}$ ;  $\text{Z} = \text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Nb}$ ;  $\text{O}' = \text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{X}_1$  и  $\text{X}_2 = \text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ .

Эвдиалит впервые был синтезирован в качестве компонента полиминеральных ассоциаций, включающих эгирин, власовит и другие цирконосиликаты, из смеси с составом  $6\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2 + 6\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  в присутствии  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  или  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , в диапазоне температур  $450 - 550^\circ\text{C}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при давлении от 85 до 700 бар (Кристоф-Мишель-Леви, 1961). В цитируемой работе эвдиалит был идентифицирован по данным порошковой рентгеновской дифракции (PXRD). Он образует псевдогексагональные кристаллы около  $50 \text{ \mu m}$  поперек, которые почти оптически изотропны, с показателем преломления 1.592.

Недавно разложение эвдиалита в различных растворителях было изучено при  $100^\circ\text{C}$  в течение 48 ч (Smirnova et al., 2015). В частности, было показано, что в соляной кислоте от 2 до 10% происходит полное разложение. Взаимодействие эвдиалита с 1-7%-ными растворами щавелевой кислоты приводит к выщелачиванию  $\text{Ca}$ ,  $\text{Na}$  и  $\text{REE}$ , тогда как цирконосиликатный каркас остается.

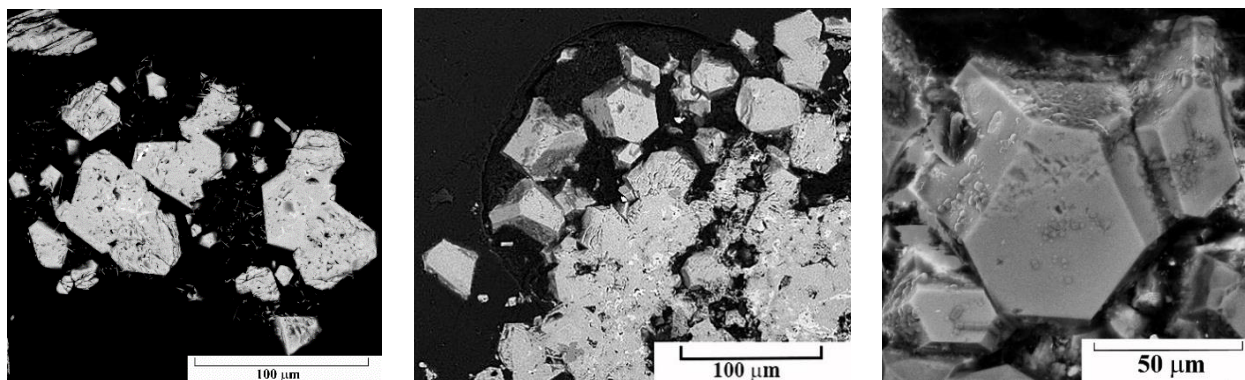
В экспериментах использовали смесь  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrOCl}_2$  и аморфный  $\text{SiO}_2$ , полученный осаждением из раствора тетраэтилортосиликата (Trofimova et al.,

2011). Соотношение Na : Ca : Fe: Zr : Si в смеси соответствовало конечному элементу эвдиалита  $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

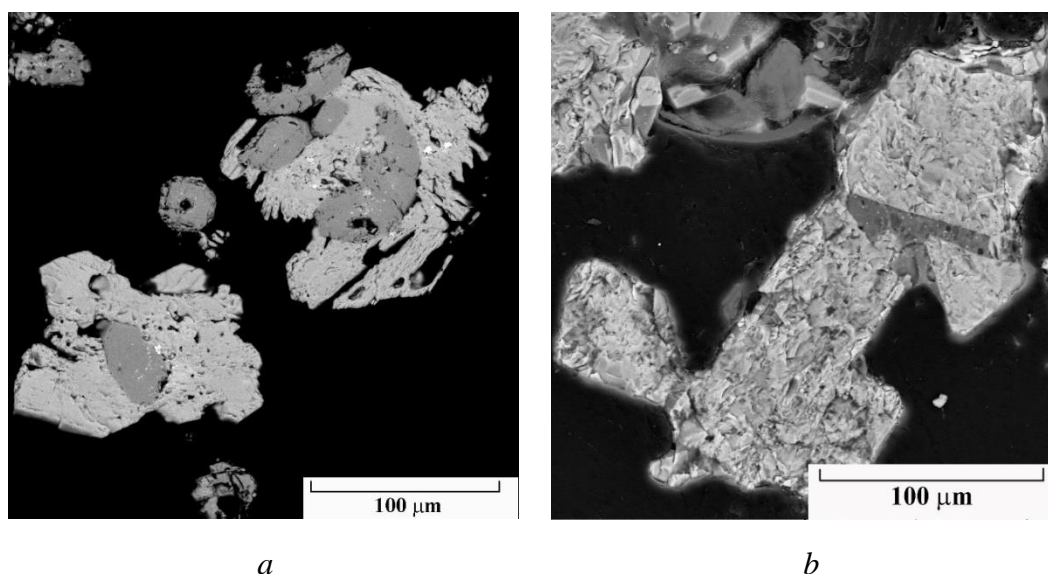
Синтез проводился в реакторах высокого давления с внутренним нагревом UVGD-10000 конструкции ИЭМ РАН. Точность регулировки температуры и давления составляла  $\pm 2^\circ\text{C}$  и  $\pm 50$  бар соответственно. Исходные материалы (150 мг золь-геля и 3 мг затравки) помещали в платиновые ампулы длиной 50 мм, диаметром 4-5 мм и толщиной стенки 0,1 – 0,2 мм. После этого добавляли необходимое количество жидкости, ампулы герметизировали, взвешивали и проверяли на герметичность.

С целью определения роли хлора в образовании эвдиалита, были проведены три опыта по синтезу с различными видами и количествами жидкостей: 100 мл 1М NaCl (опыт 1), 150 мл 1М NaCl (опыт 2), 100 мл 1М NaF (опыт 3). Заполненные ампулы помещали в реакторы и выдерживали при требуемых параметрах TP ( $600^\circ\text{C}$  и 2 кбар) в течение 10 дней. РТ параметры были выбраны на основе данных о формировании эвдиалитсодержащих минеральных комплексов Ловозерского щелочного массива (Когарко и др. 2002). Закалку проводили в изобарных условиях. После экспериментов ампулы взвешивали, чтобы контролировать герметичность.

Продукты, полученные в ходе экспериментов, представляли собой мелкокристаллические агрегаты зеленовато-бежевого цвета. В изображениях BSE (Рис. 1-2), видны хорошо сформированные гексагональные кристаллы новообразованных соединений типа эвдиалита. Аналитические данные приведены в Табл. 1. Продукт, полученный опыте 1, близок Хибинскому типу по содержанию Ca, но, в отличие от типичных МГЭ типа 1, является Fe-дефицитным и обогащенным Zr. Принимая во внимание общие кристаллохимические закономерности для МГЭ, можно сделать вывод, что в кристаллической структуре этого соединения M2 участок имеет смешанную заселенность (Fe + Zr + Na). Для МГЭ, полученных по опыту 2, можно выделить две группы локальных составов, различающихся по содержанию Ca и Fe. Они соответствуют Ca-богатой и Fe-дефицитной разновидности эвдиалита (опыт 2a) и Fe-дефицитному Nb-свободному аналогу голышевита (опыт 2б). Таким образом, эти продукты являются промежуточными между Fe-дефицитными аналогами типа 1 и типа 3.



**Рис. 1.** Гексагональные кристаллы синтезированных соединений типа эвдиалитом: (а) Опыт 1 (полированный участок), (б) Опыт 2а и (в) Опыт2б.



**Рис. 2.** Полированные участки продуктов, полученных в опыте 3: (а) соединение типа эвдиалита (светло-серое) и лалондеит (темно-серое) и (б) кристаллы соединения типа эвдиалита (светло-серое) с включениями эгирина (темно-серое).

**Таблица 1.** Химический состав (мас.%) синтезированных соединений типа эвдиалита (SD = стандартное отклонение; bdl означает “ниже предела обнаружения”).

Component	Опыт 1		Опыт 2a		Опыт 2b		Опыт3	
	Content	SD	Content	SD	Content	SD	Content	SD
Na <sub>2</sub> O	14.76	0.54	12.95	1.04	13.37	0.30	15.59	0.65
CaO	10.77	2.01	13.20	0.57	16.17	0.46	9.10	0.64
FeO	2.88	0.40	3.74	0.33	2.48	0.78	2.26	0.48
SiO <sub>2</sub>	52.35	1.08	51.37	0.37	51.25	0.38	53.26	0.99
ZrO <sub>2</sub>	15.85	1.49	13.63	0.76	13.03	1.17	16.87	1.48
HfO <sub>2</sub>	0.06	0.13	0.35	0.36	0.10	0.19	0.17	0.25
Cl	0.99	0.25	1.03	0.20	1.15	0.16	0.27	0.20
F	bdl	-	bdl	-	bdl	-	0.79	0.29
-O=(Cl,F)	-0.22	0.06	-0.23	0.04	-0.26	0.04	-0.39	0.04
Total	97.43		96.02		97.29		97.93	
Formula coefficients calculated on 26 Si atoms								
Na	14.20		12.70		13.16		14.76	
Ca	5.72		7.16		8.78		4.76	
Fe	1.20		1.58		1.05		0.92	
Si	26.00		26.00		26.00		26.00	
Zr	3.84		3.37		3.22		4.02	
Hf	0.01		0.03		0.01		0.02	
Cl	0.83		0.88		0.99		0.23	
F	0		0		0		1.02	



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Christophe-Michel-Lévy M (1961) Reproduction artificielle de quelques minéraux riches en zirconium (zircon, eudialyte, catapléite, elpidite); comparaison avec leurs conditions naturelles de formation. Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie 84(3):265–269. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1961.5487>
2. Chukanov NV, Pekov IV, Zadov AE, Korovushkin VV., Ekimenkova IA, Rastsvetaeva RK (2003) Ikranite,  $(\text{Na}, \text{H}_3\text{O})_{15}(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{REE})_6\text{Fe}^{3+}_2\text{Zr}_3(\square, \text{Zr})(\square, \text{Si})\text{Si}_{24}\text{O}_{66}(\text{O}, \text{OH})_6\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , and raslakite,  $\text{Na}_{15}\text{Ca}_3\text{Fe}_3(\text{Na}, \text{Zr})_3\text{Zr}_3(\text{Si}, \text{Nb})(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl}, \text{OH})$ , new eudialyte-group minerals from the Lovizero massif. Zapiski Rossiiskogo Mineralogicheskogo Obshchestva (Proceedings of the Russian Mineralogical Society) 132(5):22–33 (in Russian)
3. Chukanov NV, Moiseev MM, Rastsvetaeva RK, Rozenberg KA, Zadov AE, Pekov IV, Korovushkin VV (2005) Golyshevite  $(\text{Na}, \text{Ca})_{10}\text{Ca}_9\text{Fe}_2\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{72}(\text{OH})_3(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  and mogovidite  $\text{Na}_9(\text{Ca}, \text{Na})_6\text{Ca}_6\text{Fe}_2\text{Zr}_3\square\text{Si}_{25}\text{O}_{72}(\text{CO}_3)(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_4$  – new eudialyte-group minerals from hypercalcium pegmatites of Kovdor. Zapiski VMO (Proc. Russ. Miner. Soc.) 6:36–46 (in Russian)
4. Chukanov NV, Aksenov SM, Pekov IV, Belakovskiy DI, Vozchikova SA, Britvin SN (2020) Sergevanite,  $\text{Na}_{15}(\text{Ca}_3\text{Mn}_3)(\text{Na}_2\text{Fe})\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a new eudialyte-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula. The Canadian Mineralogist 58:421–436. <https://doi.org/10.3749/canmin.2000006>
5. Chukanov NV, Vigasina MF, Rastsvetaeva RK, Aksenov SM, Mikhailova JuA, Pekov IV (2022) The evidence of hydrated proton in eudialyte-group minerals based on Raman spectroscopy data. Journal of Raman Spectroscopy. 2022. Vol. 1. DOI: 10.1002/jrs.6343
6. Gritsenko YD, Chukanov NV, Aksenov SM, Pekov IV, Varlamov DA, Pautov LA, Vozchikova SA, Ksenofontov DA, Britvin SN (2020) Odikhinchaite,  $\text{Na}_9\text{Sr}_3[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Na}]\text{Ca}_6\text{Mn}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}(\text{Si}_{24}\text{O}_{72})\text{O}(\text{OH})_3(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a new eudialyte-group mineral from the Odikhincha intrusion, Taimyr Peninsula, Russia. Minerals 10:1062. <https://doi.org/10.3390/min10121062>
7. Johnsen O, Grice JD, Gault A (1998) Kentbrooksite from the Kangerdlugssuaq intrusion, East Greenland, a new Mn-REE-Nb-F end-member in a series within the eudialyte group: Description and crystal structure. Eur. J. Mineral. 10:207–219. <https://doi.org/10.1127/ejm/10/2/0207>
8. Johnsen O, Ferraris G, Gault RA, Grice JD, Kampf AR, Pekov IV (2003) Nomenclature of eudialyte-group minerals. Canadian Mineralogist 41:785–794 <https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.3.785>
9. Kogarko LN, Williams CT, Wooley AR (2002) Chemical Evolution and Petrogenetic Implications of Loparite in the Layered, Agpaitic Lovozero Complex, Kola Peninsula, Russia. Mineral. Petrol. 74: 1–24 <https://doi.org/10.1007/s710-002-8213-2>
10. Moiseev MM, Chukanov NV (2006) Mineralogy of alkaline pegmatites and hydrothermalites of the Kovdor massif. New Data on Minerals 41:56–70
11. Rastsvetaeva RK, Chukanov NV, Aksenov SM (2012) Eudialyte-group minerals. Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod. 230 pp. (in Russian)
12. Rastsvetaeva RK, Chukanov NV, Zaitsev VA, Aksenov SM, Viktorova KA (2018) Crystal structure of Cl-deficient analogue of taseqite from Odikhincha Massif. Crystallography Reports 63(3):349–357. <https://doi.org/10.1134/S1063774518030240>
13. Rastsvetaeva RK, Chukanov NV, Pekov IV, Schäfer Ch, Van KV (2020a) New data on the isomorphism in eudialyte-group minerals. 1. Crystal chemistry of eudialyte-group members with Na incorporated into the framework as a marker of hyperagpaitic conditions. Minerals 10:87–102. <https://doi.org/10.3390/min10070587>
14. Rastsvetaeva RK, Chukanov NV (2020b) New data on the isomorphism in eudialyte-group minerals. 2. Crystal-chemical mechanisms of blocky isomorphism at the key sites (a review). Minerals 10:720. <https://doi.org/10.3390/min10080720>

15. Rozenberg KA, Rastsvetaeva RK, Chukanov NV, Verin IA (2005) Crystal structure of golyshchite. *Crystallography Reports* 50(4):539-543. <https://doi.org/10.1134/1.1996727>
16. Sitarz M, Handke M, Mozgawa W (2000) Identification of silicoxy rings in SiO<sub>2</sub> based on IR spectra. *Spectrochimica Acta A* 56A(9):1819-1823. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00241-9](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00241-9)
17. Смирнова Т.Н., Пеков И.В., Варламов Д.А., Ковальская Т.Н., Бычков А.Ю., Бычкова Я.В. в сборнике Онтогенез, филогения, система минералогии. Материалы Всероссийской конференции, Миасс, 2015, место издания Институт минералогии УрО РАН Миасс, с. 167-170
18. Trofimova EYu, Aleksenskii AE, Grudinkin SA, Korkin IV, Kurdyukov DA, Golubev VG Effect of tetraethoxysilane pretreatment on synthesis of colloidal particles of amorphous silicon dioxide. *Colloid Journal* 73(4):546-550 <https://doi.org/10.1134/s1061933x11040156>

### SYNTHETIC PHASES OF EUDIALYTE COMPOSITION

Kovalskaya T.N.<sup>1</sup>, Ermolaeva V.N.<sup>1,2</sup>, Chukanov N.V.<sup>3</sup>, Varlamov D.A.<sup>1</sup>,  
Kovalskii G.A.<sup>1</sup>, Kalinin G.M.<sup>1</sup>, Chaichuk K.D.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS,*

<sup>2</sup>*Vernadsky Institute of Geochemistry and analytical chemistry RAS,*

<sup>3</sup>*Institute of Problems of Chemical Physics RAS*

*tatiana76@iem.ac.ru*

**Abstract.** Minerals, synthetic analogs of eudialyte, were synthesized hydrothermally at T = 600°C and P = 2 kbar from a stoichiometric mixture of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrOCl<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub> with Na:Ca:Fe:Zr:Si corresponding to the end member of eudialyte Na<sub>15</sub>Ca<sub>6</sub>Fe<sub>3</sub>Zr<sub>3</sub>Si<sub>7</sub>(Si<sub>25</sub>O<sub>73</sub>)(OH)Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, in the presence of 1M aqueous solutions of NaCl and NaF. Natural raslakite was added as a seed in an amount of 2 wt.% of the total mixture. The products were characterized by X-ray powder diffraction, IR and Raman spectroscopy, and electron probe microanalysis. Almost pure compounds of the eudialyte type were obtained in experiments with NaCl. Synthesis in the presence of a NaF solution led to the formation of an F-dominant eudialyte type compound, intergrown with raslakite as the main product and aegirine, vlasovite, and lalondeite as side products. All synthesized eudialytes are rich in Zr and deficient in Fe, as are the minerals of the eudialyte group from hyperagpaitic rocks related to foyaites.

**Keywords:** eudialyte, hydrothermal synthesis, crystal chemistry, peralkaline complexes

УДК 544.31

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРЕННЕРИТА ( $\text{AgAu}_4\text{Te}_{10}$ ИЛИ $\text{AgAu}_3\text{Te}_8$ ) МЕТОДОМ ЭДС С ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$

Воронин М.В., Осадчий Е.Г., Бричкина Е.А., Осадчий В.О.

Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского  
Российской академии наук (ИЭМ РАН)

[brichkina@iem.ac.ru](mailto:brichkina@iem.ac.ru)

**Аннотация.** Методом электродвижущих сил (ЭДС) в системе Ag-Au-Te впервые определены термодинамические свойства креннерита ( $\text{AgAu}_4\text{Te}_{10}$  или  $\text{AgAu}_3\text{Te}_8$ ), которые рассчитаны из температурной зависимости ЭДС полностью твердотельной электрохимической ячейки с общим газовым пространством:

(-) Pt |  $\text{C}_{(\text{graphite})}$  | Ag |  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  | Te,  $\text{AuTe}_2$ ,  $\text{AgAu}_4\text{Te}_{10}$  ( $\text{AgAu}_3\text{Te}_8$ ) |  $\text{C}_{(\text{graphite})}$  | Pt (+)  
отвечающей виртуальной химической реакции:  $\text{Ag} + 2\text{Te} + 4\text{AuTe}_2 = \text{AgAu}_4\text{Te}_{10}$  или  $\text{Ag} + 2\text{Te} + 3\text{AuTe}_2 = \text{AgAu}_3\text{Te}_8$ .

Измерения проводились в температурном диапазоне 332К – 485К при атмосферном давлении чистого аргона. В результате были определены стандартные термодинамические свойства креннерита при давлении 1 бар ( $10^5$  Па):  $\Delta_r G^0 = -96.11$  кДж·моль<sup>-1</sup>;  $S^0 = 724.4$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;  $\Delta_r H^0 = -97.08$  кДж·моль<sup>-1</sup> для состава  $\text{AgAu}_4\text{Te}_{10}$  или  $\Delta_r G^0 = -78.91$  кДж·моль<sup>-1</sup>;  $S^0 = 582.7$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;  $\Delta_r H^0 = -78.46$  кДж·моль<sup>-1</sup> для состава  $\text{AgAu}_3\text{Te}_8$ .

**Ключевые слова:**  $\text{AuTe}_2$ , калаверит,  $\text{AgAu}_4\text{Te}_{10}$  ( $\text{AgAu}_3\text{Te}_8$ ), креннерит, метод электродвижущих сил, система Ag-Au-Te.

### Введение

В кристаллографических исследованиях креннерит описан как фаза с ромбической сингонией, пространственная группа *Pma2* и параметрами решетки  $a=1.658$  нм;  $b=0.8849$  нм;  $c=0.4464$  нм с химической формулой  $\text{Au}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Te}_2$  (Pertlik, 1984), что соответствует составу  $\text{AgAu}_4\text{Te}_{10}$ . В минералогических исследованиях природный креннерит известен как фаза переменного состава с идентичными структурными данными и принятой формулой минерала  $\text{AgAu}_3\text{Te}_8$  (Dye, Smyth, 2012), что находится в противоречии с фазовыми отношениями в сечении калаверит ( $\text{AuTe}_2$ )-креннерит-сильванит ( $\text{AgAuTe}_4$ ) фазовой диаграммы Ag-Au-Te (Cabri, 1965), исходя из которых, состав креннерита должен соответствовать  $\text{AgAu}_4\text{Te}_{10}$ . При этом в работе (Cabri, 1965) отмечается, что креннерит имеет область гомогенности, изменяющуюся с температурой, но состав  $\text{AgAu}_3\text{Te}_8$  реализуется только при температуре перитектики сильванита. Указанные противоречия послужили причиной того, что в данной работе полученные экспериментальные результаты пересчитаны для двух составов.

### Теоретическое обоснование измерений

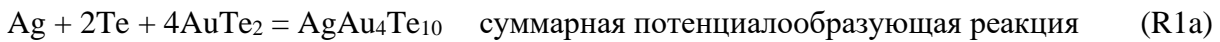
Для определения температурной зависимости энергии Гиббса для реакции образования креннерита электрохимический процесс, в зависимости от используемой формулы минерала, записывается следующим образом:

$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + e^-$  левый электрод (система сравнения),

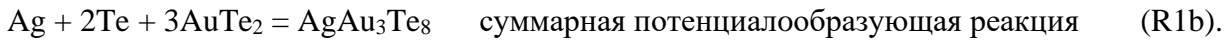
$\text{Ag}^+ + e^- + 2\text{Te} + 4\text{AuTe}_2 = \text{AgAu}_4\text{Te}_{10}$

или правый электрод (система образца),





или



Реакция (R1) реализована в электрохимической ячейке:



### Экспериментальная часть

*Реактивы.* Для синтеза фаз использовались порошок Te (99.9999%), полученный методом зонной плавки, золото (99.99%) и серебро (99.99%) в виде листа толщиной 0.2 мм. Поликристаллический суперионик  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  (99.99%) был изготовлен в Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (Черноголовка).

*Синтез фаз.* Калаверит и креннерит получены прямым синтезом из элементов («сухой синтез»). Смесь помещалась в ампулу из кварцевого стекла, ампула откачивалась до 0.15 Па и эвакуировалась в пламени кислородной горелки, а затем вещество нагревалось до плавления в пламени кислородной горелки. Отжиг полученного сплава проводился в горизонтальной печи сопротивления при температуре 623 К. Охлаждение ампулы происходило на воздухе.

Фазовый состав системы образца до и после опыта подтверждался рентгенофазовым анализом: карта #85-1310 для  $\text{AuTe}_2$  (Schutte, De Voer, 1988) и карта #75-1413 для  $\text{AgAu}_4\text{Te}_{10}$  ( $\text{AgAu}_3\text{Te}_8$ ) (Pertlik, 1984).

*Изготовление компонентов ЭДС ячейки.* Инертные электроды изготавливались из графитового стержня для спектрального анализа диаметром 6 мм, которые соединялись с платиновой проволокой. Электрод системы сравнения представлял собой таблетку из серебра диаметром ~6 мм и высотой 3 мм.

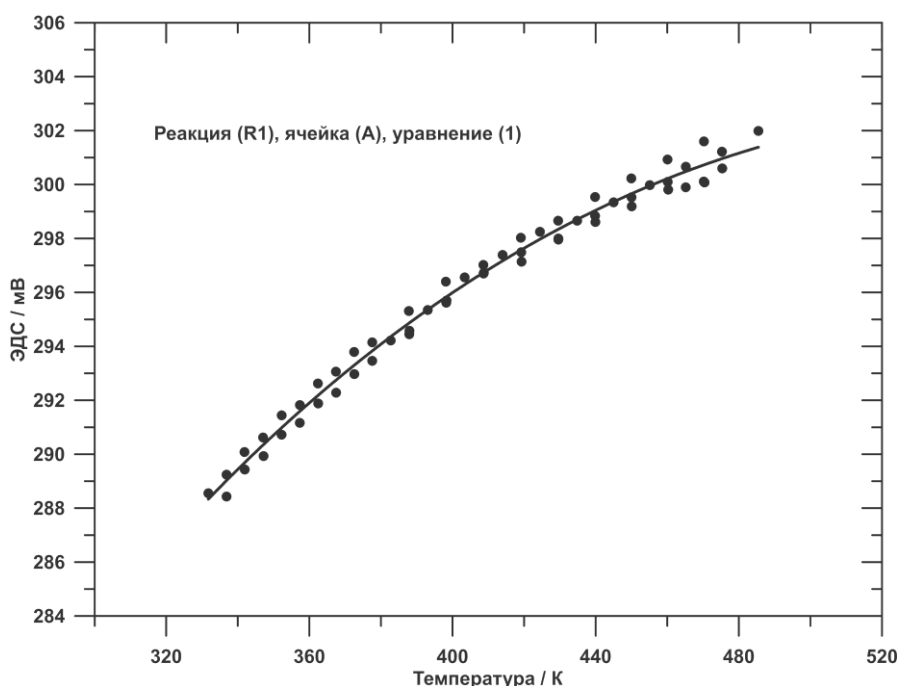
В качестве твердого электролита использовался поликристаллический  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Примерно 0.4 грамма электролита в виде порошка прессовалось при нагрузке 2.5 тонны в таблетку диаметром 6 мм и высотой 3 мм.

Для изготовления электрода системы образца смесь  $\text{AuTe}_2 + \text{AgAu}_4\text{Te}_{10}$  ( $\text{AgAu}_3\text{Te}_8$ ) + Te перетиралась (гомогенизировалась) в агатовой ступке и прессовалась под нагрузкой 2.5 тонны в таблетку диаметром ~6 мм и высотой 3-4 мм.

*Устройство гальванической ячейки.* Ячейка собиралась в держателе ячейки в виде трубки из кварцевого стекла (внутренний диаметр ~ 6.1 мм). Подробное описание экспериментальной установки с твердыми электролитами и методика работы с ней приведены в (Воронин, Осадчий, 2011). Измерения производились в токе сухого аргона (2-3  $\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ ) для предотвращения окисления частей ячейки.

## Результаты ЭДС измерений

Экспериментальные значения ( $T$ ) ячейки (A) приведены на Рисунке 1.



**Рис.1.** Температурная зависимость ЭДС ячейки (A) от температуры.

$E(T)$  зависимость имеет вид плавной кривой и описывается логарифмическим уравнением:

$$E(A), \text{ мВ} = 157.48 + 1.8886 \cdot T - 0.25743 \cdot T \ln(T), \quad (1)$$

( $332 < T/\text{K} < 485$ ),  $k = 59$ ,  $R^2 = 0.9896$ .

Для уравнения приводится температурный диапазон измерений, количество экспериментальных  $E/T$  точек ( $k$ ) и коэффициент детерминации ( $R^2$ ). Уравнение (1) получено по результатам обработки 59  $E/T$  точек методом наименьших квадратов, полученных в ячейках с твердым электролитом  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ .

Зная температурную зависимость ЭДС ячейки (A), используя основные уравнения термодинамики, можно определить следующие термодинамические функции:

$$\Delta_r G (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -nFE \times 10^{-3}$$

$$\Delta_r S (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = nF \cdot (dE/dT) \times 10^{-3}$$

$$\Delta_r H (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -nF \cdot [E - (dE/dT) \cdot T] \times 10^{-3}$$

где  $n = 1$  – число электронов, участвующих в реакции (R1),  $F = 96485.33289 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$  – постоянная Фарадея, а  $E$  – ЭДС в милливольтках.

С использованием вспомогательных данных для элементов и калаверита, взятых из (Varin, 1995) (Табл. 1), были рассчитаны стандартные термодинамические свойства образования креннерита из элементов при давлении 1 бар ( $10^5 \text{ Па}$ ):  $\Delta_f G^0 = -96.11 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $S^0 = 724.4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^0 = -97.08 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  для состава  $\text{AgAu}_4\text{Te}_{10}$  или  $\Delta_f G^0 = -78.91 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $S = 582.7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^0 = -78.46 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  для состава  $\text{AgAu}_3\text{Te}_8$ .

**Таблица. 1.** Стандартные термодинамические величины креннерита и вспомогательные данные для элементов и AuTe<sub>2</sub> при 298.15 К и давлении 1 бар.

Соединение	$\Delta_f G^\circ$ (кДж·моль <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^\circ$ (кДж·моль <sup>-1</sup> )	Примечание (ссылка)
Ag	0	42.677	0	Barin, 1995
Au	0	47.497	0	—//—
Te	0	49.497	0	—//—
AuTe <sub>2</sub>	-17.194	141.712	-18.619	—//—
AgAu <sub>4</sub> Te <sub>10</sub>	-96.11	724.4	-97.08	реакция (R1a)
AgAu <sub>3</sub> Te <sub>8</sub>	-78.91	582.7	-78.46	реакция (R1b)

*Источник финансирования: грант РФФИ 19-05-00482а.*

*Благодарности: Авторы благодарят Н.А. Дрожжину за проведение РФА.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронин М.В., Осадчий Е.Г. (2011). Определение термодинамических свойств селенида серебра методом гальванической ячейки с твердыми и жидкими электролитами // Электрохимия, Т. 47, № 4, С. 446-452.
2. Barin I., Thermochemical data of pure substances, vol. 1 and 2, VCH-Verlag-Ges., 1995
3. Cabri L.J. Phase relations in the Au-Ag-Te systems and their mineralogical significance // Economic Geology, 1965, V. 60, No. 8, P. 1569-1606.
4. Dye M.D., Smyth J.R. The crystal structure and genesis of krennerite, Au<sub>3</sub>AgTe<sub>8</sub> // The Canadian Mineralogist, 2012, V. 50, No. 1, P. 119-127.
5. Pertlik F. Crystal chemistry of natural tellurides II: Redetermination of the crystal structure of krennerite, (Au<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>)Te<sub>2</sub> with x~0.2 // Tscherma's Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 1984, V. 33, No 4, P. 253-262.
6. Schutte W.J., De Boer J.L. Valence fluctuations in the incommensurately modulated structure of calaverite AuTe<sub>2</sub> // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 1988, V. 44, No. 5, P. 486-494.

#### **THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF KRENNERITE (AgAu<sub>4</sub>Te<sub>10</sub> OR AgAu<sub>3</sub>Te<sub>8</sub>): EMF METHOD WITH SOLID ELECTROLYTE Ag<sub>4</sub>RbI<sub>5</sub>**

**Voronin M.V., Osadchii E.G., Brichkina E.A., Osadchii V.O.**

*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences*

[brichkina@iem.ac.ru](mailto:brichkina@iem.ac.ru)

**Abstract.** For the first time, the thermodynamic properties of krennerite (AgAu<sub>4</sub>Te<sub>10</sub> and AgAu<sub>3</sub>Te<sub>8</sub>) were determined. The calculations of the thermodynamic functions were made from the temperature dependence of the electromotive forces (EMF). The measurements were carried out in the field of Ag-Au-Te system by the method of EMF in a completely solid-state electrochemical cell with a common gas space:

(-) Pt | C<sub>(graphite)</sub> | Ag | RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> | Te, AuTe<sub>2</sub>, AgAu<sub>4</sub>Te<sub>10</sub> (AgAu<sub>3</sub>Te<sub>8</sub>) | C<sub>(graphite)</sub> | Pt (+)

that corresponds the next virtual chemical reaction:

Ag + 2Te + 4AuTe<sub>2</sub> = AgAu<sub>4</sub>Te<sub>10</sub> or Ag + 2Te + 3AuTe<sub>2</sub> = AgAu<sub>3</sub>Te<sub>8</sub>.

The temperature range of measurements is 332K – 485K and the atmospheric pressure of pure argon. The standard thermodynamic properties of krennerite at standard pressure 1 bar (10<sup>5</sup> Pa) have the next values:  $\Delta_f G^\circ = -96.11$  kJ·mol<sup>-1</sup>;  $S^\circ = 724.4$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>;  $\Delta_f H^\circ = -97.08$  kJ·mol<sup>-1</sup> for AgAu<sub>4</sub>Te<sub>10</sub> composition and  $\Delta_f G^\circ = -78.91$  kJ·mol<sup>-1</sup>;  $S^\circ = 582.7$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>;  $\Delta_f H^\circ = -78.46$  kJ·mol<sup>-1</sup> for AgAu<sub>3</sub>Te<sub>8</sub> composition.

*Key words:* AuTe<sub>2</sub>, calaverite, AgAu<sub>4</sub>Te<sub>10</sub> (AgAu<sub>3</sub>Te<sub>8</sub>), krennerite, electromotive force method, Ag-Au-Te system.

**СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ NaCl В ВОДНОМ ФЛЮИДЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ  
ДО 1000°C И ДАВЛЕНИЯХ ДО 20 КБАР.  
РАСЧЕТ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

**Иванов М.В., Александрович О.В.**

*Институт Геологии и Геохронологии Докембрия РАН, Санкт-Петербург  
m.v.ivanov@ipgg.ru*

**Аннотация.** Диссоциация электролитов, входящих в состав глубинных флюидов, оказывает принципиальное влияние на их кислотно-щелочные и транспортные свойства, их реактивную способность, термодинамические свойства и фазовое состояние флюида. Такого рода информация в отношении глубинных флюидов в настоящее время крайне фрагментарна. При помощи метода классической молекулярной динамики (МД) нами произведён расчёт степени диссоциации NaCl в водном флюиде для большого набора точек в диапазоне  $T = 400^{\circ}\text{C}-1000^{\circ}\text{C}$  и  $P = 0.5-20$  кбар при моляльных концентрациях от 0.05м до 2м. Концентрационная зависимость степени диссоциации следует закону Дебая-Хюккеля с зависящими от  $P$  и  $T$  параметрами. Результаты расчета позволили создать простую численную модель для константы диссоциации в зависимости от  $P$ ,  $T$  и концентрации NaCl.

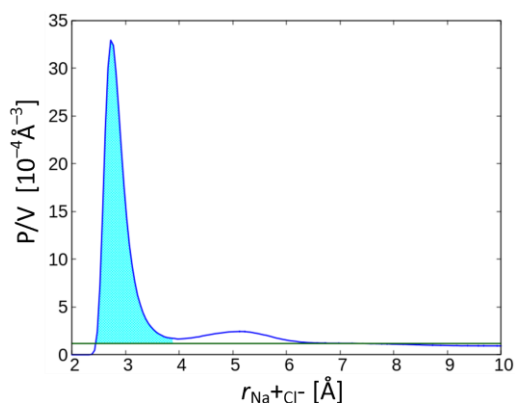
*Ключевые слова:* водно-солевой флюид, высокая температура, высокое давление, диссоциация электролита, ассоциация ионов, молекулярная динамика, компьютерное моделирование, константа диссоциации

Важнейшим свойством геологических флюидов является их способность к растворению породообразующего и рудного вещества, его переносу и отложению, в частности, формирования гидротермальных месторождений золота и других металлов (Cu, Ag, Pd, V, U и многие другие). Перенос породообразующего и рудного вещества в основном осуществляется водно-солевыми флюидами, в то время как флюиды, не содержащие солей и других электролитов, обладают минимальными возможностями для транспорта вещества. Содержание гидратированных ионов, определяющее реакционную и транспортную способность флюида, зависит как от концентрации соли, так и от степени её диссоциации. Последняя зависит от давления и температуры и может очень существенно отличаться от её значения в нормальных условиях. Вызванное изменением внешних условий (например, снижением давления, ведущим к уменьшению плотности сверхкритического флюида) снижение степени диссоциации растворённых солей может вызывать выпадение породообразующего и рудного вещества из флюида. Как экспериментальные, так и теоретические результаты по степени диссоциации солей геологических флюидов малочисленны, фрагментарны и не дают возможности создания рабочего инструмента, который бы позволил простое для осуществления в практике геологических исследований определение концентрации катионов и анионов в водно-солевом флюиде исходя из температуры, давления и концентрации солей.

**Метод расчёта.** Целью данной работы являлось получение в расчёте методом молекулярной динамики (МД) значений степени диссоциации наиболее распространённой соли глубинных флюидов NaCl в сверхкритическом водном флюиде в диапазоне температур 400-1000°C, давлений 0.5-20кбар и концентрациях до моляльности 2 моль/кг. Для расчётов использовалась программа классической молекулярной динамики MDynaMix (Lyubartsev, Laaksonen, 2000; [www.for.su.se/~sasha/mdynamix/](http://www.for.su.se/~sasha/mdynamix/)). Молекулы воды описывались широко используемой моделью SPC/fw (гибкая модель молекул воды с Леннард-Джонсовским и кулоновским взаимодействием с окружающими частицами и потенциалом Морзе для внутримолекулярных колебательных степеней свободы). Для взаимодействия ионов  $\text{Cl}^-$  и

$\text{Na}^+$  между собой и с молекулами воды мы использовали модель (Mirzoev, Lubartsev, 2011). Основной массив расчётов производился для системы, состоящей из одной пары ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$  и от 32 до 1024 молекул воды (от 1.73m до 0.054m). Система находилась в кубическом ящике с периодическими условиями на границах. Заданная температура поддерживалась при помощи техники термостата Noze. Давление фиксировалось подбором размера ящика.

**Определение диссоциированного/ассоциированного состояния NaCl.** Радиальное распределение пространственной вероятности нахождения одного из ионов, например,  $\text{Na}^+$ ,



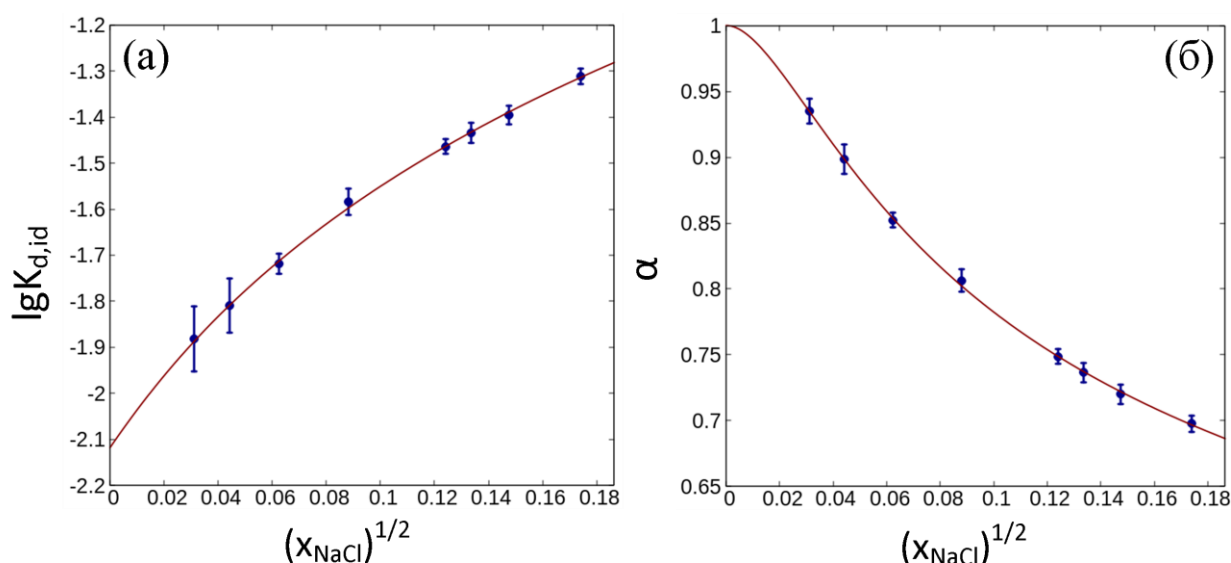
**Рис. 1.** Пространственная вероятность нахождения ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  на расстоянии  $r$ . Закрашена область, соответствующая связанному состоянию ионов.

на расстоянии  $r$  от его парного иона, например,  $\text{Cl}^-$ , для  $T = 700^\circ\text{C}$ ,  $P = 10$  кбар, 256 молекул воды на одну пару ионов  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  представлено на рис. 1. В отсутствие взаимодействия между ионами вероятность нахождения одного из них в некотором элементе объёма была бы независима от расстояния до второго иона и определялась бы только величиной полного объёма, в котором находится пара  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ . Соответствующая пространственная плотности вероятности показана на рисунке горизонтальной зелёной линией. Реальная расчётная плотность вероятности имеет форму кривой с двумя отчетливо выраженными пиками. В связанном состоянии молекулы NaCl ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  должны находиться на расстояниях внутри первого пика.

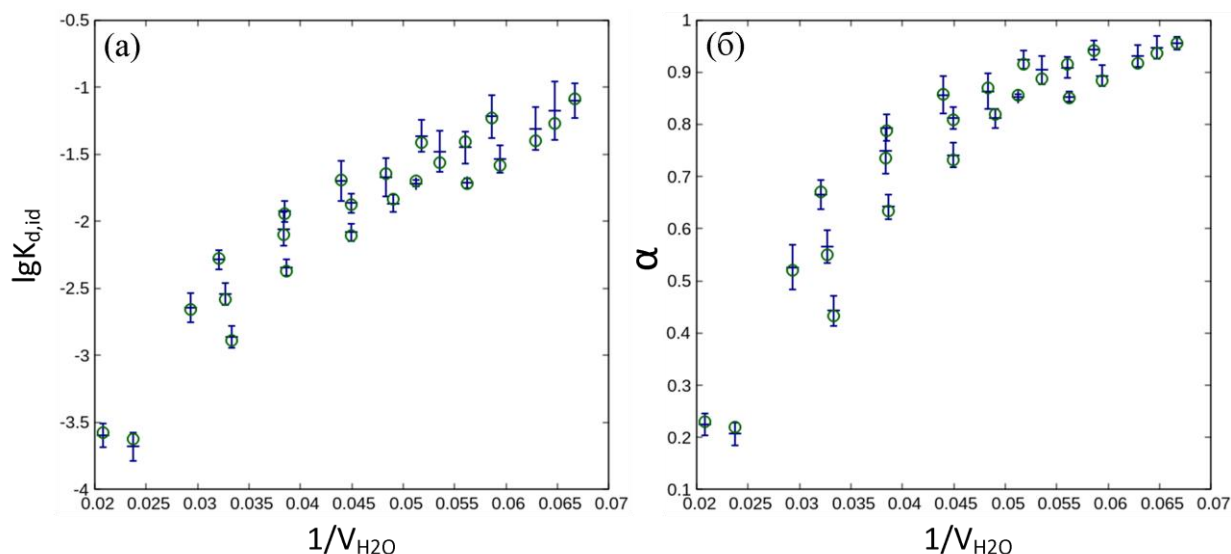
Такое определение является достаточно грубым, так

как не учитывает возможность кратковременного сближения ионов без образования связанного состояния. Чтобы не учитывать такого рода события как образование молекулы NaCl мы вычитали вероятность, соответствующую средней плотности из полной вероятности, соответствующей первому пику. Таким путём вычислялась доля ассоциированных молекул NaCl  $1 - \alpha$  и степень их диссоциации  $\alpha$ .

**Константа диссоциации в теории Дебая-Хюккеля.** Полученное в методе молекулярной динамики значение величины  $\alpha$  позволяет вычислить идеальную константу



**Рис. 2.** Результаты расчёта методом молекулярной динамики степени диссоциации  $\alpha$  и идеальной константы диссоциации  $K_{d,id}$  NaCl в водном флюиде при  $T=700^\circ\text{C}$ ,  $P=10$  кбар при различных мольных долях NaCl (точки). Красная кривая на графике для  $K_{d,id}$  – аппроксимация, получена путём фитирования результатов расчёта при помощи трёхпараметрической формулы теории Дебая-Хюккеля. Кривая для  $\alpha$  получена из кривой для  $K_{d,id}$  при помощи формулы (2).



**Рис. 3.** Зависимость от обратного мольного объёма воды степени диссоциации  $\alpha$  и идеальной константы диссоциации  $K_{d,id}$  NaCl в водном флюиде с мольной долей соли  $x_{NaCl}=1/257$  для ряда комбинаций  $P$  и  $T$  (знаки  $+$  с величинами погрешности). Кружки на графике для  $\lg K_{d,id}$  – значения, даваемые аппроксимирующей формулой (7). Кружки на графике для  $\alpha$  – аппроксимация с помощью формул (6), (2).

диссоциации  $K_{d,id}$  молекул NaCl

$$K_{d,id} = \frac{[Na^+][Cl^-]}{[NaCl]_{ass}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} x_{NaCl,stoich} \quad (1)$$

Формула, обратная к формуле (1) позволяет получать  $\alpha$  из известной величины  $K_{d,id}$

$$\alpha = \frac{K_{d,id}}{2x_{NaCl}} \left( \sqrt{1 + 4x_{NaCl} / K_{d,id}} - 1 \right) \quad (2)$$

Здесь  $x_{NaCl,stoich} = x_{NaCl}$  полная мольная доля NaCl как в диссоциированной, так и в

**Таблица 1.** Рассчитанные степени диссоциации и классические константы диссоциации для флюида с  $x_{NaCl}=1/257$  для ряда комбинаций  $P$  и  $T$ .

$T^{\circ}C$	$P$ [кбар]	$1/V_{H_2O}$	$\alpha$	$\Delta\alpha$	$\lg K_{d,id}$	$\Delta \lg K_{d,id}$
400	0.5	0.032	0.666	0.028	-2.29	0.07
400	1	0.038	0.793	0.025	-1.93	0.08
400	2	0.044	0.856	0.036	-1.70	0.15
400	5	0.052	0.923	0.018	-1.36	0.12
400	10	0.059	0.943	0.018	-1.22	0.16
400	20	0.067	0.955	0.012	-1.10	0.13
500	1	0.029	0.526	0.043	-2.64	0.11
500	2	0.038	0.750	0.044	-2.06	0.13
500	5	0.048	0.864	0.034	-1.67	0.14
500	10	0.056	0.909	0.021	-1.45	0.12
500	20	0.065	0.948	0.022	-1.18	0.22
600	1	0.021	0.225	0.020	-3.60	0.09
600	2	0.033	0.566	0.031	-2.54	0.08
600	5	0.045	0.812	0.020	-1.86	0.07
600	10	0.054	0.904	0.027	-1.48	0.15
600	20	0.063	0.931	0.021	-1.31	0.16
700	10	0.051	0.852	0.006	-1.72	0.02
800	2	0.024	0.207	0.022	-3.68	0.11
800	5	0.039	0.643	0.024	-2.35	0.06
800	10	0.049	0.812	0.019	-1.87	0.06
800	20	0.059	0.893	0.020	-1.54	0.10
1000	5	0.033	0.443	0.029	-2.86	0.08
1000	10	0.045	0.741	0.023	-2.08	0.07
1000	20	0.056	0.853	0.010	-1.72	0.04

ассоциированной форме. В случае молекул, диссоциирующих на электронейтральные фрагменты величина  $K_{d,id}$  не зависит от концентрации этих молекул. Однако при наличии дальнедействующих электростатических сил между продуктами диссоциации постоянной величиной оказывается

$$K_d = \gamma_{\pm}^2 K_{d,id}, \quad (3)$$

где  $\gamma_{\pm}$  средний коэффициент активности электролита. В теории Дебая-Хюккеля логарифм этой величина имеет вид

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{a |z_1 z_2| \sqrt{I}}{1 + b \sqrt{I}}, \quad (4)$$

где  $a$  и  $b$  это коэффициенты, зависящие от температуры и свойств воды и электролита,  $z_1 = 1$  и  $z_2 = -1$  заряды ионов  $Na^+$  и  $Cl^-$ . Величина  $I$  – ионная сила

$$I = \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2 \quad (5)$$

в случае NaCl оказывается равной  $I = \alpha x_{NaCl}$ .

В предположении точного выполнения теории Дебая-Хюккеля зависимости  $\lg K_{d,id}$  от  $x_{NaCl}$  при фиксированных  $P$  и  $T$  должна иметь вид

$$\lg K_{d,id} = \frac{a\sqrt{\alpha x_{NaCl}}}{1 + b\sqrt{\alpha x_{NaCl}}} + \lg K_{d0}, \quad (6)$$

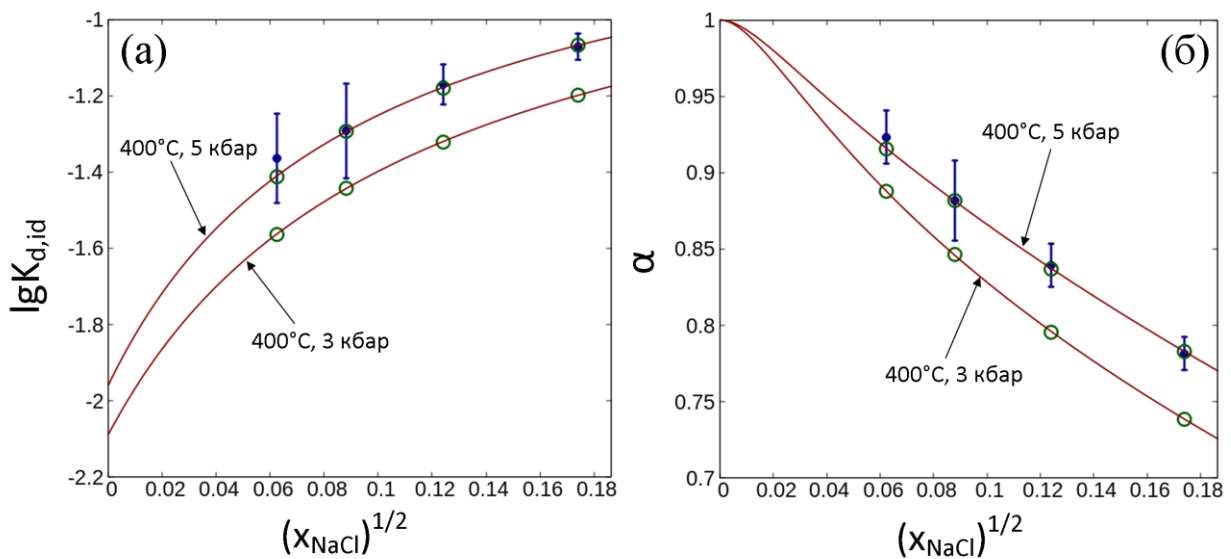
где  $K_{d0}$  константа диссоциации в случае бесконечного разбавления.

**Результаты расчётов.** Достижение достаточно высокой точности, особенно в расчёте с большим числом молекул воды требует значительных вычислительных ресурсов. Наиболее точные и подробные расчёты были произведены для температуры 700°C и давления 10 кбар. Результаты этого расчёта для мольных долей NaCl от  $x_{NaCl} = 1/1025$  до  $x_{NaCl} = 1/33$  представлены точками с соответствующими погрешностями на рис. 2. Кривая на рис. 2а получена при помощи фитирования результатов МД расчёта по формуле (6) с тремя подбираемыми параметрами  $a$ ,  $b$  и  $c = \lg K_{d0}$ . Видно, что полученная кривая очень хорошо аппроксимирует результаты численного моделирования методом МД. Тем самым, в исследованном нами диапазоне концентраций соли во флюиде результаты МД расчёта находятся в соответствии с теорией Дебая-Хюккеля в форме (6). Аппроксимирующая кривая для  $\alpha(x_{NaCl})$  на рис. 2б получена из аппроксимации для  $\lg K_{d,id}$  при помощи формулы (2).

Помимо высокоточных расчётов для точки ( $P = 10$  кбар,  $T = 700^\circ\text{C}$ ) мы произвели аналогичные расчёты с меньшей накопленной статистикой для ещё 23  $PT$  точек при мольных долях  $x_{NaCl} = 1/257, 1/129, 1/65, 1/33$ . В численном виде результаты расчётов для  $x_{NaCl} = 1/257$  даны в таблице 1. Графически эти результаты в виде точек с погрешностями представлены на рис. 3. Результаты этих расчётов с высокой точностью аппроксимируются формулой

$$\lg K_{d,id}(V_{H_2O}, T) = a_0 + a_1 T^{-1} + b_0 V_{H_2O}^{-1} + b_1 V_{H_2O}^{-1} T^{-1} + b_2 V_{H_2O}^{-2} + b_3 V_{H_2O}^{-2} T^{-1} \quad (7)$$

где  $a_0 = -10.203$ ,  $a_1 = 3668.4$ ,  $b_0 = 275.522$ ,  $b_1 = -119588$ ,  $b_2 = -2372.98$ ,  $b_3 = 1164070$ ;  $V_{H_2O}$  – мольный объём воды при соответствующих температуре и давлении, рассчитанный в модели IAPWS-95 (Wagner, Pruss, 2002). Значения, полученные с помощью формулы (7) представлены кружками на рис. 3а. Значения  $\alpha$ , обозначенные кружками на рис. 3б, получены из  $K_{d,id}$ , даваемых формулой (7) при помощи формулы (2). Аналогичные аппроксимации по формуле (7), также хорошо воспроизводящие результаты МД, построены нами для  $x_{NaCl} = 1/129$ ,



**Рис. 4.**  $PTx$  аппроксимация  $K_{d,id}$  и  $\alpha$  при помощи формул (7) и (6). Рис. 4а, 4б: точки с погрешностями – МД расчёт. Рис. 4а: открытые кружки – аппроксимация при помощи формул типа (7) для  $x_{NaCl} = 1/257, 1/129, 1/65, 1/33$ ; линии – фит  $K_{d,id}$  на основе этих точек по формуле (6). Рис. 4б: открытые кружки и линии – пересчёт данных рис. 4а по формуле (2).

$x_{\text{NaCl}}=1/65$  и  $x_{\text{NaCl}}=1/33$ . Наличие таких аппроксимирующих формул даёт возможность вычислять величины  $K_{\text{d,ид}}$  и  $\alpha$  при произвольных  $P$  и  $T$  в исследованном нами диапазоне температур и давлений. Наличие интерполированных величин для четырёх значений концентрации соли во флюиде позволяет также с определённой точностью производить интерполяцию на другие величины  $x_{\text{NaCl}}$  в диапазоне  $0 \leq x_{\text{NaCl}} \leq 0.1865$ , как это показано на рис. 4.

*Источники финансирования: госзадание по теме НИР ИГГД РАН FMUW-2021-0002.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lyubartsev A. P., Laaksonen A. M. *DynaMix* – a scalable portable parallel MD simulation package for arbitrary molecular mixtures // *Comput. Phys. Commun.*, 2000, Vol. 128, P. 565–589.
2. Mirzoev A., Lyubartsev A.P. Effective solvent mediated potentials of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions in aqueous solution: temperature dependence // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. Vol. 13. P. 5722–5727.
3. Wagner W., Pruß A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2002. Vol. 31. P. 387–535.
4. Wright M.R. *An introduction to aqueous electrolyte solutions* // Wiley. 2007. 574 p.
5. Zhang C., Giberti F., Sevgen E. et al. Dissociation of salts in water under pressure // *Nat. Commun.* 2020. Vol. 11. 3037. P. 1–9.

## DEGREE OF DISSOCIATION OF NaCl IN AQUEOUS FLUID AT TEMPERATURES UP TO 1000°C AND PRESSURES UP TO 20 KBAR. CALCULATION BY THE METHOD OF MOLECULAR DYNAMICS

Ivanov M. V., Alexandrovich O.V.

*Institute of Precambrian Geology and Geochronology (IPGG) RAS, St. Petersburg  
m.v.ivanov@ipgg.ru*

**Abstract.** Dissociation of electrolytes containing in deep fluids has a major effect on their acid-base and transport properties, their reactivity, thermodynamic properties, and phase state of fluids. This kind of information regarding deep fluids is currently extremely incomplete and unsystematic. Using the molecular dynamics method (MD), we calculated the degree of dissociation of NaCl in aqueous fluids for a number of points at  $T = 400^\circ\text{C}$ – $1000^\circ\text{C}$  and  $P = 0.5$ – $20$  kbar at molality from 0.05m up to 2m. The concentration dependence of the degree of dissociation follows the Debye-Hückel law with  $P$  and  $T$  dependent parameters. The results of MD calculations allowed obtaining a simple numerical model for the dissociation constant as a function of  $P$ ,  $T$ , and NaCl concentration.

*Keywords: water-salt fluid, high temperature, high pressure, electrolyte dissociation, association of ions, molecular dynamics, computer simulation, dissociation constant*



## ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ ПРИ ПЕРЕХОДЕ РАСПЛАВ-СТЕКЛО

Королева О.Н.

*Институт геохимии и аналитической химии им. Вернадского  
olgankoroleva@gmail.com*

**Аннотация.** Бинарные стеклообразующие системы  $M_2O-GeO_2$  и  $M_2O-SiO_2$  были исследованы методом физико-химического моделирования на основе минимизации свободной энергии. Для формализации процесса стеклования использовалась методика, позволяющая получить уравнения теплоемкости соединений в жидкой фазе ниже температуры плавления компонентов системы, что является необходимым условием при подготовке термодинамических свойств соединений к физико-химическому моделированию процессов в системе стекло – расплав. Для формирования модели германатного расплава принималось во внимание наличие пяти- и шести-координированных атомов германия помимо пяти видов тетраэдрических германиево-кислородных структурных единиц ( $Q^n$  – видов), существующих в силикатной системе-аналоге. Для введения поправок на неидеальность расплавов были учтены экспериментальные данные, полученные методом спектроскопии комбинационного рассеяния света для стекол и расплавов.

*Ключевые слова:* расплавы, стекла, структура, моделирование

Стеклообразное состояние вещества представляет собой аморфную разновидность твердого состояния и является метастабильным, т. е. характеризуется избытком внутренней энергии. Его внутренняя энергия выше, чем энергия соответствующего кристаллического вещества при тех же условиях, поэтому в стекле, в частности наблюдается тенденция к самопроизвольной кристаллизации. С.В. Немилым стеклообразное состояние определено как «особое состояние жидкой фазы, обладающее способностью к постепенной стабилизации термодинамического потенциала (и всех свойств, зависящих от него) без изменения состава фазы» (Немилов, 1991). Структура стекла очень похожа на структуру первоначальных переохлажденных жидкостей, однако стеклянные изделия не сохраняют свою форму в течение длительного времени, они самопроизвольно начинают релаксировать даже при очень низких температурах. Они действительно кажутся твердыми, звенят, резонируют и ломаются, как если бы они были твердыми телами, но они не прекращают течь, пока не расплзутся по подложке или не кристаллизуются. Например, типичное натриевосиликатное стекло ( $T_g \sim 550$  °C) релаксирует в геологически временных масштабах (Zanotto, Gupta, 1999) при комнатной температуре, в то время как некоторые органические стекла ( $T_g \sim 20-50$  °C) релаксируют всего за несколько часов. Стекла либо релаксируют, а затем кристаллизуются при непрерывном нагреве при любой температуре выше абсолютного нуля, либо они могут кристаллизоваться до полной релаксации (Zanotto, Mauro, 2017). Это уникальное сочетание свойств стекол гораздо больше похоже на свойства жидкости, чем на свойства истинного твердого тела. Следовательно, можно обоснованно ассоциировать стекла с «замороженными жидкостями» или даже определить их как уникальное неравновесное состояние материи. Хотя в масштабах человеческого времени они также проявляют твердость, эластичность и даже разрушаются как твердые тела. С учетом того, что кристаллические материалы сохраняют свою внутреннюю структуру и внешнюю конфигурацию даже в бесконечно длительных масштабах времени, они считаются истинными твердыми телами, которые не деформируются пластически при низких температурах под действием силы тяжести.

Для описания процессов, протекающих в стеклообразующих расплавах, существует необходимость использовать неклассическое описание термодинамических характеристик индивидуальных соединений. Обычно, термодинамические свойства индивидуальных веществ

используются для расчетов тепловых эффектов химических реакций. Поэтому термодинамические свойства системы «твердое – жидкое» заносятся в один формуляр (Гурвич и др., 1978), а термодинамические свойства газов представлены отдельными формулярами. Однако, для перехода к методам расчета, позволяющим моделировать многофазные, многоагрегатные, многокомпонентные системы, необходимо представлять термодинамические свойства конденсированных фаз как индивидуальных компонентов в отдельных формулярах в соответствии со сложившимся в современной химической термодинамике требованиями. Такое представление применяется в ставшем международным стандартом справочнике (Chase et al., 1985), что объясняется, главным образом, требованиями к исходной термодинамической информации, которые предъявляют современные методы расчета фазовых равновесий, основанные на минимизации термодинамических потенциалов. В последние годы предпринимаются попытки общего решения вопроса аналитического представления всего комплекса термодинамических свойств индивидуальных веществ (Кутьин и др., 1999, Кутьин и др., 2007). Однако предлагаемое в этих работах представление термодинамических потенциалов требует дополнительной информации о веществе (описание совокупности межмолекулярных связей, колебательные состояния внутримолекулярных химических составляющих и другие квантово-механические характеристики) и более пригодно для обработки калориметрических данных. Кроме того, относительно полно проработано только представление конденсированных состояний веществ без связи с газообразным состоянием. Поэтому практическое применение такой системы в настоящее время затруднительно. Исходя из вышеизложенного, в качестве основы для разработки новой системы представления термодинамических свойств индивидуальных веществ, адаптированной к применению в термодинамических расчетах методами минимизации термодинамических потенциалов, была принята система, применяемая в (Гурвич и др., 1978), и система (Chase et al., 1985), позволяющая описывать метастабильные области существования веществ. В дальнейшем систему (Гурвич и др., 1978) будем называть классической, систему (Chase et al., 1985) – системой JANAF.

Как показано в работах (Королева и др., 2015; Быков, Королева, 2010; Быков и др., 2009) термодинамический подход, основанный на модели идеальных ассоциированных растворов, даёт возможность определить свойства стёкол и расплавов и их структурные свойства во всей области концентрации и температуры, без использования регулируемых параметров и с хорошей точностью. Данный подход укладывается в рамки модели Анфилогова-Бобылева (Анфилогов, Бобылев, 1980) и позволяет оперировать с термодинамическими величинами составляющих расплава без каких-либо предположений о размерах и форме силикатных анионов. Для определения термодинамических характеристик структурных единиц в качестве исходных параметров в этом случае используют термодинамические данные по стехиометрическим силикатам. Так, например, термодинамические характеристики кварца, ди-, мета-, пиро- и ортосиликатов соответствуют характеристикам структурных единиц силикатной системы  $Q^4$ ,  $Q^3$ ,  $Q^2$ ,  $Q^1$ ,  $Q^0$  (кремнекислородных тетраэдров  $Q^n$  в общем виде, где  $n$  – число мостиковых атомов кислорода). Оценка термодинамических свойств всех необходимых для физико-химического моделирования силикатов, представленная согласно системе JANAF, была опубликована впервые в работе (Тупицын и др., 2009). Основываясь на полученных данных, для описания структуры силикатных расплавов через распределение  $Q^n$ -единиц в данной работе была использована согласованная база данных силикатов лития, натрия и калия, основанная на критическом выборе имеющихся экспериментальных  $T/\Delta$  величин и оценке неизвестных (Burchinskii et al., 2013; Тупицын и др., 2009; Королева и др., 2015). Используемая в работе методика позволяет получить уравнения теплоемкости соединения в жидкой фазе ниже температуры плавления компонентов системы, что является необходимым условием при подготовке термодинамических свойств соединений к физико-химическому моделированию процессов в системе стекло – расплав.

На основании полученного массива данных, сформированы расширенные физико-химические модели, позволяющие методом минимизации рассчитывать равновесные составы. Для моделирования структуры силикатных расплавов на ПК «Селектор-С» рассматривалось влияние химического состава (соотношения  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ ) и температуры на компонентный состав расплава. Химический состав менялся от чистого кремнезема до ортосиликата (67 мол. %  $\text{M}_2\text{O}$ ), температурный диапазон задавался от 25 до 1427 °С. Список потенциально возможных веществ состоял из 19 соединений, включая газ, расплав и твердые фазы. В рамках квазикристаллического подхода, в модели включены  $\text{SiO}_2$ ,  $0.5\text{M}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{M}_2\text{SiO}_3$ ,  $0.5\text{M}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  и  $\text{M}_4\text{SiO}_4$ , где  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$  для описания соответствующих им структурных группировок  $Q^4$ ,  $Q^3$ ,  $Q^2$ ,  $Q^1$ ,  $Q^0$  в стеклах и расплавах силикатных систем. Базовые модели двухкомпонентных систем  $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  откорректированы на неидеальность реальных систем с учетом результатов высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния силикатных расплавов (Koroleva et al., 2021). Для формирования модели германатного расплава принималось во внимание наличие пяти- и шести-координированных атомов германия помимо пяти видов тетраэдрических германиево-кислородных структурных единиц ( $Q^n$  – видов), существующих в силикатной системе-аналоге. В связи с этим, входящие данные, необходимые для физико-химического моделирования германатных систем оценивались регрессионным методом при 25 °С (Штенберг и др., 2017), а температурные зависимости теплоемкостей – методом инкрементов (Mostafa et al., 1999). В список составляющих, использованных в моделировании германатного расплава, кроме пяти компонентов, соответствующих  $Q^n$ -тетраэдрам, при формировании модели учтены термодинамические характеристики соединений  $\text{M}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$  и  $\text{M}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$  для описания структурных единиц, содержащих  $^{15}\text{Ge}$  и  $^{16}\text{Ge}$ , соответственно. Базовые модели двухкомпонентных систем  $\text{M}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  откорректированы на неидеальность реальных систем с учетом результатов высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния силикатных расплавов. Таким образом, физико-химическое моделирование оксидных расплавов подразумевает существование базы термодинамических свойств соединений (силикатов, германатов), представленных в системе JANAF, согласованных с результатами спектроскопии комбинационного рассеивания, что делает прогнозирование структуры расплавов в широком диапазоне составов и температур экспериментально обоснованным.

*Работа выполнена при поддержке проекта государственного задания ГЕОХИ РАН.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анфилогов, В. Н. Силикатные расплавы - расплавленные полиэлектролиты / В. Н. Анфилогов, И. Б. Бобылев // Геохимия. – 1980. – Т. 9. – С. 1298-1307.
2. Быков, В. Н. Структура силикатных расплавов по данным спектроскопии комбинационного рассеяния и термодинамического моделирования / В. Н. Быков, О. Н. Королева, А. А. Осипов // Геохимия. – 2009. № 11. – С. 1138-1145.
3. Быков, В. Н. Термодинамическое моделирование поведения катионов-модификаторов в многокомпонентных силикатных расплавах / В. Н. Быков, О. Н. Королева // Геохимия. – 2010. № 11. – С. 1202-1205.
4. Королева, О. Н. Физико-химическая модель как метод расчета и согласования термодинамических свойств структурных единиц щелочно-силикатных расплавов / О. Н. Королева, В. А. Бычинский, А. А. Тупицын, М. В. Штенберг, В. А. Крнев, С. В. Фомичев // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 9. – С. 1211-1217.
5. Кутын А. М. Аналитическое представление термодинамических функций конденсированных состояний веществ // Журн. физ. химии. – 1999. – Т. 73, № 9. – С. 1692–1694.
6. Кутын А. М. Модельно-статистическое представление стандартных термодинамических функций кристаллических, жидких и стеклообразных состояний индивидуальных веществ в базах данных (БД) / А. М. Кутын, В. С. Поляков, А. Н. Смирнова

// Тез. докл. XVI междунар. конф. по химической термодинамике в России (RCCT 2007). – Суздаль, 2007. – С. 692.

7. Немилов, С. В. К определению понятия "стеклообразное состояние" / С. В. Немилов // Физика и химия стекла. – 1991. – Т. 17, № 3. – С. 511-514.

8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. изд.: в 4 т. / Л. В. Гурвич [и др.]. – 3-е изд., перераб. и расш. – М: Наука, 1978. – Т. 1, кн. 1. – 496 с.

9. Тупицын, А. А. Подготовка термодинамических свойств индивидуальных веществ к физико-химическому моделированию высокотемпературных технологических процессов / А. А. Тупицын, А. В. Мухетдинова, В. А. Бычинский. – Иркутск: Иркутский государственный университет, 2009. – 303 с.

10. Штенберг, М.В. Расчет энтальпии образования, стандартной энтропии и стандартной теплоемкости щелочных и щелочно-земельных германатов / М. В. Штенберг, В. А. Бычинский, О. Н. Королева, Н. М. Коробатова, А. А. Тупицын, С. В. Фомичев, В. А. Кренев // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62, No. 11. – С. 1468-1473.

11. Bychinskii, V. A. Specifics of representation of thermodynamic functions in the method of thermodynamic potential minimization / V. A. Bychinskii, A. A. Tupitsyn, O. N. Koroleva, K. V. Chudnenko, S. V. Fomichev, V. A. Krenov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2013. – Vol. 58, No. 7. – P. 824-829.

12. JANAF Thermochemical Tables. Part I, Al-Co / M. W. Chase [et al.]. – 3th ed. // J. of Phys. and Chem. Ref. Data. – Washington: 1985. – Vol. 14. – Sup. 1. – 926 p.

13. Koroleva, O. N. Thermodynamic modelling of  $M_2O-SiO_2$  (M – Li, Na, K) melts as applying to mixed alkali systems / O. N. Koroleva, V. A. Bychinsky, A. A. Tupitsyn // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2021. – Vol. 571. – P. 121065.

14. Mostafa, A. T. M. G. Prediction of heat capacities of solid inorganic salts from group contributions / A. T. M. G. Mostafa, J. M. Eakman, M. M. Montoya, S. L. Yarbrow // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1996. – Vol. 35. – P. 343-348.

15. Zanutto, E. D. Do cathedral glasses flow? - Additional remarks / E. D. Zanutto, P. K. Gupta // American Journal of Physics. – 1999. – Vol. 67, No. 3. – P. 260-262.

16. Zanutto, E. D. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate / E. D. Zanutto, J. C. Mauro // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2017. – Vol. 471. – P. 490-495.

## **FEATURES OF MODELING THE STRUCTURE OF OXIDE SYSTEMS DURING THE MELT-GLASS TRANSITION**

**Koroleva O.N.**

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian*

*Academy of Sciences*

[olgankoroleva@gmail.com](mailto:olgankoroleva@gmail.com)

**Abstract.** Binary glass-forming systems  $M_2O-GeO_2$  and  $M_2O-SiO_2$  were investigated by the method of physico-chemical modeling based on the minimization of free energy. To formalize the glass transition process, a technique was used to obtain the heat capacity equations of compounds in the liquid phase below the melting point of the system components. It is necessary condition for the preparation of thermodynamic properties of compounds applied for physicochemical modeling of processes in the glass-melt system. To form the germanate melt model, the presence of five- and six-coordinated germanium atoms was taken into account in addition to five types of tetrahedral germanium-oxygen structural units ( $*Qn^*$ -types) existing in the silicate analog system. Experimental data obtained by Raman spectroscopy for glasses and melts were taken into account for non-ideality corrections of models.

*Keywords: melts, glasses, structure, modeling.*

**МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ТР-ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ  
(ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ)**

**Котельников А.Р.<sup>1</sup>, Сук Н.И.<sup>1</sup>, Котельникова З.А.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН

<sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН  
[kotelnik@iem.ac.ru](mailto:kotelnik@iem.ac.ru)

**Аннотация.** В данной работе приводится сводка методов оценки ТР-параметров природных процессов, основанных на экспериментальном изучении: (1) межфазового распределения главных, малых, редких элементов и изотопов; (2) распределения элементов между неэквивалентными позициями структуры минералов; (3) фазовых отношений во флюидных включениях в породообразующих минералах. Комплексное использование различных методов позволяет оценивать ТР-параметры минералогенеза практически для всех пород магматического и метаморфического генезиса. Показано практическое применение данного подхода для оценок условий генезиса различных природных образований.

*Ключевые слова:* ТР-параметры, межфазовое распределение элементов, минералогенез

Все методы термометрии основаны на понятии термодинамического равновесия. Анализ минеральных парагенезисов с точки зрения правила фаз показал, что достижение термодинамического равновесия в природных процессах довольно обычно. Кроме того, исследования межфазового распределения малых элементов и изотопов показало, что они также распределяются согласно условиям термодинамического равновесия. Изучение процессов кристаллизации магматических пород, главным образом, базальтов различного генезиса, показало, что распределение элементов в системах расплав – минерал также может быть описано с позиций равновесной термодинамики. Исследования фазовых равновесий в импактных (сверхбыстрых) процессах показывает, что синтезированные минералы находятся в состоянии фазового соответствия.

Таким образом можно сделать вывод о возможности применения метода фазового соответствия в различных процессах, характерных для петрогенеза в литосфере (магматических, метаморфических, гидротермальных и т.п.).

Рассмотрим скорости химических реакций, они описываются следующими уравнениями:

$V_r = dC_i/dt$ ; где  $V_r$  – скорость химической реакции,  $C_i$  – концентрация  $i$ -го элемента,  $t$  – время.

Скорость реакции зависит от концентрации реагентов:

$V_r = k_0 * C_i^n * C_j^m$ ; где  $C_{i,j}$  – концентрации компонентов  $i, j$ ;  $k_0$  – константа реакции;  $n, m$  – порядки реакции по соответствующим компонентам.

Для гетерофазных реакций скорость реакции также линейно зависит от площади соприкосновения двух фаз:

$V_r \sim a * S$ ; где  $S$  – площадь контакта двух фаз;  $a$  – коэффициент, зависящий от природы вещества.

Зависимость константы реакции от температуры определяется следующей зависимостью:  $k = k_0 * e^{-E/RT}$ ; где  $E$  – энергия активации реакции.

Общая зависимость скорости реакции от температуры и концентрации реагентов:

$V_r = k_0 * \{e^{-E/RT}\} * C_i^n * C_j^m$ .

В целом можно заключить что скорости распределения элементов между фазами (минералами) зависят от концентрации компонентов, температуры и давления.

Ясно, что для равновесий главных породообразующих элементов (Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe), которые и образуют большую часть минералов – твердых растворов, скорости реакций межминеральных обменных равновесий относительно высоки; в то время как для примесных (Rb, Sr, Ba, Ni, Co, Cr, ... La...Lu, Hf) элементов и изотопов кислорода  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ , часто используемых для термометрии, скорости реакций низки.

Поэтому при изменении РТ-параметров минералогенеза (например, вследствие снижения давления при подъеме и уменьшения температуры) реакции с участием макро- и микроэлементов будут по-разному отражать это изменение параметров.

(1) Реакции с участием малых элементов (и изотопов) будут фиксировать начальные этапы процесса (которые характеризуются более высокими ТР- параметрами).

(2) Реакции с участием главных элементов дадут возможность отслеживать различные этапы процесса, что будет фиксироваться в зональности минералов, смене минеральных генераций и т.п.

Анализ экспериментальных данных по катионообменным равновесиям показал существенную зависимость скоростей реакций от координации изоморфного иона. В Табл. 1 приведены полуколичественные данные о скоростях реакций минералов.

Из данных таблицы 1 следует вывод, что возможность ионного обмена ограничивается координационным числом  $KЧ \geq 8$ . Катионный обмен через процесс перекристаллизации возможен при  $KЧ=6$ . При  $KЧ=4$  (тетраэдрическая позиция) обмен практически невозможен, такие системы можно изучать только методом синтеза.

Рассмотрим методы, используемые для реконструкции ТРХ-параметров минералогенеза:

- минеральная термо- барометрия, основанная на распределении элементов (изотопов) между сосуществующими фазами, а также между неэквивалентными позициями структуры минералов;

- исследование флюидных включений в минералах;

- изучение распределения различных (рудных, петрогенных и летучих) компонентов в системах минерал – флюид; расплав – флюид; минерал – расплав и т.п.;

- экспериментальное изучение сложных флюидно – магматических систем;

- комплексное исследование характерных природных объектов.

Из данных таблицы 1 следует вывод, что возможность ионного обмена ограничивается координационным числом  $KЧ \geq 8$ . Катионный обмен через процесс перекристаллизации возможен при  $KЧ=6$ . При  $KЧ=4$  (тетраэдрическая позиция) обмен практически невозможен, такие системы можно изучать только методом синтеза.

Рассмотрим методы, используемые для реконструкции ТРХ-параметров минералогенеза:

- минеральная термобарометрия, основанная на распределении элементов (изотопов) между сосуществующими фазами, а также между неэквивалентными позициями структуры минералов;

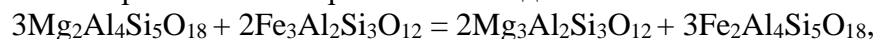
- исследование флюидных включений в минералах;

- изучение распределения различных (рудных, петрогенных и летучих) компонентов в системах минерал – флюид; расплав – флюид; минерал – расплав и т.п.;

- экспериментальное изучение сложных флюидно – магматических систем;

- комплексное исследование характерных природных объектов.

Рассмотрим обменные равновесия вида:



Эти равновесия обладают большим тепловым эффектом и малыми объемными эффектами, поэтому их используют для определения температур минералогенеза.

**Таблица 1.** Скорости минеральных реакций катионного обмена в зависимости от структурного положения (координационного числа) изоморфного катиона.

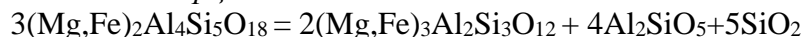
Минерал	Изоморфный катион	КЧ	Скорость и тип катионообменных реакций
Цеолиты	Na, Cs	10 – 12	Высокая (ионный обмен)
Полевые шпаты	Na, K, Ca, Rb, Sr, Ba	7 – 9	Средняя (ионный обмен, рекристаллизация)
Гранаты	Ca, Mg, Fe, Mn	8	Средняя – возможен ионный обмен(?)
Гранаты	Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup>	6	Низкие (рекристаллизация)
Эпидоты	Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup>	6	Низкие (рекристаллизация)
Биотит	Mg, Fe	6	Низкие (рекристаллизация)
Кордиерит	Mg, Fe	6	Низкие (рекристаллизация)
Клинопироксены	Mg, Fe, Mn	6	Низкие (рекристаллизация)
Полевые шпаты	Al, B, Fe <sup>3+</sup> , Ga, Si, Ge	4	Очень низкие (синтез твердых растворов)

**Таблица 2.** Различные минеральные термометры и их применимость в оценке параметров минералогенеза.

Тип реакции	Скорости обмена	Стадии процессов минералогенеза (со снижением ТР-параметров, фиксируемые данной реакцией)
Межфазовое распределение малых (примесных) элементов	низкие	Высокотемпературные
Внутрикристаллическое распределение элементов	средние	Высоко- и среднетемпературные
Межфазовое распределение изотопов кислорода	средние	Высоко- и среднетемпературные
Катионообменные реакции главных элементов (Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe)	высокие	Средне- и низкотемпературные

Скорости обмена достаточно высоки, и эти равновесия реагируют на изменение температуры.

Fe-Mg-кордиерит обычно устойчив в дивариантной ассоциации с *гранатом, силлиманитом и кварцем*:



Эта реакция сопровождается очень большим объемным эффектом и потому лежит в основе одного из самых важных геобарометров метаморфических пород.

Кордиерит-гранат-кварц-силлиманитовый термобарометр, имеет очень простое аналитическое выражение:

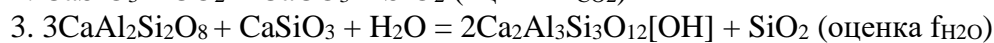
$P$  (бар) =  $T (12.768 - 4.312 \ln K_{\text{Mg}}) - 2064$ , где  $K_{\text{Mg}}$  - коэффициент разделения магния, равный  $X_{\text{Mg}}^{\text{Crd}}/X_{\text{Mg}}^{\text{Grt}}$ .

Распределение малых (примесных) элементов. Минеральный термометр, основанный на вхождении SiO<sub>2</sub> в структуру нефелина в присутствии полевого шпата. Данный термометр показывает только температуру образования парагенезиса нефелина в равновесии с полевым шпатом, так как избыточный кремнезем находится в координации 4 и не способен к обмену.  $T^{\circ}\text{C} = 100 * (qm - 1.86 + 15.23 * X_{\text{K}}^{\text{Ne}}) / (1.26 - 1.72 * X_{\text{K}}^{\text{Ne}}) \pm 30^{\circ}\text{C}$ ; qm – мол.% кварца в нефелине.

Для оценок ТР-параметров различных объектов (в основном метаморфических массивов, океанических базальтов, основных интрузивов существует целый ряд программных комплексов, таких как TWQ, Petrolog, Комагмат, расчетные методы Путырки и др. Достаточно непросто оценивать параметры эволюции гранитных интрузивов (пока работают в основном по данным изучения расплавных включений), щелочных сиенитов (там можно использовать относительно небольшое число минеральных термометров).

Флюидные включения в минералах. Метод изучения флюидных включений в минералах позволяет определять параметры минералообразования, опираясь на непосредственно захваченные в процессе минералообразования образцы флюидов. Позволяет оценить плотности флюида, его состав и в корреляции с методами минеральной термометрии дать информацию о реальных условиях образования минералов и их ассоциаций. С помощью методов изучения флюидных включений мы можем определить: (1) плотность минералообразующего флюида; (2) общую соленость флюида (в NaCl – экв); (3) состав флюида (полуколичественно). Вместе с данными минеральной термометрии это позволяет определить ТР-тренд эволюции изучаемого объекта.

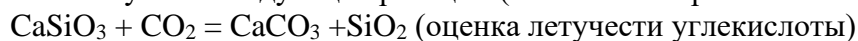
Определение состава флюида при процессах метаморфизма. Используются следующие методы: 1) расчеты минеральных равновесий; 2) оценка валового состава флюида при хроматографическом (масс-спектральном) исследовании различных групп флюидных включений. Метаморфические породы часто содержат включения карбонатно-силикатных пород (Ханкайский массив, Алданский массив и т.п.). Карбонатно-силикатные парагенезисы содержат следующие минералы: кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), кварц ( $\text{SiO}_2$ ), волластонит ( $\text{CaSiO}_3$ ), гроссуляра ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ), скаполит ( $\text{Ca}_3\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}^*[\text{CaCO}_3]$ ), плагиоклаз ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), щелочной полевой шпат ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), эпидот ( $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}[\text{OH}]$ ). По реакциям между этими минералами возможны оценки летучестей углекислоты и воды.



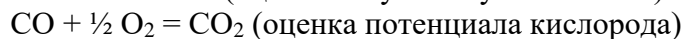
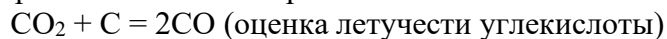
Для расчета состава флюида принимаются следующие допущения:

- флюид состоит преимущественно из газов системы С-О-Н ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ )
- компоненты флюида ведут себя как вполне подвижные;
- минералы находятся в равновесии с флюидной фазой;
- свойства сложного флюида описываются моделью идеальной смеси реальных газов.

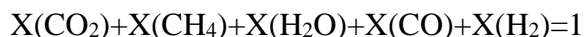
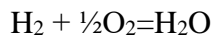
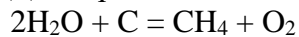
Используются следующие реакции (силикатно-карбонатные парагенезисы):



С учетом наличия углерода (графита) – он обычен в метаморфических породах, можно рассчитать газовые равновесия:



Далее решается система 3-х уравнений:



Эту систему лучше всего решать итерационным методом с помощью компьютера. В результате расчетов мы получаем мольные доли газов во флюиде.

Для расчета состава флюидов также можно использовать парагенезисы метапелитовых (высокоглиноземистых) метаморфических пород:





Используется следующий ход расчетов:

1.  $(\text{Mg,Fe})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (гранат) +  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ (полевой шпат) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{K}(\text{Mg,Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}[\text{OH}]_2$  (биотит) +  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ (силлиманит) +  $\text{SiO}_2$  (оценка  $f_{\text{H}_2\text{O}}$ );
2.  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ (силлиманит) +  $2\text{SiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ (магнетит) =  $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (гранат) +  $\frac{1}{2}(\text{O}_2)$  (оценка  $f_{\text{O}_2}$ );
3.  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  (оценка  $f_{\text{H}_2}$ );
4.  $2\text{H}_2 + \text{C} = \text{CH}_4$  (оценка  $f_{\text{CH}_4}$ );
5. решая систему 2-х уравнений (при известных значениях  $f_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $f_{\text{O}_2}$ ,  $f_{\text{H}_2}$ ,  $f_{\text{CH}_4}$ ):  
 $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}$   
 $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$

с учетом уравнения баланса  $X(\text{CO}_2) + X(\text{CH}_4) + X(\text{H}_2\text{O}) + X(\text{CO}) + X(\text{H}_2) = 1$  можно получить состав газовых компонент флюида.

## ВЫВОДЫ

1. Скорости ионообменных реакций зависят от концентрации реагентов, температуры и давления. Кроме того, опытным путем показана зависимость скорости ионного обмена от координации изоморфного атома.

2. Показаны интервалы применения различных равновесий для оценок температур минералогенеза.

3. Метод изучения флюидных включений в минералах позволяет определять параметры минералогенеза, опираясь на непосредственно захваченные в процессе минералообразования образцы флюидов.

4. Данный метод позволяет оценить плотности флюида, его состав и в корреляции с методами минеральной термометрии дать информацию о реальных условиях образования минералов и их ассоциаций.

5. Показана возможность расчета составов минералообразующего флюида на основе равновесий минерал – флюид, в комплексе с ТР-метрией минеральных равновесий.

6. Комплексный подход к оценке ТРХ-параметров минералогенеза позволяет определять физико-химические условия образования различных эндогенных горных пород. Определение ТРХ-параметров петрогенеза исключительно важно для оценки граничных условий проведения экспериментов

*Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0003.*

## METHODS FOR EVALUATION OF TP-PARAMETERS OF PROCESSES IN THE EARTH'S CRUST (ACCORDING TO EXPERIMENTAL STUDIES)

Kotelnikov A.R.<sup>1</sup>, Suk N.I.<sup>1</sup>, Kotelnikova Z.A.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*D.S.Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, RAS*

<sup>2</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, RAS*

[kotelnik@iem.ac.ru](mailto:kotelnik@iem.ac.ru)

**Abstract.** This paper provides a summary of methods for estimating the TP-parameters of natural processes based on experimental study of: (1) the interphase distribution of major, minor, rare elements and isotopes; (2) the distribution of elements between nonequivalent positions in the structure of minerals; (3) phase relationships in fluid inclusions in rock-forming minerals. The complex use of various methods makes it possible to estimate the TP-parameters of mineral genesis for almost all rocks of igneous and metamorphic genesis. The practical application of this approach for assessing the conditions of the genesis of various natural formations is shown.

*Key words:* TP-parameters, interphase distribution of elements, mineral genesis

## ГЕОМЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЗЕМНОЙ КОРЫ ОБЛАСТИ НЕФТЕГАЗООБРАЗОВАНИЯ, ЕЁ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ.

Кузин А.М.

*Институт проблем нефти и газа РАН*  
[amkouzin@ya.ru](mailto:amkouzin@ya.ru)

**Аннотация.** Выполнена переинтерпретация фрагментов геотравверсов и региональных профилей глубинного многоволнового профилирования. Построены глубинные разрезы скорости продольных волн ( $V_p$ ) и отношения скорости продольных к скорости поперечных волн  $V_p/V_s$ . На всех разрезах выделяются зоны повышенных и пониженных значений  $V_p$  и  $V_p/V_s$  с наклоном в противоположную сторону от центра Прикаспийской впадины. На большинстве разрезов дифференциация на повышенные и пониженные значения, прослеживается на всю мощность консолидированной коры. Месторождения углеводородов приурочены к доменам с повышенными значениями  $V_p$  в консолидированной коре. Все месторождения в основном находятся на доменах с пониженными значениями  $V_p/V_s$  в осадочном чехле. На основе этих результатов предложена модель области нефтеобразования, состоящая из системы твердых геологических тел, залегающих в осадочном чехле и фундаменте, но с разными значениями коэффициента Пуассона. Модель предусматривает конвекцию флюидов, механизм концентрации рассеянного органического вещества под действием разности потенциалов электрического поля. Эта модель сочетает достоинства миграционно-осадочной и глубинной гипотез образования нефти.

*Ключевые слова:* интерпретация, твердое тело, скорости продольных и поперечных сейсмических волн, упругая энергия, образование нефти, электрохимические реакции

Представленная работа является продолжением исследования геологических структур, в которых происходит накопление и перераспределение энергии для концентрации полезных ископаемых. В статье (Кузин, 2021) был обоснован механизм перераспределения энергии между упругой составляющей сейсмического процесса и его электрической составляющей. Универсальность и энергетическая оптимальность преобразования упругой энергии в электрическую энергию заложена в атомах кислорода. Только твердое (упругое) тело может накапливать упругую энергию.

В геологии нефти вопрос происхождения нефти является дискуссионным. Миграционно-осадочная и глубинная гипотезы образования нефти фактически постулируют каждая одно из проявлений, составляющих общего процесса образования нефти. Ни одна, ни другая гипотезы образования нефти не имеют под собой поисковых признаков. Используются признаки, основанные на общих представлениях о накоплении флюида в геологическом разрезе. На протяжении десятков лет публиковались результаты фундаментальных исследований прямо или косвенно указывающие на общие закономерности преобразования геосреды в процессах образования месторождений полезных ископаемых. Условно их можно разделить на два вида: 1- результаты геологические обобщения; 2 - физико-химические процессы.

К первому виду можно отнести: - однотипное преобразование магматических пород в осадочные (Билибин, 1955); - фанерозойские месторождения «гранитоидного класса» сформированные при переработке древней континентальной коры; - конвергенцию образования рудных месторождений (Смирнов, 1982); - зоны гидротермально-метасоматических изменений, которые прослеживаются во всех рудных месторождениях и более чем в 80% нефтяных (Поспелов, 1967); - наличие экранирующих флюидные потоки геологических структур; - корреляция с разрывными нарушениями.

К второму виду: - процессы накопления механической и электрической энергии и связанные с ними свойства веществ; - дифференциация-концентрация природных минеральных и органических соединений под действием геофизического поля в условиях единого растворителя.

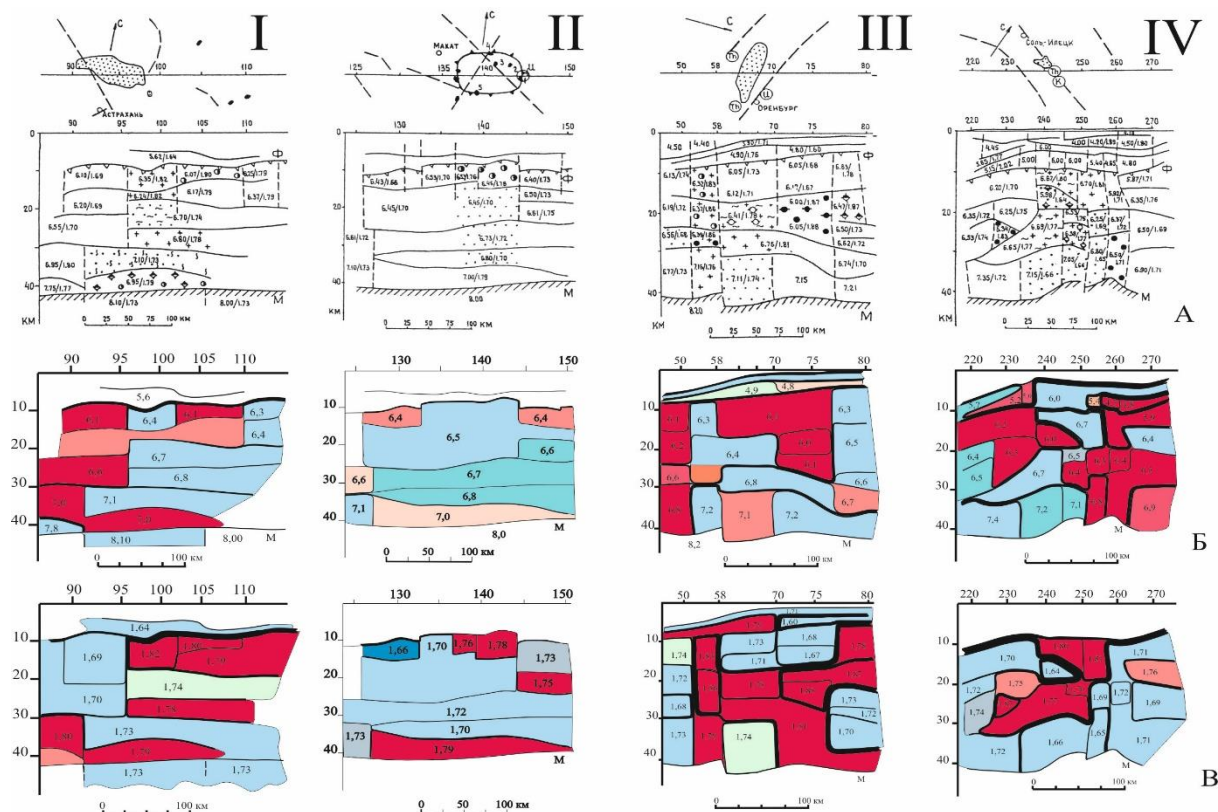
Создание общей концепции образования нефти невозможно без универсального механизма концентрации, действующего в различных геологических средах. Такое химическое превращение органического вещества может происходить по общим законам на уроне атомизма. Кислородные связи в атомах породообразующих минералов как раз и объясняют универсальность процессов независимо от условий образования и «приспособленность» системы для перераспределения энергии. Кислород организует химические связи во всех породообразующих минералах, образует прочнейшие соединения с кремнием, железом, магнием, алюминием. Физико-химические свойства кислорода определяют фундаментальные свойства геологического пространства. Низкая поляризуемость атомов кислорода обеспечивает упругий и электромагнитный способы передачи энергии. Именно упругие свойства являются доминирующим свойством, через которые в основном осуществляются энергетическое взаимодействие. Электромагнитный способ отвечает за электрохимические реакции. Перераспределение энергии между упругим и электромагнитным полями энергетически наименее затратным реализуется через кислородные связи. Кислород входит в химический состав воды, тем самым, образуя общность свойств между горными породами и водными растворами, что позволяет в сейсмическом методе оценить упругие свойства геосреды с различным содержанием жидкой и газообразной фаз в породах. Пониженные значения  $V_p/V_s$  объясняются повышенной газонасыщенностью и наличием жестких структурных связей в массиве пород. Эти свойства геосреды обеспечивают накопление упругой энергии, соответственно потенциальную возможность сейсмических событий (Кузин, 2015). Повышенные значения  $V_p/V_s$  связаны с возможным присутствием воды, способствующей уменьшению жесткости связи в породах (Кузин, 2015).

Н.К. Булиным и А.В. Егоркиным (2000) была выполнена детальная интерпретация фрагментов профилей ГСЗ, проходящих через наиболее крупные месторождения углеводородов России, что позволило перейти к более подробному изучению распределения  $V_p$  (разрезы  $V_p$  ранее не строились) и  $V_p/V_s$  в разрезе консолидированной коры Прикаспийской впадины (рис. 1). Сейсмические разрезы фрагментов по  $V_p$  строились с шагом 0.1 км/с,  $V_p/V_s$  с шагом 0.01. По сути, переинтерпретация заключалась в "сглаживании" математической модели, используемой при решении прямой задачи и придании разрезу виду согласованному с концепцией дегазации Земли, согласно которой кора постоянно находится под воздействием флюидных потоков. Изолинии являются более реальным отображением возможного влияния флюида и минерального состава пород. Такая совместная интерпретация разрезов  $V_p$  и  $V_p/V_s$  позволила объяснить некоторые закономерности и особенности геологического строения в размещении месторождений углеводородов.

Для разрезов была использована следующая форма представления данных схожая с распределением скорости на сейсмотомографическом разрезе. На глубинных уровнях, соответствующих верхней, средней и нижней частей коры выделялись домены с повышенными и пониженными значениями параметров домена. Для  $V_p$  синим цветом подчеркивались повышенные, красным пониженные значения. Для  $V_p/V_s$  синим пониженные, красным повышенные значения. Это позволило выделить в разрезе зоны относительно повышенных и пониженных значений, соответствующих «газовой» и «водяной» специализации, наметить возможные каналы функционирования гидротермальной системы.

Из рассмотрения сейсмических разрезов можно прийти к следующим выводам. 1 – Детализация распределения  $V_p$  и  $V_p/V_s$  и соответственно «мягких» и «жестких» структурных элементов в разрезе, позволила уточнить корреляцию между жесткими телами и месторождения. По разрезам  $V_p$ : - в нижней или средней частях коры фиксируются волноводы; – для разрезов коры характерна достаточно резкая скоростная дифференциация; – месторождения приурочены к доменам с повышенными значениями скорости в консолидированной коре. По разрезам  $V_p/V_s$ : – все месторождения в основном находятся на

доменах с пониженными значениями  $V_p/V_s$  в осадочном чехле; – на большинстве разрезов дифференциация на повышенные и пониженные значения, прослеживается на всю мощность консолидированной коры. 2. На большинстве разрезов выделяются мощные зоны повышенных и пониженных значений  $V_p$  и  $V_p/V_s$  с наклоном в противоположную сторону от центра Прикаспийской впадины, за исключением пересекает группы месторождений в районе Сарыниязской моноклинали (геотраверс г. Краснодар – р. Эмба).



**Рис. 1.** Сейсмические разрезы фрагментов геотраверсов, пересекающих месторождения углеводородов Прикаспийской впадины (Булин, Егоркин, 2000). А – сейсмический разрез и его положение на плане; Б – разрез скорости продольных волн ( $V_p$ ); В – разрез отношения скорости продольной волны к скорости поперечной волны ( $V_p/V_s$ ). **I** - А – Проявление газоконденсатного Астраханского месторождения в глубинном разрезе земной коры. Центральный фрагмент геотраверса многоволнового сейсмического профилирования г. Краснодар – р. Эмба. **II** - А - Сейсмический разрез в районе Сарыниязской моноклинали. Месторождения нефти: 1 - Крыммылтык, 2 - Жиланкабак, 3 - Коктырас, 4 – Молдыбак Восточный, 5 - Камыскуль Южный. **III** - А - Сейсмический разрез фрагмента геотраверса «пос. Яшкуль - г. Медвежьегорск». Нагумановское газоконденсатное месторождение. **IV** - А - Сейсмический разрез земной коры в районе Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения. Северный фрагмент геотраверса «р. Эмба - г. Оренбург».

Из полученных результатов анализа, области возможного формирования промышленного содержания углеводородов характеризуются следующими свойствами. 1 – В осадочном чехле Прикаспийской впадины все эти месторождения лежат на жестких геологических телах. Жесткое тело создает условия для сохранения (упругое поле), локализации (упругое и электрическое поля) и концентрации (электрическое поле) вещества, в том числе углеводородов в относительно стационарных (в геологическом времени) геодинамических условиях. В случае залегания жесткого тела в виде пласта (например, известняки) локализация и концентрация углеводородов может проходить по территории залегания всего пласта. Этим помимо других факторов объясняется нефтегазоносность значительных территорий. 2 – Жесткие тела в консолидированной коре выполняют в общем случае те же функции. Однако за счет экранирования теплового потока осадочным чехлом возрастает реакционная активность химических реакций в конвективной гидротермальной

конвективной системе. 3 – В консолидированной коре роль флюидных каналов могут выполнять наклонные и листрические разрывные нарушения.

На их основе предложена предварительная модель, состоящая из системы твердых геологических тел, залегающих в осадочном чехле и фундаменте, но с разными значениями коэффициента Пуассона. В консолидированной коре механически жесткие геологические образования с существенно отличающимися по значениям коэффициентами Пуассона поддерживают функционирование конвекционной гидротермальной системы. В неё могут быть вовлечены породы всей консолидированной коры, включая верхнюю мантию. Возможно, интенсивность генерации нефти может зависеть от площади контакта доменов с различными значениями скорости  $V_p$  и  $V_p/V_s$ , что может определять энергетический потенциал электрохимических реакций. Эта гидротермальная система одновременно с образованием осадочного чехла насыщает его минеральными соединениями, включая растворы органического вещества. С увеличением мощности осадочного чехла система жесткое тело – растворы консолидированной коры формирует в осадочном чехле свою собственную систему жесткое тело – растворы. Эндогенные и экзогенные флюидные потоки при оптимальных температурных условиях в электрохимическом поле вступают во взаимодействие, происходит генерация нефти. Прекратившая свое существование конвективная гидротермальная система может возобновить свою деятельность при накоплении осадочной толщи пород, экранирующих тепловой поток и изменяющей динамическое равновесие в земной коре.

Система генерации нефти в осадочном чехле включает жесткое тело-резервуар (несколько тел), свою конвективную гидротермальную систему, связанную с гидротермальной системой консолидированной коры, а также экранирующие с кровли флюидные потоки комплексы пород. Причем, эти экранирующие слои имеют относительно проницаемые зоны, обеспечивающие перепад давления в гидротермальной системе. Месторождения и залежи формируются в интервале глубин активности электрохимических полей. При региональном распространении жесткого тела, например, в виде пласта, за счет электрохимических реакций происходит извлечение рассеянного органического вещества со значительных по площади территорий, с последующей инфильтрацией растворов в породы фундамента, на границу жесткого тела. Крупнейшие фанерозойские месторождения «гранитоидного класса» формировались при переработки древней континентальной коры (Ткачев, Рундквист, 2009). В гранитной коре существуют условия для концентрации минеральных и органических веществ. Именно этим можно объяснить формирование месторождений нефти в осадочном чехле с гранитным фундаментом. Поэтому образование резервуара в осадочном чехле контролируются конвективной гидротермальной системой, в этом смысле формирование нефтяной месторождения унаследует механизм образования рудного месторождения. Например, под урановым месторождением (Репьевка -2) залегает нефтяное месторождение (Саратовская область). Система образования нефти, это унаследованная система образования рудных месторождений. В методологии для обозначения нового в естественной действительности, сформированного на генетически общей основе, нередко используется применить термин «редупликация» (лат. Reduplication). Поэтому систему образования нефти можно рассматривать как редупликацию процесса гидротермального рудообразования в осадочный чехол. Представленная модель позволяет сформировать поисковые признаки залежей углеводородов.

1. Резервуар (жесткое пористое тело) перекрыто флюидо-непроницаемой крышкой.
2. В консолидированной коре над резервуаром находится механически жесткое тело (высокие значения  $V_p$ ). По  $V_p/V_s$  под резервуаром должен залегать резкий контакт повышенных и пониженных значений  $V_p/V_s$ .

Выводы. Впервые предложена модель области нефтеобразования, состоящая из системы твердых геологических тел, залегающих в осадочном чехле и фундаменте, но существенно с разными значениями коэффициента Пуассона. Модель предусматривает конвекцию флюидов, механизм концентрации рассеянного органического вещества под

действием разности потенциалов электрического поля, и преобразование. Эта модель сочетает достоинства миграционно-осадочной и глубинной гипотез образования нефти.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Билибин Ю.А. Металлогенические провинции и металлогенические эпохи. М.: Госгеолтехиздат, 1955. 88 с.
2. Кузин А.М. О некоторых общих свойствах флюида в геологических процессах, явлениях и закономерностях (к обоснованию единой системы геолого-геофизического изучения недр). Часть 1 и 2 // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика. 2015. Выпуск 2(12). URL :<http://oilgasjournal.ru/top-pages/last-issue.html>
3. Кузин А.М. О механизме преобразования упругой энергии в земной коре для активизации химических реакций // Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВУСЭМПГ-2021). Труды. 25-26 мая 2021 г. Москва, ГЕОХИ. С. 161-162. <http://www.geokhi.ru/DocLab17/RASEMPG-2021.pdf>
4. Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. Изд. 4. М.: Недра, 1982. 685 с.
5. Пospelов Г.Л. Элементы геологического подобия нефтяных и флюидогенных рудных месторождений // Геология и геофизика. 1967. № 11. С. 3–22.
6. Ткачев А.В., Рундквист В.Д. Эволюция формационно-генетических типов крупномасштабных месторождений минерального сырья и видового разнообразия полезных ископаемых в них как отражение тенденций развития глобальной металлогении / Наука и просвещение: к 250-летию Геологического музея РАН, М.: Наука, 2009, 336 с.

### **GEOMECHANICAL MODEL OF THE EARTH'S CRUST IN THE AREA OF HYDROCARBON GENERATION AND ITS ENERGY COMPONENT IN ELECTROCHEMICAL PROCESSES.**

**Kouzin A.M.**

*Oil and Gas Research Institute RAS (OGRI RAS)*

[amkouzin@yandex.ru](mailto:amkouzin@yandex.ru)

**Abstract.** Fragments of geotraverses and regional profiles of deep multiwave profiling have been reinterpreted. Deep sections of the P-wave velocity ( $V_p$ ) and the P-to-S-wave velocity ratio  $V_p/V_s$  were constructed. In all sections, zones of increased and decreased values of  $V_p$  and  $V_p/V_s$  are distinguished with a slope in the opposite direction from the center of the Caspian depression. In most sections, differentiation into increased and decreased values can be traced through the entire thickness of the consolidated crust. The hydrocarbon deposits are confined to domains with elevated  $V_p$  values in the consolidated crust. All deposits are mainly located in domains with low  $V_p/V_s$  values in the sedimentary cover. Based on these results, a model of the oil generation area is proposed, which consists of a system of solid geological bodies occurring in the sedimentary cover and basement, but with different values of the Poisson's ratio. The model provides for fluid convection, a mechanism for the concentration of dispersed organic matter under the action of a potential difference in an electric field. This model combines the advantages of the migration-sedimentary and deep hypotheses of oil formation.

**Key words:** *degassing, interpretation, solid, seismic boundary, seismic velocity, faults, cis-Caspian depression, degassing. interpretation, solid body, P- and S-wave velocities, elastic energy, oil formation, electrochemical reactions*

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ВЛИЯНИЮ ХЛОРА  
НА РАСТВОРИМОСТЬ ПЛАТИНЫ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ С  
ВЫСОКОЙ ФУГИТИВНОСТЬЮ СО.**

Симакин А.Г.<sup>1,2</sup>, Шапошникова О.Ю.<sup>1</sup>, Тютюнник О.А.<sup>3</sup>, Некрасов А.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка,

<sup>2</sup>Институт Физики Земли РАН, Москва

<sup>3</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского

Российской академии наук, Москва

simakin@iem.ac.ru

**Аннотация.** Формирование малосульфидных месторождений ЭПГ, связанных с ультрабазит-базитовыми магматическими породами, происходит в позднемагматическую фазу при участии флюидов. Вторичная минерализация указывает на низкую летучесть кислорода около QFM-2 (ССО). При низкой летучести большое значение получают органо-металлические комплексы с рi- связями. Наиболее устойчивыми являются карбонилы рi- комплексы ЭПГ с СО, растворимые во флюиде. Во флюиде также отмечаются высокие содержания хлоридов. Нами получены первые данные по влиянию хлора в сухом флюиде с высоким содержанием СО, которые свидетельствуют о росте растворимости платины.

*Ключевые слова:* активность кислорода, СО флюид, хлор, платина, карбонилы

В аэрозолях извержения вулкана Толбачик (1975-1976, 2012-2013гг) были обнаружены частицы мелкодисперсной металлической платины. Подобные находки золота (частицы размером до 200 мкм) также ранее наблюдались на вулкане Кудрявый (Курильские острова). Многочисленные исследования (Шмулович и др., 2018; Taran et al., 2000; Yudovskaya et al., 2006) выявили, что содержания благородных металлов в вулканических газах составляют 0.3 до 2.4 ppb (Taran et al., 2000; Yudovskaya et al., 2006) и формирование частиц металла из обычного флюида наблюдалось при осаждении на холодную трубку при прохождении больших объемов газа. В ходе извержения частицы благородных металлов могли образоваться лишь при высоком содержании в некоторых порциях «рудного» флюида, попадающего в поток обычных вулканических газов. На форму и величину растворимости большое влияние оказывает летучесть кислорода во флюиде. В окислительных условиях (выделившийся при декарбонатизации СО<sub>2</sub> или вода при дегазации магмы,  $f_{O_2} > NNO+2-3$ ) платина и золото присутствуют в виде хлоридных и гидросульфидных комплексов (Petrovski et al., 2014; Sassani, Shock, 1998). В восстановительных условиях большую роль приобретают комплексы ЭПГ с органическим веществом и преимущественно СО при высокой температуре (850-1000°C) и умеренно высоком давлении 2-3 кбар. Таким флюидом может объясняться связь благороднометалльной минерализации с терригенно-углеродистыми формациями, к которым приурочены различные крупные месторождения золота (например, Сухой Лог (Россия); Мурунтау (Узбекистан); Бакырчик (Казахстан); Кумтор (Киргизия)) (Лаверов и др., 2000; Ханчук и др., 2008). В расслоенных ультрабазит-базитовых интрузиях происходит восстановление СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>О за счет реакций при субсолидусных условиях (Т=850-950°C) с оливином, ортопироксеном и сульфидами. При окислении закисного железа, образуются восстановленные компоненты: углеводороды, СО, Н<sub>2</sub>, летучесть кислорода падает вплоть до уровня QFM-2 (Симакин и др., 2021). Нами получены данные по ИК спектроскопии закалочных комплексов платины и СО, растворимость платины в виде карбонила при летучести кислорода QFM-2, Т=950°C, Р=200 МПа, растворимость оценена примерно в 100 ppm (Simakin et al., 2021). При нормальных условиях известно комплексное соединение Pt(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, которое даже используется для платинирования поверхностей. Нами

получены первые предварительные данные изучения устойчивости смешанных карбонил-хлоридных соединений платины при высоких  $PT$  параметрах.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Все эксперименты проводились с сухим  $\text{CO}_2$ , во избежание эффекта окисления флюида за счет выравнивания давления водорода в ампуле и в сосуде высокого давления. Основной системой проведения эксперимента была «ампула-в-ампуле», с успехом применявшаяся в наших работах ранее (Симакин и др., 2019(а,б); Симакин и др., 2021). В качестве флюидной ловушки применялись альбитовое стекло, а также в серии экспериментов – кварцевый легковес, помещавшееся в Pt-ампулу большего диаметра. В ходе опыта флюид заполнял пористое пространство ловушки. Источником Pt служили стенки платиновых ампул.

Перетертая смесь  $\text{FeCO}_3 + \text{MgC}_2\text{O}_4$  (источники  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ ) и  $\text{NaCl}$  (в соотношении 7:2.5:0.5) помещалась в платиновую ампулу меньшего диаметра, которая закрывалась, но не запаивалась. Для просушки все снаряженные капсулы прогревались до  $260^\circ\text{C}$  в течение 2–3 ч до эксперимента, с последующей продувкой аргоном и запаиванием ампул. Опыты проводились при  $T = 950^\circ\text{C}$  и  $P = 200$  МПа в течение 2 ч., на аппарате высокого газового давления в ИЭМ РАН (Черноголовка).

Фазовый состав продуктов каждого опыта анализировался с использованием SEM CamScan MV2300 и Tescan Vega TS5130MM с энергодисперсионным спектрометром (INCA Energy 450). Спектрометр оснащен полупроводниковым Si (Li) детектором INCA PentaFET X3.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

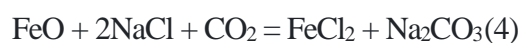
Разложение сидерита и оксалата происходит согласно реакциям:



$\text{NaCl}$  устойчивое соединение, образование активной формы хлора  $\text{COCl}_2$  возможно при реакции  $\text{CO}_2$  с хлоридом железа:



В свою очередь хлорид железа образуется при обменной реакции с  $\text{NaCl}$ :



На данном этапе мы наблюдали лишь продукты обменной реакции (4), но не компоненты флюида (реакции 1, 2, 3). Оксидная матрица (источник флюида) пропитана смесью солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{FeCl}_2$  (Рис.1а, б). Малый размер не позволяет на микрозонде проанализировать состав отдельных кристаллов солей. Суммарный анализ можно представить, как среднее по трем солям. Поскольку углерод не

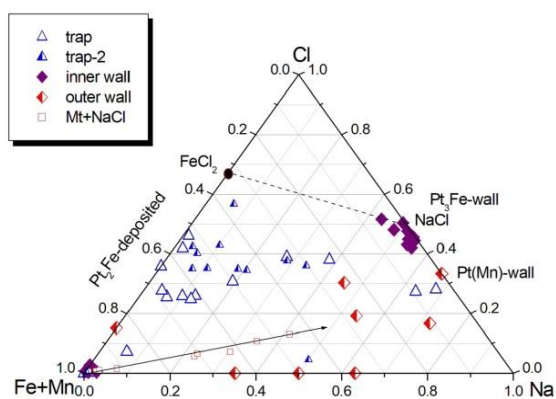


Рис.1. Состав солей из опыта 1, отложенных из флюида на стенках большой ампулы (outer wall), малой ампулы (inner wall) в кварцевой ловушке (trap) и оксидной матрице (Mt+ NaCl). Вершина Fe+Mn отвечает оксидной матрице (магнетит + вюстит), вершина Na –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

определяется на микрозонде, точки, смещенные от состава  $\text{NaCl}$  в сторону Na на диаграмме Na-Fe-Cl, отвечают вкладу  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



При базовой композиции смеси для генерации флюида  $\text{FeCO}_3 + \text{NaCl}$  исходное отношение массы соли к массе  $\text{CO}_2$  было равно 0.13 (опыт 1). В составе солей на стенках ампулы, на оксидной матрице и на кварцевой ловушке отмечается значительные содержания  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{FeCl}_2$ . Из флюида на ловушке кристаллизовался интерметаллид тетраферраплатина  $\text{Pt}_2\text{Fe}$ .

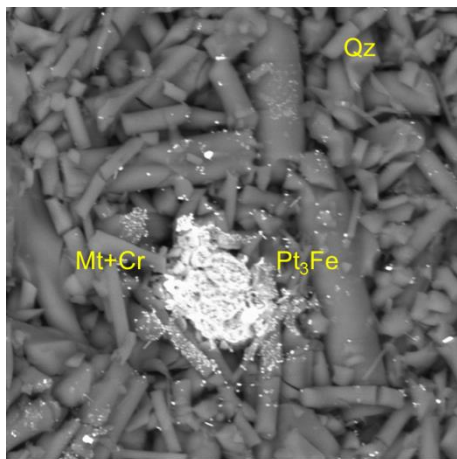


Рис. 2. Пример кристаллизации из флюида хромистого магнетита и  $\text{Pt}_3\text{Fe}$  на кварцевой ловушке из опыта 3 (б).

При максимальном содержании соли в смеси  $\text{FeCO}_3 + \text{NaCl}$  исходное отношение массы соли к массе  $\text{CO}_2$  составляло 0.13 (опыт 2). При этих условиях на альбитовой ловушке отмечена конденсация капель соли с высоким содержанием марганца (в сидерите  $\text{Mn/Fe} = 0.06$  ат., в соли  $\text{Mn/Fe} = 3-15$ ). Локальные содержания платины достигают 0.3-3 мас.% за счет выделившихся частиц металла. Механизм образования капель соли предстоит изучить, отражают ли они двухфазный характер флюида или конденсируются из гомогенного флюида при закалке. Неясно, в какой момент происходит обогащение капель соли платиной.

При композиции флюидо-генерирующей смеси  $\text{FeCO}_3 + \text{NaCl} + \text{MgC}_2\text{O}_4$  исходное отношение массы соли к массе  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  составляло 0.1, а содержание  $\text{CO}$  в исходной смеси составляло 27 мол.% (опыт 3). На оксидной матрице в составе солей не отмечено  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а в кварцевой ловушке не отмечено отложения соли. Из флюида кристаллизуется изо-ферроплатина и чистая платина, магнетит с повышенным содержанием хрома. Учитывая, что в системе не было источника хрома, демонстрируется высокая эффективность экстракции этого элемента, находящегося в примесном состоянии, высоко-восстановленным флюидом с минимальным содержанием соли в серии.

Также было найдено содержание растворимой в ацетоне формы платины в кварцевой ловушке из опыта 2. В пересчете на вес ловушки оно составило 5.4 ppm, что в 1.5-2 раза выше, чем аналогичное содержание в опытах без хлора. Предстоит найти полное содержание платины в пористой ловушке, которое пересчитывается на растворимость во флюиде. Также предстоят исследования растворов закалочных соединений методами ИК спектроскопии и состава флюида методами микро-Рамановской спектроскопии в ловушке.

## ВЫВОДЫ

Предварительные данные говорят о том, что в сухой части системы  $\text{CO}_2\text{-CO-CH}_4\text{-H}_2\text{O-NaCl}$  на контакте с магнетитом в результате обменных реакций появляется значительное количество  $\text{FeCl}_2$ . Если в опытах без хлора происходит кристаллизация из флюида чистой платины и  $\text{Pt}_3\text{Fe}$ , то с хлором и  $\text{Pt}_2\text{Fe}$ . При примесном содержании хрома в системе отмечено обогащение хромом магнетита, кристаллизующегося из флюида.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаверов Н.П., Прокофьев В.Ю., Дистлер В.В. Новые данные об условиях рудоотложения и составе рудообразующих флюидов золото-платинового месторождения Сухой Лог // Доклады РАН. 2000. Т. 371. № 1, с.88–92
2. Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г. Поведение платины в водной сульфидно-хлоридной среде при 300-500 °С и 1 кбар // Доклады РАН. 2000. Т.370, №1, с. 99–101
3. Симакин А.Г., Девятова В.Н., Салова Т.П. и др. Свойства восстановленного углекислого флюида по данным эксперимента и термодинамических расчетов // Доклады РАН. 2018. Т. 478. № 1, с. 1–4.

4. Симакин А.Г., Кислов Е.В., Салова Т.П., Шапошникова О.Ю., Некрасов А.Н. Восстановленный углекислый флюид: роль в перераспределении V, Cr и ЭПГ в контакте расслоенного ультрабазит-базитового Йоко-Довыренского массива (Северное Прибайкалье) // Петрология. 2019(а). Том 27. № 1. с. 4–18
5. Симакин А.Г., Салова Т.П., Габитов Р.И., Когарко Л.Н., Тютюнник О.А. Растворимость золота в восстановленном углеродсодержащем флюиде // Геохимия. 2019(б). Т. 64. № 4. с. 387–394
6. Симакин А.Г., Салова Т.П., Шапошникова О.Ю., Исаенко С.И., Некрасов А.Н. Экспериментальное исследование взаимодействия углекислого флюида с минералами кумулуса ультраосновных интрузий при 950°C и 200 МПа // Петрология. 2021. Т. 29. № 4. с. 411–428
7. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. и др. Благородные металлы в высокоуглеродистых породах Ханкайского террейна, Приморье // Тихоокеанская геология. 2007. Т. 26. № 1. с. 70–80
8. Шмулович К.И., Бухтияров П.Г., Персиков Э.С. Растворение золота в сухих солевых расплавах в присутствии SiO<sub>2</sub> как функция P(O<sub>2</sub>) // Геохимия, 2018. № 3. с. 251–257
9. Pokrovski G., Akinfiyev N., Boriova N., Zotov A., Kouzmanov K. Gold speciation and transport in geological fluids: insights from experiments and physical-chemical modeling // Geological Society. 2014. London. Special Publications, V. 402 (1)
10. Sassani, D.C., Shock, E.L. Solubility and transport of platinum-group elements in supercritical fluids: Summary and estimates of thermodynamic properties for ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions, and complexes to 1000°C and 5 kbar. 1998. Geochimica et Cosmochimica Acta. V.62 (15). p. 2643–2671
11. Simakin A., Salova T.; Borisova A., Pokrovski G., Shaposhnikova O.; Tyutyunnik, O.; Bondarenko, G.; Nekrasov, A.; Isaenko, S.I. Experimental study of Pt solubility in the CO-CO<sub>2</sub> fluid at low fO<sub>2</sub> and subsolidus conditions of the ultramafic-mafic intrusions // Minerals. 2021. V. 11. p. 225
12. Taran Y, Bernard A, Gavilanes JC, Africano F Native gold in mineral precipitates from high-temperature volcanic gases of Colima volcano, Mexico. Appl Geochem. (2000). V.15. p.337–346
13. Yudovskaya M.A., Distler V.V., Chaplygin I.V., Mokhov A.V., Trubkin N.V., Gorbacheva S.A. Gaseous transport and deposition of gold in magmatic fluid: evidence from the active Kudryavy volcano, Kurile Islands. Mineral Deposita. 2006. V.40. p. 828–848.

**PRELIMINARY EXPERIMENTAL DATA ON THE EFFECT OF CHLORINE ON THE SOLUBILITY OF PLATINUM AND OTHER METALS IN A SYSTEM WITH HIGH FUGITIVITY OF CO FLUID**

**Simakin A.G.<sup>1,2</sup>, Shaposhnikova O.Yu.<sup>1</sup>, Tyutyunnik O.A.<sup>3</sup>, Nekrasov A.N.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka*

<sup>2</sup>*Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Moscow*

<sup>3</sup>*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow*

[simakin@iem.ac.ru](mailto:simakin@iem.ac.ru)

**Abstract.** The formation of low-sulfide EPG deposits associated with ultrabasic-basite igneous rocks occurs in the late magmatic phase with the participation of fluids. Secondary mineralization indicates low oxygen volatility near QFM-2 (CO). At low fO<sub>2</sub>, organo-metal complexes with pi-bonds are of great importance. The most stable are carbonyls pi- EPG complexes with CO, soluble in fluid. High chloride contents are also observed in the fluid. We have obtained the first data on the effect of chlorine in a dry fluid with a high CO content, which indicate an increase in the solubility of platinum.

*Keywords: oxygen activity, CO fluid, chlorine, platinum, carbonyls*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ  $K_2O-Al_2O_3$

Шорников С. И.<sup>1</sup>, Слободов А. А.<sup>2</sup>

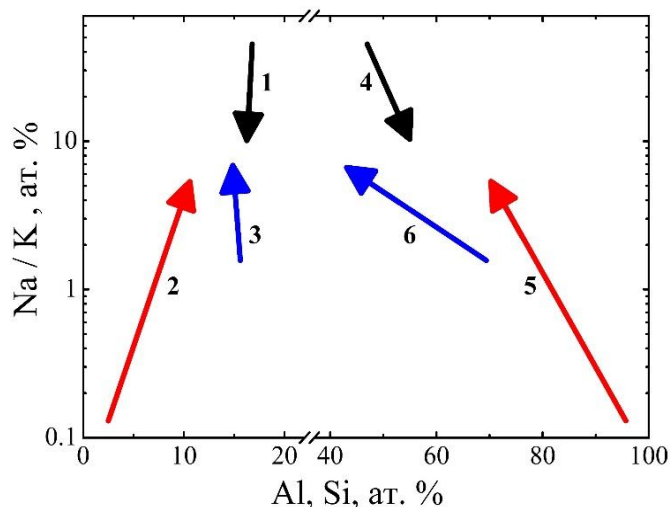
<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург  
sergey.shornikov@gmail.com

**Аннотация.** В рамках разработанной полуэмпирической модели проведены расчеты термодинамических свойств расплавов  $K_2O-Al_2O_3$  в области температур 1200–2500 К. Показано, что при температуре 2300 К значения энергий смешения калиевоалюминатных расплавов являются минимальными в ряду других расплавов алюминатных систем ( $Na_2O-Al_2O_3$ ,  $CaO-Al_2O_3$ ,  $MgO-Al_2O_3$ ,  $SiO_2-Al_2O_3$ ,  $TiO_2-Al_2O_3$  и  $FeO-Al_2O_3$ ).

*Ключевые слова:* термодинамические свойства оксидных расплавов, система  $K_2O-Al_2O_3$

Относительная летучесть щелочных оксидов ( $Na_2O$  и  $K_2O$ ) при испарении расплавов является предметом многочисленных геохимических и космохимических исследований. Как следует из результатов исследований испарительной дифференциации расплавов под действием высокоскоростного удара (Яковлев и др., 1988), представленных на рис. 1, относительное содержание щелочей в расплаве может как увеличиваться, так и уменьшаться в зависимости от исходного содержания силикатной и алюминатной составляющих расплава.

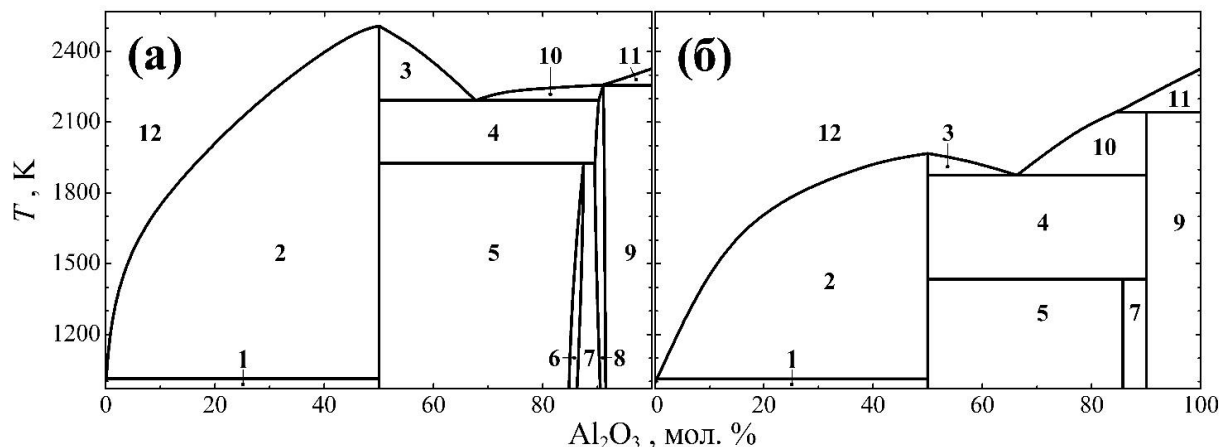


**Рис. 1.** Изменение атомарного соотношения Na / K в зависимости от атомарного содержания Al (1–3) и Si (4–6) в составе мишени и конденсата базальта (1, 4), кварцита (2, 5) и обсидиана (3, 6), образованного в процессе испарения под действием высокоскоростного удара (Яковлев и др., 1988). Стрелкой обозначено изменение исходного состава мишени до состава образовавшегося конденсата.

Исследование термодинамических свойств системы  $K_2O-Al_2O_3$  представляет особый интерес как для понимания anomalно низкого значения летучести оксида калия в процессах испарения расплавов, так и для решения технических задач, связанных с высокотемпературной коррозией в работе МГД-генераторов.

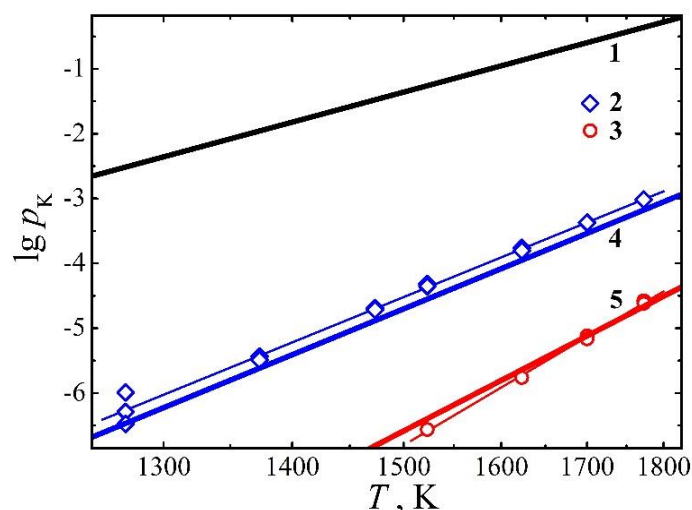
В системе  $K_2O-Al_2O_3$  установлено существование тугоплавких алюминатов калия –  $KAlO_2$ ,  $K_2Al_{12}O_{19}$  и  $KAl_9O_{14}$ , однако информация о них довольно противоречива. Так, согласно данным, полученных в работах (Roth, 1980; Moysa et al., 1982), температура плавления  $KAlO_2$  находится выше 2500 К, что представляется завышенной величиной по сравнению с

принятой в работе (Глушко и др., 1982), равной  $1986 \pm 10$  К. Варианты диаграммы состояния системы  $K_2O-Al_2O_3$  представлены на рис. 2 на основании результатов обзоров (Kim et al., 2018; Nekhoroshev, 2019; Utlak, 2019) и (Eliezer, Howald, 1978; Schamm et al., 1990). Помимо перечисленных алюминатов калия в литературе упоминаются  $K_5AlO_4$  и  $K_3AlO_3$  (Bon et al., 1974), диссоциирующие при низких температурах.

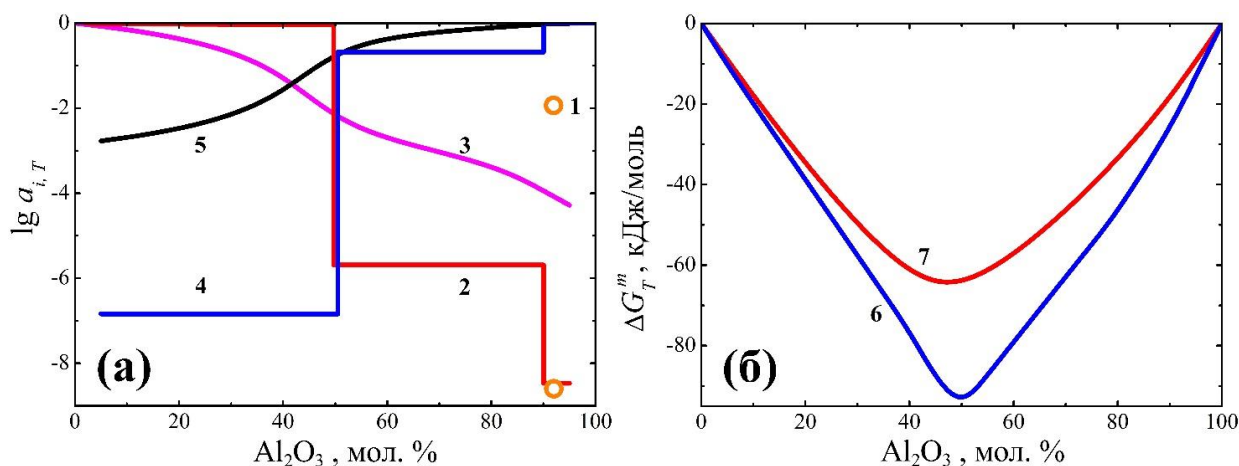


**Рис. 2.** Диаграмма состояния системы  $K_2O-Al_2O_3$ : (а) – согласно данным (Kim et al., 2018; Nekhoroshev, 2019; Utlak, 2019), (б) – согласно данным (Eliezer, Howald, 1978; Schamm et al., 1990). Обозначения: 1 –  $K_2O + KAlO_2$ ; 2, 3 –  $KAlO_2 +$  жидкость; 4 –  $KAlO_2 + KAl_9O_{14}$ ; 5 –  $KAlO_2 + K_2Al_{12}O_{19}$ ; 6 –  $K_2Al_{12}O_{19}$  (твердый раствор); 7 –  $K_2Al_{12}O_{19} + KAl_9O_{14}$ ; 8 –  $KAl_9O_{14}$  (твердый раствор); 9 –  $KAl_9O_{14} + Al_2O_3$ ; 10 –  $KAlO_2 + KAl_9O_{14} +$  жидкость; 11 –  $Al_2O_3 +$  жидкость; 12 – жидкость.

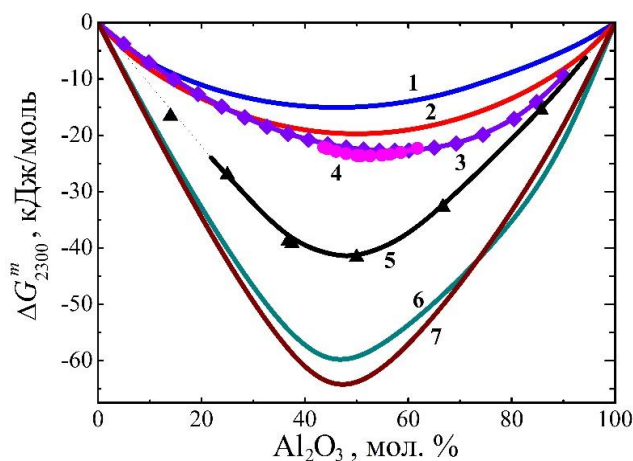
Имеющиеся немногочисленные физико-химические данные о соединениях и расплавах системы  $K_2O-Al_2O_3$  рассмотрены в обзорах (Глушко и др., 1982; Бережной, 1988; Eriksson et al., 1993; Witthohn et al., 1997; Yazhenskikh et al., 2006; Bale et al., 2016). Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена изучено испарение составов, близких к составам  $K_2Al_{12}O_{19}$  и  $KAl_9O_{14}$  в температурном интервале 1273–1773 К (Plante et al., 1975) и определены температурные зависимости парциальных давлений  $p_K$  над ними (Рис. 3).



**Рис. 3.** Температурные зависимости парциальных давлений  $p_K$  над  $K_2O$  (1),  $K_2Al_{12}O_{19}$  (2, 4) и  $KAl_9O_{14}$  (3, 5), определенные: 2 и 3 – масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (Plante et al., 1975) и 1, 4, 5 – рассчитанные в настоящей работе.



**Рис. 4.** Активности  $K_2O$  (1–3) и  $Al_2O_3$  (4, 5) (а) и энергии смешения (6, 7) (б) в расплавах системы  $K_2O-Al_2O_3$  при температурах 1450 (1, 2, 4, 6) и 2300 (3, 5, 7) К, определенные: 1 – экспериментально по данным работы (Witthohn et al., 1997) и рассчитанные в настоящей работе (2–7).



**Рис. 5.** Энергия смешения в алюминатных расплавах систем  $FeO-Al_2O_3$  (1),  $TiO_2-Al_2O_3$  (2),  $SiO_2-Al_2O_3$  (3),  $MgO-Al_2O_3$  (4),  $CaO-Al_2O_3$  (5),  $Na_2O-Al_2O_3$  (6) и  $K_2O-Al_2O_3$  (7) при температуре 2300 К.

В настоящей работе были рассчитаны величины активностей оксидов и энергий смешения в расплавах системы  $K_2O-Al_2O_3$  в области температур 1200–2500 К. Используемая полуэмпирическая модель детально описана ранее (Shornikov, 2019) Исходными данными для термодинамических расчетов являлись данные о стандартных энергиях Гиббса образования ( $\Delta G^\circ$ ) простых оксидов ( $K_2O$  и  $Al_2O_3$ ) и алюминатов калия ( $K_5AlO_4$ ,  $KAlO_2$ ,  $K_2Al_{12}O_{19}$  и  $KAl_9O_{14}$ ) в кристаллическом и жидком состоянии (Beyer et al., 1980; Глушко и др., 1982; Bennington, Daut, 1988; Vale et al., 2016), а также информация о возможных равновесиях в газовой фазе над расплавом с участием атомарных и молекулярных форм ( $K$ ,  $K_2$ ,  $KO$ ,  $K_2O$ ,  $K_2O_2$ ,  $Al$ ,  $AlO$ ,  $Al_2O$ ,  $AlO_2$ ,  $Al_2O_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $O$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $O_4$  и  $KAlO$ ). Термодинамические данные, характеризующие молекулярную форму  $KAlO$  были взяты из работы (Farber et al., 1986). Величины  $\Delta G^\circ$  конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над расплавом были использованы для нахождения условий равновесия при заданном составе расплава и температуре.

Как следует из рис. 4а, результаты выполненных в настоящей работе расчетов активностей оксидов в системе  $K_2O-Al_2O_3$  при температуре 1450 К соответствуют принятым в работе (Witthohn et al., 1997) на основании экспериментальных данных (Itoh, Kozuka, 1988; Kale, Jacob, 1989), полученных методом ЭДС для соединения  $KAl_9O_{14}$ . Минимальное значение энергии смешения в системе  $K_2O-Al_2O_3$  находится в области составов, близких к составу  $KAlO_2$ , и составляет величину  $-95$  кДж/моль (рис. 4б). При температуре 2300 К происходит

повышение значений активностей оксидов  $K_2O$  и  $Al_2O_3$  в расплавах системы  $K_2O-Al_2O_3$  (рис. 4а) и соответствующее повышение минимума энергии смешения в расплаве  $KAlO_2$  до величины  $-65$  кДж/моль (рис. 4б).

Рассчитанные в настоящей работе парциальные давления атомарного калия над алюминатами калия  $K_2Al_{12}O_{19}$  и  $KAl_9O_{14}$ , как следует из рис. 3, удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным, полученным в работе (Plante et al., 1975) масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Парциальные давления молекулярной формы  $KAlO$  над расплавами системы  $K_2O-Al_2O_3$  хотя и значительно увеличиваются с ростом температуры, однако при температуре 2300 К не превышают величины  $3.5 \times 10^{-9}$  атм.

Сопоставление энергий смешения в двойных алюминатных расплавах при температуре 2300 К, представленных на рис. 5, показывает минимальные значения для щелочных систем в следующем ряду:  $FeO-Al_2O_3$  (Шорников, 1997),  $TiO_2-Al_2O_3$  (Шорников, Шорникова, 2018),  $SiO_2-Al_2O_3$  (Shornikov, Archakov, 2000),  $MgO-Al_2O_3$  (Shornikov, 2018),  $CaO-Al_2O_3$  (Shornikov et al., 1997),  $Na_2O-Al_2O_3$  и  $K_2O-Al_2O_3$ .

*Источники финансирования: госзадание.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бережной А.С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы / Киев: Наукова думка, 1988. 200 с.
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, 1982. Т. 4. Кн. 1. 622 с.; Кн. 2. 560 с.
3. Шорников С. И. Термодинамические свойства расплавов в системе  $FeO-Al_2O_3$  // XVIII междунар. конф. «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». М.: ИГЕМ РАН, 2017. С. 326–329.
4. Шорников С. И., Шорникова М. С. Термодинамические свойства расплавов в системе  $Al_2O_3-TiO_2$  // XIX междунар. конф. «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». М.: ИГЕМ РАН, 2018. С. 349–352.
5. Яковлев О. И., Файнберг В. С., Казначеев Е. А., Пилюгин Н. Н., Баулин Н. Н., Тихомиров С. Г. Экспериментальное изучение испарения при высокоскоростном ударе // Геохимия. 1988. Т. 25. № 12. С. 1698–1707.
6. Bale C. W., Belisle E., Chartrand P., Degterov S. A., Eriksson G., Gheribi A. E., Hack K., Jung I.-H., Kang Y.-B., Melancon J., Pelton A. D., Petersen S., Robelin C., Sangster J., Spencer P., VanEnde M.-A. FactSage thermochemical software and databases – recent developments 2010–2016 // CALPHAD. 2016. V. 54. № 1. P. 35–53.
7. Bennington K. O., Daut G. E. The standard formation data for  $KAlO_2$  // Thermochim. Acta. 1988. V. 124. P. 241–245.
8. Beyer R. P., Ferrante M. J., Brown R. R. Thermodynamic properties of  $KAlO_2$  // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. № 10. P. 985–991.
9. Bon A., Gleitzer C., Courtois A., Protas J. Synthèse et structure cristalline d'un nouvel aluminate de potassium // C. R. Acad. Sci. Paris. 1974. V. 278. № 11. P. 785–788.
10. Eliezer I., Howald R. A. High-temperature thermodynamics and phase equilibria in the potassium oxide – aluminum oxide system // High Temp. Sci. 1978. V. 10. P. 1–16.
11. Eriksson G., Wu P., Pelton A. D. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the  $MgO-Al_2O_3$ ,  $MnO-Al_2O_3$ ,  $FeO-Al_2O_3$ ,  $Na_2O-Al_2O_3$  and  $K_2O-Al_2O_3$  systems // CALPHAD. 1993. V. 17. № 2. P. 189–205.
12. Farber M., Srivastava R., Moyer J., Leeper J. Effusion-mass spectrometric determination of the thermodynamic properties of  $KAlO$  (g) and  $KSIO$  (g) // High Temp. Sci. 1986. V. 21. № 1. P. 17–26.
13. Itoh M., Kozuka Z. Thermodynamic stability of potassium  $K^+$ - $\beta$ -alumina // J. Amer. Ceram. Soc. 1988. V. 71. № 1. P. C36–C39.

14. Kale G. M., Jacob K. T. Thermodynamic stability of potassium  $\beta$ -alumina // *Met. Trans. B.* 1989. V. 20. № 5. P. 687–691.
15. Kim D.-G., Moosavi-Khoonsari E., Jung I.-H. Thermodynamic modeling of the  $K_2O$ – $Al_2O_3$  and  $K_2O$ – $MgO$ – $Al_2O_3$  systems with emphasis on  $\beta$ - and  $\beta'$ -aluminas // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. V. 38. P. 3188–3200.
16. Moya J. S., Criado E., De Aza S. The  $K_2O \cdot Al_2O_3$ – $Al_2O_3$  system // *J. Mater. Sci.* 1982. V. 17. № 8. P. 2213–2217.
17. Nekhoroshev E. Thermodynamic optimization of the  $Na_2O$ – $K_2O$ – $Al_2O_3$ – $CaO$ – $MgO$ – $B_2O_3$ – $SiO_2$  system / Thesis. Universite de Montreal, 2019. 529 p.
18. Plante E. R., Olson C. D., Negas T. Interaction of  $K_2O$  with slag in open cycle, coal fired MHD // 6th Intern. Conf. on Magnetohydrodynamic Electrical Power Generation II. Washington, 1975. P. 211–218.
19. Roth R. S. Phase equilibria research in portions of the system  $K_2O$ – $MgO$ – $Fe_2O_3$ – $Al_2O_3$ – $SiO_2$  // *Solid state chemistry: a contemporary overview.* 1980. V. 186. P. 391–408.
20. Schamm S., Rabardel L., Grannec J., Naslain R. Partial phase diagram of the ternary reciprocal system  $KF$ – $AlF_3$ – $Al_2O_3$ – $K_2O$  // *CALPHAD.* 1990. V. 14. № 4. P. 385–402.
21. Shornikov S. I., Stolyarova V. L., Shultz M. M. A mass–spectrometric study of vapor composition and thermodynamic properties of  $CaO$ – $Al_2O_3$  melts // *Russ. J. Phys. Chem.* 1997. V. 71. № 1. P. 19–22.
22. Shornikov S. I., Archakov I. Yu. A mass spectrometric study of the thermodynamic properties of  $Al_2O_3$ – $SiO_2$  melts // *Russ. J. Phys. Chem.* 2000. V. 74. № 5. P. 684–688.
23. Shornikov S. I. Mass spectrometric study of the thermodynamic properties of spinel solid solutions // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 92. № 8. P. 1447–1456.
24. Shornikov S. I. Thermodynamic modelling of evaporation processes of lunar and meteoritic substance // *Geochem. Int.* 2019. V. 57. № 8. P. 865–872.
25. Utlak S. A. Modeling complex oxides: thermochemical behavior of nepheline-forming  $Na$ – $Al$ – $Si$ – $B$ – $K$ – $Li$ – $Ca$ – $Mg$ – $Fe$ – $O$  and hollandite-forming  $Ba$ – $Cs$ – $Ti$ – $Cr$ – $Al$ – $Fe$ – $Ga$ – $O$  systems / Thesis. University of South Carolina, 2019. 260 p.
26. Witthohn A., Oeltjen L., Hilpert K. Massenspektrometrische untersuchungeb und thermochemische modellrechnungen zur freisetzung und einbindung von alkalien bei der kohleunwandlung / *Ber. Forschung. Julich, Institute fur Werkstoffe der Energietechnik,* 1997. Jul-3366. 60 p.
27. Yazhenskikh E., Hack K., Muller M. Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags. Part 2: Alkali oxide – alumina systems // *CALPHAD.* 2006. V. 30. № 4. P. 397–404.

## **THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE $K_2O$ – $Al_2O_3$ MELTS**

**Shornikov S. I.<sup>1</sup>, Slobodov A. A.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry & Analytical Chemistry RAS, Moscow*

<sup>2</sup>*Saint Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg*

*sergey.shornikov@gmail.com*

**Abstract.** Within the framework of the developed semi-empirical model, the calculations were made of thermodynamic properties of the  $K_2O$ – $Al_2O_3$  melts in the temperature region 1200–2500 K. The calculated values of the oxide activities and the mixing energies of melts are compared with available information.

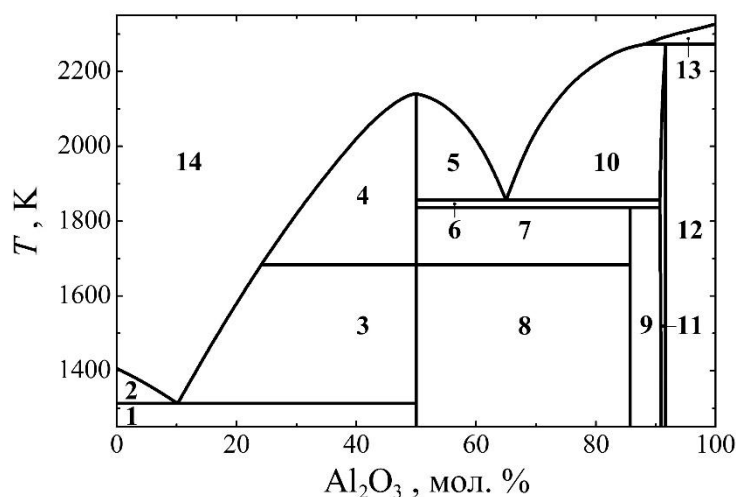
*Key words: thermodynamic properties of oxide melts, the  $K_2O$ – $Al_2O_3$  system.*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ Шорников С. И.<sup>1</sup>, Яковлев О. И.<sup>1</sup>, Минаев В. С.<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва<sup>2</sup>Рамблер Групп, Москва  
sergey.shornikov@gmail.com

**Аннотация.** В рамках разработанной полуэмпирической модели проведены расчеты термодинамических свойств расплавов  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  в области температур 1200–2500 К. Рассчитанные значения активностей оксидов и энергии смешения в расплавах сопоставлены с имеющейся информацией.

**Ключевые слова:** термодинамические свойства оксидных расплавов, система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Исследование испарения расплавов системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  представляет интерес для понимания аномально низкого значения летучести оксида натрия в процессах испарительной дифференциации расплавов (Yakovlev et al., 1997). В этой связи приобретают особую значимость термодинамические свойства тугоплавких алюминатов натрия ( $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ) и их расплавов при высоких температурах (более 1800 К). Помимо перечисленных алюминатов натрия в литературе упоминаются  $\text{Na}_5\text{AlO}_4$ ,  $\text{Na}_7\text{Al}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Na}_{17}\text{Al}_5\text{O}_{16}$  и  $\text{NaAl}_5\text{O}_8$  (Zintl, Morawietz, 1938; They, Briancon, 1962; Barker et al., 1981, 1984). Диаграмма состояния системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  представлена на рис. 1 на основании результатов последних обзоров (Lambotte, Chartrand, 2013; Utlak, Besmann, 2019), хотя существуют и другие варианты этой диаграммы (Працкова, Тюрин, 2013).



**Рис. 1.** Диаграмма состояния системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (Lambotte, Chartrand, 2013; Utlak, Besmann, 2019). Обозначения: 1 –  $\alpha\text{-Na}_2\text{O} + \gamma\text{-NaAlO}_2$ ; 2 –  $\alpha\text{-Na}_2\text{O} + \text{жидкость}$ ; 3 –  $\gamma\text{-NaAlO}_2 + \text{жидкость}$ ; 4, 5 –  $\delta\text{-NaAlO}_2 + \text{жидкость}$ ; 6 –  $\delta\text{-NaAlO}_2 + \beta\text{-Na}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ ; 7 –  $\delta\text{-NaAlO}_2 + \beta''\text{-Na}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ ; 8 –  $\gamma\text{-NaAlO}_2 + \beta''\text{-Na}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ ; 9 –  $\beta''\text{-Na}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{19} + \text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ; 10 –  $\beta\text{-Na}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{19} + \text{жидкость}$ ; 11 –  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ; 12 –  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ; 13 –  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$ ; 14 – жидкость.

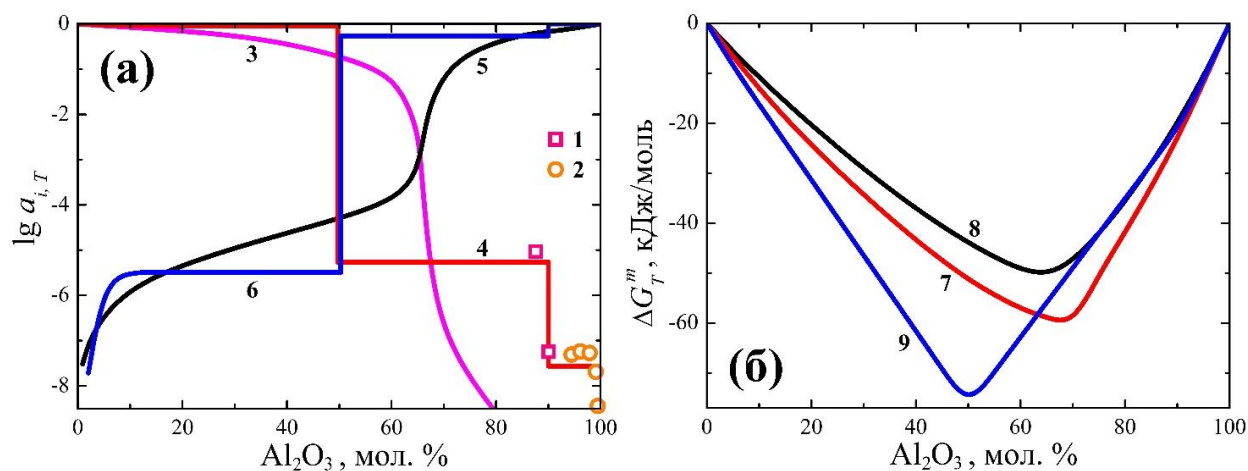
По мнению Галахова (1985), различия в вариантах диаграммы состояния системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  обусловлены методическими погрешностями, возникающими вследствие особенностей физико-химических свойств алюминатов натрия (в частности – хемосорбционной природой поглощения алюминатами натрия внешних газов, что приводит к образованию примесных соединений). Возможно, что этими обстоятельствами



объясняются и расхождения в определениях температуры плавления алюмината натрия  $\text{NaAlO}_2$ :  $1923 \pm 20$  К (Matignon, 1923),  $2123 \pm 30$  К (Schairer, Bowen, 1956),  $2140 \pm 6$  К (Weber, Venero, 1970).

Имеющаяся экспериментальная физико-химическая информация ограничивается немногочисленными и противоречивыми исследованиями диаграммы состояния (Weber, Venero, 1970) и термодинамических свойств  $\text{NaAlO}_2$ , а также некоторых составов системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (преимущественно методом ЭДС) в области температур, не превышающих 1300 К. Полученные данные подробно рассмотрены в теоретических обзорах (Eriksson et al., 1993; Witthohn et al., 1997; Besmann, Spear, 2002; Yazhenskikh et al., 2006; Lambotte, Chartrand, 2013; Utlak, Besmann, 2019). Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена изучено испарение  $\text{NaAlO}_2$  в температурном интервале 1280–1640 К (Попков, Семенов, 1971) и определена температурная зависимость парциального давления  $p_{\text{Na}}$  над соединением. Петрик и Шатийон (Petric, Chatillon, 2000) тем же методом определили активности  $\text{Na}_2\text{O}$  в области составов, близких к корунду при температуре 1573 К.

На рис. 2 приведены результаты расчетов активностей оксидов и энергии смешения в стеклах системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  для температур 1073 и 1473 К, выполненные Бесманн и Спир (2002), что в некоторой степени характеризует и поведение упомянутых алюминатов натрия. Тенденция к увеличению энергии смешения в системе (рис. 2б) с ростом температуры соответствует принятым (Bale et al., 2016) отрицательным значениям энтальпий и энтропий образования соединений  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$  из оксидов. Однако положение минимального значения энергии смешения в системе не соответствует составу  $\text{NaAlO}_2$ , как следует из тех же данных (Bale et al., 2016). Теоретические исследования, выполненные в других работах (Eriksson et al., 1993; Yazhenskikh et al., 2006; Lambotte, Chartrand, 2013; Utlak, Besmann, 2019), были посвящены расчетам диаграммы состояния системы и не затрагивали термодинамические свойства натриевоалюминатных расплавов.

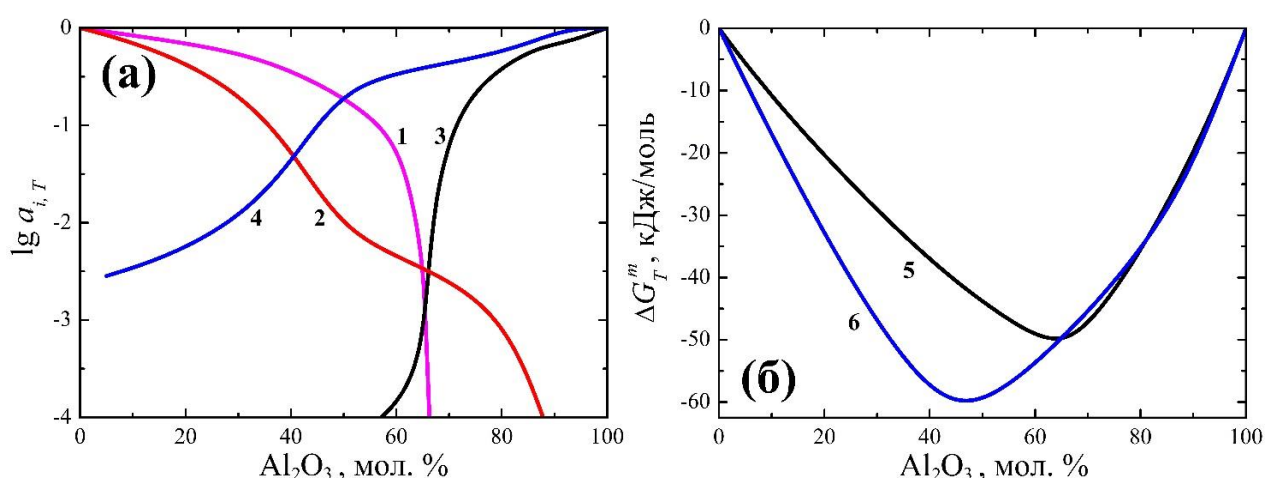


**Рис. 2.** Активности  $\text{Na}_2\text{O}$  (1–4) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5, 6) (а) и энергии смешения (7–9) (б) в расплавах системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  при температурах 1073 (3, 5, 7), 1450 (1, 4, 6, 9), 1473 (8) и 1573 (2) К, определенные экспериментально: 1 (Witthohn et al., 1997) и 2 (Petric, Chatillon, 2000), а также рассчитанные: 3, 5, 7, 8 (Besmann, Spear, 2002) и в настоящей работе (4, 6, 9).

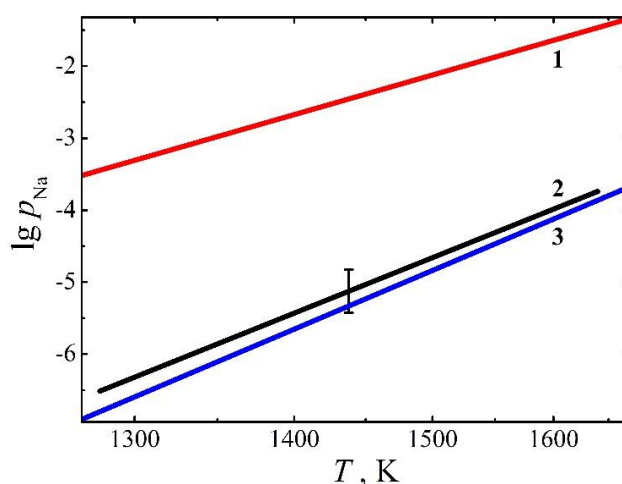
В настоящей работе были рассчитаны величины активностей оксидов и энергий смешения в расплавах системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  в области температур 1200–2500 К. Используемая полуэмпирическая модель детально описана ранее (Shornikov, 2019). Исходными данными для термодинамических расчетов являлись принятые данные (Bale et al., 2016) о стандартных энергиях Гиббса образования ( $\Delta G^\circ$ ) простых оксидов ( $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и алюминатов натрия ( $\text{Na}_5\text{AlO}_4$ ,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ) в кристаллическом и жидком состоянии, а также информация (Глушко и др., 1978–1982) о возможных равновесиях в газовой фазе над расплавом с участием атомарных и молекулярных форм ( $\text{Na}$ ,  $\text{Na}_2$ ,  $\text{NaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{AlO}$ ,

$\text{Al}_2\text{O}$ ,  $\text{AlO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  и  $\text{O}_4$ ). Величины  $\Delta G^\circ$  конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над расплавом были использованы для нахождения условий равновесия при заданном составе расплава и температуре.

Как следует из рис. 2, результаты выполненных в настоящей работе расчетов активностей оксидов в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре 1450 К соответствуют принятым в работе (Witthohn et al., 1997) на основании экспериментальных данных (Elrefaie, Smeltzer, 1981, 1984; Rog, Kozłowska-Rog, 1982; Rog et al., 1983; Kale, Jacob, 1989; Jacob et al., 1991; Kale, 1992), полученных методом ЭДС для составов, содержащих  $\text{Na}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ . Результаты расчетов не противоречат и данным, полученным Петрик и Шатийон (Petric, Chatillon, 2000). Типичные изменения концентрационных зависимостей активностей  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплавах при температуре 1450 К свидетельствуют о положении области жидкой фазы, соответствующей диаграмме состояния системы (Рис. 1). Минимальное значение энергии смешения в системе находится в области составов, близких к соединению  $\text{NaAlO}_2$ , и равно  $-77$  кДж/моль.



**Рис. 3.** Активности  $\text{Na}_2\text{O}$  (1, 2) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3, 4) (а) и энергии смешения (5, 6) (б) в расплавах системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  при температурах 1073 (1, 3), 1473 (5) и 2300 (2, 4, 6) К, рассчитанные: 1, 3, 5 (Besmann, Spear, 2002) и в настоящей работе (2, 4, 6).



**Рис. 4.** Температурная зависимость парциального давления  $p_{\text{Na}}$  над оксидом натрия  $\text{Na}_2\text{O}$  (1) и алюминатом натрия  $\text{NaAlO}_2$  (2, 3) определенная: 1 – согласно термохимических данных (Глушко и др., 1978–1982); 2 – масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (Попков, Семенов, 1971) и 3 – рассчитанная в настоящей работе.

При температуре 2300 К происходит повышение значений активностей оксидов  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплавах системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (Рис. 3а) и соответствующее повышение минимума энергии смешения в расплаве до величины  $-60$  кДж/моль (Рис. 3б).

Рассчитанные в настоящей работе парциальные давления атомарного натрия над алюминатом натрия  $\text{NaAlO}_2$ , как следует из рис. 4, удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным, полученным Попковым и Семеновым (1971) масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Сопоставление величин парциальных давлений  $p_{\text{Na}}$  над оксидом натрия с таковыми над алюминатом натрия  $\text{NaAlO}_2$  (Рис. 4) показывает его превышение в  $10^3$  раз, что, вероятно и обуславливает низкое значение летучести оксида натрия в процессах испарительной дифференциации расплавов.

*Источники финансирования: госзадание*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галахов Ф. Я. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: справочник. Двойные системы / Л.: Наука, 1986. Вып. 5. Ч. 1. 284 с.
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. Попков О. С., Семенов Г. А. Масс-спектрометрическое исследование испарения аллюминатов лития и натрия // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 2. С. 476–477.
4. Працкова С. Е., Тюрин А. Г. Фазовые равновесия с участием оксидно-фторидных расплавов натрия и алюминия // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36. № 12. С. 163–167.
5. Bale C. W., Belisle E., Chartrand P., Degterov S. A., Eriksson G., Gheribi A. E., Hack K., Jung I.-H., Kang Y.-B., Melancon J., Pelton A. D., Petersen S., Robelin C., Sangster J., Spencer P., VanEnde M.-A. FactSage thermochemical software and databases – recent developments 2010–2016 // CALPHAD. 2016. V. 54. № 1. P. 35–53.
6. Barker M. G., Gadd P. G., Begley M. J. Identification and characterisation of three novel compounds in the sodium – aluminium – oxygen system // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. V. 6. P. 1139–1146.
7. Barker M. G., Gadd P. G., Begley M. J. Preparation and crystal structures of the first alkali-rich sodium aluminates  $\text{Na}_7\text{Al}_3\text{O}_8$  and  $\text{Na}_5\text{AlO}_4$  // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1981. V. 8. P. 379–381.
8. Besmann T. M., Spear K. E. Thermochemical modeling of oxide glasses // J. Amer. Ceram. Soc. 2002. V. 85. № 12. P. 2887–2894.
9. Elrefaie F. A., Smeltzer W. W. The stability of  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in oxygen atmospheres // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 7. P. 1443–1447.
10. Elrefaie F. A., Smeltzer W. W. Thermodynamic properties of the ionic conducting phases of Na–Al–O system between 800 and 1200 K // Solid State Ionics. 1984. V. 12. P. 517–524.
11. Eriksson G., Wu P., Pelton A. D. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  systems // CALPHAD. 1993. V. 17. № 2. P. 189–205.
12. Jacob K. T., Swaminathan K., Sreedharan O. M. Potentiometric determination of activities in the two-phase fields of the system  $\text{Na}_2\text{O}-(\alpha)\text{Al}_2\text{O}_3$  // Electrochim. Acta. 1991. V. 36. № 5–6. P. 791–798.
13. Kale G. M.  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  system: activity of  $\text{Na}_2\text{O}$  in  $(\alpha+\beta)$ - and  $(\beta+\beta'')$ -alumina // Met. Trans. B. 1992. V. 23. № 6. P. 833–839.
14. Kale G. M., Jacob K. T. Thermodynamic stability of K  $\beta$ -alumina // Met. Trans. B. 1989. V. 20. № 5. P. 687–691.

15. Lambotte G., Chartrand P. Thermodynamic modeling of the ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ ), ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ ), and ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{AlF}_3 + \text{NaF}$ ) systems // *J. Chem. Thermodyn.* 2013. V. 57. P. 306–334.
16. Matignon C. Action des temperatures elevees sur quelques substances refractaires // *C. R. Acad. Sci. Paris.* 1923. V. 177. № 24. P. 1290–1293.
17. Petric A., Chatillon C. Dilute activity coefficients and solubility in binary oxides by mass spectrometry: the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  systems / *High Temperature Materials Chemistry (Proc. 10th Intern. IUPAC Conf.)*. Ed. K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser. Julich, 2000. V. 2. P. 415–418.
18. Rog G., Kozłowska-Rog A. Thermodynamic properties of sodium polyaluminates // *Solid State Ionics.* 1982. V. 7. № 4. P. 291–294.
19. Rog, G., S. Kozinski, and A. Kozłowska-Rog, The application of NASICON ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ) to the thermodynamic study of beta-alumina // *Electrochim. Acta.* 1983. V. 28. № 1. P. 43–45.
20. Schairer J. F., Bowen N. L. The system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  // *Amer. J. Sci.* 1956. V. 254. № 3. P. 129–195.
21. Shornikov S. I. Thermodynamic modelling of evaporation processes of lunar and meteoritic substance // *Geochem. Int.* 2019. V. 57. № 8. P. 865–872.
22. Thery J., Briancon D. Sur les proprietes d'un nouvel aluminate de sodium  $\text{NaAl}_5\text{O}_8$  // *C. R. Acad. Sci. Paris.* 1962. V. 254. № 15. P. 2782–2784.
23. Utlak S. A., Besmann T. M. Thermodynamic assessment of the pseudoternary  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. № 2. P. 928–948.
24. Weber N., Venero A. F. Revision of the phase diagram  $\text{NaAlO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 1970. V. 49. № 4. P. 491–492.
25. Witthohn A., Oeltjen L., Hilpert K. Massenspektrometrische untersuchungeb und thermochemische modellrechnungen zur freisetzung und einbindung von alkalien bei der kohleunwandlung / *Ber. Forschung. Julich, Institute fur Werkstoffe der Energietechnik*, 1997. Jul-3366. 60 p.
26. Yakovlev O. I., Dikov Y. P., Gerasimov M. V., Wlotzka F. Peculiarities of aluminum volatilization from silicate melts // *Geochem. Int.* 1997. V. 35. № 12. P. 1046–1059.
27. Yazhenskikh E., Hack K., Muller M. Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags. Part 2: Alkali oxide – alumina systems // *CALPHAD.* 2006. V. 30. № 4. P. 397–404.
28. Zintl E., Morawietz W. Orthosalze von sauerstoffsauen // *Z. anorg. allg. Chem.* 1938. V. 236. № 1–4. P. 372–410.

## THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ MELTS

Shornikov S. I.<sup>1</sup>, Yakovlev O. I.<sup>1</sup>, Minaev V. S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry & Analytical Chemistry RAS, Moscow*

<sup>2</sup>*Rambler Group, Moscow*

*sergey.shornikov@gmail.com*

**Abstract.** Within the framework of the developed semi-empirical model, the calculations were made of thermodynamic properties of the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  melts in the temperature region 1200–2500 K. The calculated values of the oxide activities and the mixing energies of melts are compared with available information.

**Key words:** *thermodynamic properties of oxide melts, the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  system.*

УДК 669 72

**СТРУКТУРНЫЕ СОБЕННОСТИ ПЛЕССИТА В АТАКСИТЕ ГОБА (IVB) КАК ИНДИКАТОР УДАРНОГО ПРОЦЕССА**Бадеха К.А.<sup>1,2</sup>, Демидова С.М.<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, г. Москва,<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург[ksenia.uimina@mail.ru](mailto:ksenia.uimina@mail.ru)

**Аннотация.** Железный метеорит Гоба является атакситом с субмикроскопической структурой плессита. На шлифах нередко встречаются крупные троилит-добреелитовые включения размером до 3 мм, носящие следы удара. Изучение полированной поверхности метеорита показало, что вокруг этих включений наблюдаются видимые изменения структуры металла, представленные подобием решетки, особенно хорошо проявленные при травлении образца. Детальные исследования этих участков методами электронной сканирующей микроскопии показали присутствие многочисленных включений шрейберзита размером 1-3 мкм, которые наблюдаются в плессите как вблизи включений, так и в теле образца, где структура плессита однородна. Характер межфазных границ включений, а также ориентация решетчатой структуры плессита позволяют предположить условия протекания ударного процесса.

*Ключевые слова:* Атакситы, неметаллические включения, структура плессита, фосфиды

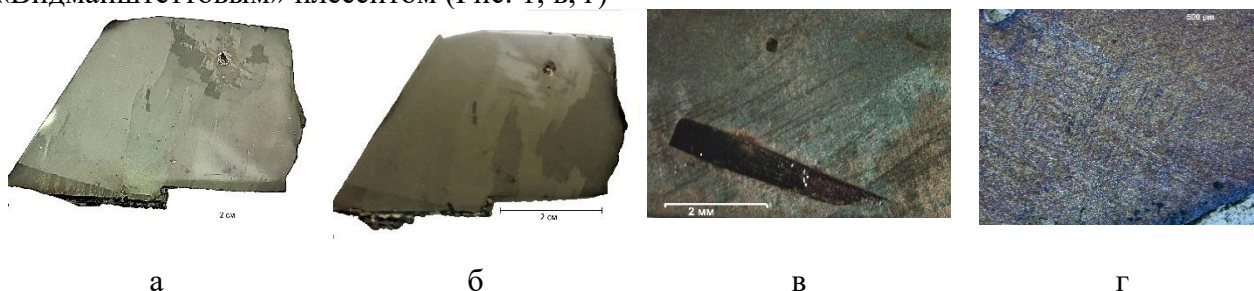
При охлаждении метеорита с содержанием Ni от 10 до 20 об.%. от высоких температур разделение ОЦК  $\alpha$ - и ГЦК  $\gamma$ -фазы на отдельные фазы не происходит, и образуется двухфазная смесь – плессит. Лишь изредка встречаются мелкие 15x100 мкм балки  $\alpha$ - Fe(Ni), которые представляют собой лишь зарождающуюся октаэдрическую (Видманштетовую), так как  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращение происходит при низкой температуре, когда диффузия уже не столь активна (Goldstein, Michael, 2006). В атаксите Гоба (IVB) мы наблюдаем объемный макро-эффект возникновения периодической упорядоченной структуры - полос селективного отражения (Schlieren Bands) в ходе фазовых превращений в монокристалле Fe-Ni (Buchwald, 1981; Goldstein, Michael, 2006; Бадеха и др., 2012, 2020). Однако вблизи включений троилит-добреелит, видимых невооруженным глазом, выделяется особая область вокруг крупных неметаллических включений (0,5x3 мм), которая имеет решетчатую структуру плессита. Изучению природы этой структуры посвящено настоящее исследование.

В зависимости от содержания Ni и P в сплаве авторы (Goldstein, Michael, 2006) подразделяют механизм формирования плессита на типы:  $\gamma \rightarrow (\alpha + \gamma) \rightarrow \alpha + \gamma + \text{Ph}$  (Cape of Good Hope, Noba),  $\gamma \rightarrow \gamma + \text{Ph} \rightarrow \alpha + \gamma + \text{Ph}$  (Чинге, Tawallah Valley). Более высоконикелевые метеориты, как правило, обладают и большим содержанием P, матрица плессита становится более тонкой и ориентированной (Tawallah Valley, Warburton range), по сравнению с Cape of Good Hope, Noba, Чинге. Таким образом с помощью метода EDS, нами будет установлено локальное содержание P и его влияние на формирование структуры вблизи включений.

**Образцы и метод исследования**

В качестве объекта исследования был выбран атаксит IVB группы из коллекции ГЕОХИ РАН — Гоба (16,4 Ni, 0,79%Co, 0,05%P) с видимым изменением структуры металла шлифованной поверхности вокруг включений троилит-добреелит (Рис.1). При травлении ориентированная структура плессита дает блик, более яркий чем полосы селективного отражения, проходящие через весь образец (Рис.1 а, б). Образцы прошли стандартную подготовку с финишной полировкой в коллоидном растворе SiO<sub>2</sub> с размером частиц 0,04

мкм. Для визуализации эффекта ПСО шлифы были потравлены  $\text{HNO}_3$  в спирте (Рис.1). Вокруг крупного включения и между включениями видна зона решетчатой структуры, ориентированной по октаэдрическим направлениям (Badekha et al., 2018), которую назовем «Видманштеттовым» плесситом (Рис. 1, в, г)



**Рис. 1.** – Оптические изображения исследуемых образцов: а, б – оптическое изображение травленого шлифа Гоба под разным углом съемки, в, г – увеличенная область плессита между включениями троилит-добреелит.

Объект был исследован при большом увеличении с помощью сканирующих электронных микроскопов JEOL JSM-6700F и Tescan Mira 3 с приставками для EDS-анализа. Исследовались области около  $50 \times 50$  мкм. Качество поверхности позволило получить снимки и карты с хорошим разрешением, где четко видна структура плессита (распада камасит-тэнит) в разных областях метеорита. Было исследовано три области с акцентом на зону вокруг включений для определения особенностей ее химического состава. Также были проведены измерения внутри неметаллических включений в зонах видимых неоднородностей.

### Результаты и их обсуждение

В метеорите Гоба невооруженным глазом видны включения, которые при ближайшем рассмотрении оказываются соединениями троилит FeS - добреелит  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . Однако даже в оптический микроскоп видна неоднородность соединения Fe-S и следы разрушения и переплава - искривление и фрагментирование ламелей добреелита - следы распада при повторном нагреве (Теплякова и др., 2018).

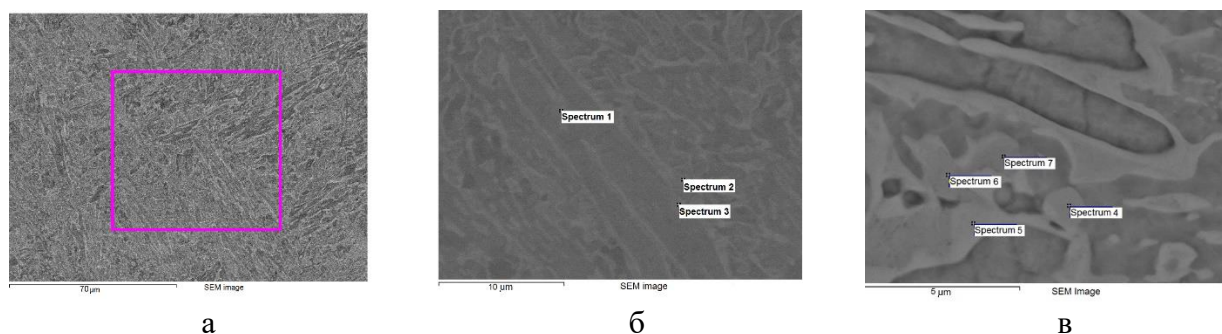
Было проведено измерение химического состава в некоторых точках включений (Спектры 1-6, 18-22) в двух включениях. Кроме троилита FeS и добреелита, обогащенного Mn (V зарегистрирован в одном измерении – Спектр 19), отмечается дисульфид железа  $\text{FeS}_2$  (Спектр 19), а также соединения с разнообразной стехиометрией (Спектр 20-22). В одном случае зафиксирована примесь Cu (Спектр 21).

**Таблица 1.** Результаты EDS-анализа на Tescan Mira3 в области включения FeS- $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ .

Метка спектра, вес. %	P	S	Cr	Mn	V	Fe	Ni	Co	Cu	Всего
Спектр 1	0,03	41,11	22,06			34,05	0,09	0		97,4
Спектр 2	0,03	41,68	27,25	1,04		26,81	0,07	0,1		97,02
Спектр 3	0,03	42,07	30,03	1,04		24,09	0,12	0,08		97,52
Спектр 4	0	35,91	0,3			62,76	0,16	0,24		99,44
Спектр 5	0	36,6	0,28	0,09		63,32	0,19	0,24		100,79
Спектр 6	0,03	36,69	0,31	0,04		62,67	0,17	0,27		100,2
Спектр 7		0,26				94,84	6,84	1,62		103,56
Спектр 8	0	0,77				59,11	40,53	0,43		100,84
Спектр 9	0,04	0,05	0			75,34	25,33	0,93		101,7
Спектр 10	0,02		0	0		95,07	5,92	1,39		102,4

Метка спектра, вес. %	P	S	Cr	Mn	V	Fe	Ni	Co	Cu	Всего
Спектр 11	0	0,07				71,77	27,2	0,81		99,89
Спектр 12	0,01	0,07	0	0		58,79	35,82	0,55		95,29
Спектр 13	0,02	0,16	0	0		62,64	32,33	0,66		95,8
Спектр 14	0	0,1	0,03	0,04		54,2	46,12	0,39		100,88
Спектр 15	0	0,04	0	0		79,3	20,57	1,02		100,92
Спектр 18	0,04	25,89	16,62	0,44		30,12	27,22	0,17		101,93
Спектр 19	0,03	38,14	1,82	0,07	0,13	62,84	0,11	0,22		103,36
Спектр 20	0,02	39,18	15,55	0,49		43,73	0,09	0,12		99,18
Спектр 21	0,01	42,5	35,53	0,98		17,97	0	0	0,35	97,34
Спектр 22	0,03	46,05	36,68			19,04	0,07	0,08		101,95

С помощью метода EDS был проведен химический анализ области вокруг включения троилит-добреелит (Рис.1, в, г). При сканировании площадей 100x100 мкм и 50x50 мкм наличие Р не просматривалось в итоговом спектре. Содержание Ni для участка 100x100 мкм составляло 16,76 вес. % (для участка 50x50 мкм составляло 17,2-17,3 вес. % (по данным 10 измерений). При точечном анализе областей  $\gamma$ -фазы, окружающих субзерна  $\alpha$ -фазы, были обнаружены микровключения шрейберзита (Рис. 2, Таблица 2).

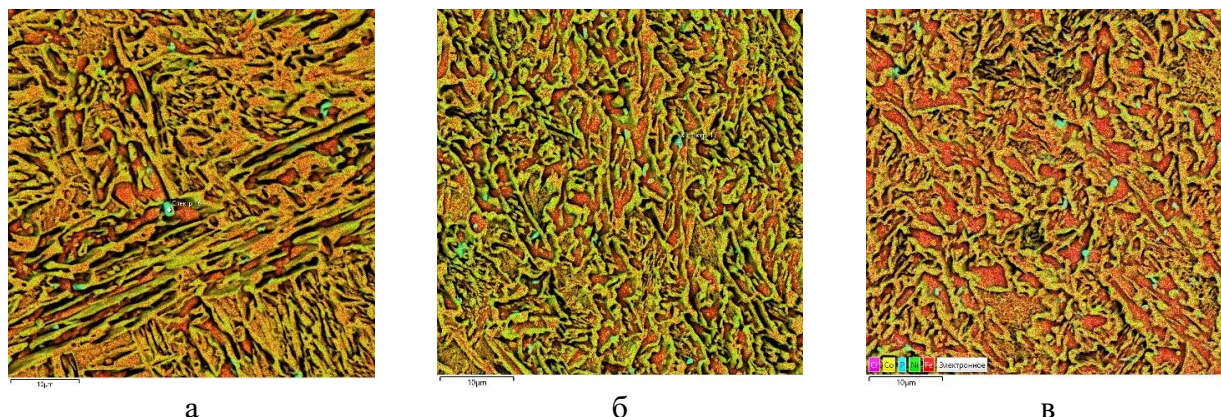


**Рис. 2.** EDS анализ ориентированного плессита в метеорите Нова с помощью электронного микроскопа JEOL JSM-6700F: а – область исследования, б,в – Электронное изображение участка плессита с указанием точек, в которых анализировался химический состав. Видна структура плессита с разным увеличением.

**Таблица 2.** — Результаты определения химического состава в точках исследования с помощью EDS-анализатора.

N спектра	P, вес. %	Fe, вес. %	Co, вес. %	Ni, вес. %	Итого, вес. %
Spectrum 1	13.26	40.01	0.41	46.32	100.00
Spectrum 2		82.44	1.01	16.55	100.00
Spectrum 3	12.06	42.34	0.39	45.21	100.00
Spectrum 4	12.72	41.80	0.45	45.03	100.00
Spectrum 5		54.32	0.53	45.15	100.00
Spectrum 6		76.26	0.89	22.85	100.00
Spectrum 7		79.89	0.97	19.13	100.00

С помощью электронного микроскопа Tescan Mira 3 с приставкой Oxford Instruments для EDS-анализа был проведен ряд измерений поверхности метеорита Гоба 1 (Рис.1а, б) как вблизи включения троилит-добреелит (Участок 1,2), так и в областях, удаленных от включения (Участки 3,4), имеющих нормальную структуру плессита (Рис. 3).



**Рис.3.** Электронные BSE-изображения участков анализа Нова и наложение карт фазового состава: а- Участок 2 - область вблизи включения (Рис. 2в), б- Участок 3 (в ПСО), в- Участок 4 (вне ПСО) с цветовой легендой.

Были зафиксированы многочисленные, в том числе и относительно крупные (до 3 мкм) включения Р (Рис.3 голубым цветом) с содержанием Р 11-13,5 вес. % (Таблица 3, Спектр 16,17). Как и в предыдущем исследовании, включения зафиксированы на границе фаз камасит-тэнит.

**Таблица 3.** Результаты EDS-анализа Р-содержащих включений на границу камасит-тэнит и сканирования областей анализа, соответствующих электронным изображениям (Рис.4)

Метка спектра, вес. %	Р	S	Cr	Mn	V	Fe	Ni	Co	Cu	Всего
Спектр 16	13,6					34,81	51,97			100,38
Спектр 17	11,4		0,1			43,4	42,6	0,4		97,9
Карта участок 2	0,11	0,02	0			71,56	26,01	0,89		98,6
Карта участок 3	0,12	0,01	0,02			72,6	25,89	0,89		99,53
Карта участок 4	0,12	0,01	0,01			72	25,74	0,87		98,73

Данные спектров, снятых при сканировании поверхности в участках металла вблизи (Участок 2) и вдали от включения (Участки 3,4): Fe 71,56-72 вес. %, Ni 25,74-26,01 вес.%, Co 0,87-0,89 вес.%, Р 0,11-0,12 вес. % практически совпадают, за исключением слабого отличия в составе Ni – вблизи включения Ni немного больше (0,4 вес.%). Р распределен равномерно по всему образцу.

#### Выводы

Характер межфазных границ включений, а также ориентация решетчатой структуры плессита вдоль плотноупакованных направлений исходной ГЦК-решетки позволяют предположить, что ударный процесс в космических условиях привел к повторному нагреву металла в мартенситную область, что привело к формированию вторичной структуры плессита вокруг крупных включений троилит-добреелит, где межфазная граница является источником зарождения и роста ОЦК (ОЦТ) – фазы, и была сформирована



«Видманштеттовая» структура плессита, проявляющаяся на шлифе как решетка. Так как содержание Р во всем образце равномерно, а содержание Ni изменяется незначительно (менее 1 %), то мы не можем считать решетчатую структуру иным типом плессита, сформированного в ходе бездиффузионного превращения. Предполагаем, что при нагреве материала метеорита в область ( $\gamma+\alpha$ ) или выше вокруг включений троилит-добреелит, имеющих высокую теплоемкость, создаются особые условия, при которых металл удерживался при повышенной температуре на столько долго, что имел место не только бездиффузионный переход  $\gamma \rightarrow \alpha$ , но и некоторый диффузионный рост  $\alpha$ -фазы в уже сформированном плессите (о чем говорит небольшое изменение концентрации Ni, выделяющегося на периферии  $\alpha$ - зерен). Данное явление нельзя назвать закономерным для всех метеоритов IVB группы, скорее оно уникально и не связано с земным нагревом. Известно, что при земном нагреве происходит либо полное стирание ПСО (Ternera IVB (Buchwald, 1975), либо эффект появления вторичной структуры не локален и не привязан к области вокруг включений (Case of Good Hope IVB (Ахон, 1972, Бадеха и др., 2020).

*Исследование выполнено в рамках в рамках темы Госзадания ГЕОХИ РАН.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахон Н. J. and SMITH P.L., A metallographic study of some iron meteorites of high nickel content, Mineralogical magazine, June 1972, vol. 38, P. 736-755
2. Badekha K.A., Grokhovsky V.I., Yakovlev G.A. The influence of inclusions on the formation of metal structure in the Ataxites. 82-nd Annual Meeting of the MetSoc., Meteoritics & Planetary Science, 54
3. Buchwald V. F. On the Oriented Sheen in Ataxites / Buchwald, V. F. // Meteoritics. 1981. Vol. 16. P.298-299.
4. Buchwald, V.F. Handbook of Iron Meteorites. Berkeley: University of California Press. - 1975. – P. 1418
5. Goldstein, J.I., Michael, J.R. The formation of plessite in meteoritic metal // Meteoritics and Planetary Science. 2006, vol. 41, № 4. P. 553-570
6. Бадеха К.А., Яковлев Г.А., Гроховский В.И. Мартенситное превращение в металле IVB метеоритов// VII Международная конференция, посвященная 110-летию со дня рождения академика Г.В. Курдюмова «Фазовые превращения и прочность кристаллов». Тезисы докладов. Черногловка, 2012. С.211.
7. Бадеха К. А., Гроховский В.И. Мартенситное превращение в железных монокристаллах метеоритного и лабораторного происхождения. Труды ВЕСЭМПГ -2020, сс.206-209.
8. Теплякова С.Н., Лоренц К.А., Иванова М.А., Кононкова Н.Н., Аносова М.О., Рязанцев К.М., Костицын Ю.А., Минералогия силикатных включений в железном метеорите группы ПЕ Эльга, Геохимия, 2018, с. 1-25.

#### STRUCTURAL FEATURES OF HOBA IVB ATAXITE PLESSITE AS AN INDICATION OF THE COLLISION PROCESS

**Badekha K.A.<sup>1,2</sup>, Demidova S.M.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry, Moscow, <sup>2</sup>Ural Federal University, Ekaterinburg  
ksenia\_uimina@mail.ru

**Abstract.** The work is devoted to the research of “Widmanstätten” plessite microstructure near non-metal inclusions in Hoba high-Ni meteorite (16,4 wt.%Ni, 0,79 wt.%Co, 0,05 wt.%P). EDX method was applied to reveal P-bearing inclusions in plessite. It was realized on ZEISS SIGMA VP and Tescan Mira 3 electron microscopes.

*Key words:* IVB group meteorites, plessite, structure, nonmetallic inclusions, troilite, daubréelite, phosphide, phase-transformations, EDS-analysis.

## СУПЕРКОНТИНЕНТАЛЬНАЯ ЦИКЛИЧНОСТЬ КАК СЛЕДСТВИЕ БОМБАРДИРОВОК ЗЕМЛИ ГАЛАКТИЧЕСКИМИ КОМЕТАМИ В СПИРАЛЬНЫХ РУКАВАХ ГАЛАКТИКИ

Баренбаум А.А.

*Институт проблем нефти и газа РАН, Москва*  
[azary@mail.ru](mailto:azary@mail.ru)

**Аннотация.** Предложен физический механизм суперконтинентальной цикличности, основанный на бомбардировках Земли галактическими кометами в периоды попадания Солнца в спиральные рукава Галактики. Суперконтиненты формируются в околополюсных зонах Земли при очень высокой плотности падений галактических комет, а прекращают свое существование на средних широтах в условиях меньшей плотности кометных падений. В периоды формирования суперконтинентов ось вращения Земли всегда совпадает по направлению с вектором скорости падающих галактических комет. Получен вывод, что причиной образования суперконтинентов с периодом 400 млн лет (Божко, 2009, 2011) являются мощные бомбардировки Земли кометами в галактических рукавах и прецессия плоскости эклиптики Солнечной системы с тем же периодом, что и у вращения линии апсид орбиты Солнца в Галактике. Поэтому суперконтинентальная цикличность должна объясняться физическими процессами в Галактике и в Солнечной системе, а не в глубоких недрах Земли.

*Ключевые слова:* суперконтинентальная цикличность, галактические кометы, галактическая модель

**Введение.** Известно (Palin, 2020), что образование литосферных плит и их объединение в суперконтиненты начало происходит на Земле, начиная с архея. В геологической истории Земли с разной степенью достоверности сегодня выявлено 10 суперконтинентов, которые возникали с периодом  $T_{ск} = 400$  млн лет (Божко, 2009). В жизни каждого суперконтинента можно выделить стадию сборки продолжительностью  $\sim 150$  млн лет, когда он формируется из относительно мелких плит, и стадию распада  $\sim 250$  млн лет, когда он распадается на части. Распад бывает полным или частичным. В последнем случае сильно расколота часть поочередно оказывается, то в северном, то в южном полушарии Земли. Поэтому период цикличности можно также принять равным 800 млн лет (Божко, 2011).

Предложена серия гипотез (Dien, 2019, Doucet, 2019, Palin, 2020), объясняющих феномен суперконтинентальной цикличности тектоникой литосферных плит в тех или иных моделях конвенции мантии. Главным нерешенным проблемой всех этих гипотез являются источник энергии движения плит и физический механизм, который заставляет плиты периодически формировать суперконтиненты в разных полушариях Земли.

**Цель статьи.** В начале 2000-х годов нами (Баренбаум, 2002, 2010; Баренбаум и др., 2002) была разработана физическая модель, которая связывает циклы глобальных геологических (биотических, климатических и тектономагматических) процессов на Земле с движением Солнца в Галактике и бомбардировками нашей планеты галактическими кометами во времена попадания Солнца в струйные потоки и спиральные рукава Галактики. Оптимизация этой модели (Баренбаум, 2018; Баренбаум, Титоренко, 2020) позволила построить единую для фанерозоя неопротерозоя высокоточную геохронологическую шкалу, обосновать гипотезу «Snowball Earth» для суперконтинента Паннотия (Баренбаум, 2021) в период Варангерского оледенения, а также уточнить ряд важных параметров спирального строения Галактики.

Ниже показано, что данная галактическая модель, учитывающая мощные бомбардировки Земли галактическими кометами в спиральных рукавах Галактики, открывает также путь к пониманию и изучению физического механизма суперконтинентальной цикличности.

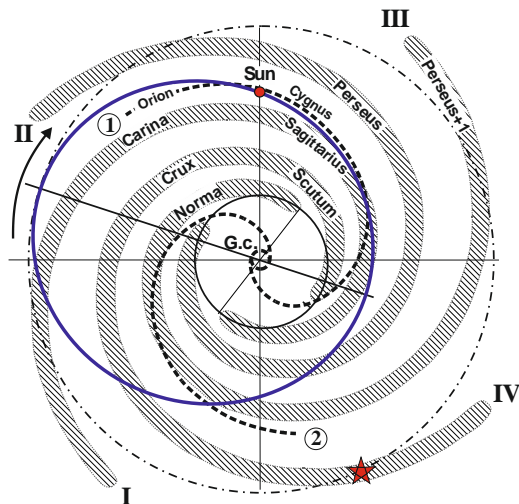
**Галактическая модель.** В версии модели (Баренбаум, 2018) Галактика (Рис. 1) имеет 4 одинаковых рукава, закрученных в логарифмические спирали, которые вращаются как целое

вокруг центра с периодом  $T_G = 200$  млн лет, и 2 газопылевых струйных потока, закрученных в спирали Архимеда. Оба потока истекают со скоростью 300 км/с из быстро вращающегося газопылевого ядерного диска Галактики. Диск наклонен к галактической плоскости на угол  $20^\circ$  и прецессирует с периодом своего вращения  $T_d = 50$  млн лет. Участки пересечения струйных потоков с галактическими рукавами – это основные места образования молодых звезд и комет. Наиболее активно эти процессы протекают в рукавах Галактики на расстоянии радиуса коротации  $R^*$  от центра, где радиусы кривизны струйных потоков и рукавов равны.

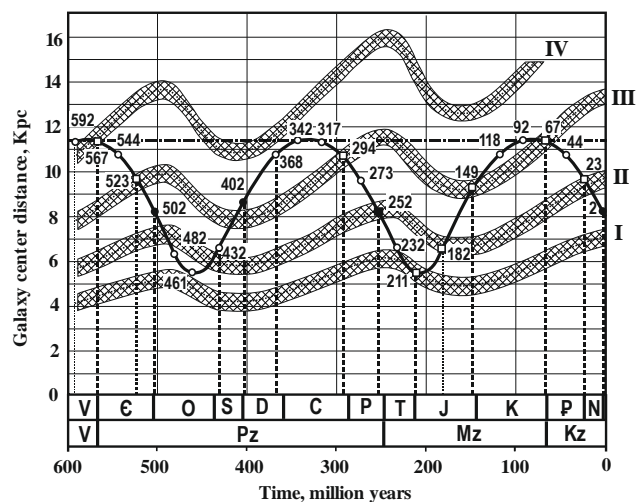
С момента образования в рукаве IV, Солнце движется по эллиптической орбите, линия апсид которой вращается вокруг оси Галактики с периодом  $T_a = 2$  млрд лет. При этом Солнце то приближается к центру на расстояние 5.27 Кпк, то удаляется на  $R^* = 11.47$  Кпк, совершая колебания малой амплитуды поперек галактической плоскости с периодом  $T_z = 50$  млн лет.

Это движение находится в резонансе с вращением рукавов и ядерного диска Галактики. Так за один полный оборот линии апсид орбиты Солнце делает 8 орбитальных оборотов и 9 оборотов вокруг галактического центра, а сама Галактика и ее ядерный диск делают 10 и 80 оборотов. При этом Солнце совершает 80 колебаний поперек галактической плоскости.

В процессе своего движения Солнце эпизодически пересекает рукава и струйные потоки Галактики, и в такие времена Земля и другие планеты Солнечной системы бомбардируются галактическими кометами. Эти события геологи четко зафиксировали в стратиграфической (геохронологической) шкале фанерозоя в качестве ее границ разного ранга (Рис. 2).



**Рис. 1.** Современное положение Солнца (Sun) на орбите (эллипс) относительно 4-х галактических рукавов (римские цифры) и 2-х струйных потоков (арабские цифры) в проекции на галактическую плоскость. Малый круг – ядерный диск. Средний круг определяет изотермическое ядро Галактики. Внешнее пунктирное кольцо обозначает радиус коротации Галактики  $R^*$ . Стрелка – направление движения Солнца по орбите и поворота линии апсид (прямая линия) солнечной орбиты, которые совпадают с вращением Галактики и ее ядерного диска. Звездочка – место в рукаве Crux-Scutum (IV), где ранее образовалась Солнечная система

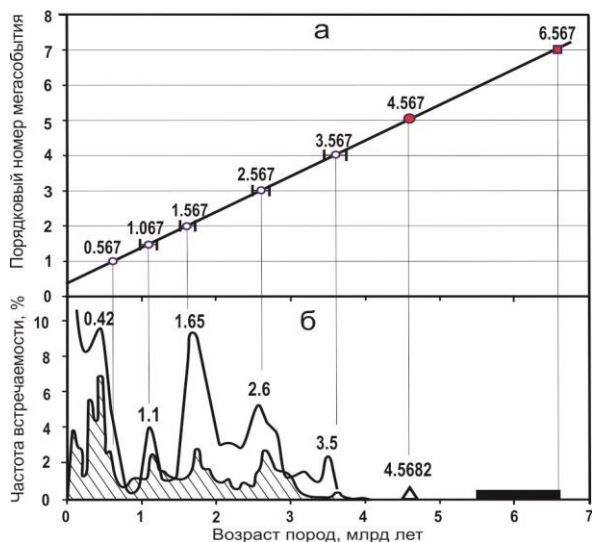


**Рис. 2.** Изменение положения Солнца во времени относительно галактических рукавов (полосы) и его расстояние до центра Галактики (синусоида) в проекции на галактическую плоскость. Римские цифры – номера рукавов на рис. 1. Цифры – время (млн лет) попадания Солнца в струйные потоки (кружки) и одновременно в галактические рукава (квадраты). Черные значки – время пересечения струйными потоками галактической плоскости, в которой движется Солнце. Штрихпунктирная линия – радиус коротации Галактики  $R^*$ . Внизу – шкала времени с указанием границ эр и систем фанерозоя (Хаин, 1982)

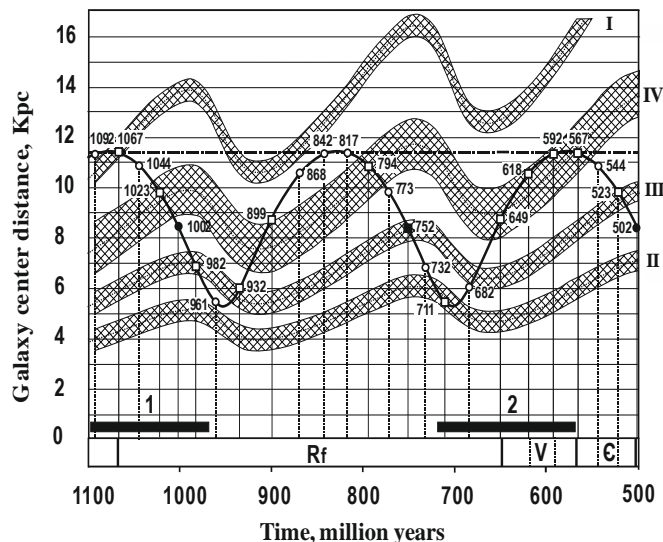
Модель позволяет с высокой точностью вычислить времена кометных бомбардировок и тем самым определить возраст границ шкалы, начиная с ранга отделов и выше. Из модели следует, что наиболее интенсивные бомбардировки определяют границы эратем и эр, менее интенсивные – границы систем, а слабые – границы отделов. При этом границы отделов отвечают попаданиям Солнца в струйные потоки, границы систем – попаданиям Солнца

одновременно в струйные потоки и галактические рукава, а аналогичные попадания при  $R^*$  – границам палеозойской (Pz) и кайнозойской (Kz) эр. Для мезозоя (Mz) это условие не выполняется, и ее границу относят к сильной бомбардировке на Р/Т-границе.

**Шкалы докембрия и неопротерозоя.** Закономерности бомбардировок Земли кометами в фанерозое (Рис. 2) служат основой (Баренбаум, 2010, 2021, 2021а) объяснения геологических процессов, происходивших в докембрии (Рис. 3) и, в частности, в неопротерозое (Рис. 4).



**Рис. 3.** а) график цикличности мега-событий; б) кривые – активность процессов магматизма и рудообразования (заштрихована) в истории Земли по Пушкареву (1990). Параллелепипед – возраст железных метеоритов класса FeII по Собоновичу (1964). Треугольник – принятый возраст образования Солнечной системы.



**Рис. 4.** Положение Солнца относительно 4-х рукавов Галактики в период от 1100 до 500 млн лет назад. Ширина рукава IV составляет 2 Кпк. Границы венда, кембрия и рифея соответствуют шкале Хаина (1982). Полосы внизу показывают периоды существования суперконтинентов Родинии (1) и Паннотии (2). Все другие обозначения (см. Рис. 2)

На рис. 3 показан график цикличности мега-событий в геологической истории Земли. Из него следует (Табл. 1), что все мега-события докембрия были инициированы очень мощными кометными бомбардировками, происходившими в рукавах Галактики на расстоянии  $R^*$  от ее центра. Бомбардировки повторялись с периодом  $T_B = 500$  млн лет, но их мощность в разных рукавах отличалась. Наиболее интенсивными падения галактических комет на Землю были в рукаве IV, слабее в рукаве II и еще слабее в рукавах I и III. Мы видим, что рукав IV также место двух главных циклов образования планет в Солнечной системе (Баренбаум, 2010).

**Таблица 1.** Связь мега-событий докембрия с галактическими рукавами

Галактический рукав	Время события, млрд лет	Границы эонов и эр докембрия (Plumb, 1991)
I. Carina-Sagittarius	1.067	Неопротерозой
	3.067	-----
II. Perseus	1.567	Мезопротерозой
	3.567	Палеоархей
III. Norma-Perseus+1	2.067	-----
	4.067	Архей (зоархей)
IV. Crux-Scutum	0.567	Фанерозой (палеозой)
	2.567	Протерозой (палеопротерозой)
	4.567	2-й цикл планетообразования
	6.567	Образование Солнечной системы

Очевидно, что шкала докембрия может строиться по тем же правилам, что и фанерозоя. Пример построения такой шкалы для неопротерозоя приведен на рис. 4 (Баренбаум, 2021). С учетом данных геологии в расчете принято, что рукав IV не только мощнее, но и шире трех других рукавов Галактики. В венде (Рис. 4) Солнце двигалось внутри этого рукава, потому все кометные бомбардировки были сильными. Особенно сильной была бомбардировка 592 млн лет назад, мало чем отличавшаяся от бомбардировки 567 млн лет назад на границе венда и кембрия. В стратиграфии эту границу также считают границей фанерозоя и докембрия, однако ее возраст пока не установлен. Расчет (Рис. 4) позволяет определить точный возраст этой важной границы, а также подразделить рифей на 8 систем, включающих от 1 до 4 эпох.

**Суперконтиненты и оледенения.** Ранее (Баренбаум, 2010, Varenbaum, 2015; Varenbaum and Shprekin, 2016, 2019) мы показали, что суперконтиненты и оледенения возникают при интенсивных бомбардировках Земли галактическими кометами, которые инициируют ней три физических процесса: 1) раскалывание литосферных плит и подъем их поверхности за счет нагрева пород астеносферы галактическими кометами, 2) принос кометами большой массы воды и 3) испарение ее огромных количеств при падении комет в океан. В результате на континентах образуются мощные ледники, которые частично или полностью растаивают до следующей бомбардировки, а на дне океанов изливаются магмы и растут подводные горы, а также происходит турбидитный размыв пород, который, в частности, в венде приводил к быстрому захоронению и сохранению в осадках отмершей бесскелетной эдиакарской фауны.

В работах (Баренбаум, 2021, 2021a) эти процессы автор привлек к объяснению причин возникновения серии глобальных покровных оледенений (табл. 2) Африканской гляциоэры, охвативших суперконтинент Паннотия (Рис. 4), существовавший в конце рифея и в венде в южном полушарии Земли.

**Таблица 2.** Периоды оледенений и моменты кометных бомбардировок

Ледниковое событие (Чумаков, 2015).	Период оледенения млн лет	Кометная бомбардировка млн лет
1. Оледенение Байконур	547 – 542	544
2. Аномалия Вонока-Шуран	–	592-567
3. Оледенение Гаскье	≈580	592-567
4. ?	614 ± 7	618
5. Оледенение Марино	650 – 635	649
6. Оледенение (предположительно)	685 – 667	682
7. Оледенение Стерт	715 – 680	711
8. Оледенение Рапитен	730 – 710	732
9. Оледенение Кайгас	754 – 746	752

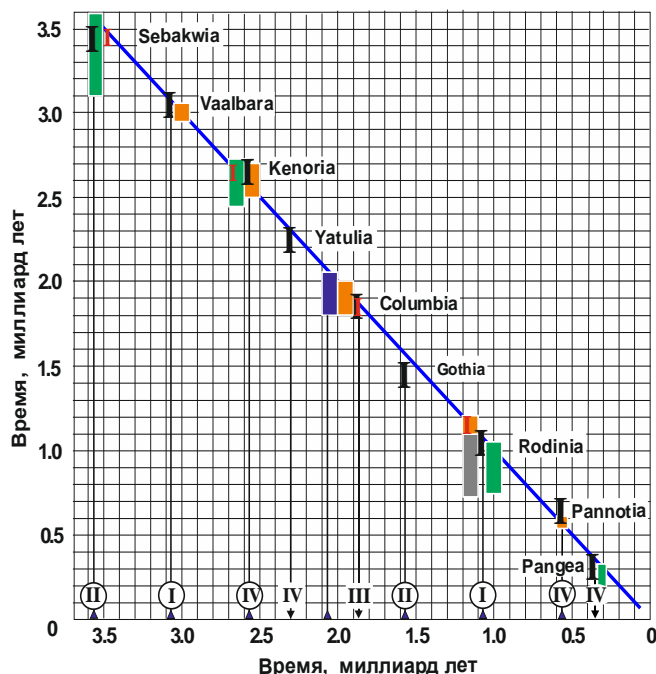
Из данных табл. 2 следует, что длительность этих оледенений варьирует от ≈1 до 35 млн лет, а их начала практически совпадают с временами кометных бомбардировок.

В настоящей работе мы предполагаем, что наиболее вероятной причиной образования суперконтинента Паннотия и других суперконтинентов, как и серии оледенений (табл. 2), были бомбардировки Земли галактическими кометами в периоды времени, когда земная ось совпадала с направлением вектора движения комет. Дело в том, что на масштабах времени  $\sim 10^8$ – $10^9$  лет ориентация оси вращения Земли меняется вследствие прецессии плоскости эклиптики, в которой планеты Солнечной системы движутся вокруг Солнца. В работе (Баренбаум и др., 2004) мы попытались определить период этой прецессии, который по нашим оценкам составил  $T_E \sim 2700 \pm 500$  млн лет. Измерить точнее величину  $T_E$  тогда не удалось. Учет специфики суперконтинентальной цикличности позволяет решить эту задачу.

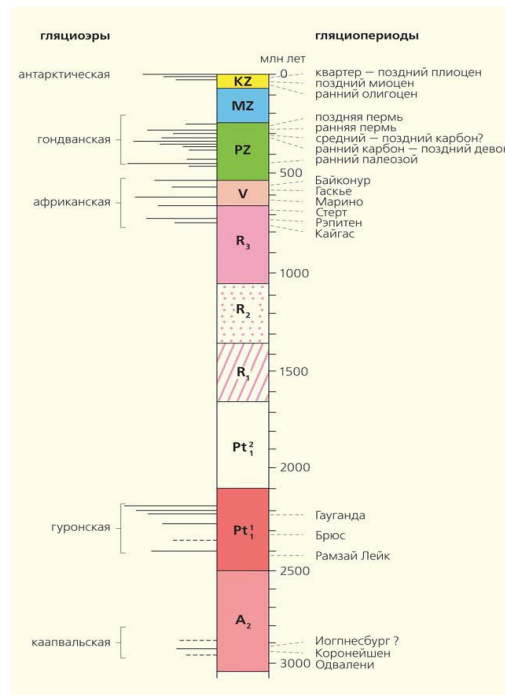
На рис. 5 периоды существования суперконтинентов по данным Н.А. Божко (2011) нами сопоставлены с эпохами мощных кометных бомбардировок в галактических рукавах (табл. 1). Отчетливо видно, что в своем большинстве суперконтиненты формировались в условиях, когда Солнце находилось в галактических рукавах на удалении  $R^*$  от центра Галактики. Так,

Суперконтиненты Кенорланд и Паннотия возникли в очень мощном рукаве IV, Себаквия и Готия в рукаве II, а Ваалбара и Родиния в рукаве I. Суперконтиненты Ятулия и Пангея также возникли в рукаве IV, но на расстоянии от центра  $R < R^*$ .

Отметим, что период суперконтинентальной цикличности  $T_S = 400$  млн лет не совпадает ни с периодом орбитального движения Солнца в Галактике (Рис. 2), ни с периодом наиболее сильных кометных бомбардировок Земли в галактических рукавах  $T_B = 500$  млн лет (Табл. 1).



**Рис. 5.** Периоды существования суперконтинентов (вертикальная ось) в сопоставлении с кометными бомбардировками в рукавах (I – IV) при  $R = R^*$  (в кружках) и  $R < R^*$  (без кружков). Черные значки – данные Н.А. Божко (2011)



**Рис. 6.** Гляциозеры и гляциопериоды на Земле в интервале от позднего архея по настоящее время по Н.М. Чумакову (2015). Длительный период отсутствия оледенений – «Великая ледниковая пауза»

Главной причиной несовпадения является изменение ориентации земной оси вследствие прецессии плоскости эклиптики. Величину периода прецессии найдем как  $T_E = (T_S^{-1} - T_B^{-1})^{-1} = 2000$  млн лет. Полученное значение точно совпадает с периодом  $T_a$  вращения линии апсид солнечной орбиты. Это значит, что в резонансе с вращением Галактики и ее ядерным диском движется не только Солнце, но и прецессирует плоскость эклиптики Солнечной системы.

Отсюда следует, что суперконтинентальная цикличность – это явление, вызванное в первую очередь физическими процессами в Галактике и Солнечной системе, а не в глубоких недрах Земли. Главную роль в этом явлении играют падения на Землю галактических комет, которые поочередно бомбардируют то южное, то северное полушарие земного шара.

Объяснение данного явления заключается в том, что суперконтиненты преимущественно формируются в околополюсных зонах Земли вследствие очень высокой плотности падений комет, а распадаются на средних широтах при существенно меньшей плотности кометных падений. Полагая, что в период существования Паннотии ось Земли была ориентирована строго по направлению прилета комет, заключаем, что суперконтинент Кенорланд должен был возникнуть в южном полушарии, суперконтиненты Себаквия и Готия в северном, а суперконтиненты Ваалбара, Колумбия и Родиния находились на низких и средних широтах. Геодинамические палеорекострукции суперконтинентов подтверждают эти выводы.

Другое важное заключение состоит в том, что на масштабы и длительность оледенений влияет не только совпадение земной оси с направлением движения галактических комет, но и одновременное попадание Солнца в галактический рукав Scux-Scutum (IV). Два последних раза, когда это условие выполнялось, на Земле развивались крупные глобальные оледенения

(рис. 6). Первое ~2.5 – 2.2 млрд лет назад получило название гуронской гляциоэры, а второе ~750 – 540 млн лет назад африканской гляциоэры. Оба оледенения происходили в периоды формирования суперконтинентов в южном полушарии Земли: Гуронское оледенение – суперконтинента Кенории, а Африканское – суперконтинента Паннотия.

Интервал времени между этими оледенениями (см. Рис. 6) назван «Великой ледниковой паузой». Во время «паузы», согласно галактической модели, земная ось ни разу в точности не совпала с направлением движения комет, а их бомбардировки Земли в галактических рукавах, хотя и формировали суперконтиненты, были гораздо слабее, чем в рукаве Crux-Scutum (IV).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баренбаум А.А. *Галактика, Солнечная система, Земля. Соподчиненные процессы и эволюция.* – М.: ГЕОС. 2002. 393 с.
2. Баренбаум А.А. *Галактоцентрическая парадигма в геологии и астрономии.* – М.: ЛИБРОКОМ. 2010. 546 с.
3. Баренбаум А.А. Данные геологии и метеоритики как необходимый инструмент разработки адекватной спиральной модели Галактики // *Труды ВЕСЭМПГ-2018.* – М: ГЕОХИ РАН. 2018. С.294-298.
4. Баренбаум А.А. Анализ причин оледенений и  $\delta^{13}\text{C}$  аномалий карбонатов на основе галактической модели // *Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле. Материалы конференции.* М.: ИГЕМ РАН. 2021. С.22-26.
5. Баренбаум А.А. Подтверждение гипотезы «Snowball Earth» галактической моделью // *Геология морей и океанов.* Т.1. – М.: ИО РАН, 2021а. С.21-25.
6. Баренбаум А.А., Титоренко А.С. Галактическая модель геологической цикличности: оптимизация параметров и тестирование по данным геологии и астрономии // *Труды ВЕСЭМПГ-2020.* – М: ГЕОХИ РАН, 2020, С.210-215.
7. Баренбаум А.А. Хаин В.Е., Ясаманов Н.А Крупномасштабные тектонические циклы: анализ с позиций галактической концепции // *Вестн. МГУ. Сер. геол.* 2004, №3, С.3-16.
8. Божко Н.А. Суперконтинентальная цикличность в истории Земли // *Вестн. МГУ. Сер. геол.* 2009. № 2. С. 13–28.
9. Божко Н.А. О двух типах суперконтинентальных циклов // *Вестн. МГУ. Сер. геол.* 2011. № 5, С. 15-24.
10. Чумаков Н.М. *Оледенения Земли: История, стратиграфическое значение и роль в биосфере.* – М.: ГЕОС, 2015. 160 с.
11. Barenbaum A.A. Geological structures created by falls of galactic comets // *J. Phys.: Conf. Ser.* 653 (2015) 012073
12. Barenbaum A.A. and Shpekin M I To the development of the mechanism of interaction of galactic comets with the terrestrial planets // *J. Phys.: Conf. Ser.* 774 (2016) 012096
13. Barenbaum A.A. and Shpekin M I Origin and formation mechanism of craters, seas and mascons on the Moon // *J. Phys.: Conf. Ser.* 1147 (2019) 012057.
14. Daiziel I.W.D. OVERVIEW: Neoproterozoic-Paleozoic geography and tectonics: Review, hypothesis, environmental speculation // *GSA Bulletin* (1997) 109 (1): 16–42.
15. Dien H.G.E., Doucet L.S., Li. Z.-X. [Global geochemical fingerprinting of plume intensity suggests coupling with the supercontinent cycle](#) // *Nature Communications.* 2019.
16. Doucet L.S., Li Z.-X., Ernst R.E. et al. [Coupled supercontinent–mantle plume events evidenced by oceanic plume record](#) // *Geology.* 2019. DOI: 10.1130/G46754.1.
17. Palin R.M., Santosh M., Cao Wentao et al. // [Earth-Science Reviews.](#) 2020. **V. 207**, 103-117.

**SUPERCONTINENTAL CYCLICALITY AS CONSEQUENCE OF EARTH  
BOMBARDMENT BY GALACTIC COMETS IN THE GALAXY SPIRAL ARMS**

**Barenbaum A.A.**

*Oil and Gas Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow  
azary@mail.ru*

**Abstract.** A physical mechanism of supercontinental cyclicality is proposed, based on bombardments of the Earth by galactic comets during the periods when Sun is in Galaxy spiral arms. Supercontinents are formed in Earth circumpolar zones at a very high density of galactic comet fallings, and cease to exist at mid-latitudes under conditions of a lower density of comet fallings. During periods of supercontinents formation, the axis of Earth's rotation always coincides in direction with the velocity vector of falling galactic comets. It was concluded that the reason for the cyclical supercontinents formation with a period of 400 million years (Bozhko 2009, 2011) are the powerful bombardments of Earth by comets in galactic arms and the precession of ecliptic plane of Solar System with the same period as and rotation of the apsidal line of Sun's orbit in Galaxy. Therefore, supercontinental cyclicality should be explained by physical processes in Galaxy and Solar System, and not in deep bowels of Earth.

*Keywords: supercontinental cyclicality, galactic comets, galactic model*



## БАССЕЙН ВОСТОЧНЫЙ НА ЛУНЕ: ЕГО ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ВОЗРАСТ

Баренбаум А.А.<sup>1</sup>, Шпекин М.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем нефти и газа РАН, Москва

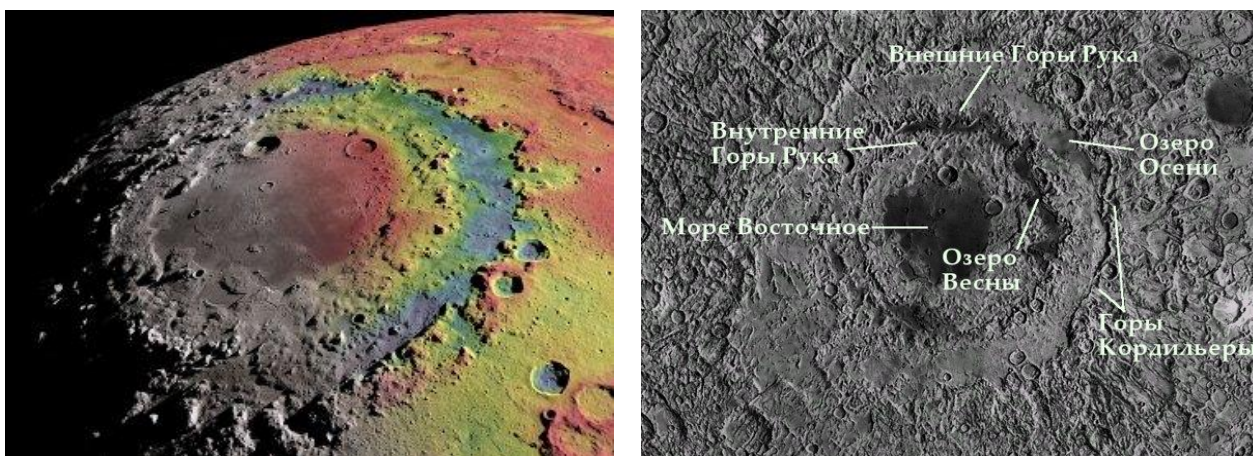
<sup>2</sup>Казанский федеральный университет, Казань  
[azary@mail.ru](mailto:azary@mail.ru), [michaels1@yandex.ru](mailto:michaels1@yandex.ru)

**Аннотация.** Бассейн Восточный считается одним из самых молодых многокольцевых бассейнов на Луне. Однако его возраст неизвестен, проблематично также происхождение самого бассейна. Внешний диаметр бассейна составляет 930 км, сам он находится в южном полушарии Луны на восточном краю обширного нагорья, окружающего с севера гигантский бассейн «Южный полюс-Эйткен (ЮПЭ)» диаметром 3000 км, крупнейший в Солнечной системе. Ранее нами была предложена гипотеза, что бассейн ЮПЭ и примыкающее к нему с севера нагорье могли образоваться в кайнозое в результате 4-х бомбардировок галактических комет, падавших в южное полушарие Луны под малыми углами к оси ее вращения. Измерения плотности падений комет при последней бомбардировке от 5 до 0.7 млн лет назад показали, что энергии галактических комет вполне достаточно для образования бассейна ЮПЭ и создания выброшенными из него породами северного нагорья. В развитие этой гипотезы мы заключаем, что бассейн Восточный мог быть создан галактическими кометами, выпавшими на Луну в конце их последней бомбардировки.

*Ключевые слова:* Бассейны Восточный и Южный полюс-Эйткен, галактические кометы

### Введение

Бассейн Восточный считается самым молодым многокольцевым бассейном Луны. Хотя его возраст пока не установлен, является дискуссионным и происхождение этого бассейна. Центр бассейна имеет координаты:  $-19^{\circ}54'$  ю.ш. и  $94^{\circ}42'$  в.д., а сам он находится в южном полушарии Луны на восточном краю обширного нагорья, окружающего с севера наиболее крупный в Солнечной системе бассейн «Южный Полюс-Эйткен (ЮПЭ)» диаметра 3000 км.



**Рис. 1.** Бассейн Восточный на Луне: а) общий вид бассейна и б) его многокольцевое строение

В строении бассейна Восточный (рис. 1) можно выделить три несоосных кольца, каждое из которых находится на своем уровне высот и заполнено лавами: одно внешнее – Горы Кордильеры – диаметром 930 км, и два внутренних – Горы Рука – диаметрами 160 и 430 км. Центральная часть бассейна – Море Восточное – имеет средний уровень высот  $-4.0$  км. Слой лав в Море Восточное достигает  $\approx 1$  км, что меньше, чем у других морей на видимой стороне Луны. Районы между внешним и внутренним кольцами гор Рука, находятся на отметках от  $-2.0$  до  $-2.5$  км, а между горами Рука и Кордильеры на отметках от  $-1.0$  до  $0.0$  км.

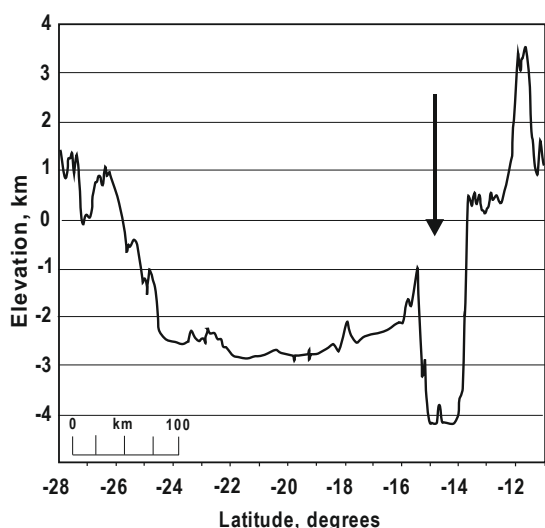
В северной части Моря Восточного находится очень молодой кратер Маундер. На рис. 2 показан профиль высот центральной части бассейна Восточного, проходящий с юга на север через кратер Маундер, по данным индийского спутника Chandrayaan-1. Кратер Маундер на рис. 2 находится на широте  $-15^\circ$  ю.ш. Глубина кратера относительно средней поверхности Луны составляет  $-4.2$  км.

### Гипотезы происхождения бассейна

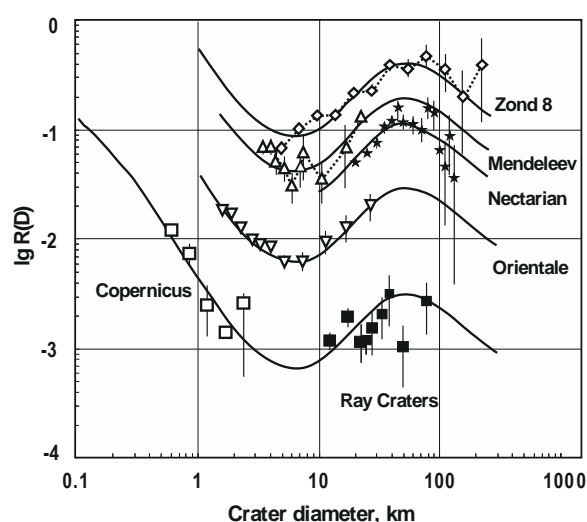
Известна гипотеза (Zuber et al., 2016), согласно которой бассейн Восточный возник 3.8 млрд лет назад, когда Луна подвергалась интенсивным падениям крупных астероидных тел. Моделирование показало, что создавший бассейн астероид мог иметь диаметр  $\approx 64$  км и упасть со скоростью  $\approx 14$  км/с. Объем выброшенных при этом пород составил по оценкам не менее чем  $(3.4 \pm 0.2) \times 10^6$  км<sup>3</sup> (Johnson et al., 2016).

Ранее (Баренбаум, Шпекин, 2020; Varenbaum, Shpekin, 2020, 2021) мы заключили, что бассейн ЮПЭ и окаймляющее его с севера нагорье, где располагается бассейн Восточный, возникли в кайнозое (последние 65 млн лет) вследствие 4-х бомбардировок галактическими кометами, падавших в южное полушарие Луны под малыми углами к оси ее вращения.

В развитие этой гипотезы в работе (Varenbaum, Shpekin, 2021) мы полагаем, что бассейн Восточный могли образовать галактические кометы, упавшие на Луну в конце их последней бомбардировки, случившейся в период от 5 до 0.7 млн лет назад (Баренбаум, 2010). Потому возраст этого бассейна составляет  $\sim 1$  млн лет, а кратер Маундер должен быть еще моложе.



**Рис. 2.** Высотный профиль Моря Восточного, проходящий через центр кратера Маундер (показан стрелкой) по измерениям спутника Chandrayaan-1 (Head et al., 2009, 50MS V-B)



**Рис 3.** Распределение плотности кратеров в морях Луны, а также на континентах по измерениям автоматической станцией Зонд-8 (Neukum et al., 2001).

### Обоснование нашей гипотезы

В работах (Varenbaum, Shpekin, 2018, 2019; Баренбаум, Шпекин, 2019) мы показали, что огромные кратеры и морские бассейны на Луне, а также Марсе и Меркурии образованы не падениями крупных астероидов (Melosh et al., 2013), а бомбардировками высокоскоростными галактическими кометами. Эти бомбардировки носят характер очень интенсивных кометных ливней длительностью  $\approx 1-5$  млн лет, которые повторяются через 20–37 млн лет в периоды пребывания Солнца в струйных потоках и спиральных рукавах Галактики (Баренбаум, 2010). При этом через  $\approx 150 - 200$  млн лет галактические кометы попеременно бомбардируют то южное, то северное полушарие планет.

В результате, большинство кратеров диаметром 10–180 км и бассейнов размером более 180 км на Луне, Марсе и Меркурии возникли при последней и в меньшем количестве при двух-трех предыдущих бомбардировках, когда кометы преимущественно падали в южное

полушарие планет (Баренбаум, Шпекин, 2011; Varenbaum, Shpekin, 2018). Последняя кометная бомбардировка происходила, когда Солнечная система находилась в ближнем к Солнцу струйном потоке галактических комет Ориона-Лебедя. По нашим оценкам (Баренбаум, Шпекин, 2019; Varenbaum, Shpekin, 2021), плотность потока этих комет была  $\Phi \approx 5 \times 10^{-10}$  (год  $\text{км}^2$ )<sup>-1</sup>, а за время этой бомбардировки  $\Delta T \approx 4.3$  млн лет их плотность падений на Луну, Землю и другие планеты составила  $2 \times 10^{-3}$   $\text{км}^2$ . Тем самым на площадку  $100 \times 100$   $\text{км}^2$  в южной полярной зоне Луны могло упасть  $\approx 150$  комет.

При столь высокой плотности падений комет их кратеры перекрывают друг друга, что приводит к росту диаметра возникающей импактной структуры. Такой способ создания кометами на Луне крупных кратеров и морских бассейнов мы назвали «кумулятивным» (Varenbaum, Shpekin, 2018a). Этим механизмом мы объяснили происхождение ЮПЭ бассейна (Баренбаум, Шпекин, 2020; Varenbaum, Shpekin, 2020), а в данной работе его используем при оценке возраста бассейна Восточный. Приведем наши аргументы:

1) Бассейн Восточный располагается в зоне выброса горных пород из бассейна ЮПЭ, который, по нашим данным, окончательно сформировалась в результате последней кометной бомбардировки в период от 5.0 до 0.7 млн лет назад. Поэтому, возраст бассейна Восточный не может превысить 5 млн лет.

2) При диаметре бассейна  $D = 930$  км в пределах его площади упало  $\approx 1.4 \times 10^3$  комет, что с точки зрения энергии более чем достаточно для его создания (Баренбаум, Шпекин, 2019).

3) Бассейн Восточный, однако, мог возникнуть как в начале последней бомбардировки, так и в ее конце. Чтобы уточнить это время, рассмотрим плотность в нем кометных кратеров. На рис. 3 показано распределение кратеров в ряде морских бассейнов, а также измеренное автоматической станцией Зонд-8 на континентах (Neukum et al., 2001). Кометные кратеры на рис. 3 занимают область  $D > 7$  км. Плотность таких кратеров во всех морских бассейнах ниже, чем на континентах, а в бассейне Восточный это различие составляет  $\sim 15$  раз. Если предположить, что в период бомбардировки частота падений галактических комет на Луну была постоянной, то кометные кратеры в бассейне Восточный могли возникнуть за время  $\Delta t \approx \Delta T/15 \sim 0.3$  млн лет перед окончанием последней бомбардировки. Таким образом, время затвердевания базальтов в море бассейна Восточного составляет  $\sim 1$  млн лет.

4. Признаками молодого возраста бассейна Восточный, на наш взгляд, также являются (см. рис. 2) относительная гладкость профиля дна бассейна Восточный, а также его наклон и разные высоты окружающего парапета в северной и южной части бассейна.

### Заключение

1. Бассейн Восточный образовался на Луне не в результате падения крупного астероида 3.8 млрд лет назад, а при последней бомбардировке Солнечной системы галактическими кометами струйного потока Орион-Лебедь, причем сформировался в самом конце этой бомбардировки.

2. В пользу молодого возраста бассейна Восточный, на наш взгляд, говорят: локализация этого бассейна на краю зоны выброса горных пород из бассейна Южный полюс – Эйткен; многокольцевая структура бассейна Восточного со смещенным расположением центров колец; малая мощность базальтовых лав на дне бассейна, а также пониженная плотность кометных кратеров в центральной части бассейна. Эти факты мы объясняем возникновением бассейна не в начале кометной бомбардировки, а ближе к ее концу. Таким образом, мы полагаем, что бассейн Восточный окончательно сформировался  $\sim 1$  млн лет назад и, следовательно, является одной из самых молодых крупных импактных структур на Луне.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баренбаум А.А. *Галактоцентрическая парадигма в геологии и астрономии*. М.: ЛИБРОКОМ. 2010. 546 с.
2. Баренбаум А.А., Шпекин М.И. О возрасте поверхности Луны // *Вестник ОНЗ РАН*. 2011. 3, NZ6011, doi:10.2205/2011NZ000141.

3. Баренбаум А.А., Шпекин М.И. Происхождение кратеров, морей и масконов на Луне в свете галактоцентрической парадигмы // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. - М: ГЕОХИ РАН 2019. С.261-265.
4. Баренбаум А.А., Шпекин М.И. О кумулятивном образовании на Луне бассейна Южный полюс-Эйткен галактическими кометами // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. М: ГЕОХИ РАН, 2020, С. 216-219.
5. Barenbaum A.A., Shpekin M.I. Problem of lunar mascons: an alternative approach // *Journal of Physics: Conf. Ser.* 2018. Ser. 946 012079. doi:10.1088/1742-6596/946/1/012079
6. Barenbaum A.A., Shpekin M.I. Cumulative formation of mares and mascons on Moon by galactic comets // *Night Moscow Solar System Symp.* IKI RAS, 2018a, 9MS3-PS-81
7. Barenbaum A.A., Shpekin M.I. Origin and formation mechanism of craters, seas and mascons on the Moon // *Journal of Physics: Conf. Ser.* 2019. 1147 012057. doi:10.1088/1742-6596/1147/1/012057.
8. Barenbaum A.A., Shpekin M.I. Origin of craters, mares and mascons on Moon in the light of the Galactocentric paradigm // *Experiment in Geosciences: IEM RAS*, 2019a, V.25, №1, P.17-21.
9. Barenbaum A.A., Shpekin M.I. Problems of interpretation crater data in the Solar System // *Tenth Moscow Solar System Symp.* IKI RAS, 2019b. 10MS3-PS-50.
10. Barenbaum A.A., Shpekin M.I. The problem of the «South Pole-Aitken» basin formation // *Eleventh Moscow Solar System Symp.* IKI RAS. 2020b, 11MS3-MN-PS-12.
11. Barenbaum A.A., Shpekin M.I. Estimation of the flux density of galactic comets in the Orion-Cygnus branch based on number of shield volcanoes on Venus, craters on Mars and marine basins on the Moon // *Journal of Physics: Conf. Ser.* 2021. 1787, 012021, doi:10.1088/1742-6596/1787/1/012021
12. Barenbaum A.A., Shpekin M.I. On origin and age of mare Orientale on Moon // *Twelfth Moscow Solar System Symposium.* IKI RAS, 2021, 12MS3-MN-PS-14.
13. Zuber M.T. et al. Gravity field of the Orientale basin from the Gravity Recovery and Interior Laboratory Mission // *Science*. 2016, Vol. 354, Is. 6311, pp. 438–441.
14. Johnson B.C. et al. Formation of the Orientale lunar multiring basin // *Science*. 2016. Vol. 354, Is. 6311, pp. 441–444.
15. Melosh H.J., Freed A.M., et al. The origin of lunar mascon basins // *Science*. 2013, Vol. 340, Is. 6140, pp. 1552–1555.
16. Neukum G., Ivanov B.A., Hartmann W.K. Cratering records in the inner Solar System in relation to the lunar reference system // *Space Science Reviews*, 2001. Vol. 96 (1-4), pp. 55–86

## THE ORIENTALE BASIN ON THE MOON: ITS ORIGIN AND AGE

Barenbaum A.A.<sup>1</sup>, Shpekin M.I.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Oil and Gas Research Institute RAS, Moscow*

<sup>2</sup>*Kazan Federal University, Kazan*

[azary@mail.ru](mailto:azary@mail.ru), [michaels1@yandex.ru](mailto:michaels1@yandex.ru)

**Abstract.** The Oriental Basin is considered to be the youngest multi-ring basin on the Moon. The basin age, however, is unknown and its determination is a very difficult problem. The outer diameter of Oriental Basin is 930 km, the basin itself is located in the southern hemisphere of Moon on the eastern edge of the vast highlands surrounding from the north the giant South Pole-Aitken (SPA) Basin with a diameter of 3000 km, the largest in Solar system. Previously, we put forward a hypothesis that the SPA Basin and the highlands adjacent to it from the north were formed in the Cenozoic (last 65 million years) as a result of 4 bombardments by galactic comets that fell in the southern hemisphere of Moon at small angles to its rotation axis. In this article in developing this hypothesis, we concluded that the Orientale Basin was formed about ~1 Ma during the last bombardment of Moon by galactic comets of the Orion-Cygnus jet stream. To substantiate this conclusion, we used measurements of comet flux density in this jet stream, invoked a new explanation of the giant South Pole-Aitken Basin origin by galactic comets, as well as analyzed the distribution density of large craters in Orientale Basin floor.

**Keywords:** *Orientale and South Pole-Aitken basins on Moon, galactic comets of Orion-Cygnus jet stream.*

## ОЦЕНКА СООТНОШЕНИЯ МАСС ЛЕДЯНОЙ И ТУГОПЛАВКОЙ КОМПОНЕНТЫ В ПЕРВИЧНЫХ ТЕЛАХ ВНЕШНЕЙ ЧАСТИ СОЛНЕЧНОЙ НЕБУЛЫ

Генералова Е.А., Дорофеева В.А.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва  
[lisa.generalova@yandex.ru](mailto:lisa.generalova@yandex.ru)*

**Аннотация.** Для построения космохимических моделей образования и внутреннего строения каменно-ледяных тел внешней Солнечной системы необходима оценка доли ледяной компоненты в них. Такие оценки были нами получены на основе данных о термодинамических условиях в солнечной небуле, составе тугоплавкой и газовой фаз, а также о температурах конденсации основных газов. Также был оценен состав газовой фазы для различных регионов диска. Были получены максимальные оценки отношения массы ледяной компоненты к массе тугоплавкой компоненты для региона Главного астероидного пояса, регионов Юпитера и Сатурна и транснептунового региона. Результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментально полученными значениями плотностей для Харона, Никты, Орка и Квавара.

*Ключевые слова:* солнечная небула, пояс Койпера, каменно-ледяные тела, плотность

Соотношение масс ледяной и тугоплавкой компонент в телах является важным параметром при моделировании образования, эволюции и внутреннего строения тел внешнего региона Солнечной системы. Однако вычисление и даже оценка этого соотношения для тел транснептунового региона очень затруднены, так как неизвестен точный состав ледяной компоненты (Dello Russo et al, 2016). Существующие измерения отношения  $M_{ice}/M_{solid}$  для комет проводятся по составу комы, поэтому получаемые значения не отражают в полной мере состав ядра.

В данной работе рассматривались каменно-ледяные тела, образующиеся в транснептуновом регионе, для которых была получена максимальная оценка отношения  $M_{ice}/M_{solid}$ . Кроме того, на основе экспериментальных данных о плотности тел в поясе Койпера мы оценили значения параметров, при которых модельная плотность соответствует экспериментальной.

В транснептуновом регионе невозможно рассматривать тугоплавкую компоненту как вещество хондритового состава, поскольку из экспериментальных данных по составу комет известно, что тугоплавкая компонента в этом регионе складывается как из досолнечного, так и из небулярного вещества, попавшего в этот регион из внутренних регионов диска благодаря радиальному транспорту. Поэтому в качестве состава тугоплавкой компоненты мы принимаем, что за исключением сульфида железа, содержание которого определяется распространённостью серы, железо в равных пропорциях входит в состав железо-магнезиальных силикатов досолнечного происхождения и металлического железа небулярного происхождения. Солнечные содержания в нашей работе мы берём по (Lodders, 2010).

Помимо минеральной компоненты, в тугоплавкой компоненте также присутствует органическая часть, известная как CHON. Её состав мы рассматриваем по статье (Alexander, 2007) как  $C_{100}H_{70}O_{20}N_4$ , и предполагаем, что в состав CHON может быть включено от 0.3 до 0.5 от общего содержания углерода в системе.

Следует также отметить, что в транснептуновом регионе все основные льды находятся в конденсированном состоянии, однако самые летучие из них, CO и N<sub>2</sub>, могут быть аккумулированы не полностью, как нам известно по экспериментальным данным по составу комет.

В таблице 1 приводится перечень основных составляющих тугоплавкой и ледяной компонент и их плотности.

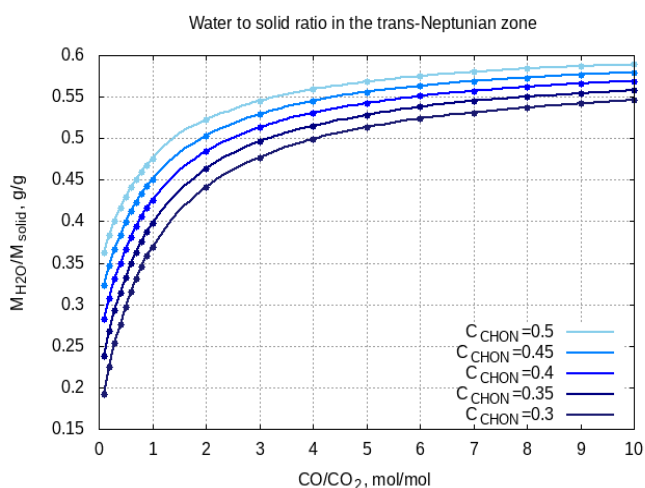
**Таблица 1.** Состав тугоплавкой и ледяной компонент и плотности основных составляющих.  
<sup>1</sup>По (Johnson, Lunine, 2005). <sup>2</sup>По базе данных Pubchem. <sup>3</sup>По (Pollack, 1994).

Составляющая	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Составляющая	Плотность, г/см <sup>3</sup>
<i>Тугоплавкая компонента</i>		<i>Ледяная компонента</i>	
SiO <sub>2</sub>	3.36 <sup>1</sup>	H <sub>2</sub> O	I: 0.944 <sup>2</sup>
MgO			
FeS	4.6 <sup>2</sup>	CO <sub>2</sub>	1.56 <sup>2</sup>
Fe	7.87 <sup>2</sup>	NH <sub>3</sub>	0.817 <sup>2</sup>
FeO	5.74 <sup>2</sup>	CO	0.929 <sup>2</sup>
C <sub>100</sub> H <sub>70</sub> O <sub>20</sub> N <sub>4</sub>	1.4 <sup>3</sup>	N <sub>2</sub>	0.85 <sup>2</sup>

В рамках нашей работы моделировалась замкнутая система, элементный состав которой отвечает солнечному. При оценке состава тел транснептунового региона мы варьировали следующие параметры:

- CO/CO<sub>2</sub> от 1 до 5
- Доля C<sub>CHON</sub> от 0.3 до 0.5
- Степень аккумуляции N:
  - 10% NH<sub>3</sub> в транснептуновом регионе всегда в ледяной фазе
  - N<sub>2(лед)</sub> от 0 до 90% □ N
- Степень аккумуляции льда CO совпадает со степенью аккумуляции льда N<sub>2</sub>
- Пористость от 0 до 50%.

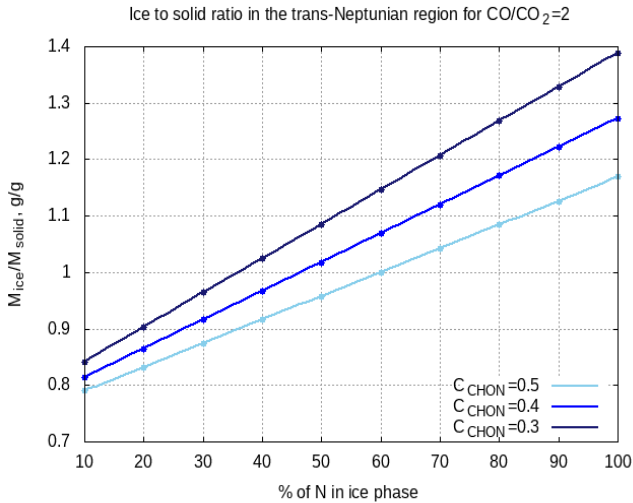
В первую очередь мы оценили возможное отношение массы льда воды к массе тугоплавкой компоненты M<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/M<sub>solid</sub>. Масса воды в системе зависит главным образом от количества других кислородсодержащих газов, таких как CO и CO<sub>2</sub>. Поэтому при подсчёте отношения M<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/M<sub>solid</sub> отношение CO/CO<sub>2</sub> варьировалось в очень широких пределах, от 0.1 до 10. Результаты этой оценки представлены на рис. 1.



**Рис. 1.** Отношение M<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/M<sub>solid</sub> в транснептуновом регионе в зависимости от отношения CO/CO<sub>2</sub> и доли углерода в C<sub>CHON</sub>.

Оценка максимального значения отношения M<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/M<sub>solid</sub> не превышает 0.6 г/г и мало зависит от отношения CO/CO<sub>2</sub>. Теперь рассмотрим возможную массу льда всех основных газов солнечной небулы. Как уже отмечалось выше, аккумуляция льдов CO и N<sub>2</sub> могла быть неполной, поэтому мы варьировали степень их аккумуляции от 0 до 90%.

На рис. 2 представлены результаты оценки отношения  $M_{ice}/M_{solid}$  при  $CO/CO_2=2$  моль/моль. Отношение существенно превышает единицу для высоких степеней аккумуляции льдов CO и  $N_2$ , что не выглядит правдоподобным, однако, если сузить рассматриваемый диапазон степеней конденсации до 10-40%, то отношение  $M_{ice}/M_{solid}$  будет в основном находиться в пределах единицы.

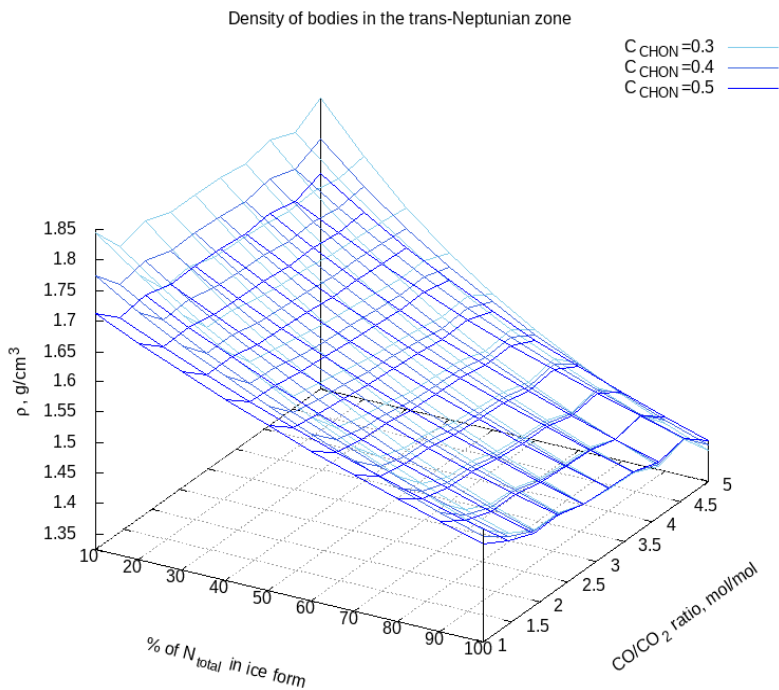


**Рис 2.** Отношение  $M_{ice}/M_{solid}$  в транснептуновом регионе при  $CO/CO_2=2$  моль/моль в зависимости от степени аккумуляции льдов CO и  $N_2$  и доли  $C_{CHON}$ .

Следующей частью нашей работы было вычисление плотности каменно-ледяных тел в зависимости от определённых нами параметров и сравнение полученных значений с экспериментальными. Это позволило нам сузить диапазон рассматриваемых параметров и сделать некоторые выводы о составе и структуре тел пояса Койпера.

В первую очередь крупнейший спутник Плутона Харон. Плотность Харона составляет 1.7 г/см<sup>3</sup> (McKinnon et al., 2017). Как показывает наше моделирование, такая плотность достигается для всего рассматриваемого диапазона отношения  $CO/CO_2$  и доли  $C_{CHON}$ , однако для всех параметров степень аккумуляции льдов CO и  $N_2$  не превышает 30% (см. Рис. 3).

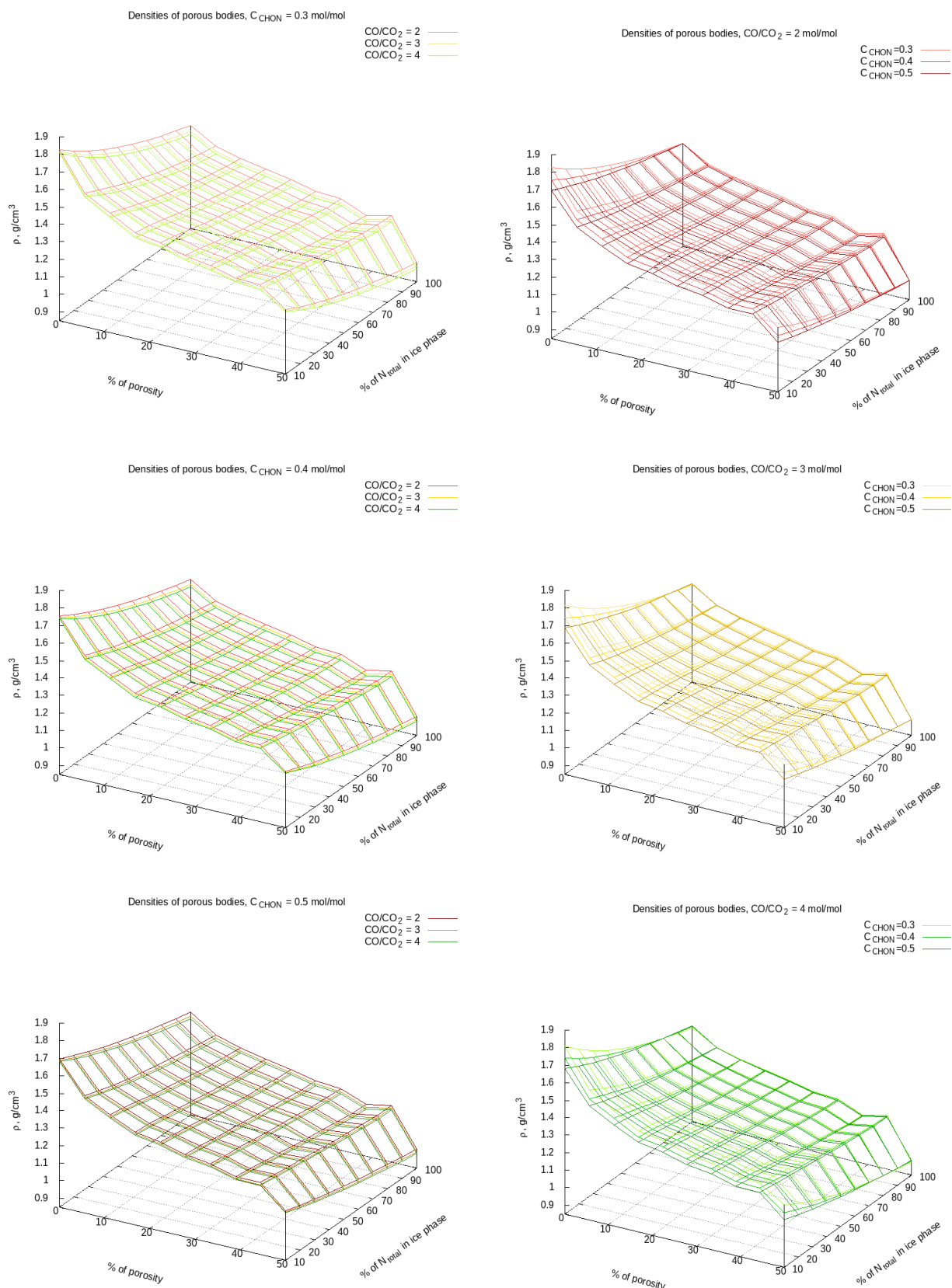
В первую очередь крупнейший спутник



**Рис 3.** Оценки степени аккумуляции льдов CO и  $N_2$ , отношения  $CO/CO_2$  и доли  $C_{CHON}$  для Харона.

Для малых тел пояса Койпера с плотностью 1.3-1.5 г/см<sup>3</sup> (Никта, Орк и Варда) при моделировании учитывалась пористость тела. Результаты (см. Рис 4) показывают, что экспериментальные значения плотности достигаются либо для высоких степеней пористости, более 20%, либо для высоких степеней аккумуляции льдов CO и  $N_2$ , от 40%. Полученный результат хорошо согласуется с наблюдениями. Так, у

Никты очень высокое альbedo, 85% (McKinnon et al, 2017), а наблюдения Орка показывают, что это достаточно пористое тело (до 40% пористости) (Malamud, Prialnik, 2015). Поэтому можно предположить, что в реальности более низкая плотность обеспечивается обоими механизмами: как высокой степенью аккумуляции низкотемпературных льдов, так и высокой степенью пористости. Стоит также отметить, что значение отношения  $CO/CO_2$  влияет на итоговое значение плотности гораздо меньше, чем доля  $C_{CHON}$ , особенно для степеней аккумуляции льдов CO и  $N_2$  выше 40%.



**Рис. 4.** Плотности тел в зависимости от пористости, степени аккумуляции льдов CO и N<sub>2</sub>, отношения CO/CO<sub>2</sub> и доли C<sub>CHON</sub>. (а) Плотности при доле C<sub>CHON</sub> = 0.3 моль/моль. (б) Плотности при доле C<sub>CHON</sub> = 0.4 моль/моль. (в) Плотности при доле C<sub>CHON</sub> = 0.5 моль/моль. (г) Плотности при отношении CO/CO<sub>2</sub> = 2 моль/моль. (д) Плотности при отношении CO/CO<sub>2</sub> = 3 моль/моль. (е) Плотности при отношении CO/CO<sub>2</sub> = 4 моль/моль.



## Выводы

1. Отношение  $M_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{solid}}$  для транснептунового региона не превышало 0.6 г/г, в то время как отношение  $M_{\text{ice}}/M_{\text{solid}}$  менялось от ~0.7 до ~1.5 г/г в зависимости от степени аккумуляции льдов CO и N<sub>2</sub>.

2. Значение плотности Харона (1.7 г/см<sup>3</sup>) достигается для широкого диапазона значений доли CHON и отношения CO/CO<sub>2</sub>. В то же время, степень аккумуляции льдов CO и N<sub>2</sub> не превышает 30%.

3. Для небольших транснептуновых тел (в частности, Никты, Орка и Варды) с плотностью 1.3-1.5 г/см<sup>3</sup> предполагается либо высокая степень аккумуляции льдов CO и N<sub>2</sub> (более 40 %), либо высокая степень пористости этих тел (более 20%).

4. При учёте пористости плотность в большей степени зависит от доли C<sub>CHON</sub>, чем от отношения CO/CO<sub>2</sub>, особенно при степени аккумуляции льдов CO и N<sub>2</sub> не выше 40% от их предполагаемого содержания в небуле.

*Источники финансирования: госзадание*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alexander C.M.O'D. et al. The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter // 2007. *GeoCoA*, 71, 4380-4403.
2. Dello Russo et al, Emerging trends and a comet taxonomy based on the volatile chemistry measured in thirty comets with high-resolution infrared spectroscopy between 1997 and 2013 // 2W.B. 016, *Icarus* 278 pp. 301-332
3. Johnson T. V., Lunine J. I. Saturn Satellite Densities and the C/O Chemistry of the Solar Nebula // 2005. *LPSC XXVI*, 1410
4. Lodders K. Solar System Abundances of the Elements // 2010. *ASSP*, 379-417.
5. Malamud, Prialnik, Modeling Kuiper belt objects Charon, Orcus and Salacia by means of a new equation of state for porous icy bodies // 2015. *Icarus* 246, pp. 21-36
6. Malamud, Prialnik, Modeling Kuiper belt objects Charon, Orcus and Salacia by means of a new equation of state for porous icy bodies // 2015. *Icarus* 246, pp. 21-36
7. McKinnon W.B. et al. Origin of the Pluto–Charon system: Constraints from the New Horizons flyby // 2017. *Icarus* 287 pp. 2–11
8. Pollack J.B. et al. Composition and Radiative Properties of Grains in Molecular Clouds and Accretion Disks // 1994. *Astrophysical Journal* 421, pp.615-639
8. Pubchem database: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

## EVALUATION OF MASS TO SOLID RATION IN PRIMARY BODIES IN THE OUTER REGION OF THE SOLAR NEBULA

**Generalova E.A., Dorofeeva V.A.**

*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow*

*[lisa.generalova@yandex.ru](mailto:lisa.generalova@yandex.ru)*

**Abstract.** To construct cosmochemical models of the formation and internal structure of the rock-ice bodies of the outer Solar system, it is necessary to estimate the proportion of the icy component in them. We obtained such estimates based on data on thermodynamic conditions in the solar nebula, the composition of the refractory and gas phases, as well as on the condensation temperatures of the main gases. The composition of the gas phase for different regions of the disk was also evaluated. The maximum estimates of the ratio of the mass of the icy component to the mass of the refractory component were obtained for the region of the Main Asteroid Belt, the regions of Jupiter and Saturn and the trans-Neptunian region. The results are in good agreement with the experimentally obtained values of the mass ratios for Charon, Nyx, Orcus, and Quaoar.

*Key words: solar nebula, Kuiper belt, rock-ice bodies, densities*

## МИНЕРАЛЬНАЯ АССОЦИАЦИЯ ПОЗДНИХ СТАДИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВЫСОКОАЛЮМИНИЕВЫХ БАЗАЛЬТОВ «ЛУНЫ-16»

Демидова С.И., Рязанцев К.М., Бадеха К.А.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*  
[demidova.si@yandex.ru](mailto:demidova.si@yandex.ru)

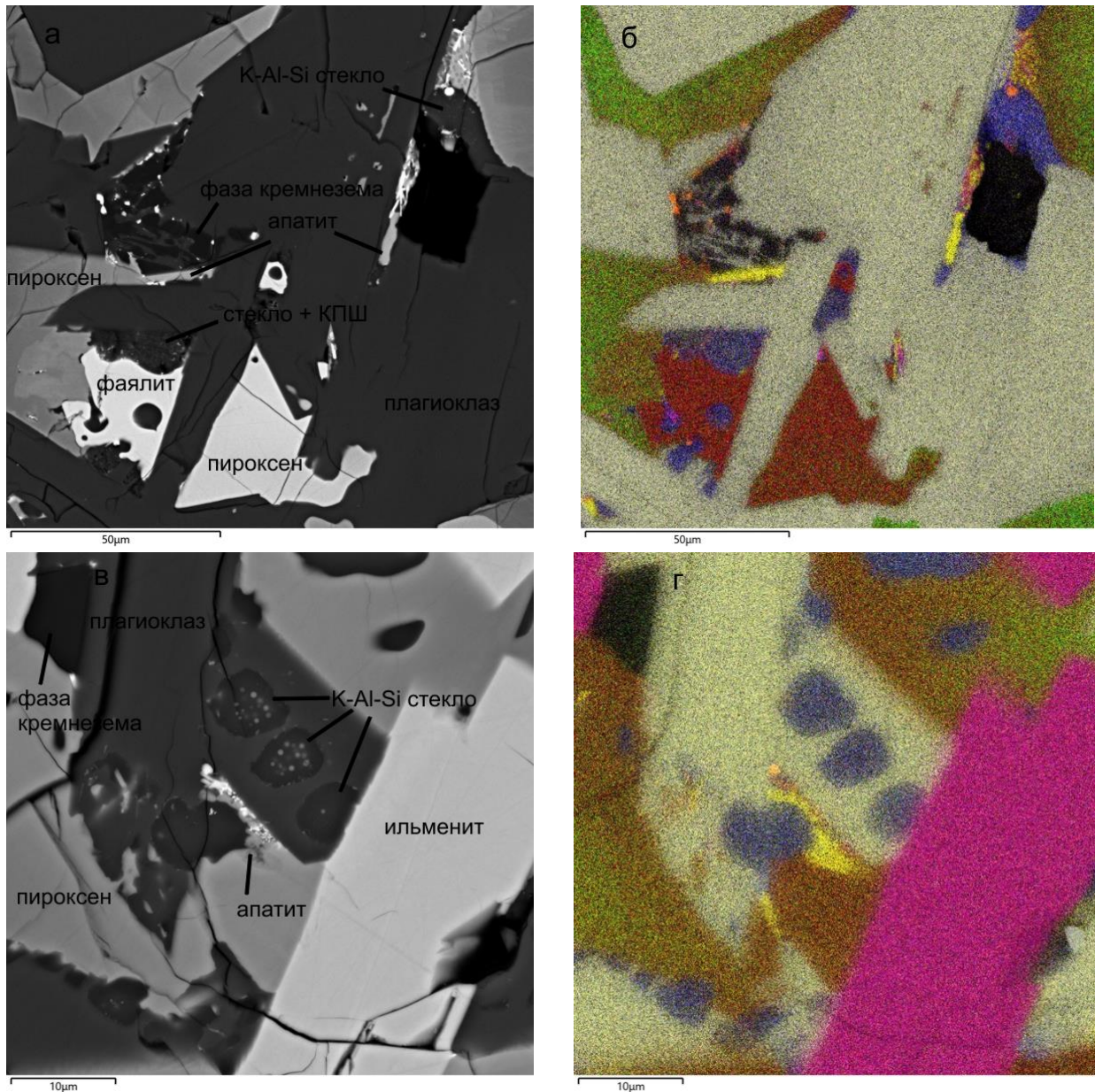
**Аннотация.** Образец реголита «Луны-16» содержит значительное количество фрагментов высокоалюминиевых базальтов, обогащенных поздним мезостазином (до нескольких процентов). Он содержит в различных пропорциях K-Al-Si стекло, калиевый полевой шпат, фаялит, железистый пироксен, оксиды Fe и Ti (ульвашипинель и ильменит), троилит, фазу кремнезема, апатит, мерриллит, цирконолит и бадделейт. Минеральная ассоциация этих участков свидетельствует об обогащении остаточного расплава Fe, Ti, K, Si, P, Zr и р.з.э., тем не менее базальтовые породы лишь незначительно обогащены KREEP материалом. Наблюдаемые вариации модального и минерального состава участков мезостазиона свидетельствует о локальности проявления концентрирующего редкие элементы эффекта в базальтах «Луны-16».

*Ключевые слова:* реголит, лунные породы, лунные базальты, поздний мезостазис

В последнее десятилетие интерес к лунным базальтам был вызван находкой в высокотитанистых базальтах апатита, содержащего гидроксильную группу (Bouse et al., 2010; McCubbin et al., 2010), что противоречило раннему утверждению о безводности лунных магм. Апатит является поздней кристаллизующейся фазой и приурочен к участкам мезостазиона, которые характеризуются очень тонкозернистой структурой и разнообразием как минерального, так и модального состава. Ранние исследования образца реголита из района посадки «Луны-16» показали, что главным петрографическим типом магматических пород являются среднетитанистые, высокоалюминиевые базальты, которые содержат до нескольких процентов позднего мезостазиона (Тарасов и др., 1974). Современные аналитические методы позволяют охарактеризовать минералогию этих очень тонкозернистых поздних ассоциаций, которые являются концентратором редких несовместимых элементов, что в свою очередь несет информацию об условиях поздних этапов кристаллизационного процесса лунных базальтов из Моря Изобилия и важны при оценке баланса редких элементов в лунных базальтах.

### **Образцы и методы исследования**

Методами стандартной оптической микроскопии детально изучены аншлифы, содержащие фрагменты базальтов «Луны-16». В данной работе исследовали 6 частиц базальтов из фракции 0.45-0.9 мм пробы 1608. Химический состав минеральных фаз лунных пород определялся на приборе TESCAN MIRA3 FEG (ГЕОХИ РАН), оборудованном энергодисперсионным анализатором Oxford при напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 15 мм. Диаметр пучка составил 1 мкм для минеральных фаз и 3-5 мкм для стекол. Для более четкого определения фазовых границ детальные изображения в обратно-рассеянных электронах участков мезостазиона были сделаны при напряжении 5 кВ и рабочем расстоянии 10 мм. Для уточнения фазового состава участков мезостазиона проводилось картирование поверхности в рентгеновских лучах ряда элементов при напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 15 мм.



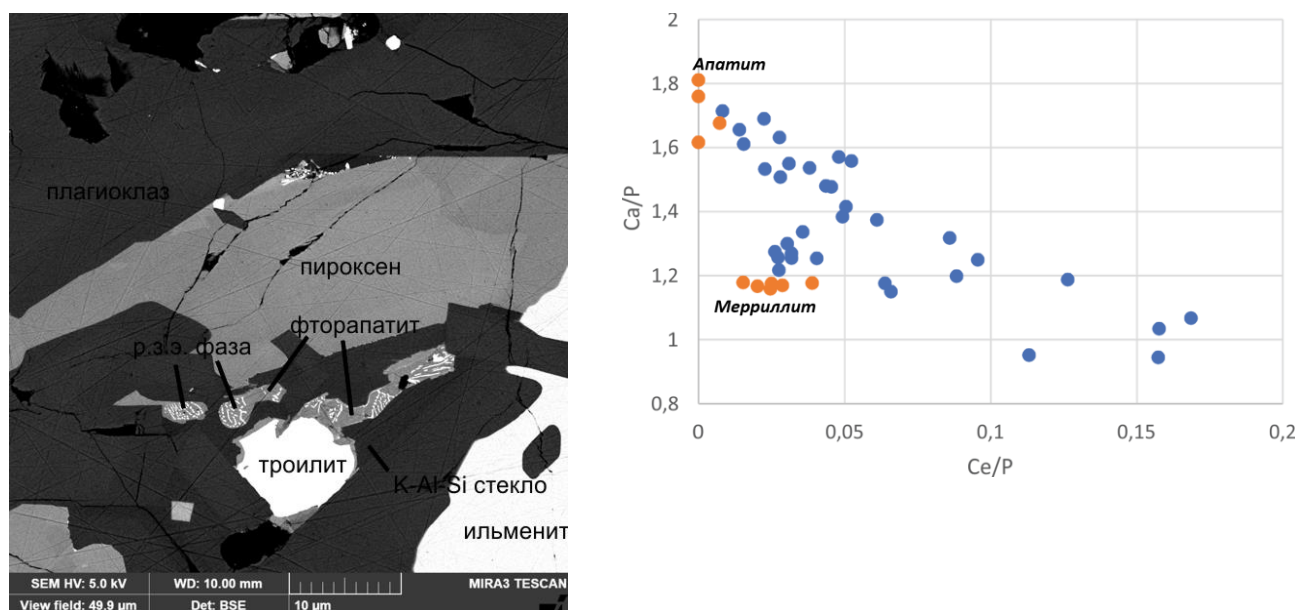
**Рис. 1.** BSE изображения (а, б) и карта в рентгеновских лучах (Fe – красный, Ti-розовый, Ca,P – желтый, K – синий, Al-белый) (б,г) участков мезостазиса фрагментов базальтов «Луны-16».

### Результаты

Изученные фрагменты реголита «Луны-16» относятся к группе среднетитанистых, высокоалюминиевых базальтов и представляют собой мелкозернистые породы (100-300 мкм) с офитовой структурой, главными породообразующими минералами которых являются плагиоклаз ( $An_{71-95}$ ), клинопироксен ( $Wo_{13-41}En_{4-49}$ ), оливин ( $Fo_{2-66}$ ) и ильменит. Второстепенными фазами являются алюмотитанистый хромит, ульвашпинель, троилит, фаза кремнезема. Породы содержат до нескольких процентов позднего мезостазиса, участки которого размером 10-50 мкм располагаются в интерстициях между главными породообразующими минералами, контактируя с их самыми поздними железистыми краями, либо с лейстами плагиоклаза. В мезостазисе изученных базальтов, представленном очень тонкозернистым агрегатом различных фаз, присутствуют K-Al-Si стекло, калиевый полевой шпат, фаялит, железистый пироксен, оксиды Fe и Ti (ульвашпинель и ильменит), троилит, фаза кремнезема, фторапатит, мерриллит, цирконолит и бадделеит (Рис. 1). □ Текстуры и модальный

состав участков мезостазиса значительно варьируют даже в пределах одного зерна. В некоторых зернах плагиоклаза наблюдаются цепочки включений остаточного расплава, ориентированных вдоль поверхности роста кристалла (Рис. 1в, г). Участки стекла часто неоднородны, в них присутствуют мелкие включения типичных для мезостазиса фаз. В некоторых фрагментах стекло содержит микролиты калиевого полевого шпата (Рис. 1а, б). В некоторых участках К-Al-Si стекла присутствуют мельчайшие (<1 мкм) железистые сфероидальные включения, указывая на ликвиацию кислого и железистого расплавов (рис. 1в).

В мезостазисе двух фрагментов базальтов были обнаружены необычные срастания фосфатных минералов размером 3-10 мкм. В ксеноморфных выделениях фторапатита присутствуют мельчайшие (<1 мкм) симплектитовые включения фазы, обогащенной р.з.э., (Рис. 2а). Малый размер таких включений не позволяет определить их точный состав, однако анализ смесей показал, что по сравнению с включающим ее фторапатитом данная фаза обогащена л.р.з.э. (Рис. 2б) и  $\text{SiO}_2$ .



**Рис. 2.** а) BSE изображение участка мезостазиса с симплектитовыми включениями р.з.э. фазы во фторапатите; б) график зависимости отношений Ca/P от Ce/P (элементы в ат. %) в фосфатных минералах и симплектитовых срастаниях базальтов «Луны-16» (синие круги) и образцах Apollo (оранжевые круги) (Parike et al., 1991).

### Дискуссия

Моделирование кристаллизации базальтов Луны 16 с помощью программы METEOMOD (Ariskin et al., 1995) показало, что при фракционной кристаллизации фаялит, железистый клинопироксен и следовательно сопутствующая им минеральная ассоциация позднего мезостазиса кристаллизуются при температуре от 1000-1040°C до 990-1020°C, при этом степень кристаллизации расплава достигает 79-90% (Демидова и др., 2018), что сопоставимо с оценками для других лунных базальтов -80% (Pernet-Fisher et al., 2014; Potts et al., 2016). Напротив, при равновесной кристаллизации фаялит не образуется пока не закристаллизовалось 95% расплава (Демидова и др., 2018). Отчетливая зональность мафических фаз и плагиоклаза подтверждает отсутствие равновесия при кристаллизации лунных базальтов, в особенности на поздних этапах кристаллизации, когда часто наблюдается захват остаточного расплава растущими кристаллами главных минералов (Рис. 1с).

Важным фактором, влияющим на состав и эволюцию позднего расплава, является состав фаз, между которыми он был захвачен и впоследствии кристаллизовался. Так, некоторые

участки мезостазиса характеризуются преобладанием фаялита, другие, напротив его отсутствием и преобладанием железистого клинопироксена (Рис. 1а, б). Неравномерно распределены и фосфатные минералы, и минералы Zr. Другим важным фактором является часто проявляющаяся жидкостная несмесимость, которая контролирует состав расплава на самых поздних этапах (Pernet-Fisher et al., 2014). Интересно отметить, что экспериментальные данные указывают на важную роль фтора при формировании жидкостной несмесимости в кислых расплавах и распределение р.з.э. во фторсодержащий расплав (Щекина и др, 2020). Кроме того, содержание фтора значительно влияет и на растворимость воды в расплаве (см. напр. Альферьева и др., 2018), что делает фосфатные минералы, в частности апатит, перспективным для поиска ОН группы (Boyce et al., 2010; McCubbin et al., 2010).

Интересна и фаза-концентратор р.з.э. в изученных фрагментах базальтов. Считается, что основным носителем р.з.э в лунных породах является мерриллит, имеющий средний состав  $(\text{Na}_{0.4}(\text{Mg}_{1.4}\text{Fe}_{0.6})\Sigma_{2.0}[\text{Ca}_{16.8}(\text{Y}, \text{REE})_{1.4}]\Sigma_{18.2}(\text{P}_{13.9}\text{Si}_{0.05})\Sigma_{13.95} \text{O}_{56}$  (Hughes et al., 2006). Содержание в нем  $\Sigma$ р.з.э (в оксидной форме) обычно не превышает 5-8 мас.%, а  $\text{SiO}_2$  – 1 мас.% (см. напр. Paríke et al., 1991). В базальтах «Луны-16» мерриллит также присутствует, но содержание в нем Si и р.з.э незначительно. На графике зависимости Ca/P от Ce/P в изученных фосфатных сростаниях отношение Ce/P значительно превышает наблюдаемые не только в лунных апатитах, но и в мерриллите (рис. 2б), а помимо обогащения р.з.э имеется значительное обогащение  $\text{SiO}_2$ , что также не согласуется с присутствием мерриллита. Структурные взаимоотношения р.з.э. и фторапатита также необычны, предполагая, что мы имеем дело либо с эвтектоидными смесями, либо с распадом твердого раствора. Действительно, ранее сростания апатита и мерриллита отмечались в образце 14053 «Apollo-14», однако размер зерен составляет десятки микрометров (Alvares-Valero et al., 2019), и симплектитовой структуры не наблюдается. Это предполагает существование еще одной р.з.э фазы. Возможным претендентом на эту роль является минерал бритолит, который в земных условиях иногда образует симплектитовые сростания с апатитом, с которым бритолит изоструктурен. Парное замещение происходит по схеме  $\text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+} \rightarrow \text{REE}^{3+} + \text{Si}^{4+}$ . В земных породах бритолит  $(\text{Na,Ca,REE})_{10}(\text{Si,P})_6\text{O}_{24}(\text{OH,F})_2$  является редкой фазой и встречается в апатите обогащенных Si карбонатитов и в сиенитах. Содержание р.з.э. в нем достигает в сумме 60% (напр., Djeddi et al., 2021). В лунных породах его присутствие ранее не отмечалось, и точная идентификация данной фазы требует дополнительных исследований. Таким образом, ряд факторов, влияющих как на состав остаточного расплава, так и на его эволюцию может привести к формированию разнообразных магматических микросистем и необычных минеральных ассоциаций.

**Заключение.** Участки мезостазиса в лунных базальтах «Луны-16» могут представлять разнообразные магматические микросистемы, отличающиеся по составу и балансу редких компонентов от основной порции расплава, и требуют детального изучения. Однако полученные данные свидетельствуют о редкости и локальном распределении таких участков в базальтах «Луны-16». Минералогия фосфатов может играть важную роль в эволюции остаточных расплавов и балансе редких элементов лунных базальтов.

*Работа выполнена по Госзаданию ГЕОХИ РАН.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Альферьева Я.О., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Русак А.А. Растворимость воды в гранитных глубокодифференцированных высокофтористых расплавах. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 18-19 апреля 2018 г. / Отв. Редактор О.А, Луканин, М: ГЕОХИ РАН. 2018. С.143-144.

2. Демидова С.И., Бадеха К.А., Кононкова Н.Н. Моделирование условий кристаллизации фосфор-содержащих фаялитов лунных морских базальтов. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 18-19 апреля 2018 г. / Отв. Редактор О.А. Луканин, М: ГЕОХИ РАН. 2018. С.302-306.
3. Тарасов Л.С., Шевалеевский И.Д., Назаров М.А. Петрографо-минералогическое исследование магматических пород из Моря Изобилия. В сб. Лунный грунт из Моря Изобилия (Под ред. Виноградова А.П.). М.: Наука. 1974. С.129-147.
4. Щекина Т.И., Русак А. А., Алферьева Я. О., Граменицкий Е. Н., Котельников А. Р., Зиновьева Н. Г., Бычков А. Ю., Бычкова Я. В., Хвостиков В. А. Распределение REE, Y, Sc и Li между алюмосиликатным и алюмофторидным расплавами в модельной гранитной системе в зависимости от давления и содержания воды. Геохимия. 2020. Т.65. №4. С.343-361
5. Álvarez-Valero A.M., Pernet-Fisher J.F., Kriegsman L.M. Petrologic History of Lunar Phosphates Accounts for the Water Content of the Moon's Mare Basalts. *Geosciences*. 2019. V.9. P.421; doi:10.3390/geosciences9100421
6. Ariskin A.A., Petaev M.I., Borisov A.A., Barmina G.S. METEOMOD: A numerical model for the calculation of melting-crystallization relationships in meteoritic igneous systems. *Meteorit. Planet. Sci.* 1997. V. 32. P.123–133.
7. Boyce J.W., Liu Y., Rossman G.R., Guan Y., Eiler J.M., Stolper E.M., Taylor L.A. Lunar apatite with terrestrial volatile abundances. *Nature*. 2010. V.466. P.466–469
8. Djeddi A., Parat F., Bodinier J.-L. Ouzegane K., Dautrial J.-M. The syenite–carbonatite complex of Ihouhaouene (Western Hoggar, Algeria): Interplay between alkaline magma differentiation and hybridization of cumulus crystal mushes. *Front. Earth. Sci.* 2021. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.605116>
9. Hughes J.M., Jolliff B.L., Gunter M.E. The atomic arrangement of merrillite from the Fra Mauro Formation, Apollo 14 lunar mission: The first structure of merrillite from the Moon. *American Mineralogist*. 2006. V.91. P.1547-1552
10. McCubbin F.M.; Steele A.; Hauri E.H.; Nekvasil H.; Yamashita S.; Hemley R.J. Nominally hydrous magmatism on the Moon. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 2010. V.107. P.11223–11228
11. Papike J., Taylor L., Simon S. Lunar minerals. In *Lunar sourcebook: A users guide to the Moon*, edited by Heiken G. H. et al. 1991. Cambridge University Press. P. 121–182.
12. Pernet-Fisher J.F., Howarth G.H., Liu Y., Chen Y., Taylor L.A. Estimating the lunar mantle water budget from phosphates: Complications associated with silicate-liquid-immiscibility. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2014. V.144. P.326–341.
13. Potts N.J., Tartèse R., Anand M., van Westrenen, W., Griffiths A.A., Barrett T.J., Franchi I.A. Characterization of mesostasis regions in lunar basalts: understanding late-stage melt evolution and its influence on apatite formation. *Meteorit. Planet. Sci.* 2016. V.51. №9. P.1555–1575.

## **LATE-STAGE MINERALOGY OF HIGH ALUMINA (HA) BASALTS FROM LUNA 16 SOIL SAMPLE.**

**Demidova S.I., Ryazantsev K.M., Badekha K.A.**

*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow  
[demidova.si@yandex.ru](mailto:demidova.si@yandex.ru)*

**Abstract.** Luna 16 soil sample contains abundant high alumina (HA) basaltic fragments with significant amount of late-stage mesostasis (up to several vol.%). It contains different amount of K-Al-Si glass, feldspar, fayalite, Fe-rich pyroxene, Ti-oxides (ulvospinel and ilmenite), troilite, silica phase, apatite, merrillite, baddeleyite and zirconolite. Mineral association points to enrichment of the residual melt in Fe, Ti, K, Si, P, Zr and REEs meanwhile the Luna 16 basaltic rocks are not enriched in KREEP material. Observed variations of modal and mineral composition in mesostasis areas evidence local occurrence of concentrating effect for rare elements in the Luna-16 basalts.

*Keywords: regolith, lunar rocks, lunar basalts, late-stage mesostasis*

**ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА  
НА ТЕПЛОВЫЙ РЕЖИМ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ЧАСТИЧНО ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО ТИТАНА**

**Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л.**

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва  
dunaeva.an@gmail.com*

**Аннотация.** В работе рассмотрены модели внутреннего строения частично дифференцированного Титана с учетом различного содержания (0-20 мас. %) низкоплотного органического вещества в составе каменной компоненте спутника. Показано, что органическое вещество существенно влияет на структурные параметры и тепловые характеристики Титана. С увеличением доли органического вещества радиус внутреннего ядра спутника увеличивается более чем в 2.5 раза, а мощность каменно-ледяной мантии уменьшается до 3.5 раз. При этом плотность ядра уменьшается на 25 %, плотность мантии – на 10 %. Добавление органического вещества также способствует увеличению поверхностного теплового потока в Титане, что приводит к изменению строения водно-ледяной оболочки и отражается на приливных характеристиках спутника.

*Ключевые слова:* Титан, внутреннее строение, органическое вещество, тепловой поток

**Введение.** Органическое вещество (ОВ), включая сложные углеводородные соединения, широко распространено на объектах Солнечной системы, а также далеко за ее пределами. Данные космической спектроскопии указывают на значительное (до 45 %) содержание органической компоненты в веществе комет (Bardyn et al., 2017; Fray et al., 2016; Jessberger et al., 1988; Brownlee, 2014; Kissel et al., 2004), в большинстве астероидов главного пояса и в составе транснептуновых объектов, в том числе в астероидах пояса Койпера (Gaffey et al., 1993; Seccull et al., 2018; Fernández-Valenzuela et al., 2021; DeMeo, Carry, 2013).

В метеоритном веществе наибольшая концентрация органических соединений (до 4%) сосредоточена в углистых хондритах CI, CM, CR (Vinogradoff et al., 2017). Органическое вещество представлено как тугоплавким керогеноподобным материалом, так и многочисленными растворимыми формами. В зависимости от класса метеоритов доля тугоплавкой органической компоненты составляет 70-99 % от общего содержания ОВ в хондритах (Pizzarello et al., 2006).

Многочисленные астрономические наблюдения свидетельствуют о наличии углеродистой пыли в межзвездной среде (Ehrenfreund, Charnley, 2000). Углеродистые пылевые частицы могут включать чистый аморфный углерод, аморфный гидрогенизированный (алмазоподобный) углерод, уголь, сажу, закалочные углеродистые конденсаты (аморфный углеродистый материал, сконденсированный из углеводородной плазмы), алмазы, фуллерены, сложные органические вещества (полициклические ароматические углеводороды) и другие соединения (Ehrenfreund et al., 2002). Анализ частиц межзвездной пыли, собранной в нижних слоях стратосферы Земли и образованной короткопериодическими кометами и астероидами главного пояса (Flynn, 1989), показал, что содержание углерода в пылевых частицах в среднем в 2-3 раза выше, чем в наиболее богатых органическим веществом CI-хондритах и составляет 12.5 % (Thomas et al., 1993, 1996). Основная часть углеродистого материала космической пыли имеет аморфную структуру и образует матрицу, окружающую и связывающую отдельные минеральные зерна.

Разнообразный спектр органических соединений (от простейших органических молекул до сложных макромолекулярных форм) обнаружен в ледяных плюмах Энцелада (Postberg et al., 2018; Khawaja et al., 2019). Это свидетельствует о присутствии органического вещества в недрах спутника; происхождение ОВ связывают либо с эндогенным синтезом из

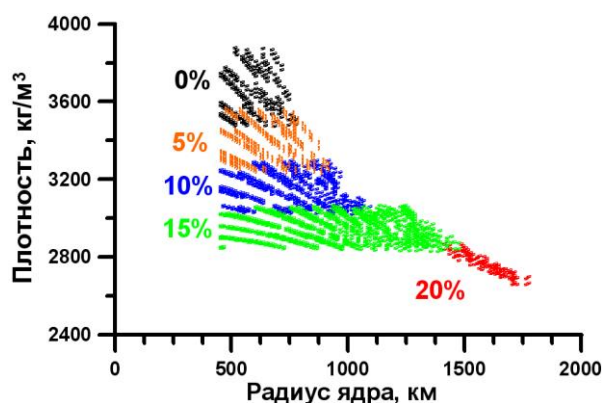
простых органических прекурсоров в ходе гидротермальных реакций во внутреннем каменном ядре спутника, либо с первичной аккрецией в составе каменно-ледяных планетезималей (Postberg et al., 2018). Согласно теоретическим моделям формирования и состава каменно-ледяных планетезималей, являющихся исходным материалом для большинства космических тел, содержание в них тугоплавкого органического вещества, имеющего, возможно, внесолнечное происхождение, может достигать порядка 30 % (Marboeuf et al., 2014).

Помимо Энцелада толиноподобные органические соединения также диагностируются на поверхности крупных ледяных спутников Юпитера – Ганимеде и Каллисто (McCord et al., 1997), а также на ледяных спутниках Сатурна, таких как Япет, Феба, Гиперион (Cruikshank et al., 2008). Однако наибольшие запасы органического вещества и углеводов обнаружены на Титане в виде органических молекул атмосферных аэрозолей, твердых и жидких углеводов, формирующих рельеф спутника и заполняющих многочисленные озера на его поверхности (Малышева, Малышев, 2021).

Таким образом, повсеместное распространение органического вещества в космических объектах позволяет рассматривать его в качестве значимого компонента при изучении малых тел и спутников Солнечной системы. В частности, модели внутреннего строения Титана и Ганимеда (Néri et al., 2020) показывают, что недра спутников могут быть сложены веществом, близким к веществу углистых хондритов, с добавлением, соответственно, 23 % и 16 % органического вещества, вероятно, кометного происхождения. Модели строения карликовых планет (Церера) показывают, что состав Цереры может быть описан смесью водоизмененных пород CI-хондритового состава с макромолекулярным органическим веществом в количестве 7-16 % (Zolotov, 2020).

В данной работе рассмотрено строение частично дифференцированного Титана при различных содержаниях низкоплотного органического вещества в составе каменной компоненты спутника. Рассмотрено влияние органического вещества на величину поверхностного теплового потока Титана, на размеры и плотность каменно-ледяной мантии и внутреннего ядра спутника.

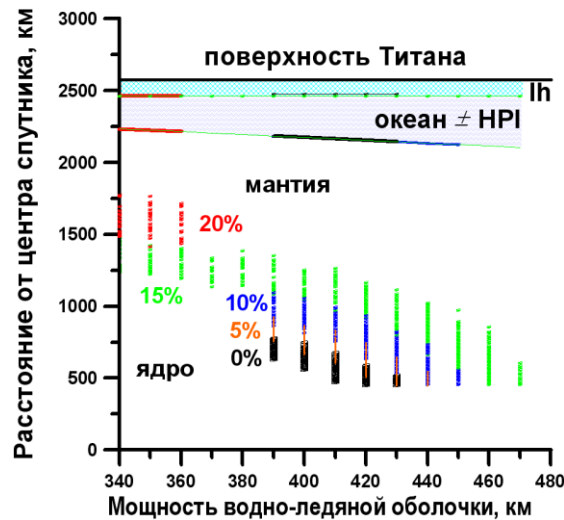
**Описание модели и результаты расчетов.** Модель частично дифференцированного Титана предполагает наличие в недрах спутника внешней водно-ледяной оболочки с внутренним океаном, протяженной каменно-ледяной мантии и внутреннего железокремнистого ядра. Каменное вещество спутника моделировалась смесью вещества L/LL хондритового состава и тугоплавкой органической компоненты. Плотность LL-хондритового вещества при Т-Р условиях Титана изменялась в диапазоне 3370-3870 кг/м<sup>3</sup>. Содержание ОВ варьировалось в интервале 0-20 мас. %. Органическое вещество в недрах Титана считалось несжимаемым с постоянной плотностью 1400 кг/м<sup>3</sup> (Néri et al., 2020). Общая постановка задачи, основные параметры модели и методика расчетов приведены в работе (Kronrod et al., 2020).



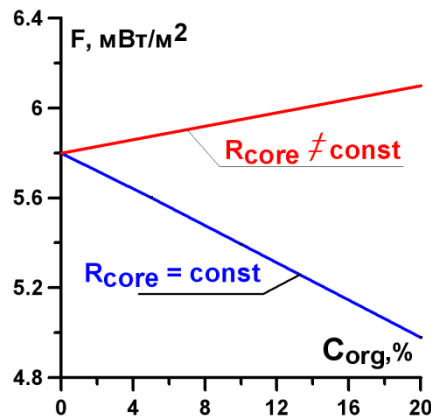
**Рис. 1.** Влияние органического вещества на размеры (радиус) и плотность внутреннего ядра в Титане. Здесь и далее цифрами показано содержание органической компоненты в каменном веществе спутника.



Увеличение содержания низкоплотной органической компоненты существенно уменьшает плотность каменного вещества Титана. В частности, результаты проведенных расчетов показывают, что при увеличении содержания ОВ до 20 % плотность внутреннего ядра Титана уменьшается в среднем на 25 %, что приводит к увеличению радиуса ядра более чем в 2.5 раза (Рис.1). При этом мощность каменно-ледяной мантии уменьшается до 3.5 раз при практически неизменной мощности водно-ледяной оболочки (Рис. 2). Для сохранения балансовых отношений в модели спутника плотность мантии также уменьшается на 10 %.



**Рис. 2.** Влияние органического вещества на размеры водно-ледяной оболочки и каменно-ледяной мантии Титана. HPI – слой высокобарных льдов на границе внутреннего океана и каменно-ледяной мантии. Ih – внешняя ледяная кора Титана.



**Рис. 3.** Влияние доли органического вещества в Титане ( $C_{org}$ ) на величину поверхностного теплового потока спутника ( $F$ ).  $R_{core}$  – радиус ядра. Синим цветом показано изменение теплового потока при постоянном радиусе ядра (разбавляющий эффект ОВ, без учета ограничений на массу и момент инерции спутника). Красный цвет – изменение теплового потока при разных размерах внутреннего ядра и мантии Титана, меняющихся в соответствии с количеством ОВ.

Увеличение доли органического вещества в недрах Титана с одной стороны обладает разбавляющим эффектом и уменьшает величину удельного радиогенного тепловыделения железосиликатным веществом спутника. С другой стороны, значительное увеличение размеров внутреннего ядра, вызванное увеличением содержания ОВ, перекрывает данный эффект и приводит к возрастанию теплового потока в Титане, генерируемого радиогенными источниками (Рис. 3). Согласно проведенным расчетам, увеличение содержания ОВ в Титане до 20 % увеличивает тепловой поток спутника от 5.8 мВт/м<sup>2</sup> до 6.2 мВт/м<sup>2</sup>, что в свою

очередь вызывает уменьшение мощности внешней ледяной Ih-коры на 10-20 км и увеличение глубины внутреннего океана на 50 км.

Мощность ледяной коры является важнейшим параметром при определении приливных характеристик Титана (приливных чисел Лява  $k_2$ ). Предварительные оценки показывают, что уменьшение мощности Ih-коры будет приводить к увеличению значений  $k_2$ . Поэтому учет возможного содержания органического вещества в Титане может способствовать лучшему согласованию приливных чисел Лява спутника с данными космических экспериментов (Kronrod et al., 2020).

#### Выводы:

- Построены модели частично дифференцированного Титана для разных концентраций низкоплотного органического компонента в интервале  $C_{org} = 0-20$  мас. %;
- Показано, что органическое вещество существенно влияет на структурные параметры и тепловые характеристики спутника. С увеличением  $C_{org}$  до 20 %:
  - Радиус внутреннего ядра Титана увеличивается более чем в 2.5 раза при уменьшении плотности ядра на 25 %;
  - Мощность каменно-ледяной мантии уменьшается до 3.5 раз, а ее плотность – на 10 %;
  - Величина поверхностного теплового потока Титана увеличивается от 5.8 мВт/м<sup>2</sup> до 6.2 мВт/м<sup>2</sup>, что приводит к изменению строения водно-ледяной оболочки спутника и отражается на его приливных характеристиках.

Источники финансирования: госзадание

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bardyn A., Baklouti D., Cottin H., Fray N. et al. (2017). Carbon-rich dust in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko measured by COSIMA/Rosetta. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 469(Suppl\_2), S712-S722.
2. Jessberger E.K., Christoforidis A., Kissel J. (1988). Aspects of the major element composition of Halley's dust. *Nature*, 332(6166), 691-695.
3. Fray N., Bardyn A., Cottin H., Altwegg K. et al. (2016). High-molecular-weight organic matter in the particles of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Nature*, 538(7623), 72-74.
4. Brownlee D. (2014). The Stardust mission: analyzing samples from the edge of the solar system. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 42, 179-205.
5. Kissel J., Krueger F.R., Silén J., Clark B.C. (2004). The cometary and interstellar dust analyzer at comet 81P/Wild 2. *Science*, 304(5678), 1774-1776.
6. Pizzarello S., Cooper G.W., Flynn G.J. (2006). The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles. *Meteorites and the early solar system II*, 1, 625-651.
7. Thomas K.L., Blanford G.E., Keller L.P., Klöck W., McKay D.S. (1993). Carbon abundance and silicate mineralogy of anhydrous interplanetary dust particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(7), 1551-1566.
8. Thomas K.L., Keller L.P., McKay D.S. (1996). A comprehensive study of major, minor, and light element abundances in over 100 interplanetary dust particles. In *International Astronomical Union Colloquium* (Vol. 150, pp. 283-286). Cambridge University Press.
9. Gaffey M.J., Burbine T.H., Binzel R.P. (1993). Asteroid spectroscopy: Progress and perspectives. *Meteoritics*, 28(2), 161-187.
10. Seccull T., Fraser W.C., Puzia T.H., Brown M.E., Schönebeck F. (2018). 2004 EW95: A Phyllosilicate-bearing Carbonaceous Asteroid in the Kuiper Belt. *The Astrophysical Journal Letters*, 855(2), L26.
11. Fernández-Valenzuela, E., Pinilla-Alonso, N., Stansberry, J., Emery, J. P., Perkins, W., Van Laerhoven, C., & Dalle Ore, C. (2021). Compositional Study of Trans-Neptunian Objects at  $\lambda > 2.2 \mu\text{m}$ . *The Planetary Science Journal*, 2(1), 10.

12. DeMeo F.E., Carry B. (2013). The taxonomic distribution of asteroids from multi-filter all-sky photometric surveys. *Icarus*, 226(1), 723-741.
13. Ehrenfreund P., Irvine W., Becker L., et al. Astrophysical and astrochemical insights into the origin of life. *Rep. Prog. Phys.* 65, 1427-1487, 2002.
14. Ehrenfreund P., Charnley S.B. (2000). Organic Molecules IN THE Interstellar Medium, Comets, AND Meteorites: A Voyage. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 38, 427-83.
15. Flynn G.J. (1989). Atmospheric entry heating: A criterion to distinguish between asteroidal and cometary sources of interplanetary dust. *Icarus*, 77(2), 287-310.
16. Vinogradoff V., Le Guillou C., Bernard S., Binet L., Cartigny P., Brearley A.J., Remusat L. (2017). Paris vs. Murchison: Impact of hydrothermal alteration on organic matter in CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 212, 234-252.
17. Postberg F., Khawaja N., Abel B., Choblet G. et al. (2018). Macromolecular organic compounds from the depths of Enceladus. *Nature*, 558(7711), 564-568.
18. Khawaja N., Postberg F., Hillier J., Klenner F. et al. (2019). Low-mass nitrogen-, oxygen-bearing, and aromatic compounds in Enceladean ice grains. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 489(4), 5231-5243.
19. Marboeuf U., Thiabaud A., Alibert Y., Cabral N., Benz W. (2014). From stellar nebula to planetesimals. *Astronomy & Astrophysics*, 570, A35.
20. McCord T.A., Carlson R.W., Smythe W.D., Hansen G.B., et al. (1997). Organics and other molecules in the surfaces of Callisto and Ganymede. *Science*, 278(5336), 271-275.
21. Cruikshank D.P., Wegryn E., Dalle Ore C.M., Brown R.H. et al. (2008). Hydrocarbons on Saturn's satellites Iapetus and Phoebe. *Icarus*, 193(2), 334-343.
22. Малышева Л.К., Малышев А.И. (2021). Криовулканизм и дегазационные процессы на Титане, спутнике Сатурна. *Вулканология и сейсмология*, (3), 63-79.
23. Néri A., Guyot F., Reynard B., Sotin C. (2020). A carbonaceous chondrite and cometary origin for icy moons of Jupiter and Saturn. *Earth and Planetary Science Letters*, 530, 115920.
24. Zolotov M.Y. (2020). The composition and structure of Ceres' interior. *Icarus*, 335, 113404.
25. Kronrod V.A., Dunaeva A.N., Gudkova T.V., Kuskov O.L. Matching of Models of the Internal Structure and Thermal Regime of Partially Differentiated Titan with Gravity Field. *Solar System Research*, 2020, Vol. 54, No. 5, pp. 405-419.

## INFLUENCE OF ORGANIC MATTER ON THE THERMAL REGIME AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF PARTIALLY DIFFERENTIATED TITAN

Dunaeva A.N., Kronrod V.A., Kuskov O.L.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow  
[dunaeva.an@gmail.com](mailto:dunaeva.an@gmail.com)

**Abstract.** In this paper, the models of partially differentiated Titan have been considered, taking into account the various content (0-20 wt.%) of low-density organic matter in the rocky component of the satellite. It has been shown that organic matter significantly affects the structural parameters and thermal regime of Titan. With an increase in the fraction of organic matter, the radius of the inner core of the satellite increases by more than 2.5 times, and the thickness of the rock-ice mantle decreases to 3.5 times. In this case, the density of the core decreases by 25 %, the density of the mantle - by 10 %. The addition of organic matter also contributes to an increase of the surface heat flux in Titan. This leads to a change in the structure of the water-ice shell and affects the tidal characteristics of the satellite.

*Key words:* Titan internal structure, organic matter, heat flux

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЭТАПЕ ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКОЙ СТАДИИ ЗЕМЛИ ПРИ ГЕНЕРАЦИИ УЛЬТРАЗВУКА ПРИБРЕЖНОЙ МОРСКОЙ ГАЛЬКОЙ

Иванов А.А.<sup>1</sup>, Севастьянов В.С.<sup>1</sup>, Шныкин Б.А.<sup>1</sup>, Долгоносов А.А.<sup>1</sup>, Зевакин Е.А.<sup>1</sup>,  
Лауринавичус К.С.<sup>2</sup>, Смирнова Л.Л.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ГЕОХИ РАН, <sup>2</sup>ИБФМ РАН, <sup>3</sup>ИПТС, г. Севастополь.

[aiva@geokhi.ru](mailto:aiva@geokhi.ru)

**Аннотация.** В природных и лабораторных условиях проведены эксперименты с целью изучения влияния генерации ультразвука прибрежной морской галькой на синтез органических соединений. В естественных условиях эксперимент проводился на берегу моря, где были установлены трубчатые кюветы из алюминия и пластика длиной по 10 м, в которых находился водный раствор глицина. В лабораторных условиях водный раствор глицина и прибрежная морская галька находились в трёхметровой алюминиевой трубе, вертикально вращающейся со скоростью 5 об/мин., а также в стеклянной трубе с тем же наполнением, но вращающейся вдоль своей оси. Во всех случаях, в процессе механического перемещения гальки, происходила генерация ультразвука, что, по замыслу эксперимента, должно приводить к образованию из глицина других органических соединений. По результатам масс-спектрометрического анализа в водном растворе глицина в природных и в лабораторных условиях эксперимента обнаружены более сложные органические соединения. Это свидетельствует о реальной возможности абиогенного синтеза органических соединений в прибрежной части первичного океана Земли под действием энергии морских волн.

*Ключевые слова:* Ультразвук, морская галька, глицин, абиогенез, гетеротрофные организмы

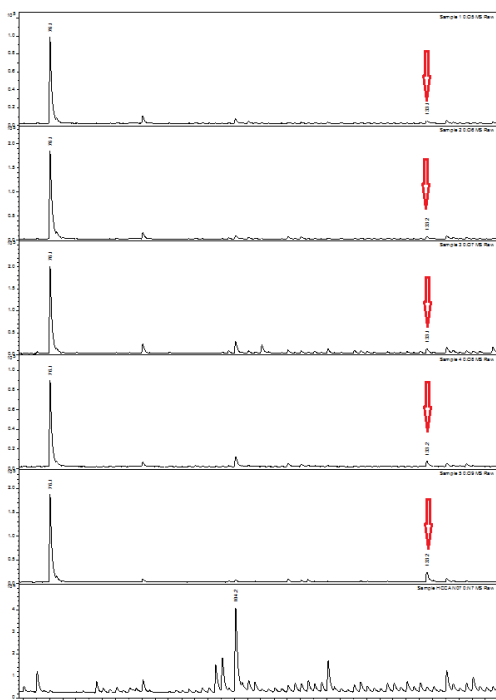
Решение проблемы абиогенного самозарождения жизни во многом зависит от понимания природы самоорганизации условий среды, в которых это стало возможным. Сегодня мы знаем, что условия абиогенеза должны быть одинаково приемлемы и для синтеза полимерных органических соединений, и для формирования из них предбиологических структур, а в конечном итоге и для появления протобионтов. Космическое положение Земли позволило состояться этому процессу и остаётся найти место, которое обеспечивало его всем необходимым на протяжении геологически длительного периода времени. С этой целью, нами предложено рассмотреть такое место, как каверны абразионных берегов первичного океана Земли. В кавернах, под действием волн морского прибоя, возникал пневмоудар, благодаря которому из первичного бульона могли формироваться полипептидные микросферы, что экспериментально нами подтверждено (Иванов А.А., 2020; Ivanov A.A. et al., 2020). Это очень важный результат, так как жизнь начинается с клетки, а клетка с оболочки, организующей внутреннее пространство для всего своего будущего содержимого, в том числе и нуклеиновых кислот, так как ни одна информационная структура в форме нуклеиновых кислот, самостоятельно без неё не способна тиражироваться. И на сегодняшний день, неизвестно ни одного примера бесклеточного размножения существ, даже среди великого видового разнообразия вирусов, имеющих высокоорганизованные ДНК или РНК структуры. Микросферы, могли видоизменяться и, собственно, выполнять функцию клеточных оболочек для протобионтов. Активная многофазная водно-пузырьковая среда каверн, за счёт регулярного изменения давления и температуры их внутреннего объёма, заставляла эти микросферы пульсировать в такт морского прибоя, что, как предполагается, инициировало начальный метаболизм. А возникающий при этом на стенках каверн парофазный конденсат, способствовал концентрированию органических и неорганических соединений. Таким образом, мириады каверн абразионных берегов первичного океана

Земли, могли работать как мини лаборатории, регулярно культивируя и преобразуя среду абиогенеза.

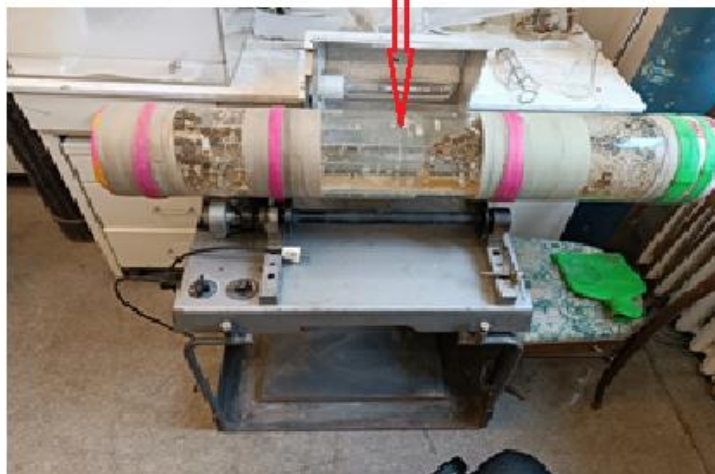
В продолжение этой работы нами получены новые результаты исследований, расширяющие диапазон представлений об энергетической функции воды в абиогенезе, показывая при этом полноту проблемы природы процесса, а также преимущества предложенного подхода, и пути его принципиальных перспектив. А принципиально, вопрос условий формирования предбиологических структур, сводится к ряду ограничений, определяющих возможность сохранения нативной конформации белковых молекул, как первоосновы существования всех живых организмов (Иванов А.А., Галимов Э.М., 2007). В первую очередь такие ограничения определяет температурный фактор, диапазон которого обусловлен состоянием жидкой фазы воды, и в рамках которого возможен внутриклеточный метаболизм. Из этого следует, что в том же диапазоне температур обязана формироваться и среда абиогенеза структурообразующей стадии процесса, что, в свою очередь, обязывает и предыдущую стадию – стадию формирования органических полимеров, находиться в рамках тех же температурных ограничений. В противном случае, произойдёт коагуляция белков. И это может означать, что собственно абиогенез проходил в условиях температур жидкой фазы воды, а это, безусловно, требует соответствующих подходов в экспериментальном моделировании таких процессов при соблюдении неразрывности условий их протекания. И так должно происходить вплоть до появления гетеротрофных организмов, иначе, из-за исчерпания органического субстрата, процесс развития и эволюции жизни не имел бы продолжения. В связи с чем, наши экспериментальные исследования строятся согласно логике этих представлений, что предопределило суть данной работы, идея которой в том, что синтез органических полимеров, и формирование из них предбиологических структур, должен проходить ниже температуры кипения воды. Однако исключением могут быть условия, в которых происходит кратковременный скачок давления и температуры, к примеру, как в кавернах абразивных берегов при пневмоударе (Иванов А.А., 2020). Но, в данном случае, из-за кратковременности процесса, температура общего объёма каверн остаётся в рамках допустимых ограничений, а существенный скачок давления и температуры происходит только в микрообъёме растворённых в воде пузырьков воздуха.

И так суть нашего эксперимента в том, что морская волна, перемещая прибрежную гальку, заставляет её частички соударяться, что вызывает генерацию звука в широком диапазоне, в том числе и в диапазоне частот ультразвука, который, как считается, способствует прохождению химических взаимодействий (Маргулис М.А., 1986). По данным В.И. Бардышева, регистрируемые частоты ультразвука на морском побережье, находятся в диапазоне от 20 до 800 кГц и выше (Бардышев В.И., 2008). Учитывая всё это, решено экспериментально установить, может ли ультразвук, генерируемый прибрежной морской галькой, инициировать конденсацию глицина при температурах ниже, чем температура кипения воды. Для этого на морском побережье были установлены трубчатые кюветы из алюминия и пластика длиной по 10 м, в которых находился водный раствор глицина. Часть каждой из кювет находилась в воде, а часть, для нагрева солнечным светом, на берегу. В лабораторных условиях водный раствор глицина и прибрежная морская галька находились в трёхметровой алюминиевой трубе, диаметром 10 см, вертикально вращающейся со скоростью 5 об/мин., а также в стеклянной трубе с тем же наполнением, но вращающейся вдоль своей оси. Стеклянная труба, длиной 115 см и диаметром 20 см, в центре нагревалась галогеновой лампой. При этом, при вращении трубы и её нагреве, в центре образовалась сухая зона, а увлажнённая галька распределялась по её концам. Таким образом, в стеклянной трубе, вращающейся со средней скоростью 50 об/мин., по краям образовались зоны влажной гальки, где температура была от 20 до 30°C, и центральная зона трубы с сухой галькой, которая прогревалась до 60°C. Во всех случаях, в процессе механического перемещения гальки, происходила генерация ультразвука. Через 2-3 дня, в течение двух недель, из стеклянной трубы, отбирались пробы воды и результаты анализа на МАЛДИ, показали постепенное преобразование глицина в диглицин.

Масс-спектрограмма показывает преобразование глицина в диглицин по дням эксперимента.  
(Сверху вниз: №1-2 дня, №2-4 дня, №3-7 дней, №4-11 дней, №5-14 дней, №6-матрица)



↓ - диглицин

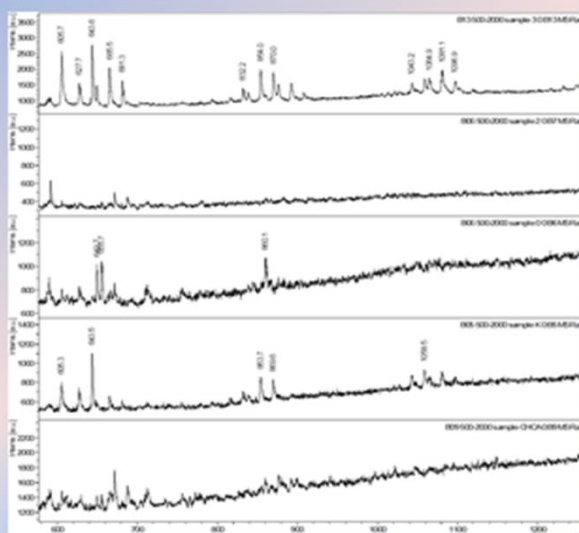


Этот эксперимент проводился при pH-8,2, солёность – 35 ‰, газовый состав среды эксперимента – N<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> = 50×50 ‰

Эксперимент с вертикально вращающейся трубой, без её нагрева, не выявил наличие диглицина, но были обнаружены более сложные, чем глицин, органические соединения, природу появления которых ещё предстоит исследовать, в том числе и при t-60°C.



### Спектрограммы МАЛДИ



- Масс-спектр 5000 оборотов
- Масс-спектр 50 оборотов
- Масс-спектр с глицином в воде без ротации
- Контроль с УЗИ
- Матрица МАЛДИ



Установка трубчатых кювет с глицином

Эксперимент на морском берегу с трубчатыми кюветами будет продолжаться год, но анализ отобранных через месяц из этих кювет проб уже показал, что в водном растворе глицина появилось небольшое количество диглицина.

Первые результаты этой экспериментальной работы показывают, что ультразвук может влиять на температурный режим конденсации аминокислот, делая возможным протекание данного процесса в температурных рамках жидкой фазы воды, что соответствует критерию неразрывности условий среды абиогенеза. Это даёт основание полагать, что процессы синтеза органических полимеров и образования из них предбиологических структур, совместимы, т.е. могут проходить одновременно в одном месте. Не менее важно и то, что вода, выполняя новую функцию, отвечает таким возможностям идеального энергетического источника как

- присутствовать на ранней Земле;
- работать в циклически действующем режиме;
- иметь достаточный, но не чрезмерный диапазон энергий;
- находиться в непосредственной близости к месту энергопотребления;
- действовать круглосуточно и зимой, и летом, т.е. регулярно и днём, и ночью;
- способность работать на протяжении геологически длительного периода времени;
- возможность работать одновременно на суше, в море и в первичной атмосфере Земли;
- уметь передавать энергию не разрушающим, кратковременным и локальным способом;

Ко всему этому, добавляется способность регулярно осуществлять на морском побережье синтез полимерных органических соединений – основы всех предбиологических структур.

*Источники финансирования: госзадание.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бардышев В.И. Подводные шумы прибоя у морских побережий разных типов. Акустический журнал. 2008. Том 54, № 6, с. 939-948.
2. Иванов А.А. ТЕНЕВАЯ СТАДИЯ АБИОГЕНЕЗА. Недостающий элемент теорий происхождения жизни. М.: Издательство ИКАР, 2020.- 104 с.: ил
3. Ivanov A.A., Sevastyanov V.S., Shnykin B.A., Dolgonosov A.A., Krivenko A.P., Priymak S.V., Galimov E.M. Evaluation of the various energy sources effectiveness at the stage of prebiological structures formation during abiogenesis//Experiment in Geosciences 2020, Volume 26 N 1p.23-25
4. Иванов А.А., Галимов Э.М. Молекулярная изотопия конформационных взаимодействий. Труды 18 симпозиума по геохимии изотопов. Москва. ГЕОХИ РАН. 2007г. с. 106-108.
5. Маргулис М.А., Основы звукохимии, М., 1984; Звукохимические реакции и сонолюминесценция, М. 1986;

**EXPERIMENTAL MODEL OF ORGANIC COMPOUNDS SYNTHESIS AT  
PREBIOLOGICAL STAGE OF EARTH USING ULTRASOUND GENERATED BY  
COASTAL SEA PEBBLES**

**Ivanov A.A.<sup>1</sup>, Sevastyanov V.S.<sup>1</sup>, Shnykin B.A.<sup>1</sup>, Dolgonosov A.A.<sup>1</sup>, Zevakin E.A.<sup>1</sup>,  
Laurinavichus K.S.<sup>2</sup>, Smirnova L.L.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>GEOKHI RAS, <sup>2</sup>IBPM RAS, <sup>3</sup>IPTS, Sevastopol.

**Abstract.** Experiments were carried out under natural and laboratory conditions to study effect of ultrasound, generated by coastal sea pebbles, on synthesis of organic compounds. Under natural conditions, the experiment was carried out on seashore, where tubular cuvettes made of aluminum and plastic 10 m long were installed, in which an aqueous solution of glycine was located. Under laboratory conditions, an aqueous solution of glycine and coastal sea pebbles were placed in a three-meter aluminum tube, vertically rotating at speed of 5 rpm, and also in a glass tube with the same filling, but rotating along its axis. In all cases, during the mechanical movement of the pebbles, ultrasound was generated, which, according to the idea of the experiment, should lead to formation of other organic compounds from glycine. According to results of mass-spectrometric analysis in aqueous solution of glycine in natural and laboratory conditions of the experiment, more complex organic compounds were found. This indicates real possibility of abiogenic synthesis of organic compounds in the coastal part of the Earth's primary ocean under the action of energy of sea waves.

*Key words: ultrasound, sea pebbles, glycine, abiogenesis, heterotrophic organisms*



## ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС В КАМЕННО-ЛЕДЯНОЙ МАНТИИ ЧАСТИЧНО ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО ТИТАНА

Кронрод В.А., Дунаева А.Н., Кусков О.Л.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского  
Российской академии наук  
[va\\_kronrod@mail.ru](mailto:va_kronrod@mail.ru)*

**Аннотация.** Основным условием образования каменно-ледяной мантии и мощного прилежащего слоя льдов высокого давления является предотвращение нагрева льдов выше температуры фазового перехода в жидкую фазу. Рассматривается возможность существования эффективного конвективного теплопереноса в мантии частично дифференцированного Титана для двух составов каменной компоненты – без органики и с органикой. Показано, что величины тепловых потоков из ядра и расчетные числа Рэлея позволяют предположить возможность существования в Титане конвектирующей каменно-ледяной мантии.

*Ключевые слова:* Титан, каменно-ледяная мантия, вязкость, конвекция

В результате осуществленных в последние десятилетия научно-исследовательских миссий к Юпитеру и Сатурну (“Галилео”, “Кассини–Гюйгенс”) была получена принципиально новая информация о ледяных спутниках-гигантах Ганимеде, Каллисто и Титане, что позволило построить модели внутреннего строения спутников. В частности, был впервые измерен безразмерный момент инерции Титана. Величины момента инерции и массы Титана допускают построение двух основных типов моделей внутреннего строения спутника. Полностью дифференцированные модели включают водно-ледяную оболочку (с океаном или без него), гидросиликатную мантию и, возможно, силикатное ядро (Fortes, 2011). В частично дифференцированных моделях (ЧДМ) нет полного разделения льда и железокремнистой компоненты. Мантия спутника состоит из недифференцированной каменно-ледяной смеси (Dunaeva et al., 2016; Kronrod et al., 2020). В процессе тепловой эволюции спутника должен соблюдаться баланс поступающей в мантию энергии от распада радиоактивных изотопов в ядре и в каменной компоненте мантии и энергии, отводимой из мантии в результате действия процессов теплопереноса. Если этот баланс не соблюдается и присутствует положительный приток энергии в мантию, каменно-ледяная мантия не может существовать – лед в мантии постепенно растает. Эффективность теплопереноса оценивается числом Рэлея, которое применительно к мантии Титана может быть записано следующим образом (Choblet et al., 2017):

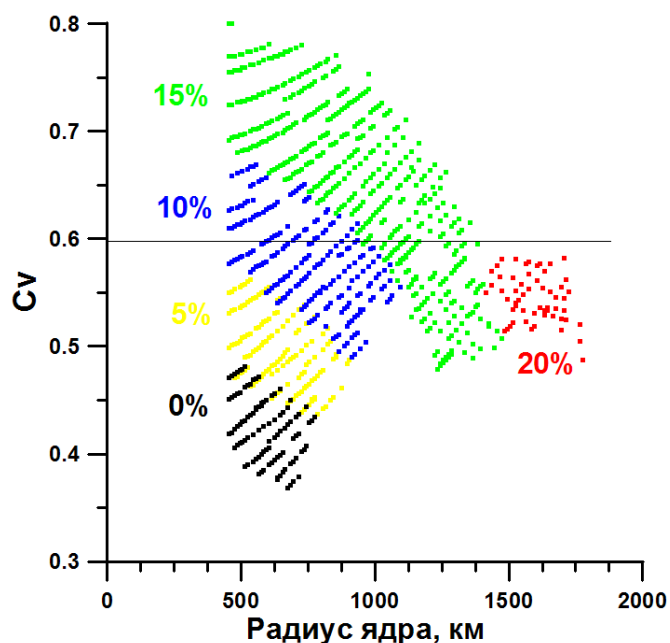
$$Ra = \frac{\alpha \rho g q d^4}{\kappa k \eta} \quad (1)$$

Здесь  $\alpha$  – коэффициент термического расширения,  $\rho$  – плотность мантии,  $k$  – коэффициент теплопроводности,  $\kappa$  – коэффициент термической диффузии,  $\eta$  – вязкость,  $d$  – мощность мантии,  $q$  – суммарный тепловой поток, проходящий через мантию. Число Рэлея рассчитывается по параметрам, осредненным по объему мантии. Если число Рэлея превышает  $\approx 10^6$ , в мантии образуется развитая конвекция с эффективным коэффициентом теплопроводности  $K_{ef} = Nu * k_{conduct}$ ,  $Nu = 1.04 (Ra_0 / Ra_{crit})^{1/3}$ ,  $Ra_{crit} \approx 1000$  (Czechowski, L. and Witek, 2015).

Проблема теплообмена в льдах высокого давления в моделях полностью дифференцированных ледяных спутников и Титана подробно рассматривалась в работах (Kalousova, Sotin, 2020; Choblet et al., 2017). Показано, что при тепловых потоках из ядра  $q_c \leq$

$\approx 7 \text{ mWm}^{-2}$ , мощности НР льдов  $N_{\text{НР}} \geq 200 \text{ км}$  не происходит плавления льдов на границе ядро - каменно-ледяная мантия, мощность мантии не меняется. Средняя вязкость льдов высокого давления в мантии для этих оценок принята  $\eta \approx 10^{16} \text{ Pa s}$ , число Релея оценивается  $Ra \approx 10^7 - 10^8$  (Kalousova, Sotin, 2020).

В настоящей работе мы рассматриваем теплоперенос в каменно-ледяной мантии частично дифференцированного Титана. Титан, в соответствии с данными о моменте инерции и массы (Dunaeva et al., 2016; Kronrod et al., 2020), состоит из водно-ледяной оболочки (ВЛО), каменно-ледяной мантии и железокремнистого ядра (ВЛО, в свою очередь, состоит из внешней ледяной оболочки льда  $I_h$ , внутреннего водяного океана и льдов высокого давления над каменно-ледяной мантией. Слой льдов высокого давления, не содержащих каменной компоненты, в некоторых моделях может отсутствовать. Предполагается, что Титан образовался в результате “галечной” аккреции, и мантия состоит из гомогенной смеси камня и льда. Скорость “стоксовского” осаждения частиц камня пренебрежимо мала по сравнению со скоростью конвективного и турбулентного движения вещества в мантии. Состав камня в расчетах задавался в виде гомогенной смеси вещества, близкого по свойствам к силикатам и органики (Néri et al., 2020). Как видно на Рис. 1, объемная концентрация камня ( $C_v$ ) в мантии Титана зависит от массовой концентрации органики в камне ( $x_{\text{org}}$ ) и может находиться в интервале 0.38 – 0.8.



**Рис.1.** Объемная доля ( $C_v$ ) каменной компоненты в мантии Титана. Цифры на графике показывают массовую долю органики в каменной компоненте ( $x_{\text{org}}$ ). Горизонтальная черта соответствует величине  $C_v$ , для которой при отсутствии органики вязкость композита камень-лед близка к вязкости камня.

Вязкость смеси камня (силикатов) и льда зависит от объемной концентрации камня  $C_v$ . В экспериментах (Durham et al., 1992) показано, что при  $C_v \approx 0.4 - 0.5$  вязкость композита на два порядка превышает вязкость льдов высокого давления, а для  $C_v \approx 0.56$  вязкость композита близка к вязкости сухого песка. Мы рассчитывали вязкость мантии в случае отсутствия органики по выражению (15) в работе (King, 2016).

Таблица 1. Параметры внутреннего строения Титана.

Параметр	Без органики в камне	С органикой в камне
Мощность мантии $H_m$ , км	1470	760
Мощность ВЛО, км	390	340
Мощность льдов Ih $H_{ih}$ , км	100	110
Радиус ядра, км	775	1475
Объемная доля камня в мантии, $C_v$	0.38	0.51
Массовая доля льда в мантии, $x_{ice}$	0.4	0.33
Объемная доля органики в системе силикат+органика, $C_{org}$	0	0.33
Массовая доля органики в системе силикат+орг, $x_{org}$	0	0.15
Средняя плотность мантии, $\rho_m$ , кг м <sup>-3</sup>	2339	2123
Поверхностный поток из ядра $q_c$ , мWm <sup>-2</sup>	4.64	5.82
Поверхностный поток из мантии $q_m$ , мWm <sup>-2</sup>	5.93	5.85

Таблица 2. Теплофизические параметры модели.

Коэффициенты теплопроводности, Вт/м/К		
$k_{ice}$	1.6	Choblet et al., 2017
$k_{sil}$	4.2	Robuchon et al., 2010
$k_{org}$	0.5-0.6	Ярцев, Ерофеев, 2014
$k_{rock} = C_{org} k_{org} + (1 - C_{org}) k_{sil}^{(1)}$	2.9	
$k_m = C_v k_{rock} + (1 - C_v) k_{ice}^{(1)}$	2.3	
Теплоемкость, Дж/кг/К		
$C_{p,ice}$	2700	Choblet et al., 2017
$C_{p,sil}$	920	Castillo-Rogez et al., 2007
$C_{p,org}$	1600-2200	Bazyleva et al., 2011
$C_{p,rock} = x_{org} C_{p,org} + (1 - x_{org}) C_{p,sil}^{(1)}$	1067	
$C_{p,m} = x_{ice} C_{p,ice} + (1 - x_{ice}) C_{p,rock}^{(1)}$	1606	
Коэффициент термического расширения, К <sup>-1</sup>		
$\alpha_{ice}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	Bezacier et al., 2014
$\alpha_{sil}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	Hovis et al., 2021
$\alpha_{org}$	$5.8 \cdot 10^{-4}$	Ярцев, Ерофеев, 2014
$\alpha_{rock} = \exp(C_{org} \cdot \ln \alpha_{org} + (1 - C_{org}) \cdot \ln \alpha_{sil})^{(2)}$	$7.1 \cdot 10^{-5}$	
$\alpha_m = \exp(C_v \cdot \ln \alpha_{rock} + (1 - C_v) \cdot \ln \alpha_{ice})^{(2)}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	
Вязкость, Па с		
$\eta_{ice}$ (средняя в мантии)	$1.3 \cdot 10^{16} - 1.3 \cdot 10^{18}$	Choblet et al., 2017
$\eta_{sil}$	$10^{21}$	Hirth, Kohlstedt, 1996
$\eta_{sil}$	$10^{24}$	Zhang et al., 2017
$\eta_{org}$	21.8-1200	Nourozieh et al., 2015 Gao, Chen, 2021
$\eta_{rock} = \eta_{org}^{C_{org}} \cdot \eta_{sil}^{(1-C_{org})}$ (3)	$1.25 \cdot 10^{17}$	Huet et al., 2014
$\eta_m = \eta_{rock}^{C_v} \cdot \eta_{ice}^{(1-C_v)}$ (3)	$1.27 \cdot 10^{17}$	
$\eta_m^{(4)}$	$1.26 \cdot 10^{17}$	King, 2016
Температуропроводность, м <sup>2</sup> /с		
$\kappa_m = k_m / (\rho_m C_{p,m})$	$6.71 \cdot 10^{-7}$	

(1) – на основе формулы (Czechowski, 2012), (2) – (Мэнсон, Сперлинг, 1979), (3) – (Huet et al., 2014), (4) King, 2016.

Таблица 3. Число Ra в мантии Титана для различных параметров мантии.

Вязкость льдов, Pa s	Вязкость органики, Pa s	Вязкость силикатов, Pa s	Вязкость мантии, Pa s	Число Ra (без органики)	Число Ra (с органикой, $x_{org} = 0.15$ )
$1.3 \cdot 10^{17}$	-	$10^{24}$	$1.26 \cdot 10^7$	$5.8 \cdot 10^7$	-
$1.3 \cdot 10^{17}$	21.8	$10^{24}$	$6.5 \cdot 10^{16}$	-	$5.7 \cdot 10^9$
$1.3 \cdot 10^{16}$	$1.2 \cdot 10^5$	$10^{21}$	$8.4 \cdot 10^{15}$	-	$4.3 \cdot 10^{10}$
$1.3 \cdot 10^{17}$	$1.2 \cdot 10^{10}$	$10^{21}$	$1.8 \cdot 10^{17}$	-	$2 \cdot 10^9$

На основании работ (Kalousova, Sotin, 2020, Choblet et al., 2017) нами принимаются следующие ограничения на существование моделей Титана с каменно-ледяной мантией: тепловой поток из ядра в мантию  $q_c \lesssim 7 \text{ mWm}^{-2}$ , мощность мантии  $H_m \gtrsim 200 \text{ км}$ , число Рэлея в мантии  $Ra_m \gtrsim 10^7$ . В этом случае отсутствует плавление мантийного льда на границе с ядром, и эффективная тепловая конвекция позволяет мантии сохранять свое квазистационарное состояние.

В Табл. 1-3 приведены результаты расчетов параметров внутреннего строения Титана, тепловых потоков из ядра ( $q_c$ ) и числа Рэлея в мантии для различных вариантов состава и вязкости компонентов мантийных композитов, Табл. 3. Были рассмотрены модели без органики в камне и с органикой ( $x_{org} = 0.15$ ). Как видно, расчетные величины  $q_c$  и Ra удовлетворяют поставленным выше ограничениям для всех представленных вариантов.

Проведенные исследования позволяют предположить возможность существования в Титане конвектирующей каменно-ледяной мантии.

*Источник финансирования: госзадание Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bazyleva, A., Fulem, M., Becerra, M., Zhao, B., & Shaw, J. M. (2011). Phase behavior of Athabasca bitumen. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(7), 3242-3253.
2. Bezacier, L., Journaux, B., Perrillat, J. P., Cardon, H., Hanfland, M., Daniel, I., 2014. Equations of state of ice VI and ice VII at high pressure and high temperature. *J. Chem. Phys.* 141 (10), 10405.
3. Castillo-Rogez, J., D. Matson, C. Sotin, T. Johnson, J. Lunine, and P. Thomas (2007), Iapetus' geophysics: Rotation rate, shape, and equatorial ridge, *Icarus* **190**, 1, 179-202.
4. Choblet, G., G. Tobie, C. Sotin, K. Kalousova., and O. Grasset (2017), *Heat*
5. Choblet, G., Tobie, G., Sotin, C., Kalousova, K., & Grasset, O. (2017). Heat transport in the high-pressure ice mantle of large icy moons. *Icarus*, 285, 252-262.
6. Czechowski, L. (2012). Thermal history and large scale differentiation of the Saturn's satellite Rhea. *Acta Geophysica*, 60(4), 1192-1212.
7. Czechowski, L. and Witek, P., Comparison of early evolutions of Mimas and Enceladus, *Acta Geophys.*, 2015, vol. 63, no. 3, pp. 900–921.
8. Dunaeva A.N., Kronrod V.A., and Kuskov O.L., Physicochemical models of the internal structure of partially differentiated Titan, *Geochem. Int.*, 2016, vol. 54, no, 1, pp. 27–47.
9. Durham W. B., Kirby S. H., and Stern L. A., 1992. Effects of dispersed particulates on the rheology of water ice at planetary conditions, *J. Geophys. Res.*, 97, 20,883-20,897.
10. Gao Y., Chen, M. (2021). Influence of temperature-viscosity behaviors of Karamay oil sand bitumen on the geomechanics in the SAGD process. *Journal of Petroleum Exploration and Production*, 11(2), 747-767.
11. Hirth G., Kohlstedt D. 1996. Water in the oceanic upper mantle: implications for rheology, melt extraction and the evolution of the lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters*. 144. 93-108.

12. Hovis, G. L., Tribaudino, M., Leaman, A., Almer, C., Altomare, C., Morris, M., ... & Mantovani, L. 2021. Thermal expansion of minerals in the pyroxene system and examination of various thermal expansion models. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 106(6), 883-899.
13. Kalousova K., Sotin C., 2020. Dynamics of Titan's high-pressure ice layer/ *Earth and Planetary Science Letters*/ <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116416>
14. King S.D. 2016. Reconciling laboratory and observational models of mantle rheology in geodynamic modeling. *Journal of Geodynamics*, 1413, 18 pages.
15. Kronrod V. A., Dunaeva A. N., Gudkova T. V., Kuskov O. L. Matching of Models of the Internal Structure and Thermal Regime of Partially Differentiated Titan with Gravity Field. *Solar System Research*, 2020, Vol. 54, No. 5, pp. 405–419.
16. Néri A., Guyot F., Reynard B, Sotin C., 2020. A carbonaceous chondrite and cometary origin for icy moons of Jupiter and Saturn. *Earth Planet. Space Sci.* 530 (115920). <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115920>.
17. Nourozieh H., Kariznovi M., Abedi J. 2015. Density and viscosity of Athabasca bitumen samples at temperatures up to 200 C and pressures up to 10 MPa. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 18(03), 375-386.
18. Robuchon G., Choblet G., Tobie G., Čadek O., Sotin C., Grasset O. (2010). Coupling of thermal evolution and despinning of early Iapetus. , 207(2), 959–971.
19. transport in the high-pressure ice mantle of large icy moons, *Icarus*, 285, 252–262
20. Ярцев, В. П., Ерофеев, А. В. (2014). Эксплуатационные свойства и долговечность битумно-полимерных композитов.
21. Huet, B., Yamato, P., & Grasemann, B. (2014). The Minimized Power Geometric model: An analytical mixing model for calculating polyphase rock viscosities consistent with experimental data. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 119(4), 3897-3924.
22. Мэнсон, Д., & Сперлинг, Л. (1979). Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 405, 2.
23. Zhang, N., N. Dygert, Y. Liang, and E. M. Parmentier (2017), The effect of ilmenite viscosity on the dynamics and evolution of an overturned lunar cumulate mantle, *Geophys. Res. Lett.*, 44,6543–6552, doi:10.1002/2017GL073702

## HEAT AND MASS TRANSFER IN THE ROCK-ICE MANTLE OF PARTIALLY DIFFERENTIATED TITAN

**Kronrod V.A., Dunaeva A.N., Kuskov O.L.**

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences  
[va\\_kronrod@mail.ru](mailto:va_kronrod@mail.ru)*

**Abstract.** The main condition for the formation of a rock-ice mantle and a thick adjacent high-pressure ice layer is the prevention of ice heating above the temperature of the phase transition to the liquid phase. The possibility of the existence of effective convective heat transfer in the mantle of partially differentiated Titan is considered for two compositions of the rocky component - without organics and with organics. It is shown that the values of heat fluxes from the core and the calculated *Ra* numbers suggest the possibility of the existence of a convective rock-ice mantle in Titan.

*Keywords: Titan, rock-ice mantle, viscosity, convection*

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОЙ ЭВОЛЮЦИИ ЛУНЫ С УЧЕТОМ ГЕОФИЗИЧЕСКИХ ОГРАНИЧЕНИЙ

Кронрод Е.В., Кусков О.Л., Кронрод В.А.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского  
Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)  
e.kronrod@geokhi.ru*

**Аннотация.** Проведено моделирование тепловой эволюции Луны, разделенной на кору, верхнюю, нижнюю мантию, зону пониженной вязкости (LVZ) и ядро в соответствии с геофизическими ограничениями. Распределения температуры от 500 млн лет до настоящего времени находятся с помощью численного решения одномерного нестационарного уравнения теплопроводности в приближении центральной симметрии, учитывающего как кондуктивный, так и конвективный теплоперенос, а также процессы нагрева вещества мантии за счет энергии радиоактивного распада. Физические свойства мантии (плотность, теплопроводность, тепловыделение) задавались в соответствии с хондритовой моделью с учетом оценок тепловыделения, полученных для модели магматического океана. Для обеспечения частичного плавления в LVZ вводятся дополнительные радиоактивные источники; в ядре внутренние источники отсутствуют. Полученные в результате расчетов распределения температуры согласуются с геофизическими данными, а также полученными ранее ограничениями на распределение температуры в Луне.

*Ключевые слова:* Луна, тепловая эволюция, теплоперенос, численное моделирование, температурный профиль, геофизические ограничения

### 1. Модель Луны. Геофизические ограничения

Рассматривается модель Луны, состоящей из коры мощностью 37 км (Wieczorek et al., 2006, 2013), верхней и средней мантии, слоя пониженных скоростей/пониженной вязкости (LVZ – low-velocity/viscosity zone), внешнего жидкого и внутреннего твердого ядра (Рис. 1).

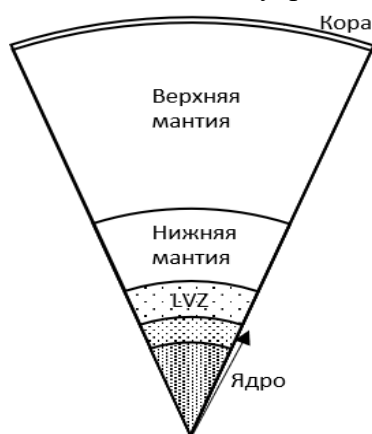


Рис. 1. Модель Луны/

**1.1 Мантия.** Предполагается, что граница верхняя-средняя мантия маркирует подошву лунного магматического океана (LMO – lunar magma ocean), ниже находится первичная недифференцированная мантия, не затронутая процессами частичного плавления. Глубина границы между верхней и нижней мантией (750 км) задается в соответствии с сейсмической границей по модели (Gagnepain-Beuneix et al., 2006). Физические свойства мантии (плотность, теплопроводность, тепловыделение) задавались в соответствии с хондритовой моделью с учетом оценок тепловыделения, полученных для модели магматического океана – вводятся поправки на повышенное содержание радиоактивных элементов в коре (Рис. 2).

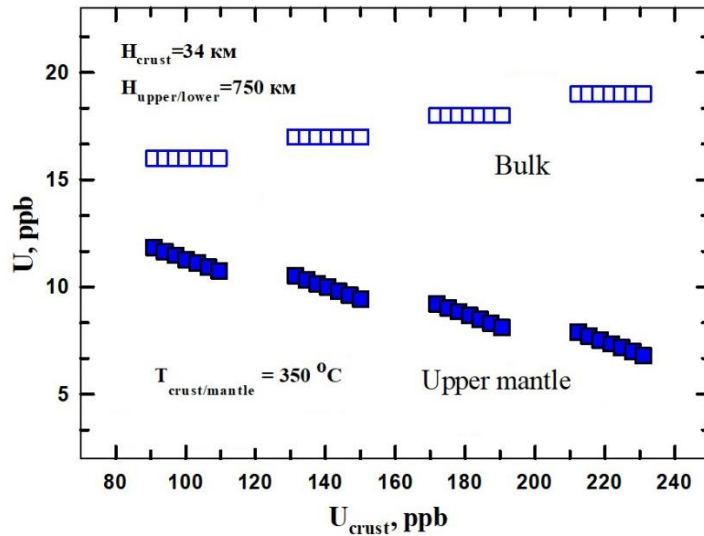
**1.2 Переходный слой LVZ.** О существовании частично расплавленного слоя LVZ свидетельствуют селенофизические и электромагнитные данные, затухание сейсмических волн в основании нижней мантии (Nakamura, 2005; Khan et al., 2014; Williams et al., 2014), а также повторный анализ сейсмических данных (Weber et al., 2011). Наличие слоя повышенной диссипации в подошве мантии согласуется с частотной зависимостью Q-факторов (Williams et al., 2014; Matsumoto et al., 2015; Harada et al., 2014). Внешняя граница LVZ задается на  $R = 550$  км, поскольку чаги самых глубоких лунотрясений лежат на глубине  $\sim 1200$  км (Weber et al., 2011; Garcia et al., 2011). Вязкость в зоне LVZ задается по данным (Tan, Harada, 2021) –  $3 \times 10^{16}$  Па·с.

**1.3 Ядро.** Ядро Луны состоит из внешнего жидкого ядра радиусом  $R_{outer\ core} = 350$  км и плотностью  $\rho_{outer\ core} = 6700$  кг/м<sup>3</sup> и твердого внутреннего ядра с  $R_{inner\ core} = 240$  км и плотностью  $\rho_{inner\ core} = 7500$  кг/м<sup>3</sup> (Kuskov et al, 2021). Теплоемкость в ядре задавалась по (Zhao et al., 2019)  $C_{p\ core} = 800$  Дж/(кг К)

**2. Радиоактивные источники в мантии и LVZ**

Содержание радиоактивных источников в мантии задавалось в соответствии с оценками, полученными в работе (Кронрод и др., 2015), где в интервале значений  $U_{crust} = 80-240$  ppb (Taylor, 1982; Демидова и др., 2007) для модели магматического океана с глубиной проплавления 750 км были определены возможные концентрации урана в верхней ( $U_{upper}$ ) и нижней ( $U_{lower}$ ) мантии.

Ограничения на оптимальный градиент температуры в мантии  $dT/dH = 1.17$  °C (Kuskov et al., 2014) выполняются для  $T_{crust-mantle} = 350$ °C при концентрации урана в коре  $U_{crust} \square 220$  ppb. Этим параметрам соответствуют:  $U_{bulk} \square 19$  ppb (близко к значению для силикатной Земли),  $U_{upper} \square 6$  ppb.



**Рис. 2.** Области допустимых значений расчетных значения концентрации урана в верхней мантии (залитые значки) и нижней мантии + LVZ (незалитые значки) в зависимости от концентрации урана в лунной коре ( $U_{crust}$ ) для «холодной» модели ( $T_{crust-mantle} = 350$ °C) из (Кронрод и др., 2015).

В данной постановке предполагается, что суммарное тепловыделение в нижней мантии и LVZ должно соответствовать значению валовому (Bulk), причем тепловыделение из обогащенной ильменитом зоны LVZ может быть от 4 до 12 раз выше, чем в нижней мантии (de Vries et al., 2010).

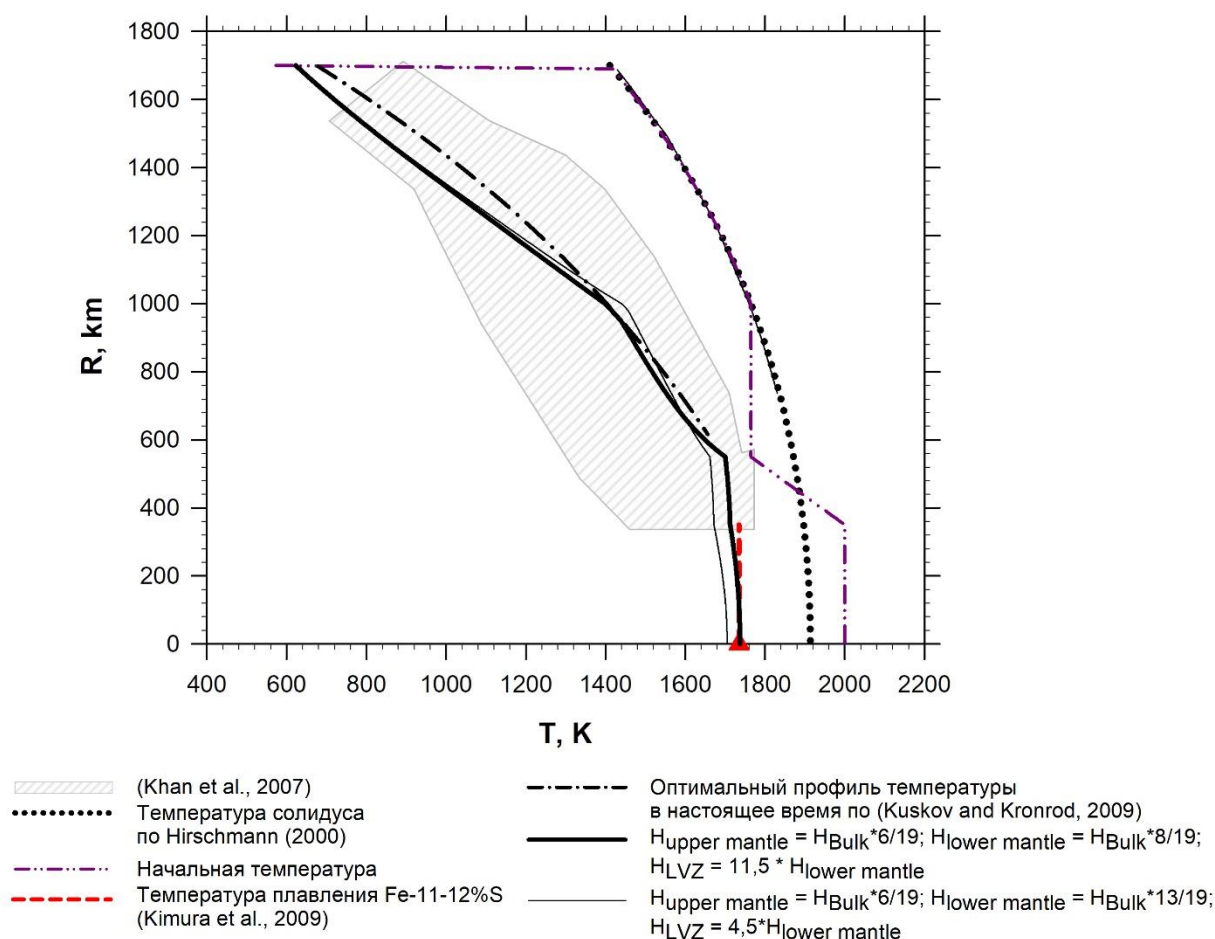
### 3. Метод расчета

Распределения температуры от 500 млн лет от образования САИ до настоящего времени находятся с помощью численного решения одномерного нестационарного уравнения теплопроводности в приближении центральной симметрии, учитывающего как кондуктивный, так и конвективный теплоперенос, а также процессы нагрева вещества мантии за счет энергии радиоактивного распада. Для обеспечения частичного плавления в LVZ вводятся дополнительные радиоактивные источники; в ядре внутренние источники отсутствуют – в области ядра возможен только кондуктивный теплоперенос. Температурный профиль в начальный момент времени задается аналогично (Laneuville et al., 2013).

### 4. Результаты

Проведены расчеты для нестационарной тепловой модели на временах от 0.5 млрд лет до настоящего времени для «холодной» модели Луны –  $T_{\text{crust-mantle}} = 623 \text{ K}$  (350 C, Рис. 2).

Полученные в результате расчетов распределения температуры (Рис. 3) согласуются с геофизическими данными, а также предыдущими оценками распределения температуры в Луне, рассчитанным по сейсмическим данным (Kuskov and Kronrod, 2009).



**Рис. 3.** Распределения температуры от 1 млрд лет до настоящего времени для «холодной» модели Луны ( $T_{\text{crust-mantle}} = 623 \text{ K}$ ) для двух вариантов тепловыделения в зоне LVZ – при превышении тепловыделения в LVZ в 4,5 раза и в 11,5 раз по отношению к нижней мантии.

Максимальное различие тепловыделения в LVZ по сравнению с нижней мантией приводит к изменению температуры  $\sim 30 \text{ K}$  в зоне LVZ и ядре, но не оказывает



существенного влияния на температуру в верхней мантии. Рассчитанная для настоящего времени температура в жидком ядре в случае значительного превышения содержания радиоактивных источников в LVZ по сравнению с нижней мантией и согласуется с оценками температуры плавления как для содержания 10-15% S в системе Fe–FeS при давлении 5 ГПа (Kimura et al., 2009).

*Источники финансирования: госзадание Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демидова С.И., Назаров М.А., Лоренц К.А., Курат Г., Брандштеттер Ф., Нтафлос Т. (2007) Химический состав лунных метеоритов и вещества лунной коры // *Петрология*. 2007. Т. 15. С. 416-437.
2. Кронрод Е.В., Кронрод В.А., Кусков О.Л. Ограничения на тепловой режим и содержание урана в Луне для модели магматического океана с условиями частичного плавления мантийного вещества в окрестности ядра // В сб. *Исс. Солн. Систем/ к 80-летию М.Я. Марова, ИКИ*, 2015, с. 89 – 101
3. de Vries J., van den Berg A., van Westrenen W. (2010) Formation and evolution of a lunar core from ilmenite-rich magma ocean cumulates, *Earth and Planetary Science Letters* 292, 139–147
4. Gagnepain-Beyneix J., Lognonné P., Chenet H. et al. (2006) A seismic model of the lunar mantle and constraints on temperature and mineralogy // *Phys. Earth Planet. Inter.* V. 159. P. 140-166.
5. Garcia R.F., Gagnepain-Beyneix J., Chevrot S., Lognonné P. (2011) Very preliminary reference Moon model. *Phys. Earth Planet. Inter.* 188, 96–113. <http://dx.doi.org/10.1134/S1069351311070044>
6. Harada Y., Goossens S., Matsumoto K., Yan J., Ping J., Noda H., Haruyama J. (2014). Strong tidal heating in an ultralow-viscosity zone at the core-mantle boundary of the Moon. *Nat. Geosci.* 7, 569-572. <http://dx.doi.org/10.1038/NGEO2211>.
7. Hirschmann, M. M. (2000) Mantle solidus: Experimental constraints and the effects of peridotite composition, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 1, 1042, doi:[10.1029/2000GC000070](https://doi.org/10.1029/2000GC000070)
8. Khan A., Connolly J.A.D., Pommier A., Noir J. (2014) Geophysical evidence for melt in the deep lunar interior and implications for lunar evolution. *J. Geophys. Res. Planets* 119, 2197-2221. <http://dx.doi.org/10.1002/2014JE004661>
9. Khan A., Connolly J.A.D., MacLennan J., Mosegaard K. (2007) Joint inversion of seismic and gravity data for lunar composition and thermal state // *Geophys. J.* V. 168. P. 243–258
10. Kimura J., Nakagawa T., Kurita K. 2009. Size and compositional constraints of Ganymede's metallic core for driving an active dynamo. *Icarus* 202. 216–224
11. Kuskov O.L., Kronrod V.A. (2009) Geochemical constraints on the model of the composition and thermal conditions of the Moon according to seismic data. *Izv. Phys. Solid Earth* 45, 753–768.
12. Kuskov O.L., Kronrod V.A., Kronrod E.V. Thermo-chemical constraints on the interior structure and composition of the lunar mantle // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2014. V. 235. P. 84-95. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pepi.2014.07.011>
13. Kuskov, O.L., Kronrod, E.V., Matsumoto, K. et al. (2021) Physical Properties and Internal Structure of the Central Region of the Moon. *Geochem. Int.* **59**, 1018–1037 <https://doi.org/10.1134/S0016702921110069>
14. Laneuville, M., M. A. Wiczorek, D. Breuer, and N. Tosi (2013), Asymmetric thermal evolution of the Moon, *J. Geophys. Res. Planets*, 118, 1435–1452, doi:10.1002/jgre.20103
15. Matsumoto K., Yamada R., Kikuchi F., Kamata S., Ishihara Y., Iwata T., Hanada H., Sasaki S. (2015) Internal structure of the Moon inferred from Apollo seismic data and selenodetic data from GRAIL and LLR. *Geophys. Res. Lett.* 42. doi:10.1002/2015GL065335

16. Nakamura Y. (2005) Farside deep moonquakes and deep interior of the Moon. *J. Geophys. Res.* 110. <https://doi.org/10.1029/2004JE002332>
17. Tan Y., Harada Y. (2021) Tidal constraints on the low-viscosity zone of the Moon, *Icarus*, V. 365, 114361, <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2021.114361>.
18. Taylor S.R. *Planetary Science: A Lunar Perspective*. LPI. Houston. TX. 1982. 481 PP.
19. Weber R.C., Lin P., Garnero E.J., Williams Q., Lognonné P. (2011) Seismic detection of the lunar core. *Science* 331, 309–312. <https://doi.org/10.1126/science.1199375>
20. Wieczorek M.A., Jolliff B.L., Khan A. et al. (2006) The constitution and structure of the lunar interior // *New Views of the Moon, Rev. Mineral. Geochem.* V. 60. P. 221-364.
21. Wieczorek M.A., Neumann G.A., Nimmo F., Kiefer W.S., Taylor G.J., Melosh H.J., Phillips R.J., Solomon S.C., Andrews-Hanna J.C., Asmar S.W., Konopliv A.S., Lemoine F.G., Smith D.E., Watkins M.M., Williams J.G., Zuber M.T. (2013) The crust of the Moon as seen by GRAIL. *Science* 339, 671–675. <https://doi.org/10.1126/science.1231530>
22. Williams J.G., Konopliv A.S., Boggs D.H., Park R.S., Yuan D-N., Lemoine F.G., Goossens S., Mazarico E., Nimmo F., Weber R.C., Asmar S.W., Melosh H.J., Neumann G.A., Phillips R.J., Smith D.E., Solomon S.C., Watkins M.M., Wieczorek M.A., Andrews-Hanna J.C., Head J.W., Kiefer W.S., Matsuyama I., McGovern P.J., Taylor G.J., Zuber M.T. (2014) Lunar interior properties from the GRAIL mission. *J. Geophys. Res.: Planets*, 119 (7), 1546-1578. <https://doi.org/10.1002/2013JE004559>.
23. Zhao Y., de Vries J., van den Berg A.P., Jacobs M.H.G., van Westrenen W. (2019) The participation of ilmenite-bearing cumulates in lunar mantle overturn // *Earth and Planetary Science Letters*, V. 511, P. 1-11 <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.01.022>

## NUMERICAL MODELING OF THE THERMAL EVOLUTION OF THE MOON WITH GEOPHYSICAL CONSTRAINTS

**Kronrod E.V., Kuskov O.L., Kronrod V.A.**

*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS*  
[e.kronrod@geokhi.ru](mailto:e.kronrod@geokhi.ru)

**Abstract.** Modeling of the thermal evolution of the Moon, divided into the crust, upper mantle, lower mantle, low viscosity zone (LVZ) and core, was carried out in accordance with geophysical constraints. The temperature distributions from 500 million years to the present time are found by numerical solving of the one-dimensional non-stationary heat equation in the central symmetry approximation, which takes into account both conductive and convective heat transfer, as well as the processes of heating the mantle substance due to the energy of radioactive decay. The physical properties of the mantle (density, thermal conductivity, heat release) were set in accordance with the chondrite model, taking into account the heat release estimates obtained for the magma ocean model. Additional radioactive sources are included into the LVZ to ensure partial melting; there are no internal sources in the nucleus. The temperature distributions obtained as a result of the calculations agree with the geophysical data, as well as with the previously obtained constraints on the temperature distribution in the Moon.

*Keywords:* Moon, thermal evolution, heat transfer, numerical modeling, temperature profile, geophysical constraints

## МИКРОСТРУКТУРА И СОСТАВ ИМПАКТНОГО ВЕЩЕСТВА, НАЙДЕННОГО ПРИ ИЗУЧЕНИИ ЭПИЗОДОВ СМЕНЫ ГЕОМАГНИТНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

Куражковский А. Ю., Цельмович В.А.

ГО “Борок” ИФЗ РАН.

[tselm@mail.ru](mailto:tselm@mail.ru)

**Аннотация.** Согласно гипотезе А.А. Баренбаума (Баренбаум, 2010), изменения потоков космического вещества на Землю могут определять режим изменений полярности геомагнитного поля. Мы предприняли попытку поиска связи между поведением геомагнитного поля с вариациями интенсивности поступления космической пыли на земную поверхность. Динамика поступления космического вещества и ее соответствие режиму геомагнитных инверсий исследовалась по отложениям верхнего мела – нижнего палеогена, в береговом обнажении реки. Волга (гора Сырт), в точке с координатами (50°43,001° с.ш., 45°38, 408° в.д.). Нами обнаружено, что время формирования горизонтов отложений с высокими концентрациями частиц самородных металлов совпадало с кратковременными эпизодами нарушения полярности геомагнитного поля. Это подтверждает возможность существования корреляционной связи между интенсификациями потоков космической пыли и кратковременными изменениями полярности (экскурсами) геомагнитного поля.

*Ключевые слова:* геомагнитная полярность, импактное событие, самородные металлы

Концентрация частиц самородных металлов (СМ) в осадочных породах обычно мала и в значительной степени определяется фоновым поступлением космической пыли. При этом известно, что их концентрация может возрасти в районах активизаций базальтового (Марков, Печерский, 2019), либо эксплозивного (Гребенников и др., 2012) магматизма (в основном это частицы Fe) в районах падения метеоритов (Фельдман и др., 2018), а также вследствие повышения плотности потоков космической пыли, поступающей на земную поверхность. Следует отметить, что магматические породы, содержащие частицы СМ, встречаются крайне редко (Марков, Печерский, 2019). В связи с этим обогащение осадочных пород частицами СМ (Fe, Ni и др.), в регионах, удаленных от областей активных тектонических и магматических процессов, обычно связывают с космическими событиями. Так высокую концентрацию частиц СМ в отложениях, соответствующих границе мел - палеоген связывают с падением крупного метеорита. Мощность горизонта, обогащенного частицами СМ, который принят соответствующим границе мел – палеоген, обычно не превышает нескольких мм (Grachev et al., 2005; Сунгатуллин и др., 2016; 2018).

В отложениях верхнего мела – нижнего палеогена нами обнаружено три горизонта обогащенных частицами СМ, мощности которых составляли порядка 1 м. Маловероятно, что существование горизонтов такой мощности, может быть связано с падениями метеоритов. Два горизонта, содержащих повышенное количество СМ принадлежали отложениям верхнего кампана, один горизонт формировался в дании. Составить представление о размерах, форме и минералогическом составе частиц СМ позволяют данные, приведенные на рис. 1–7. Наиболее часто в этих горизонтах встречались частицы Fe, Ni и магнетитовые шарики. Кроме того, обнаруживались частицы Ag, Zn, Cu, W и мелкие металлические сферы. Частицы СМ можно условно разделить на две группы: крупные (порядка 10–50 мкм) и мелкие (порядка 1 мкм). Между количеством и минералогическим составом крупных (10–50 мкм) частиц СМ из отложений верхнего мела и нижнего палеогена нами не обнаружено принципиальных различий. Количество мелких металлических шарообразных частиц в отложениях мела и палеогена различалось. Максимальное количество мелких шарообразных частиц было обнаружено в отложениях палеогена (Рис. 1). В соответствии с оценками

скоростей морского осадконакопления продолжительность формирования этих горизонтов могла составлять десятки тыс. лет.

Уверенно идентифицировать причину повышения количества СМ в исследованных горизонтах достаточно сложно. Для этого могут быть привлечены как космогенная, так и экзогенная гипотезы. При этом космогенный генезис повышения концентрации частиц СМ представляется нам более вероятным. Для обоснования природы повышенной концентрации частиц СМ в исследованных горизонтах отложений могут быть привлечены следующие доводы.

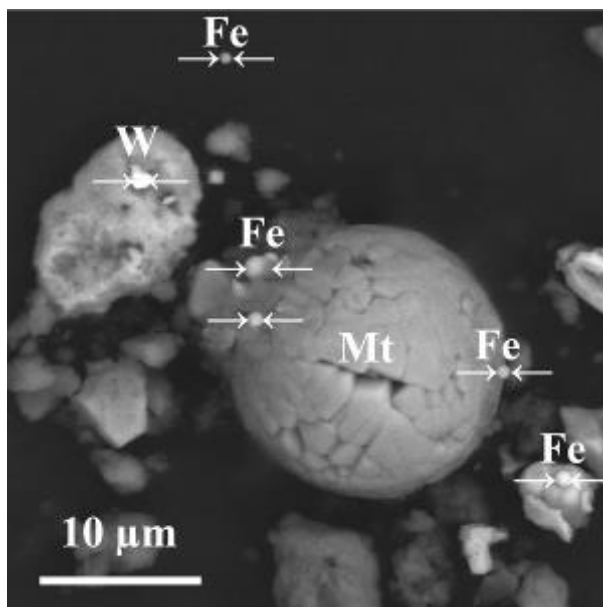


Рис.1. Шарики самородного железа на магнетитовом шарике, самородный W.

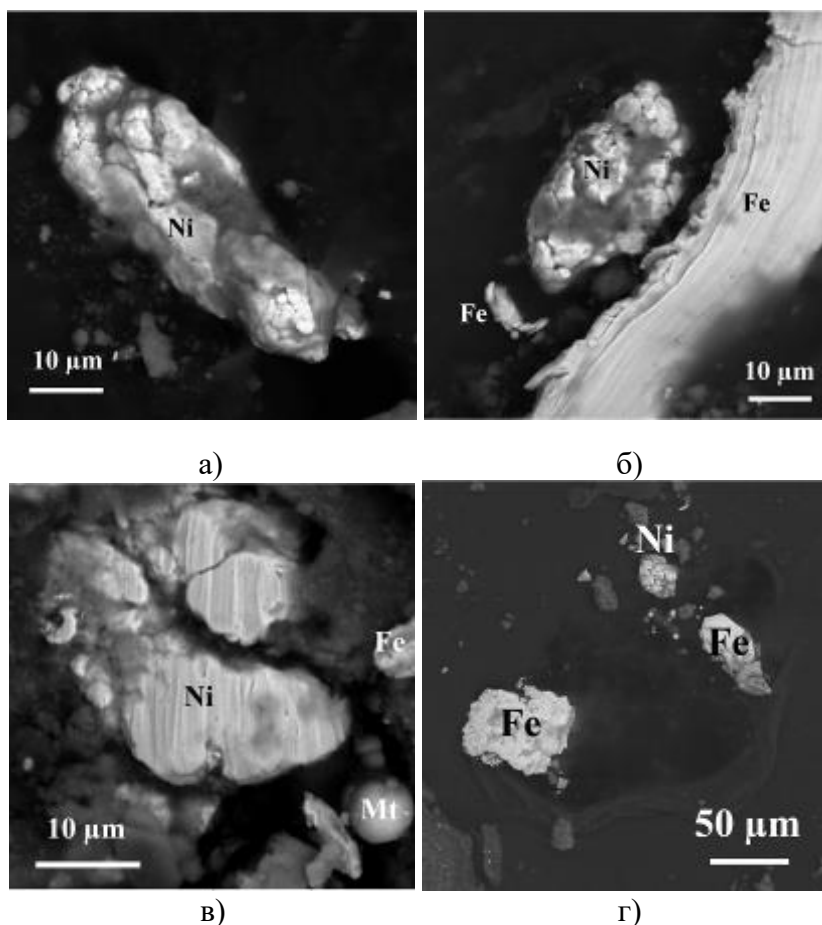


Рис.2. Частица самородного никеля (а,б,в,г), железа (б,в,г) и Mt микросфера (в).

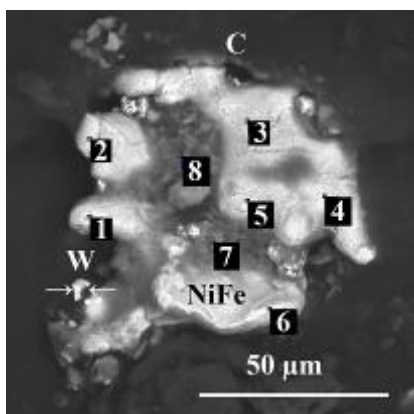


Рис.4. Сплав FeNi, 1-8 - точки

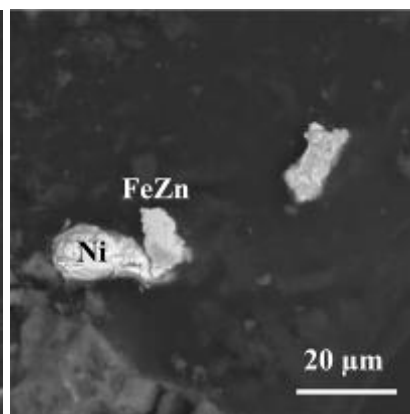


Рис.5. Сплав FeZn и Ni  
Переменного состава

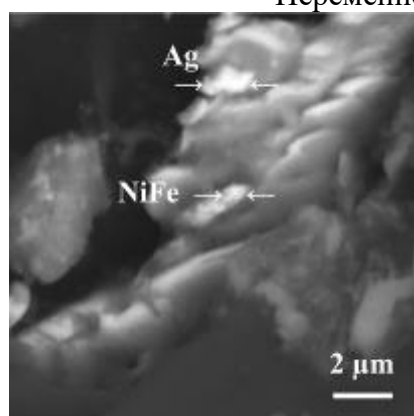


Рис.6. Ag и NiFe

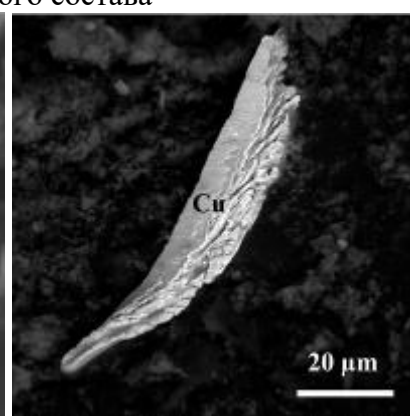


Рис.7. Частица Cu

В ряде случаев состав и форма космогенных и терригенных пылевых частиц бывает практически неразличимой. Прежде всего, это относится к наличию магнетитовых сферических частиц (Цельмович, Максе, 2022) и вытянутых частиц самородного чешуйчатого железа (Марков, Печерский, 2019). Подобные частицы могут иметь, как безусловно терригенный (в туфах и базитовых лавах), так и космический (в реголите) генезис. При этом следует отметить, что район исследуемых отложений значительно (более 1000 км) удален от областей, в которых происходили активизации магматизма. Перенос большого количества крупных частиц СМ на такие расстояния маловероятен. В пользу космического генезиса частиц СМ свидетельствует их минеральный состав, который во многом совпадает с составом фоновой космической пыли, ранее исследованной нами в торфяных толщах голоценового возраста. Кроме того, традиционно предполагается, что наличие частиц Ni и его соединений с железом является аргументом в пользу космогенной природы частиц СМ (Грачев, 2010).

В ходе этого исследования нами проводилось определение поведения направления остаточной намагниченности образцов, отобранных по мощности исследуемой осадочной толщи. При этом было обнаружено, что направление намагниченности горизонтов, обогащенных частицами СМ в среднем более чем на 90°, отличались от ее направления в горизонтах, в которых концентрация частиц СМ была низкой. Такое совпадение резких изменений направления намагниченности с резкими изменениями концентрации СМ дает основание для предположения о том, что прохождение нашей планеты через относительно плотные потоки космической пыли могут значимо влиять на поведение главного геомагнитного поля. По нашим оценкам, продолжительность аномального поведения главного геомагнитного поля, связанного с воздействием потоков космической пыли, может достигать несколько десятков тыс. лет. Это значительно меньше, чем продолжительности хронов полярности, которые учитываются в шкалах геомагнитной полярности. Таким

образом, нами обнаружены случаи корреляционной связи между интенсификациями потоков космической пыли с геомагнитными событиями, относящимися к классу геомагнитных экскурсов.

*Работа выполнена по гос. заданию ГО БОРОК ИФЗ РАН, микрозонд - РФФИ 16-05-00703а.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баренбаум А.А. Новый подход к решению проблемы палеомагнитных инверсий. Материалы Одиннадцатой международной конференции “Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле”. Москва 11-13, Борок 14 октября, 2010. С. 40–43.
2. Грачев А.Ф. К вопросу о природе космической пыли в осадочных породах // Физика Земли. 2010. № 11. С. 3–23.
3. Гребенников А.В., Щека С.А., Карабцов А.А. Силикатно металлические сферулы и проблема механизма игнимбритовых извержений (на примере Якутинской вулканотектонической структуры). // Вулканология и сейсмология. 2012. № 4. С. 3–22.
4. Марков Г.П., Печерский Д.М. Вездесущее железо. М.: Геос, 2019. 129 с.
5. Сунгатуллин Р.Х., Цельмович В.А., Вафин Р.А., Сунгатуллина Г.М. Геоморфологические и геолого-минералогические признаки импактного происхождения озерной котловины Рабига Куль, Республика Татарстан // Геоморфология. 2016. № 1. С. 64–72.
6. Сунгатуллин Р.Х., Бахтин А.И., Цельмович В.А., Бахмутов В.Г., Сунгатуллина Г.М. Среднепалеозойское импактное событие на юго-западе Восточно-Европейской платформы. // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 9. С. 1431–1444
7. Фельдман В.И., Глазовская Л.И. Импактитогенез: уч. пособие. М. Изд-во: КДУ, 2018. 151 с.
8. Цельмович В.А., Максе Л.П. Микроструктура и состав магнитных микросфер антропогенного и космогенного происхождения. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2022), 19–20 апреля 2022 г. Тезисы докладов. ГЕОХИ, Москва 2022. С. 131.
9. Grachev A.F., Korchagin O.A., Kollmann H.A., Pechersky D.M, Tselmovich V.A. A New Look at the Nature of the Transitional Layer at the K/T Boundary near Gams, Eastern Alps, Austria, and the Problem of the Mass Extinction of the Biota // Russian Journal of Earth Sciences. 2005. Vol. 7. No 6. P. 1–45.

#### **MICROSTRUCTURE AND COMPOSITION OF THE IMPACT MATTER, WHICH WAS FOUND WHEN STUDYING THE EPISODES OF REVERSAL OF GEOMAGNETIC POLARITY**

**Kurazhkovskii A.Yu., Tselmovich V.A.**

*GO “Borok” IPE RAS.*

[tselm@mail.ru](mailto:tselm@mail.ru)

**Abstract.** According to the hypothesis of A.A. Barenbaum (Barenbaum, 2010), changes in the fluxes of cosmic matter to the Earth can determine the mode of changes in the polarity of the geomagnetic field. We made an attempt to find a relationship between the behavior of the geomagnetic field and variations in the intensity of the influx of cosmic dust onto the Earth’s surface. The dynamics of the influx of cosmic matter and its correspondence to the regime of geomagnetic inversions was studied on the deposits of the Upper Cretaceous – Lower Paleogene, in the coastal outcrop of the river Volga (Mount Syrt), at the point with coordinates (50°43.001° N, 45°38, 408° E). We found that the time of formation of sedimentary horizons with high concentrations of native metal particles coincided with short-term episodes of geomagnetic polarity disturbance. This confirms the possibility of the existence of a correlation between the intensification of cosmic dust flows and short-term polarity changes (excursions) of the geomagnetic field.

*Keywords: geomagnetic polarity, impact event, native metals*

## ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТЕОРИТОВ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Куюнко Н.С.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*  
[ninakuyunko@gmail.com](mailto:ninakuyunko@gmail.com)

**Аннотация.** Представлены наиболее значимые результаты исследования нами метеоритов термолюминесцентным методом. Величины естественной (накопленной в космическом пространстве) и наведенной в лабораторных условиях от внешнего радиоактивного источника излучения термолюминесценции метеоритов различных химических классов использованы для оценки орбит, анализа эффектов ударно-теплового метаморфизма, идентификации находок неизвестного генезиса. В неравновесных обычных и углистых хондритах чувствительность индуцированной термолюминесценции позволяет надежно подразделять слабо метаморфизованные метеориты (типа 3) на подтипы 3.0-3.9. Температура максимума пика термолюминесценции и его ширина несут информацию, касающуюся тепловой истории. Предложена методика идентификации внеземного вещества по соотношению естественной и наведенной рентгеновским излучением термолюминесценции. Установлена зависимость высоты пика и интенсивности термолюминесцентного свечения от ударного класса равновесных обычных хондритов и рассчитана величина ударной нагрузки.

*Ключевые слова:* термолюминесценция, метеориты, ударный метаморфизм

Термолюминесцентный метод успешно применяется для исследования вещества метеоритов. Под действием космического излучения, кроме космогенных изотопов, в минеральных компонентах метеоритов накапливаются следы радиационных нарушений, которые при нагреве вещества обуславливают термолюминесцентное свечение. Термолюминесцентный метод является одним из наиболее простых и надежных методов регистрации структурных изменений вещества. Он широко используется для исследования метеоритов. Измерения естественной термолюминесценции (запасенной метеоритом в космическом пространстве) используются, главным образом, для оценки орбит метеоритов, для анализа ударного метаморфизма, для оценки земных возрастов метеоритов, для выявления эффектов воздействия окружающей среды на вещество метеорита и для идентификации парных образцов-находок. Измерения наведенной (индуцированной) термолюминесценции используется для изучения метаморфизма обычных и углистых хондритов, а также для исследования ударно-тепловой истории метеоритов.

В настоящей работе представлены основные результаты исследования нами метеоритов термолюминесцентным методом. Были выполнены измерения естественной и наведенной в лабораторных условиях от внешнего радиоактивного источника излучения термолюминесценции метеоритов различных химических классов.

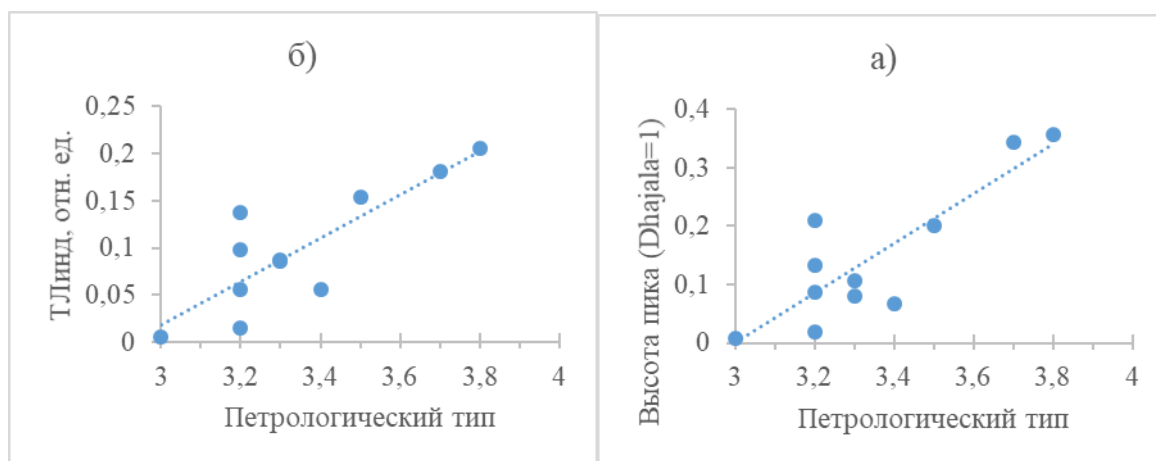
Для исследования валовые пробы метеоритов массой 0.7-1.0 г дробили и измельчали в яшмовой ступке под слоем этилового спирта. После высыхания в течение суток на воздухе отделяли магнитную фракцию ручным магнитом. Из немагнитной фракции каждого исследуемого образца методом квартования готовили три пробы массой по 2 мг. Каждую пробу помещали в чашку из бериллиевой фольги диаметром 6 мм и равномерно распределяли по дну с помощью капли ацетона под биноклем. Растворитель удаляли сушкой на воздухе в течение суток. Термолюминесценцию (ТЛ) регистрировали на модифицированной лабораторной установке. Изготовленный на основе платы L-154 интерфейс позволил регистрировать на компьютере ток фотоумножителя и температуру нагрева образца. Дискретность регистрации составляла 1°C. Параметры

термолюминесценции рассчитаны относительно хондрита Dhajala H3.8. Использовали среднюю величину трех измерений.

Исследования ТЛ (Sears, et al., 1988, Sears, et al., 1991, Guimon, et al., 1995) показали, что неравновесные обыкновенные и углистые хондриты составляют метаморфическую последовательность. В качестве индикаторов степени метаморфизма рассматривались (Куюнко и др., 2015) высота пика и площадь под кривой термолюминесцентного свечения в температурном интервале 50-350°C. Кроме того кривые свечения аппроксимировались гауссовой кривой и определялась интенсивность ТЛ как суммарная, так и в разных температурных интервалах. Выполненные нами расчеты показали согласованность результатов как с использованием высоты пика и площади в разных температурных интервалах аппроксимированной гауссовой кривой ТЛ, так и с использованием исходного спектра ТЛ. В дальнейшем расчеты параметров термолюминесценции проводились по исходным спектрам.

Измерения наведенной рентгеновским излучением в лабораторных условиях термолюминесценции обыкновенных неравновесных хондритов позволили нам (Куюнко и др., 2015) установить корреляционную зависимость индуцированной термолюминесценции с петрологическим подтипом в интервале 3.0-3.9 и использовать ее для классификации образцов-находок.

Кривые свечения наведенной рентгеновским излучением термолюминесценции углистых хондритов имеют сложную форму с пиком в области температур 100-130°C (Куюнко, Алексеев, 2020). У некоторых образцов фиксируются менее выраженные пики при температурах выше 150°C. По интенсивности свечения в низкотемпературном пике ТЛ (до 130°C) в углистых хондритах типа CO и CV можно выделить 10 подтипов 3.0-3.9 аналогично обыкновенным неравновесным хондритам, отражающих степень и характер метаморфизма их родительских тел. На рис. 1 прослеживается связь высоты низкотемпературного пика и интенсивности, индуцированной термолюминесценции, наведенной рентгеновским излучением в лабораторных условиях, с петрологическим подтипом исследованных углистых хондритов.



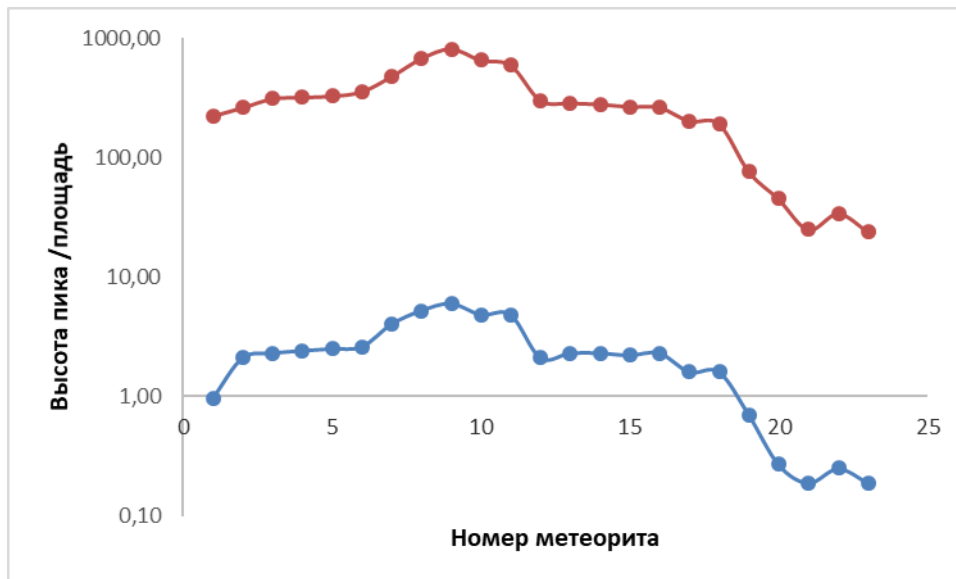
**Рис. 1.** Зависимость высоты пика (а) и индуцированной термолюминесценции (б) от петрологического типа углистых хондритов CV и CO групп.

Индуцированная термолюминесценция (наведенная от внешнего радиоактивного источника излучения в лабораторных условиях) отражает изменения кристаллической структуры полевого шпата в результате теплового или наведенного ударом метаморфизма. Наиболее сильно ударенные обыкновенные хондриты, в которых полевой шпат был расплавлен или частично превращен в маскеленит, имеют чувствительность термолюминесценции на один или два порядка величины ниже, чем неударенные равновесные



хондриты. Выполненные нами (Ивлиев и др., 1995, 1996, 2002) измерения термолюминесценции, запасенной при рентгеновском облучении в лабораторных условиях в образцах олигоклаза, кварца кальцита, подвергнутых экспериментальной ударной нагрузке, показали значительные изменения интенсивности термолюминесцентного свечения. Это обстоятельство позволило сделать вывод, что наблюдаемые вариации интенсивности термолюминесценции обусловлены, главным образом, разной степенью ударного метаморфизма.

Была обнаружена (Ivliev et al., 2007, Куюнко, 2021) зависимость высоты пика и площади под кривой термолюминесцентного свечения от ударного класса метеоритов. Однако, высота пика свечения и площадь под кривой термолюминесцентного свечения в температурном интервале 50-350°C, полученные при рентгеновском облучении образцов метеоритов в лабораторных условиях, оказались более чувствительными индикаторами степени соударения. Как следует из рис. 2, при повышении ударного давления до 10 ГПа (стадии S1-S2) увеличиваются значения высоты пика свечения и интенсивности ТЛ, а затем резко уменьшаются до двух порядков величины при дальнейшем повышении ударного давления от 10 до 90 ГПа (стадии S3-S5).

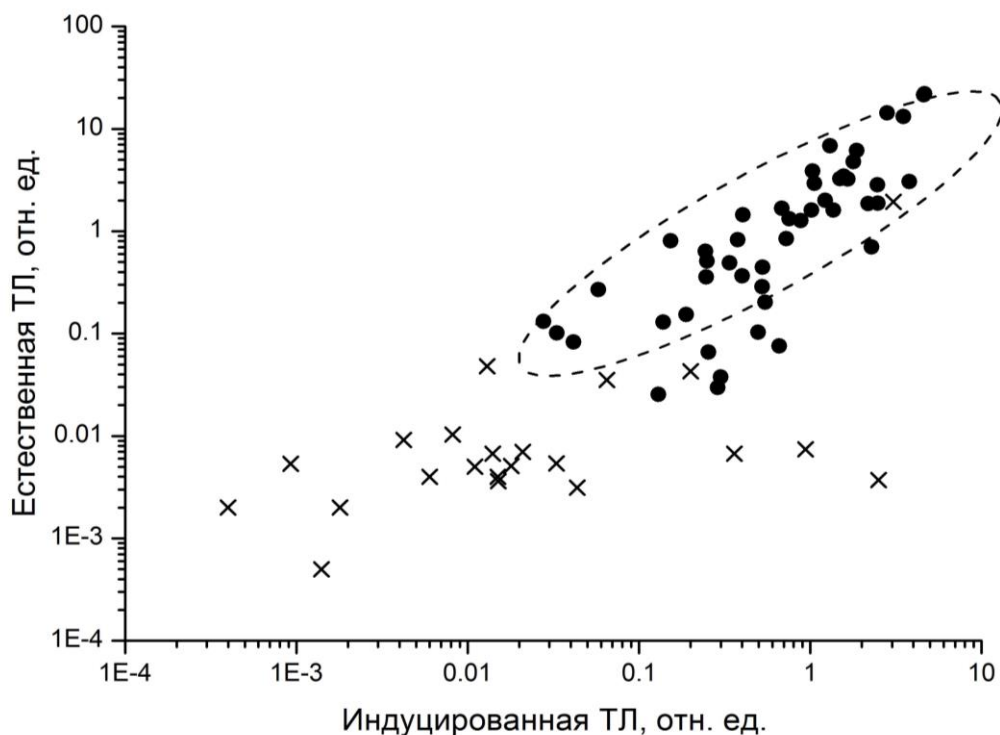


**Рис. 2.** Зависимость высоты пика (синяя кривая) и площади под пиком (красная кривая) термолюминесцентного свечения от ударного класса метеорита (1-9 стадии S1-S2, 10-23 стадии S3-S5).

Метод термолюминесценции был использован нами (Куюнко, Алексеев, 2019) для идентификации внеземного вещества. Для установления критериев идентификации вещества внеземного происхождения выполнены измерения естественной и наведенной рентгеновским излучением в лабораторных условиях термолюминесценции для большой группы метеоритов различных химических классов и поступивших в ГЕОХИ РАН от населения образцов-находок неизвестного генезиса.

Следует отметить, что для образцов неизвестного происхождения характеристики спектров термолюминесценции – положение максимума пика, его ширина, форма кривой существенно отличаются от соответствующих характеристик хондрита Dhajala H3.8 и других метеоритов. Для метеоритов выделена область с положительной корреляционной зависимостью естественной и наведенной термолюминесценции (рис. 3). Образцы неизвестного генезиса к этой области не относятся. Для них величина естественной термолюминесценции существенно ниже величины, ожидаемой для измеренных значений индуцированной термолюминесценции в этих объектах, при сопоставлении с данными для

метеоритов. Два образца находятся на границе области метеоритов, для них характерны более высокие значения естественной и наведенной рентгеновским излучением термолюминесценции. Однако форма спектра естественной термолюминесценции не позволяет отнести их к объектам космического происхождения. Более высокие значения естественной термолюминесценции могут быть обусловлены их техногенным происхождением, а значительное содержание полевого шпата привело к повышению уровня наведенной термолюминесценции.



**Рис. 3.** Соотношение естественной и наведенной рентгеновским излучением термолюминесценции в хондритах (кружки) и в образцах неопределенного генезиса (крестики).

Таким образом, алгоритм идентификации находок неизвестного генезиса сводится к измерению естественной и наведенной рентгеновским излучением термолюминесценции по выше изложенной методике и определению по их соотношению принадлежности к области метеоритов. Форма спектра термолюминесценции, положение максимума пика, его ширина являются дополнительными аргументами при идентификации образцов неизвестного происхождения.

### Выводы

Рассмотрены наиболее значимые результаты исследования метеоритов термолюминесцентным методом. В неравновесных обыкновенных и углистых хондритах установлена корреляционная зависимость индуцированной термолюминесценции с петрологическим подтипом в интервале 3.0-3.9, позволяющая использовать ее для классификации образцов-находок. Предложена методика идентификации вземного вещества по соотношению естественной и наведенной рентгеновским излучением термолюминесценции. Установлена зависимость высоты пика и интенсивности термолюминесцентного свечения от ударного класса равновесных обыкновенных хондритов и рассчитана величина ударной нагрузки.

Работа выполнена в рамках бюджетной темы Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ивлиев А.И., Бадюков Д.Д., Кашкаров Л.Л. (1995) Исследования термолюминесценции в образцах, подвергнутых экспериментальной ударной нагрузке. I: Олигоклаз. *Геохимия*. № 9. С. 1368-1377.
2. Ивлиев А.И., Бадюков Д.Д., Кашкаров Л.Л. (1996) Исследования термолюминесценции в образцах, подвергнутых экспериментальной ударной нагрузке. II: Кварц. *Геохимия*. № 10. С. 1011-1018.
3. Ивлиев А.И., Бадюков Д.Д., Куюнко Н.С., Козлов Е.А. (2002) Исследования термолюминесценции в образцах, подвергнутых экспериментальной ударной нагрузке. III: Кальцит. *Геохимия*. № 8. С. 820-833.
4. Куюнко Н.С., Ивлиев А.И., Алексеев В.А. (2015) Определение степени метаморфизма обыкновенных неравновесных хондритов термолюминесцентным методом. *Труды ВЕСЭМПГ-2015*, 1, 293-296.
5. Куюнко Н.С., Алексеев В.А. (2019) Методика идентификации вземного вещества по термолюминесцентным характеристикам. *Труды ВЕСЭМПГ-2019*, 293-296.
6. Куюнко Н.С., Алексеев В.А. (2020) Термолюминесцентные исследования и определение степени метаморфизма углистых хондритов CO и CV. *Труды ВЕСЭМПГ-2020*, 255-258.
7. Куюнко Н.С. Термолюминесцентные свойства равновесных обыкновенных хондритов различных ударных классов. *Труды ВЕСЭМПГ-2021*, 198-201.
8. Guimon R.K., Symes S.I., Derek W.G. et al. (1995) Chemical and physical studies of type 3 chondrites XII: The metamorphic history of CV chondrites and their components. *Meteoritics*. V.30. N6. P.704-714.
9. Ivliev A.I., Alexeev V.A., Kuyunko N.S. (2007) Research of the shock metamorphism of ordinary chondrites by the thermoluminescence method. *Lunar Planet. Sci.* 38, Houston: LPI, CD#1043.
10. Sears D.W.G., Grossman J.N., Melcher C.L., et al. (1980) Measuring metamorphic history of unequilibrated ordinary chondrites. *Nature*, 287 (5785), 791-795.
11. Sears D.W.G., Batchelor J.D., Lu J., Keck B.D. (1991) Metamorphism of CO and CO-like chondrites and comparison with type 3 ordinary chondrites. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites*, 4, 319-343.

## THE RESEARCHES OF METEORITES BY THERMOLUMINESCENT METHOD

Kuyunko N.S.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

[ninakuyunko@gmail.com](mailto:ninakuyunko@gmail.com)

**Abstract.** The most significant results of our investigation of meteorites by the thermoluminescent method are presented. The values of natural (accumulated in outer space) and thermoluminescence of meteorites of various chemical classes induced in laboratory conditions from an external radioactive radiation source were used to evaluate orbits, analyze the effects of shock-thermal metamorphism, and identify finds of unknown genesis. In nonequilibrium ordinary and carbonaceous chondrites, the sensitivity of induced thermoluminescence makes it possible to reliably subdivide weakly metamorphosed meteorites (type 3) into subtypes 3.0-3.9. The temperature of the maximum of the peak of thermoluminescence and its width carry information related to the thermal history. A method for identifying extraterrestrial matter by the ratio of natural and X-ray induced thermoluminescence is proposed. The dependence of the peak height and the intensity of the thermoluminescent glow on the shock class of equilibrium ordinary chondrites is established and the magnitude of the shock load is calculated.

*Key words:* thermoluminescence, meteorites, shock metamorphism

## ИЗУЧЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА РАЗМЕРНЫХ ФРАКЦИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАВНОВЕСНОГО ЭНСТАТИТОВОГО ХОНДРИТА ATLANTA EL6.

Лаврентьева З.А., Люль А.Ю.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва.  
lavza@mail.ru*

**Аннотация.** В настоящей работе представлены результаты распространенностей микроэлементов в магнитных и немагнитных размерных фракциях из энстатитового хондрита Atlanta EL6. Предполагается, что некоторые особенности распределения литофильных и сидерофильных микроэлементов были приобретены в результате кристаллизации импактных расплавов. Происхождение таких расплавов могло быть в результате ударного плавления *in situ* или ударных выбросов расплава.

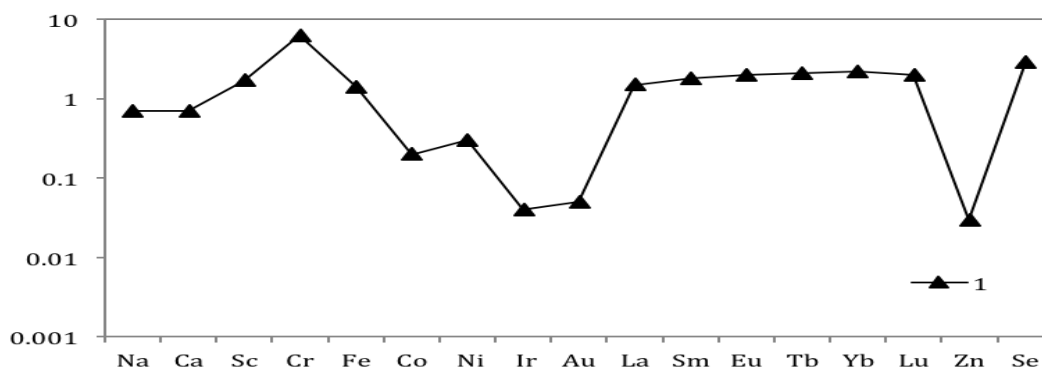
*Ключевые слова:* энстатитовые хондриты, минеральные фракции, распространенность микроэлементов.

Минералогические и изотопные данные свидетельствуют о том, что энстатитовые хондриты были образованы в небулярном регионе, отличающемся от других главных астероидных поясов, возможно, во внутренней части Солнечной системы (Kallemeyn and Wasson, 1986; Shukolyukov and Lungmair, 1998). Принято считать, что энстатитовые хондриты были образованы в сильно восстановительной среде. Это заключение подтверждается в энстатитовых хондритах высоким отношением  $Mg/(Mg + Fe)$  в оливине и пироксене, присутствием Si в Fe,Ni металле, наличием типичных литофильных элементов, таких как Ca, Mg, Mn и K в сульфидных минералах (Weisberg et al., 2009). Энстатитовые хондриты подразделяются на две основные группы EH и EL, обоснованные высокой и низкой распространенностями Fe, Ni металла: обе группы проявляют метаморфическую последовательность от типа 3 до 6, сходную с таковой в обыкновенных хондритах (Baedeker и Wasson, 1975 и Sears, 1980). Метеорит Atlanta классифицирован как EL6 энстатитовый хондрит. Метеориты EL группы хорошо раскристаллизованы и практически не содержат хондр, а относятся к хондритам из-за сходства химического и минералогического составов. Метеорит является брекчией, содержит богатые троилитом сантиметровые класты, заключенные в перекристаллизованной хондритовой матрице. Класты и матрица сложены одними и теми же минералами, отличаются лишь по содержанию троилита (Петяев и Скрипник, 1983). Чтобы получить больше информации об особенностях состава EL группы хондритов, оценить влияние небулярного фракционирования и метаморфизма, в немагнитных и магнитных размерных фракциях энстатитового хондрита Atlanta EL6, методом ИННА определены содержания микроэлементов и проведен анализ их распределения в веществе исследуемого метеорита.

**Образцы и методы исследования.** Фракции были получены с помощью сортировки образцов по крупности зерен гранулометрическим методом и вручную под микроскопом. Определения содержаний элементов во фракциях проводились в Центральной лаборатории анализа вещества ГЕОХИ РАН оптимизированным вариантом инструментального нейтронно-активационного анализа. Метод разработан для анализа взвешенного вещества (Колесов и др., 2001)

**Результаты и их обсуждение.** Рассматриваются особенности микроэлементного состава гранулометрических фракций, выделенных из равновесного энстатитового хондрита Atlanta EL6 (Табл. 1, 2). Все размерные немагнитные фракции в метеорите Atlanta обеднены легкими РЗЭ относительно тяжелых -  $[(La/Lu)_F / (La/Lu)_{Cl}] = 0.5 - 0.8$  и имеют как положительные, так и отрицательные Eu аномалии -  $[(Eu/Sm)_F / (Eu/Sm)_{Cl}] = 0.6 - 1.5$ .

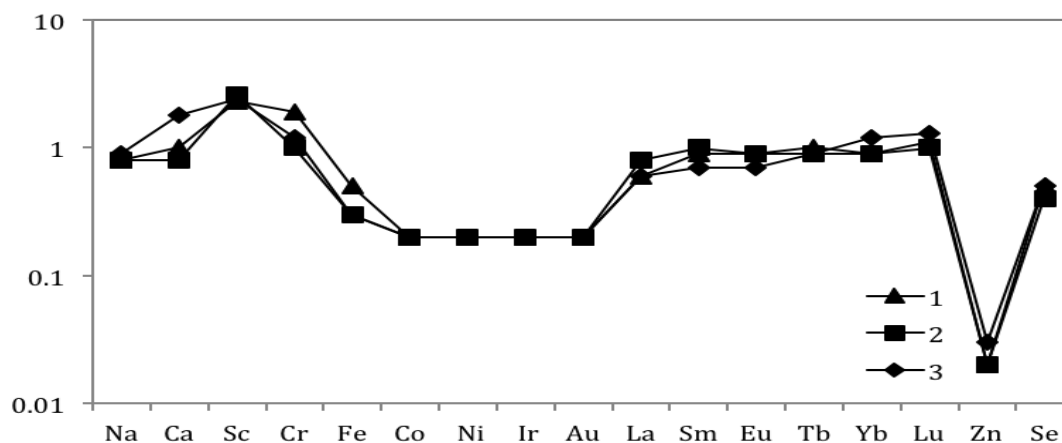
Основная часть редкоземельных элементов сконцентрировалась в немагнитных фракциях с размером зерен  $1 < d < 45$  мкм. Концентраторами редкоземельных элементов, по-видимому, являются акцессорные минералы, которыми наиболее обогащены ультратонкие фракции. (Рис.1.)



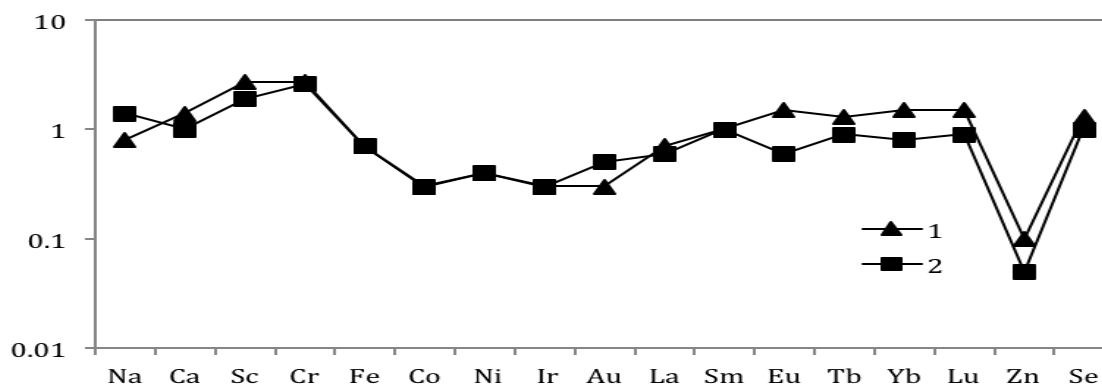
**Рис 1.** Нормированные к CI хондритам содержания элементов в «тонкозернистой» немагнитной фракции ( $1 < d < 45$  мкм) из энстатитового хондрита Atlanta.

Тонкозернистая немагнитная фракция обогащена литофильными - Sc, Cr, La, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu и обеднена сидерофильными - Ni, Co, Au, Ir - элементами. Характерной особенностью распределения микроэлементов в этой фракции являются повышенные содержания как легких ( $1.5 \times CI$ ), так и тяжелых ( $2.0 \times CI$ ) редкоземельных элементов с положительными Eu аномалиями. Обогащение тонкозернистых фракций РЗЭ с положительными Eu - аномалиями возможно связано с тем, что они содержат акцессорный минерал плагиоклаз, который является концентратором многих редких элементов. Только в тонкозернистой фракции наблюдается сильное фракционирование между сидерофильными элементами - распространенность Au и Ir на порядок ниже таковой для Ni и Co. В тонкозернистой фракции наблюдается типичная магматическая модель распределения сидерофильных элементов с Ir более обедненным, чем Ni, Co и Au. Такое распределение сидерофильных элементов можно объяснить только испарением и переконденсацией тонкозернистых частиц металла в веществе матрицы. Эта фракция отличается от других размерных фракций повышенными содержаниями РЗЭ, что может быть связано также с процессами испарения и переконденсации тонкозернистых силикатных частиц в веществе матрицы в результате ударных процессов. Летучий элемент Se ( $2.9 \times CI$ ) показывает отчетливую тенденцию концентрироваться в тонкозернистой фракции, что свидетельствует о взаимодействии этой фракции с газовой фазой при относительно низкой температуре.

Среднезернистые ( $45 < d < 71$  мкм;  $71 < d < 100$  мкм;  $100 < d < 160$  мкм), и грубозернистые ( $160 < d < 260$  мкм;  $260 < d < 360$  мкм) немагнитные фракции (Рис. 2, 3) обеднены легкими La ( $0.6 - 0.8 \times CI$ ) и обогащены тяжелыми Lu ( $1.0 - 1.5 \times CI$ ) редкоземельными элементами и имеют положительные Eu - аномалии:  $(Eu/Sm)_{\text{фракции}} / (Eu/Sm)_{CI} = 1.0 - 1.5$ . При этом Eu - аномалии, также как обеднение легкими РЗЭ не могут быть объяснены небулярной конденсацией. Возможно, что положительные Eu - аномалии в гранулометрических фракциях ассоциируют с плагиоклазом, так как ольдгамит в метеорите отсутствует. Одинаковые распространенности ( $0.2 \times CI$ ) для «нормальных» сидерофильных элементов Ni, Co, Au и тугоплавкого Ir наблюдаются во всех среднезернистых фракциях, свидетельствующие об отсутствии фракционирования между сидерофильными элементами, что характерно для частиц, не претерпевших фракционную кристаллизацию. Такая распространенность сидерофильных элементов свидетельствует о первичности состава металла, включенного в силикаты этих фракций. Во всех среднезернистых фракциях наблюдается обеднение летучим элементом Se ( $0.4 - 0.5 \times CI$ ), что указывает на отсутствие взаимодействия этих фракций с газовой фазой.



**Рис 2.** Нормированные к CI хондритам содержания элементов в «среднезернистых» немагнитных фракциях из энстатитового хондрита Atlanta. 1 – ( $45 < d < 71 \mu\text{м}$ ); 2 – ( $1 < d < 100 \mu\text{м}$ ); 3 – ( $100 < d < 160 \mu\text{м}$ ).



**Рис 3.** Нормированные к CI хондритам содержания элементов в «грубозернистых» немагнитных фракциях из энстатитового хондрита Atlanta. 1 – ( $160 < d < 260 \mu\text{м}$ ); 2 – ( $260 < d < 360 \mu\text{м}$ ).

В грубозернистых фракциях в отличие от других фракций при фракционировании РЗЭ в сторону обогащения тяжелыми редкоземельными элементами наблюдаются как положительная, так и отрицательная Eu – аномалии. В этих немагнитных фракциях распространенности Ni относительно Co, Au, Ir и CI хондритов выше космического значения, а в магнитных - ниже космического. Такое фракционирование сидерофильных элементов вероятно связано с сульфурризацией металла. Грубозернистые фракции обогащены Se ( $1.0 - 1.3 \times \text{CI}$ ), но в значительно меньшей степени, чем тонкозернистая фракция ( $2.9 \times \text{CI}$ ).

Фракционирование РЗЭ в сторону обогащения тяжелыми редкоземельными элементами проявляется во всех немагнитных фракциях хондрита Atlanta -  $(\text{Lu/La})_{\text{Atlanta}}/(\text{Lu/La})_{\text{CI}} = 1.2 - 2.2$ . Это, очевидно, связано с тем, что в метеорите преобладает энстатит, в котором наблюдаются подобные спектры распределения РЗЭ. За исключением самой крупной фракции, во всех других размерных фракциях метеорита спектры распределения РЗЭ имеют положительные Eu – аномалии –  $(\text{Eu/Sm})_{\text{Atlanta}}/(\text{Eu/Sm})_{\text{CI}} = 1.0 - 1.5$ .

Во всех магнитных фракциях хондрита Atlanta проявляется фракционирование РЗЭ в сторону обогащения тяжелыми редкоземельными элементами (Табл. 2). Соотношения  $(\text{Lu/La})_{\text{Atlanta}}/(\text{Lu/La})_{\text{CI}} = 1.5 - 4.0$ , приблизительно в 2 раза выше, чем в немагнитной

фракции, что, очевидно, связано с присутствием в металле силикатных включений в виде одного энстатита без акцессорного плагиоклаза.

В немагнитных фракциях вариации отношений  $(\text{Ni}/\text{Co})_{\text{Atlanta}} / (\text{Ni}/\text{Co})_{\text{CI}} = 1.0 - 1.5$ ;  $(\text{Ni}/\text{Au})_{\text{Atlanta}} / (\text{Ni}/\text{Au})_{\text{CI}} = 0.8 - 6.0$ ;  $(\text{Ni}/\text{Ir})_{\text{Atlanta}} / (\text{Ni}/\text{Ir})_{\text{CI}} = 1.0 - 7.5$  свидетельствуют о присутствии в них как металлических частиц, не претерпевших фракционной кристаллизации (соотношение между сидерофильными элементами близки к космическому – среднезернистые фракции), так и частиц с сильным фракционированием сидерофильных элементов - мелкозернистые и крупнозернистые фракции. В магнитных фракциях вариации соотношений  $(\text{Ni}/\text{Co})_{\text{Atlanta}} / (\text{Ni}/\text{Co})_{\text{CI}} = 0.6 - 2.10$ ;  $(\text{Ni}/\text{Au})_{\text{Atlanta}} / (\text{Ni}/\text{Au})_{\text{CI}} = 0.2 - 2.2$ ;  $(\text{Ni}/\text{Ir})_{\text{Atlanta}} / (\text{Ni}/\text{Ir})_{\text{CI}} = 1.0 - 7.5$  показывают, что состав металла отличается от такового в немагнитных фракциях по содержаниям Co и Au. Такое распределение сидерофильных элементов в размерных фракциях позволяет предположить, что вещество метеорита Atlanta подвергалось частичному переплавлению за счет ударных процессов.

**Таблица 1.** Содержания микроэлементов в немагнитных фракциях, выделенных из энстатитового хондрита Atlanta, нормированные к CI- хондритам.

Фракции (мкм)	Na	Ca	Sc	Cr	Fe	Co	Ni	Zn	Se	La	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Ir	Au
1<d<45	0.7	0.7	1.7	6.3	1.4	0.2	0.3	0.03	2.9	1.5	1.8	2.0	2.1	2.2	2.0	0.04	0.05
45<d<71	0.8	1.0	2.3	1.9	0.5	0.2	0.2	<0.02	0.5	0.6	0.9	0.9	1.0	0.9	1.1	0.2	0.2
71<d<100	0.8	0.8	2.6	1.0	0.3	0.2	0.2	<0.02	0.4	0.8	1.0	0.9	0.9	0.9	1.0	0.2	0.2
100<d<160	0.9	1.8	2.4	1.2	0.3	0.2	0.2	0.03	0.5	0.6	0.7	0.7	0.9	1.2	1.3	0.2	0.2
160<d<260	0.8	1.4	2.7	2.7	0.7	0.3	0.4	0.1	1.3	0.7	1.0	1.5	1.3	1.5	1.5	0.3	0.3
260<d<360	1.4	1.0	1.9	2.6	0.7	0.3	0.4	0.05	1.0	0.6	1.0	0.6	0.9	0.08	0.9	0.3	0.5
энстатит	0.6	0.2	2.4	0.06	0.05	0.1	<0.02	<0.5	0.07	<0.2	<0.6	<0.7	<0.8	0.7	<0.02	<0.02	<0.02

**Таблица 2.** Содержания микроэлементов в магнитных фракциях, выделенных из энстатитового хондрита Atlanta, нормированные к CI- хондритам.

Фракции (мкм)	Na	Ca	Sc	Cr	Fe	Co	Ni	Zn	Se	La	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Ir	Au
1<d<45	0.1	0.2	0.09	0.1	2.3	2.9	6.1	<0.03	<0.3	<0.4	0.5	<0.6	<0.8	1.5	<1.0	1.9	2.8
45<d<71	0.04	<0.2	0.002	0.1	4.3	5.8	6.6	0.1	<0.3	<0.3	0.3	<0.4	<0.8	0.8	<1.2	4.8	8.1
71<d<100	0.06	0.3	0.06	0.06	4.6	7.0	6.7	0.08	<0.1	0.5	0.5	0.3	0.6	0.8	0.7	6.0	10.0
100<d<160	0.07	0.3	0.1	0.05	4.2	6.3	4.8	0.06	<0.05	0.2	0.2	0.4	<0.8	<0.6	<0.7	4.8	7.9
160<d<260	0.09	0.6	0.3	0.1	3.8	5.8	4.6	0.1	0.08	0.3	0.2	<0.2	<0.8	0.6	1.2	4.4	5.8
260<d<360	0.8	0.8	1.2	0.6	2.8	4.3	3.5	<0.2	<0.5	<0.8	<0.7	0.9	<0.8	1.0	1.2	3.0	5.2

В среднезернистых немагнитных фракциях распространенности тугоплавкого Ir относительно среднелетучего Au и CI хондритов - равны космической, а в мелкозернистой и грубозернистых варьируют в пределах (0.6 – 1.0 x CI). Это свидетельствуют о присутствии в силикатах металлических частиц, не претерпевших фракционной кристаллизации. Во всех магнитных фракциях соотношения Ir к Au меньше космических -  $(\text{Ir}/\text{Au})_{\text{Atlanta}} / (\text{Ir}/\text{Au})_{\text{CI}} = 0.58 - 0.76$ , что свидетельствует о фракционировании этих элементов в последних фракциях,

возможно в результате переплавления металла за счет ударных процессов. Сосуществование в хондрите Atlanta фракций с различными вариациями элементов согласуется с моделью ударного разрушения первичного родительского тела энстатитовых метеоритов [Okada et al., 1988]. Изучение особенностей распределения микроэлементов в размерных фракциях из энстатитового метеорита Atlanta показало, что на их распределении отразился агломерационный характер родительских тел хондритов, а также процессы, приведшие к структурным изменениям в метеорите.

**Заключение.** На основании особенностей распределения сидерофильных и редкоземельных элементов в размерных фракциях энстатитового хондрита Atlanta EL6 сделано предположение, что вещество метеорита подвергалось частичному переплавлению за счет ударных процессов, явившихся также причиной брекчирования. Предполагается, что эти особенности распределения элементов были приобретены в результате кристаллизации импактных расплавов. Происхождение таких расплавов могло быть в результате ударного плавления *in situ* или ударных выбросов расплава.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baedecker P.A. and Wasson J.T. (1975). Elemental fractionations among enstatite chondrites *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, pp.735 - 765.
2. Kallemeyn G.W., Wasson J.T. (1986) Compositions of enstatite (EH3, EH4,5 and EL6) chondrites: implications regarding their formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* V.50. P. 2153 – 2164.
3. Колесов Г.М, Шубина Н. А., Люль А.Ю. (2001). Оптимизация инструментального нейтронно- активационного анализа внеземного вещества: фрагментов лунных пород, метеоритов, хондр и ультратугоплавких включений. // *Журнал аналитической химии*. 2001. Т. 56. №11. С. 1169 -1172.
4. Okada A., Keil K., Taylor G. T., Newsom H. (1988). Igneous history of the aubrite parent asteroid: evidence from Norton County enstatite achondrite. *Meteoritics*, 23, pp. 59 – 74.
5. Петаев М. И. и Скрипник А. Я. (1983). О минеральном составе энстатитовых метеоритов. *Метеоритика, Вып. 42, с.86 – 92*.
6. Sears D.W. (1980). Formation of E chondrites and aubrites - thermodynamic model. *Jcarus* 43, pp.184-202.
7. Shukolyukov A., Lungmair G.W. (1998) The  $^{53}\text{Mn}$  -  $^{53}\text{Cr}$  isotope system in the Indarch EH4 chondrite: a further argument for  $^{53}\text{Mn}$  heterogeneity in the early solar system. *Lunar Planet. Sci. Conf. XXIX*. # 1208.
8. Weisberg M. K., Ebel D. S., Connolly Jr., Kita N. T., Ushikubo T. (2009) Petrologic – geochemical study of chondrules in enstatite chondrites. *Lunar Planet. Sci. Conf. XL*. # 1886.

#### THE TRACE ELEMENT STUDIES OF GRAIN-SIZED FRACTIONS FROM ATLANTA EL6 EQUILIBRATED ENSTATITE CHONDRITE.

Lavrentjeva Z.A., Lyul A.Yu.

V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow.

lavza@mail.ru

**Abstract.** In the present paper the results of elemental abundances in separated grain-sized magnetic and nonmagnetic fractions from Atlanta EL6 enstatite chondrite are reported. It follows that the features of lithophile and siderophile trace element distributions probably result from crystallization from impact melts. The origin of such melts is probably to either *in situ* shock melting or incorporation of impact melt ejecta.

*Keywords:* enstatite chondrite, mineral fractions, trace element distributions.



**РЕДОКС РЕЖИМ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СТЕКОЛ ИМПАКТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

Луканин О.А., Жаркова Е.В.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН*[lukanin@geokhu.ru](mailto:lukanin@geokhu.ru); [zharkova@geokhi.ru](mailto:zharkova@geokhi.ru)

**Аннотация.** Обобщены полученные авторами данные по измерению собственной летучести кислорода ( $fO_2$ ) стекол импактного происхождения при температурах 800 – 1100°C и 1 атм, используя метод твердых электролитических ячеек. Объектами исследования были образцы различных типов тектитов из европейской (молдавиты) и австрало-азиатской (индошиниты, филиппиниты, австралиты) полей рассеяния, а также расплавные импактиты из двух ударных кратеров Жаманшин (Казахстан) и Эльгыгытгын (Россия). Впервые приведены определения  $fO_2$  для стекол Ливийской пустыни. Сравнение с  $fO_2$  для вулканических стекол и пород различного состава демонстрирует существенно более восстановленный характер тектитовых и в меньшей степени импактитовых стекол, что коррелирует с пониженными в них соотношениями  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ . Вместе с тем восстановительные процессы при формировании основной массы импактных расплавов, очевидно, не сопровождались восстановлением железа до нульвалентного состояния и образованием металлической фазы. Нахождение в импактных стеклах минеральных фаз, содержащих разновалентные формы железа (металлического железа с примесью Ni, а также вюстита, магнетита, гематита и др.), по-видимому, связано с неравновесностью процессов, протекающих на разных стадиях формирования импактных расплавов.

*Ключевые слова:* собственная летучесть кислорода, тектиты, расплавные импактиты, стекло Ливийской пустыни, импактные кратеры, Эльгыгытгын, Жаманшин, ударные события.

**Введение.** Формирование импактных стекол (тектитов, расплавных импактитов), которое сопровождается реакциями восстановления окисного железа ( $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + (Fe^0 ?)$ ), является одним из проявлений химического преобразования приповерхностного вещества планет в результате высокоскоростных ударных событий большой мощности (Базилевский и др. 1983; Fudali, 1987; Фельдман, 1990; Dressler, Reimold, 2001 и др.). Импактные стекла особенно тектиты имеют существенно более низкие соотношения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  по сравнению с исходными для них породами мишени различного состава и генезиса. Первые электрохимические определения собственной летучести кислорода ( $fO_2$ ) для ряда тектитовых стекол подтвердили восстановительные условия их формирования (Walter, Doan, 1969; Brett, Sato, 1984; Кадик и др., 2003). Рассматриваются различные причины и механизмы восстановления  $Fe^{3+}$  в импактном процессе. (Fudali, 1987; Engelhardt et al., 1987; Яковлев и др., 1992; и др.). В частности, предполагается, что главной причиной являются редокс реакции с участием железа, протекающие с изменением T, P и  $fO_2$  в процессе плавления и испарения вещества мишени в результате ударного воздействия (Луканин, Кадик, 2007).

Для более глубокого понимания окислительно-восстановительных условий образования импактных расплавов нами были выполнены электрохимические измерения собственной летучести кислорода ( $fO_2$ ) для стекол различных типов тектитов из европейской и австрало-азиатской полей рассеяния, а также расплавных импактитов из двух крупных ударных кратеров Жаманшин (Казахстан) и Эльгыгытгын (Россия) (Жаркова и др., 2020, Луканин, Жаркова, 2021). В этом сообщении дополнительно приводятся первые результаты электрохимического определения  $fO_2$  стекол Ливийской пустыни (СЛП).

Основные цели данной работы: 1) выяснить на основании обобщения всех полученных данных зависимость  $fO_2$  импактных стекол от их типа, разновидности, а также от степени их удаленности от родительского кратера; 2) провести сравнение редокс состояния тектитов и расплавленных импактитов с породами мишени, земными магматитами и метеоритным веществом - хондритами.

**Образцы.** Объектом исследования являлись следующие виды тектитов: 1) молдавиты (4 обр.) из различных мест в Европе (Чехия, Моравия), формирование которых, очевидно, связано с выбросом перегретого вещества из ударного кратера Рис в южной Германии (Engelhardt et al., 1987); 2) индошиниты из Индокитая (4 обр.), а также 3) по одному образцу из Филиппин и Австралии, которые вместе с индошинитами относятся к обширному австрало-азиатскому полю рассеяния и генетически связаны с одним гигантским ударным событием вблизи п-ва Индокитай (Folco et al., 2016). Среди индошинитов один образец относится к тектитам типа Муонг-Нонг, остальные три имеют лепешкообразные формы (splatforms). Филиппинит и австралит относятся к сплэш-форм (splashform) разновидности. Химические составы используемых стекол тектитов приведены в (Луканин, Жаркова, 2021).

Стекла расплавленных импактитов были представлены образцами из двух ударных кратеров: 1) из кратера Жаманшин (Казахстан) - жамашинитами (2 обр., импактные бомбы размером 20-25 см) и тектитоподобными иргизитами (2 обр., стекла трубчатой формы размером 1-3 см); 2) из кратера Элгыгытгын (Чукотка) – 4 обр из импактных бомб размером от 2 см до 3 м). Химические составы используемых в экспериментах стекол импактитов приведены в (Жаркова и др., 2020).

Образец стекла Ливийской пустыни (СЛП), состоящий более чем на 98 мас.% из  $SiO_2$  (Табл.1), является типичным для этой разновидности импактных стекол, которые образовались за счет плавления песчаных пород. Родительский кратер для них точно не установлен. Некоторые исследователи по ряду признаков относят СЛП не к импактитам, а к тектитам типа Муонг-Нонг (Barrat et al., 1997).

**Таблица 1.** Химический состав образца стекла Ливийской пустыни.

$SiO_2$	$TiO_2$	$Al_2O_3$	$FeO^*$	$MgO$	$CaO$	$Na_2O$	$K_2O$	$MnO$	Сумма
96.96	0.22	0.60	0.14	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	98.02

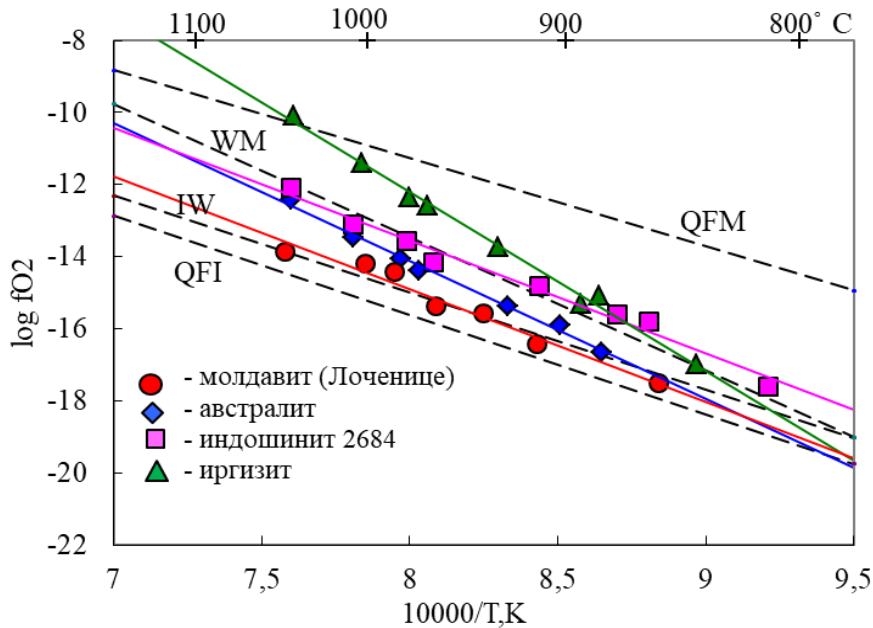
Примечания. Средние значения, измеренные на Cameca SX-100 в 5 точках.  $FeO^*$  - общее содержание железа в виде  $FeO$ .

**Методика.** Для экспериментальных исследований использовались небольшие кусочки чистых прозрачных стекол (1-3 мм) общей массой 70-90 мг, тщательно отобранные под биноклем для того, чтобы избежать присутствия корок выветривания, пузырьков, а также кристаллических и иных включений. Определения  $fO_2$  стекол проводились на высокотемпературной установке с двумя твердыми циркониевыми электролитами при 1 атм в интервале температур от 800°C до 1050-1100°C при циклическом повышении и понижении температуры с шагом 30-50°C при нагреве и охлаждении каждого образца (более подробно см. в Арискин и др., 2017). Время выдержки при каждой температуре для получения равновесного значения  $fO_2$  составляло 40-60 мин. Точность измерения  $fO_2 \pm 0.1-0.2$  лог. единицы.

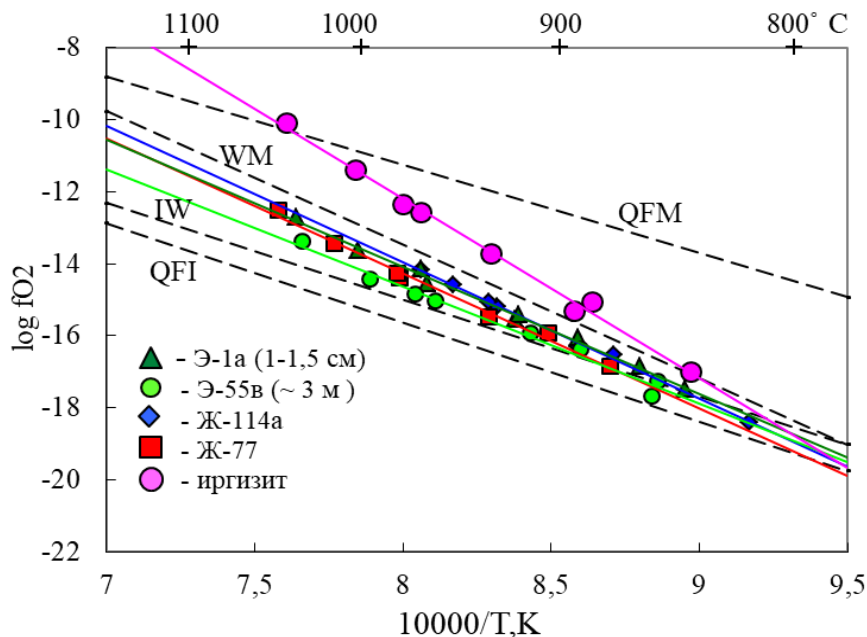
**Результаты и обсуждение.** Для всех изученных образцов стекол, за исключением СЛП, величины  $lgfO_2$ , измеренные при данной температуре при ее подъеме и последующем снижении (7-10 измерений в интервале 800-1050°C), оставались постоянными в пределах погрешности измерений, образуя четкую линейную зависимость  $lgfO_2 = A - B/T, K$  (где A и B – константы) с коэффициентом корреляции выше 0.98.

На рис. 1 представлены примеры значений  $lgfO_2$  для тектитовых стекол из разных полей рассеяния. Все они в изученном температурном интервале располагаются между буферными равновесиями IW и WM. При  $T > 900-950$  °C наиболее низкие  $fO_2$  характерны

для молдавитов. Для индошинитов, среди которых встречаются более разнообразные виды тектитов (типа Муонг-Нонг, сплэт-форм и др.) и которые расположены значительно ближе к родительскому ударному кратеру, чем филиппиниты и австралиты, наблюдаются более широкие вариации  $fO_2$



**Рис. 1.** Зависимость  $\log fO_2 - 10^4/T, K$  для стекол различных типов тектитов и иргизита. Штриховые линии – буферные равновесия: IW - железо-вюстит, WM - вюстит-магнетит, QFI – кварц-фаялит-железо, QFM – кварц-фаялит-магнетит.

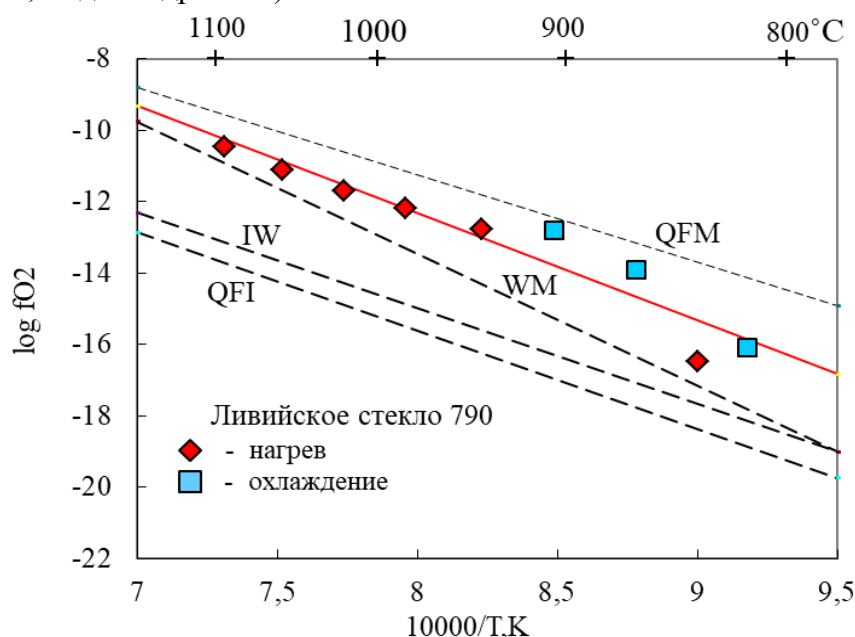


**Рис. 2.** Зависимость  $\log fO_2 - 10^4/T, K$  для стекол расплавных импактитов из кратера Эльгыгытгын (обр. Э-1а, Э-55в) и кратера Жаманшин (Ж-114а, Ж-77, иргизит).

Значения  $\lg fO_2$  стекол расплавных импактитов Эльгыгытгын и Жаманшин сравнимы с некоторыми видами индошинитов, но несколько выше, чем у молдавитов. На диаграмме  $\lg fO_2 - 1/T, K$  в целом они располагаются в той же области  $fO_2$  между IW и WM (Рис. 2). Для стекол импактных бомб кратера Эльгыгытгын корреляции положения линий на диаграмме в зависимости от состава и размера бомб не наблюдается. Следует отметить резкое отличие значений  $fO_2$  для стекол тектитоподобных иргизитов из кратера Жаманшин по сравнению с

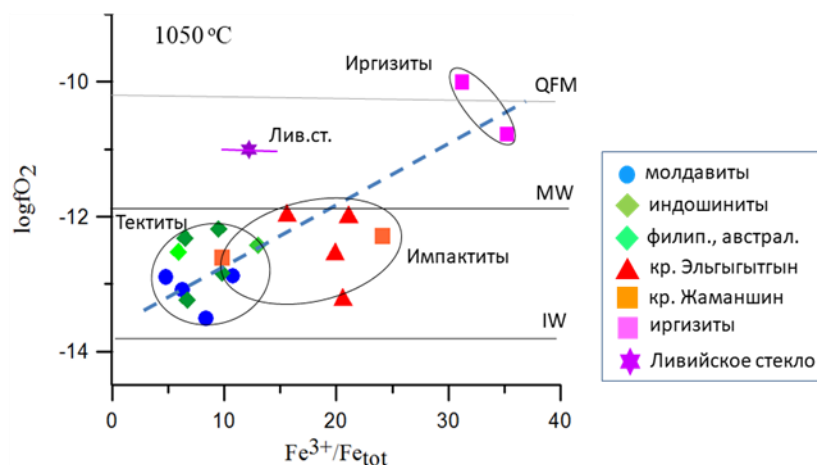
тектитами и расплавленными импактитами. Линии температурной зависимости  $\lg fO_2$  ирризитов имеют заметно более крутой наклон, чем соответствующие линии для тектитов (Рис. 1) и расплавленных импактитов (Рис. 2). При повышенных температурах ( $\geq 1040^\circ\text{C}$ )  $fO_2$  ирризитов достигает значений буфера QFM.

Эксперименты со стеклами Ливийской пустыни показали, что величины  $\lg fO_2$ , измеренные при снижении температуры существенно отличаются (в сторону повышения) от тех значений, которые можно было бы ожидать на основании температурной зависимости, основанной на данных, полученных при повышении температуры (Рис. 3). Одной из возможных причин является выделение воды при нагревании образца. Содержание  $H_2O$  в СЛП одно из самых высоких среди других импактных стекол ( $0.120 \pm 0.045$  мас.%), в то время как в стеклах тектитов, включая индошиниты типа Муонг-Нонг, оно составляет 0.010 - 0.016 мас.%, а в стеклах импактитов, включая ирризиты, не превосходит 0.051 мас.% (Beran, Koeberl, 1997, Кадик и др. 2003).



**Рис. 3.** Значения  $\log fO_2$ , измеренные для стекол Ливийской пустыни при повышении и снижении температуры. Сплошная линия - зависимость  $\log fO_2 - 10^4/T, K$  по всем полученным данным.

В целом, полученные значения  $fO_2$  для СЛП существенно превышают  $fO_2$  буфера WM и всех изученных стекол импактного происхождения за исключением ирризитов. Это дает основание считать, что формирование расплавов (стекол) СЛП и ирризитов происходило в значительно более окислительных условиях. Возможно, как предполагают некоторые авторы, в результате падения и взрыва комет (Wasson, 2017; Горностаева и др., 2018).



**Рис. 4.** Соотношение  $\log fO_2$  при  $1050^\circ\text{C}$  и  $Fe^{2+}/Fe_{tot}$  в тектитах и расплавленных импактитах.

Следует отметить, что измеренные  $fO_2$  стекол тектитов и импактитов кратеров Эльгыгытгын и Жаманшин и соотношения  $Fe^{3+}/\square Fe$ , определенные в тех же образцах методом мессбауэровской спектроскопии (Русаков и др, 2007, Воловецкий, 2010), демонстрируют относительно хорошо выраженную корреляцию: чем меньше в стеклах  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ , тем ниже  $fO_2$  (Рис. 4).

**Заключение.** Редокс состояние импактных расплавов (стекло) определяется множеством факторов. Предполагается, что наиболее важным восстановительным фактором является температура вещества, вовлеченного в импактный процесс, которая определяется мощностью ударного воздействия. Кроме того, очевидно, существенное значение имеет исходный состав и редокс состояние пород мишени, а также самого ударника. Разнообразное сочетание этих факторов может объяснить наблюдаемые вариации  $fO_2$  при формировании импактных расплавов (стекло).

Все имеющиеся экспериментальные определения  $fO_2$  стекол тектитов и импактитов за исключением иргизитов и СЛП в широкой области температур существенно ниже на 1-3 порядка  $fO_2$ , характерных для магматических расплавов (стекло) корового и мантийного происхождения. Более низкие  $fO_2 \leq fO_2(IW)$  получены электрохимическим методом для метеоритного вещества хондритов, в составе которых помимо силикатных фаз присутствуют Ni-железо и троилит (Walter, Doan, 1969. Brett, Sato, 1984; Osadchii et al., 2017). При температурах выше температуры полного плавления ( $\geq 1000-1050^\circ C$ )  $fO_2$  для всех изученных импактных стекол на 0.5-2 лог. ед. выше  $fO_2(IW)$ , т.е. существенно выше тех значений  $fO_2$ , которые соответствуют равновесию металлической фазы железа с силикатным расплавом.

Таким образом, восстановительные процессы при формировании основной массы импактных расплавов, очевидно, не сопровождались восстановлением железа до нульвалентного состояния и образованием металлической фазы. Вместе с тем в тектитах и импактитах обнаружены в виде микро- и субмикроскопических включений металлическое Fe (с примесью Ni), а также вюстит, магнетит, гематит и др. фазы (Brett, 1967; Фельдман, 1990; Минеева и др., 1984; Vishnevsky, Raitala, 2003 и др.). Нахождение в импактных стеклах фаз, содержащих разновалентные формы железа, по-видимому, связано с неравновесностью процессов, протекающих на разных стадиях формирования импактных расплавов (стекло): (а) при плавлении и испарении исходного материала мишени и метеоритного ударника; (б) последующем охлаждении расплавно-паровой смеси; и, наконец, (в) во время закалки расплавов при катастрофическом увеличении объема взрывного облака и выброса материала за пределы ударного кратера.

*Работа выполнена по госзаданию ГЕОХИ РАН.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арискин А.А., Фомин И. С., Жаркова Е. В., Николаев Г. С. Окислительно-восстановительный режим формирования ультрамафитов и габброидов Йоко-Довыренского массива (по результатам измерений собственной летучести кислорода в оливине) // Геохимия, 2017. № 7. С. 579–593.
2. Базилевский А.Т., Иванов Б.А., Флоренский К.П. и др. Ударные кратеры на Луне и планетах. М.: Наука, 1983, 226 с.
3. Воловецкий М.В. Валентное и структурное состояние атомов железа в стеклах ударного и вулканического происхождения. Дисс. на соиск. канд. хим. наук. Москва, ГЕОХИ, 2010, 128 с.
4. Горностаева Т.А., Мохов А.В., Карташов П.М., Богатиков О.А. Тип ударника, образовавшего кратер Жаманшин (Казахстан) // Петрология. 2018. Т. 26. № 1. С. 90-104.
5. Жаркова Е.В., Луканин О.А., Цехоня Т.И., Сенин В.Г. 2020. Определение редокс состояния импактитов из ударных кратеров эльгыгытгын и жаманшин электрохимическим

методом. Труды ВЭСМПГ-2020. Москва, 2010. С. 234-238.  
<http://www.geokhi.ru/DocLab17/RASEMPG-2020.pdf>

6. Кадик А.А., Луканин О.А., Жаркова Е.В., Фельдман В.И. Режим кислорода и водорода (воды) при формировании тектитов. // Геохимия. 2003. № 9, С.950-967.

7. Луканин О.А., Кадик А.А. Декомпрессионный механизм восстановления окисного железа тектитовых расплавов при их формировании в импактном процессе. // Геохимия, 2007. № 9. С. 933-961.

8. Луканин О.А., Жаркова Е.В., Сенин В.Г. Окислительно-восстановительное состояние тектитов из различных полей рассеяния по данным электрохимических определений собственной летучести кислорода. // Докл. РАН. Науки о Земле, 2021. Т. 497, № 2. С. 25–30.

9. Минеева Р.М., Бершов Л.В., Марфунин А.С., Фельдман В.И., Сперанский А.В. Структурные формы железа и марганца в тектитах и импактитах по данным ЭПР. // Минерал. Журнал. 1984. Т.6, № 2. С. 30-35.

10. Русаков В.С., Воловецкий М.В., Луканин О.А. Мессбауэровские исследования стекол ударного и вулканического происхождения. // Вест. Московского университета. Физика. 2007 №3. С. 57-62.

11. Фельдман В.И. Петрология импактитов. 1990. М.: Изд-во МГУ. 299 с.

12. Яковлев О.И., Диков Ю.П., Герасимов М.В. 1992. Проблемы окисления и восстановления в ударном процессе. // Геохимия. 1992. № 12. С. 1359 - 1370.

13. Barrat J. A., Jans B.M., Ammassé J., Rocchia R., Keller F., Poupeau G.R., Diemer E. Geochemistry and origin of Libyan Desert glasses // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V.61. P. 1953-1959.

14. Brett R. and Sato M. Intrinsic oxygen fugacity measurements on seven chondrites, a pallasite, and a tektite and redox state of meteorite parent bodies. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984.V. 48. P. 111-120.

15. Dressler B.D., Reimold W.U. Terrestrial impact rocks and glasses. // Earth-Science Reviews. 2001.V. 56. No 1-4. P. 205-284.

16. Engelhardt W.V., Luft E., Arndt J., Schock H., Weiskirchner W. Origin of moldavites. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1987. V. 51. P. 1425-1443.

17. Folco L, D'Orazio M, Gemelli M, Rochette P. Stretching out the Australasian microtektite strewn field in Victoria Land Transantarctic Mountains // Polar Science. 2016. V. 10. P.147-159

18. Fudali R.F., Dyar M.D., Griscom D.L., Schreiber H.D. The oxidation state of iron in tektite glass. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1987. V. 51. P. 2749-2756.

19. Osadchii V.O., Fedkin M.V., Osadchii E.G. Determination of the equilibrium  $fO_2$  in bulk samples of H, L, and LL ordinary chondrites by solid-state electrochemistry. // Meteoritics and Planetary Science. 2017. V. 52. № 10. P. 2275-2283.

20. Vishnevsky S.A., Raitala J. Native iron, wustite and magnetite in impactites of Janisjarvi and Grandos Craters (The Baltic shield) // 66<sup>th</sup> Annual Meteoritical Society Meeting, 2003. #5072.

21. Walter L.S., Doan A.S. 1969. Determination of the  $P_{O_2}$ -T equilibrium of indishinite tektite (abst.) // NASA Astrophysics Data System (ADS). Meteoritical Society. V.4. P. 295-296.

22. Wasson J.T. A thermal-plume origin of layered and splash-form tektites and Libyan Desert glass // Lunar and Planetary Science XLVIII. 2017, 2916.pdf

## REDOX REGIME DURING THE FORMATION OF IMPACT GLASSES

Lukanin O.A., Zharkova E.V.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow  
[lukanin@geokhu.ru](mailto:lukanin@geokhu.ru); [zharkova@geokhi.ru](mailto:zharkova@geokhi.ru);

**Abstract.** The data obtained by the authors on the measurement of the intrinsic fugacity of oxygen ( $f_{O_2}$ ) of impact glasses at temperatures of 800 – 1100°C and 1 atm, using the method of solid electrolytic cells, are summarized. The objects of study were samples of various types of tektites from the European (moldavite) and Australo-Asiatic (indoshinites, philippinites, australites) scatter fields, as well as melt impactites from the two impact craters Zhamanshin (Kazakhstan) and Elgygytgyn (Russia). The determinations of  $f_{O_2}$  for glasses from the Libyan desert are given for the first time. Comparison with  $f_{O_2}$  for volcanic glasses and rocks of various compositions demonstrates a significantly more reduced nature of tektite and, to a lesser extent, impactite glasses, which correlates with the lower  $Fe^{3+}/\square Fe$  ratios in them. At the same time, the reduction processes during the formation of the bulk of the impact melts, obviously, were not accompanied by the reduction of iron to a zero-valent state and the formation of a metallic phase. The occurrence of mineral phases in impact glasses containing various forms of iron (metallic iron with an admixture of Ni, as well as wustite, magnetite, hematite, etc.) is apparently associated with the nonequilibrium of the processes occurring at different stages of impact melts formation.

*Key words:* intrinsic oxygen fugacity, tektites, impactites, Libyan desert glasses, impact craters, Elgygytgyn, Zhamanshin, impact events

## О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФРАКЦИИ ЭНСТАТИТОВОГО АХОНДРИТА NORTON COUNTY.

Люль А.Ю., Лаврентьева З.А.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва.  
ajull@mail.ru*

**Аннотация.** В настоящей работе представлены результаты распространенностей элементов в магнитных фракциях из энстатитового ахондрита Norton County. Выявленные значительные различия в содержании и трендах фракционирования элементов в данных фракциях ахондрита свидетельствуют об их образовании в разных процессах. Подобие распространенности элементов в нодулях обрита и металле энстатитовых хондритов указывает на сохранение нодулями ахондрита первичного состава, определяемого процессами конденсации элементов в протопланетном облаке. Обедненный труднолетучим иридием металл матрицы Norton County является вторичным, образованным в результате частичного плавления первичного металла в родительском теле обрита.

*Ключевые слова:* энстатитовые ахондриты, магнитные фракции, распространенность элементов

Энстатитовые ахондриты или обриты, являются сильновосстановленными магматическими породами, многие из них брекчированы, и как предполагают, были образованы в результате плавления, фракционирования и дифференциации предшествующих литологий, сходных с энстатитовыми хондритами, что вытекает из их сходства химического, минералогического и изотопного составов (Keil, 20100. Обриты характеризуются очень низким (<0.4 мас. %) содержанием Fe, Ni – металла (Casanova и др., 1993), что является одной из причин ограниченного набора имеющихся данных по содержанию в нем сидерофильных микроэлементов, тренды фракционирования которых являются индикаторами процессов, действовавших на раннем этапе эволюции Солнечной системы.

По мнению Кейля (Keil др., 1989), обриты не образуются из известных EN или EL хондритов на их родительских телах. Они были образованы из материала, сходного с энстатитовыми хондритами, по крайней мере, на двух родительских телах: на родительском теле Shallowater и на родительском теле, на котором образовались все, другие обриты. Магматическая история родительского обритового астероида была выведена при изучении Norton County метеорита (Okada и др., 1988), в то время как доказательства ударного происхождения были найдены в Shallowater (Keil и др. 1989). Для многих обритов имеются только одиночные анализы металла. Исключением является Norton County, общей массой около 2 тонн, для которого получен наиболее полный набор данных по содержанию микроэлементов как в тонкозернистой фракции (металл матрицы), так и в крупных нодулях металла обрита (Casanova и др., 1993; Wänke и др., 1070; Lyul и др., 2007). В настоящей работе обобщены имеющиеся данные по содержанию микроэлементов в этих двух фракциях металла Norton County и рассмотрены корреляционные взаимосвязи между различными элементами, характеризующие первичные процессы, протекавшие в период конденсации элементов в протопланетном облаке, вторичные - в родительском теле энстатитовых метеоритов. Определения содержаний элементов в наших фракциях проводились в Центральной лаборатории анализа вещества ГЕОХИ РАН оптимизированным вариантом инструментального нейтронно-активационного анализа. Метод разработан для анализа внеземного вещества (Колесов 2001).

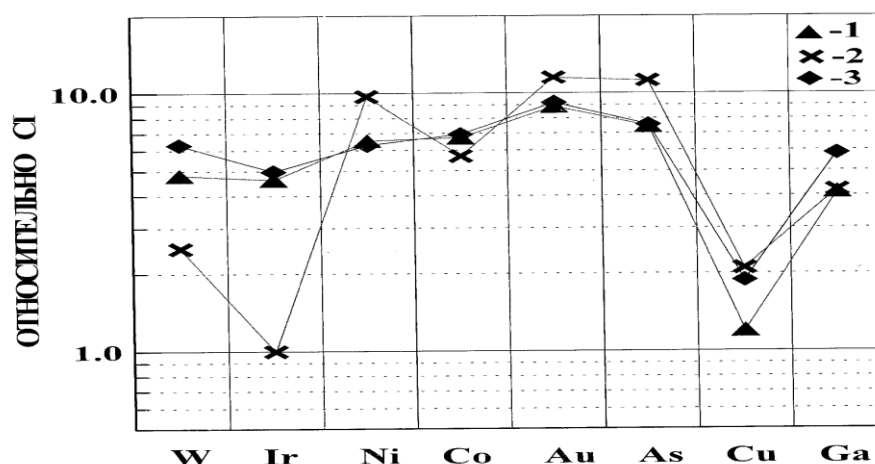
**Результаты и их обсуждение.** Данные по среднему составу металла обрита Norton County приведены в табл.1, а распределение элементов в двух фракциях металла и в металле энстатитовых хондритов на рис 1.



**Таблица 1.** Среднее содержание элементов в нодулях и тонкозернистом металле обрита Norton County (Casanova и др., 1993; Wänke и др., 1070; Lyul и др., 2007). (Ni в %; другие элементы в мкг/г)

	Нодули		Металл матрицы	
	n=9	$\sigma$ , %	n=3	$\sigma$ , %
W	0.48±0.06	11.5	0.25±0.05	20.0
Ir	2.12±0.94	44.3	0.46±0.09	19.2
Ni	7.00±0.43	6.1	10.1±0.8	7.9
Co	3411±328	9.6	2923±136	4.6
Au	1.28±0.15	11.7	1.66±0.23	14.0
As	13.7±1.5	10.1	20.6±2.5	12.1
Cu	145±10	6.7	253±62	24.6
Ga	40.5±9.2	22.7	41.4±1.6	3.9

Как следует из таблицы, наблюдаются значительные различия в составе двух фракций металла Norton County. При одинаковом содержании Ga и близком содержании Co тонкозернистый металл обеднен тугоплавкими W, Ir и обогащен более летучими Ni, Au, As и Cu. Эти различия в содержании элементов свидетельствуют о разных процессах генезиса этих фракций металла.



**Рис. 1.** Относительная распространенность элементов в металле обрита Norton County (1- нодули; 2 - тонкозернистый металл) и металле энстатитовых хондритов (3), (Табл. 1.; Lyul и др., 2007; Kong и др. 1997; Лаврухина и др. 1982).

Из подобия трендов фракционирования элементов в нодулях металла обрита и в металле энстатитовых хондритов (Рис.1) следует, что в процессе образования в протопланетном облаке нодули не претерпели значительного фракционирования элементов и частично сохранили свой первичный состав. Однако, наблюдаемые вариации содержания в них элементов (Табл.1.) свидетельствуют, что в родительском теле нодули подвергались воздействию возможно термических процессов, приведших к достаточно сильной неоднородности их состава.

Анализ имеющихся данных по содержанию сидерофильных элементов в металле Norton County (Casanova и др., 1993; Wänke и др.,1070; Lyul и др., 2007) выявил ряд закономерностей в распределении элементов в этой фазе обрита. Так можно отметить наличие для всего металла положительных корреляций между содержаниями Ni, Au и As:  $r=0.92$  (Ni-Au),  $r = 0.85$  (Ni – As) и  $r = 0.82$  (Au – As). Данные по содержанию этих элементов расположены вдоль линии, соответствующей CI – хондритам, т. е. соотношения между ними близко к космическому. На графиках Ni – Co и Ir – Ni нодули и тонкозернистый металл образуют четко разделенные кластеры. Летучий Ga в нодулях металла коррелирует с

умеренно летучими Ni ( $r = 0.79$ ), Au ( $r = 0.75$ ) и As ( $r = 0.58$ ), точки на графике Ga vs Co образуют параболу, в центре которой находятся данные для тонкозернистого металла. Таким образом, в металле Norton County можно выделить три процесса фракционирования элементов, приведшие к трендам, подобным в металле энстатитовых хондритов (нодулы), характерным для процесса фракционной кристаллизации металла (тонкозернистый металл) и к значительным вариациям содержания элементов в нодулах обрита, значительно превышающим таковые для металла энстатитовых хондритов.

Предполагается, что сосуществование в металле обрита Norton County фракций с различными вариациями сидерофильных элементов согласуется с моделью ударного разрушения первичного родительского тела энстатитовых метеоритов (Okada и др, 1988). В этом случае тонкозернистый металл с признаками фракционной кристаллизации может быть остатками ядра разрушенного тела, а индуцированное ударами плавление родительского тела привело к частичному изменению первичного состава нодулей металла на границе ядро - мантия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Casanova I., Keil K., Newsom H.E. (1993). Composition of metal in aubrites; constrains on core formation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* V. 57. P. 675– 682.
2. Keil K. (2010). Enstatite achondrite meteorites (aubrites) and the histories of their asteroidal parent bodies. *Chem. Der Erde* - 70. - P. 295 – 317.
3. Keil K., Ntaflou T., Taylor G.J., Brearley A. J., Newsom H. E., Roming A. D. Jr. (1989). The Shallowater aubrite evidence for origin by planetesimal impacts. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* V. 53. P. 3291 – 3307.
4. Колесов Г.М., Шубина Н. А., Люль А.Ю. (2001). Оптимизация инструментального нейтронно- активационного анализа внеземного вещества: фрагментов лунных пород, метеоритов, хондр и ультратугоплавких включений. // *Журнал аналитической химии.* Т. 56. №11. С. 1169 -1172.
5. Kong P., Mori T. Ebihara M. (1997). Composition continuity of enstatite chondrites and implications for heterogeneous accretion of the enstatite chondrite parent body.// *Geochim. Cosmochim. Acta.* V. 61. P. 4895 – 4914.
6. Лаврухина А. К., Люль А. Ю., Барышникова Г. В. (1982). О распределении сидерофильных элементов в Fe, Ni –фаза обыкновенных и энстатитовых хондритов. *Геохимия.* №5. С. 645 – 663.
7. Lyul A. Yu., Lavrentjeva Z. A. and Kolesov G. M. (2007). Trace element fractionation in metal of aubrites. *Lunar. Planet. Sci.* XXXVIII # 1059 pdf.
8. Okada A., Keil K., Taylor G. T., Newsom H. (1988). Igneous history of the aubrite parent asteroid: evidence from Norton County enstatite achondrite. *Meteoritics*, 23, pp. 59 – 74.
9. Wänke H., Wlotzka F., Jagoutz E., Begemann F. (1970). // *Proc. Apollo II Lunar Sci. Conf.*, V1. P. 931 -935.

#### ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE METALLIC FRACTION OF ENSTATITE ACHONDRITE NORTON COUNTY.

Lyul A.Yu Lavrentieva Z.A.

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

**Abstract.** This paper presents the results of element abundances in magnetic fractions from Norton County enstatite achondrite. The revealed significant differences in the content and trends in the fractionation of elements in these achondrite fractions indicate their formation in different processes. The similarity of abundance of elements in obrite nodules and metal of enstatite chondrites indicates that achondrite nodules retain the primary composition determined by the processes of elemental condensation in the protoplanetary cloud. The iridium-depleted metal of the Norton County matrix is secondary, formed as a result of partial melting of the primary metal in the parent orbit body.

**Keywords:** enstatite achondrites, magnetic fractions, abundance of elements.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛУННОГО ГРУНТА-АНАЛОГА VI-75 ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Уварова А.В., Агапкин А.И.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского  
Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)  
uvarova@geokhi.ru*

**Аннотация.** Разработанный лабораторией Геохимии Луны и планет лунный грунт-аналог VI-75 имитирует физические и механические свойства поверхностного лунного реголита, однако для испытаний буровых установок и грунтозаборных устройств предстоящих миссий, предназначенных для южного полюса Луны, требуется изучить свойства замороженного лунного грунта. Данное исследование направлено на изучение свойств грунта-аналога VI-75 с разной влажностью при отрицательных температурах. Проведены испытания одноплоскостным срезом с целью определения прочностных характеристик: удельное сцепление и угол внутреннего трения. Результаты показали, что при температуре  $-45 - -55$  °С удельное сцепление возрастает примерно в 3 раза при влажности 5 % по сравнению с сухим грунтом.

*Ключевые слова:* грунт-аналог, мерзлый грунт, VI-75

*Введение.* Современные исследования Луны направлены в том числе на изучение полярных областей. В данных районах, может присутствовать лед и, согласно различным оценкам, его содержание может достигать 4% по массе (Гришакина Е.А., Слюта Е.Н., 2021). Он очень сильно влияет на механические свойства грунтов (Роман, 2003) и может повышать прочностные свойства в несколько раз. Данным фактом не следует пренебрегать при миссиях, целью которых является бурение и забор грунта, а также его зондирование. В связи с этим, исследование направлено на изучение лунного грунта-аналога с разной влажностью при отрицательных температурах. В качестве грунта-аналога использовали ранее разработанный лабораторией Геохимии Луны и планет лунный грунт-аналог VI-75 (Slyuta et al., 2021), который имитирует физические и механические свойства поверхностного лунного реголита.

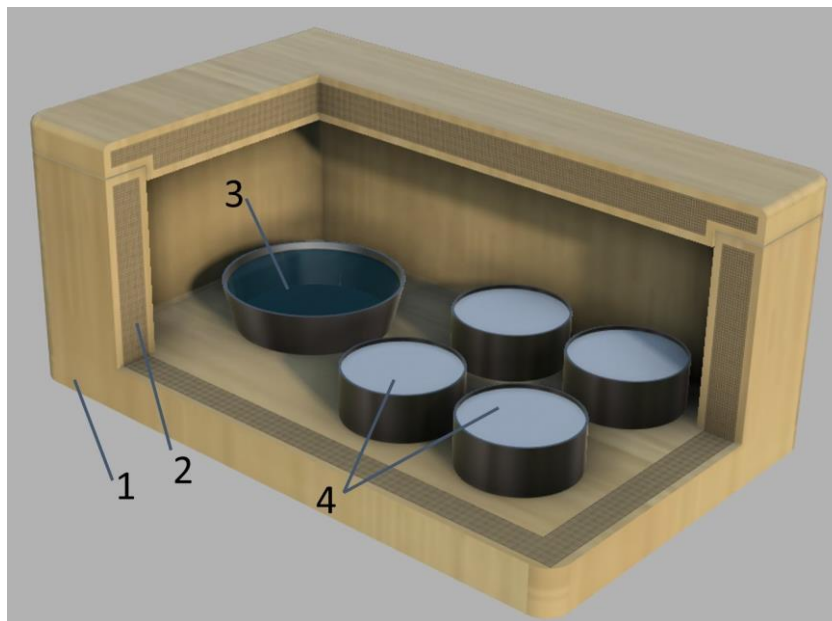
*Методы исследования.* Основными прочностными свойствами в механике грунтов являются угол внутреннего трения и удельное сцепление. Первый параметр характеризует отношение нормальных и касательных сил, необходимых для разрушения образца, второй же показывает сопротивление касательным силам, без воздействия нормальных сил. Данные характеристики определяли одноплоскостным срезом. Этот метод основан на теории Мора-Кулона: разрушение материалов происходит при определенном соотношении нормальных и касательных напряжений.

Опыты проводили при трех значениях вертикальной нагрузки, минимальное напряжение приняли 50 кПа, так как оно близко к бытовому давлению грунтов плотного сложения на глубине 60 см и далее. Последующие стадии нагружения выбраны как удвоенные значения предыдущей ступени.

Смесь VI-75 замешивали равномерно с необходимым количеством воды, до достижения одинаковой влажности внутри образца. Значения влажности задавали 5% и 10% по массе. Полученную смесь помещали в цилиндрические кольца высотой 35 мм и диаметром 71 мм, это специальные формы для подготовки образцов к испытаниям на срез, и уплотняли до  $\rho = 1,75$  г/см<sup>3</sup>. Кольца заблаговременно смазывали вазелином, чтобы замерзшие образцы было проще продавливать в установку для испытаний.

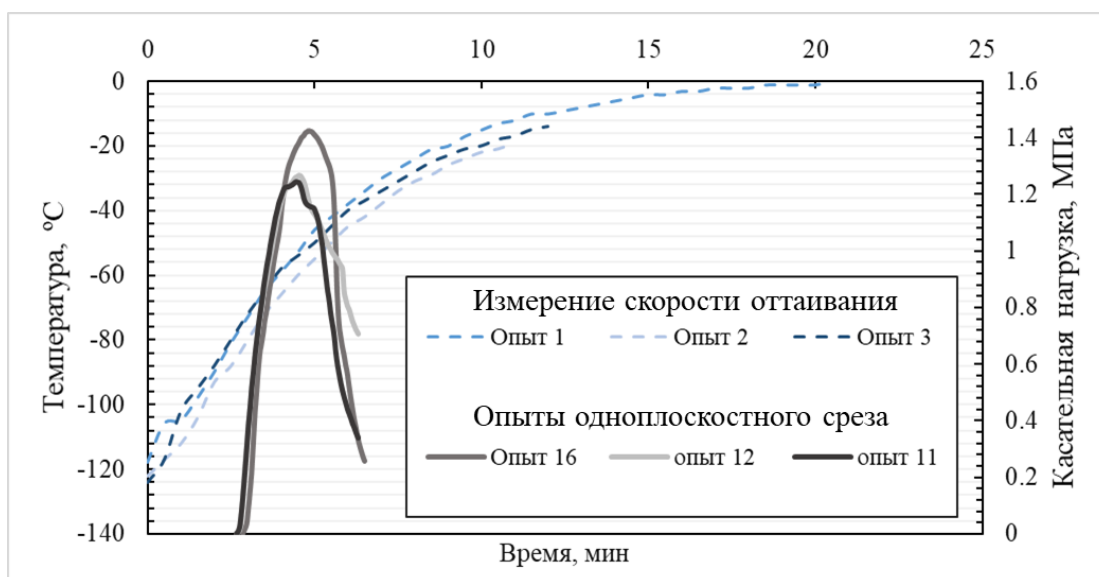
Подготовленные образцы помещали в ящик, сделанный из изоляционного материала. В отдельную емкость заливали жидкий азот для быстрой заморозки образцов. Они замерзали до минимально возможной температуры  $-110 - -120$  °С в течение 2 – х часов (Рис. 1).

Начальный этап исследований не предполагал использования морозильных камер с большой вместимостью, чтобы весь прибор для одноплоскостного среза смог туда поместиться, к тому же он не предназначен для работы с такими низкими температурами, поэтому опыты проводили при температуре  $+13 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Подобные условия непременно привели к повышению температуры образцов, поэтому дополнительно измерили скорость оттаивания образцов. В результате большого количества опытов (около 20), отбирались 9 наиболее близких друг к другу, по 3-и результата на каждую ступень нормальной нагрузки.



**Рис. 1.** Схема подготовки образцов к испытаниям: 1— ящик из оргалита, 2 – теплоизолятор, 3 – жидкий азот, 4 – образцы в металлических формах.

*Результаты.* Измерение скорости оттаивания показало значительный рост температуры с  $-120 \text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-50 \text{ }^{\circ}\text{C}$  за 5 минут, дальше скорость снижается и, при приближении к нулю, график асимптотически приближается к нулю, что вполне объяснимо началом фазового перехода водяного льда (Рис 2).



**Рис 2.** График оттаивания образцов с 10% влажностью и результаты испытаний 3-х образцов при нормальной нагрузке 0,1 МПа.

Сопоставление результатов среза с графиком скорости оттаивания демонстрирует, что пиковое значение касательной нагрузки достигается на 5 минуте опыта, температура образцов при этом от  $-45^{\circ}\text{C}$  до  $-55^{\circ}\text{C}$ . Касательное напряжение также изменяется от 1,26 до 1,42 МПа. Образцы с большим разбросом значений касательного напряжения и выходящие за пределы статистической погрешности выбрасывались из общей выборки. Таким образом, за счет большого количества опытов можно полагать, что все выбранные испытания были на образцах с температурой около  $-45 - -55^{\circ}\text{C}$  на момент разрушения.

Испытания одноплоскостным срезом образцов с влажностью 5% показали, что угол внутреннего трения равен  $66,8 \pm 0,9^{\circ}$  и удельное сцепление  $163,9 \pm 28,4$  кПа. Данные характеристики возросли до значений  $\varphi = 74,9 \pm 0,67^{\circ}$  и  $c = 486,2 \pm 72,9$  кПа с увеличением суммарной весовой влажности до 10% (Рис. 3).

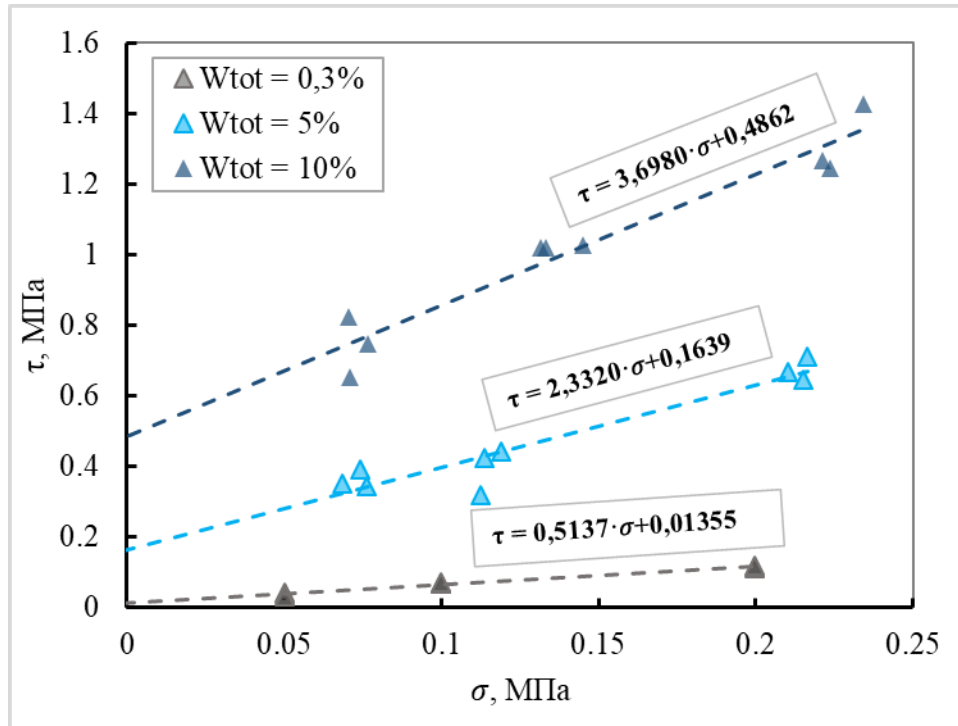


Рис. 3. Результаты испытаний для образцов с плотностью  $1,75 \text{ г/см}^3$  и разными значениями влажности.

### Выводы.

Проведенные опыты одноплоскостным срезом на мерзлом VI-75 с влажностью 5% и 10% при температуре  $-45 - -55^{\circ}\text{C}$ , а также его сопоставление результатов с сухим образцом, влажность которого не более 0,3%, показали, что угол внутреннего трения сильно возрос при влажности 5% до  $66,8^{\circ}$  и до  $74,9^{\circ}$  при  $W=10\%$ . Удельное сцепление возросло еще больше и стало  $163,9$  при  $W=5\%$ , а при влажности 10% оно равно  $486,2$  кПа. Таким образом, наличие льда в лунном реголите может существенно увеличить его прочностные характеристики.

Дальнейшие исследования будут направлены на способы проведения испытаний при постоянной температуре образцов, а также определение других механических характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гришакина Е.А., Слюта Е.Н. Возможные запасы водяного льда в лунных полярных областях // Сборник трудов XVIII Конференция молодых ученых «Фундаментальные и прикладные космические исследования». М.: ИКИ РАН. 2021. С. 74-78.
2. Роман Л.Д. Механика мерзлых грунтов Механика мерзлых грунтов М.: Наука/Интерпериодика, 2002. 425 с.
3. Slyuta E.N., Grishakina E.A., Makovchuk V. Yu., Agapkin I.A. Lunar soil – analogue VI – 75 for large – scale experiments // Acta Astronautica. V. 187, 2021. P. 447 – 4573.

**EXPERIMENTAL RESEARCH OF THE LUNAR SOIL-ANALOGUE VI-75 UNDER  
NEGATIVE TEMPERATURE**

**Uvarova A.V., Agapkin I.A.**

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS  
uvarova@geokhi.ru*

**Abstract.** Soil imitator VI-75 was developed by the Laboratory of geochemistry of Moon and planets to imitate the physical and mechanical properties of the surface lunar regolith. However, for experiments with drilling equipment designed for south pole region of the Moon, the study of properties of frozen soils was required. This work directed to studying the properties of VI-75 with different water contents at sub-zero temperatures. Shear tests were used for determination of strength characteristics: specific cohesion and angle of internal friction. The results showed that at a temperature from -45 to -55 °C and a water content of 5%, the specific cohesion is about 3 times higher compared to dry soil.

*Key words: soil-analogue, frozen soil, VI-75*

## БАЗОВЫЕ ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПЛАНЕТАРНЫХ СИСТЕМ

Устинова Г.К.

*Институт геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ РАН), Москва*  
[ustinova@dubna.net.ru](mailto:ustinova@dubna.net.ru)

**Аннотация.** Энергопоступление в межзвездную среду нашей Галактики от вспышек сверхновых равномерно заполняет ее впрыснутым веществом. Именно последующие базовые магнитогидродинамические процессы разделения вещества по массе приводят к образованию планетарных систем. Рассмотрены такие процессы, как диффузионное ускорение частиц в ударных волнах, вихревые вращения вещества вокруг гравитационных центров, движение вещества внутри вихрей, приводящее к консолидации вещества и формированию планетезималей. На более поздней стадии рассмотрены особенности ударных процессов при соударении тел, в частности, при высокотемпературных расплавах вещества на примере структурных признаков образования и эволюции палласитов.

*Key words:* *вспышки сверхновых; магнитогидродинамические процессы; гравитация; планетообразование*

Проблемы образования планет до сих пор не достигли окончательного согласованного решения (см., например, Маркелова и Снытников, 2012). Наиболее реальным выглядит подход, основанный на идее формирования первичных планет в результате слияния пылевых частиц молекулярных облаков в постепенно все более крупные частицы и созданию планетезималей (Weidenschilling, 1980; Weidenschilling and Cuzzi, 1993). Такие, уже достаточно крупные тела аккумулируют в течение длительного времени окружающую пылевую составляющую и, сталкиваясь друг с другом, приводят в упругом и неупругом столкновениях к формированию разного типа планет (Pollack, 1984).

При этом встает ключевой вопрос: откуда в молекулярных облаках возникли пылевые частицы? Приходится допустить, что исходными условиями формирования планетарных систем являлись какие-то магнитогидродинамические процессы разделения вещества по массе и наличие гравитационных центров, удерживающих вокруг себя локальные группы образованных тел.

В настоящее время считается общепризнанным, что основное энергопоступление в межзвездную среду нашей Галактики обеспечивают вспышки сверхновых (Березинский и др., 1990). Надежным обоснованием этой гипотезы послужило открытие универсального механизма ускорения космических лучей в ударных волнах, сопровождающих вспышки сверхновых (Ellison and Eichler, 1984).

При движении сброшенного вещества сверхновой в турбулентной межзвездной среде формируется ударная волна, представляющая собой магнитогидродинамический разрыв, на фронте которой в области сжатия вещества регулярное магнитное поле испытывает скачок и, к тому же, развивается стохастическое магнитное поле плазменной турбулентности, что создает рассеивающие центры для диффузионного рассеяния заряженных частиц.

Физический смысл механизма ускорения состоит в том, что в результате диффузионного рассеяния заряженные частицы могут многократно пересекать область сжатия на фронте волны, приобретая в возникающих индукционных электрических полях прирост энергии, т.е. чем дольше частицы удерживаются в области фронта волны, тем сильнее они ускоряются. Иначе, чем больше скорость частицы, и, следовательно, ее пробег до рассеяния, тем чаще и с более далеких расстояний частица может вернуться в область

фронта и получить прирост скорости. В результате формируется степенной спектр частиц по импульсу, что в релятивистском случае равносильно степенному энергетическому спектру  $F(E) \sim E^{-\gamma}$ , с показателем  $\gamma = (\sigma+2)/(\sigma-1)$ , где  $\sigma$  – степень сжатия вещества на ударном фронте. Аналогично, обладающие большим пробегом тяжелые ионы, будут обладать приоритетом ускорения, что приводит к обогащению спектра тяжелыми ионами пропорционально  $A/Z$ , где  $A$  – массовое число, а  $Z$  – заряд иона. Характерно поэтому, что при высоких энергиях частиц ( $\geq 10^{15}$ - $10^{17}$  эВ) спектр, практически, на  $\sim 100\%$  состоит из железа (Haungs, 2009).

Перекачивание частиц из низко-энергичной области спектра в его высокоэнергичную часть приводит к увеличению потоков ядерно-активных частиц выше пороговой энергии ядерных реакций и, соответственно, к увеличению скоростей образования изотопов в реакциях расщепления (Устинова, 2013). Кроме того, изменение энергетического спектра ядерно-активных частиц приводит к изменению средневзвешенных по спектру сечений образования многих изотопов, функции возбуждения которых чувствительны к форме спектра частиц. В результате, в резервуарах, переработанных ударными волнами, например, в расширяющихся оболочках сверхновых, формируются совершенно другие соотношения изотопов и элементов, чем в веществе, не затронутом такой переработкой. Действительно, в образцах внеземного вещества наблюдаются многочисленные изотопные аномалии, которые могли быть обусловлены такими нарушениями изотопных соотношений (Устинова, 2013).

Таким образом, уже на самой ранней стадии формирования Солнечной системы ее вещество испытывало сепарацию по массе из-за того, что в магнитогидродинамических процессах ускорения именно более тяжелые частицы приобретали большую скорость. Уже на стадии такой простейшей дифференциации при вращении в гравитационном поле Солнца (ускорение свободного падения  $g = 274.1$  м/сек<sup>2</sup>) формируются устойчивые слои вращения вещества (будущие орбиты небесных тел разных размеров и плотности) на разных гелиоцентрических расстояниях. В каждом таком слое в условиях магнитогидродинамической турбулентности развиваются вихри (vortexes) разного масштаба, что приводит к началу консолидации вещества. Дело в том, что при движении внутри вихря тоже происходит сепарация вещества пропорционально массе ( $\rho = m/V$ , где  $\rho$  - плотность вещества,  $m$  – его масса, и  $V$  – объем). В частности, на орбите Земли (1 а.е.) при ускорении свободного падения  $g = 9.8$  м/сек<sup>2</sup> тела большей плотности быстрее достигают вершины вихря (vertex of a vortex) (Ustinova, 2006). Это свидетельствует о том, что процессы сепарации вещества по массе были одним из важных факторов формирования и эволюции тел Солнечной системы с самой ранней стадии ее зарождения.

Возможно, свидетельством таких процессов являются палласиты, очень редкий тип железокремнистых метеоритов, для которых характерно видимое внедрение оливиновых зерен в железоникелевую матрицу. До сих пор нет согласованной версии их происхождения. Однако, Андерс (E. Anders) уже в 1964 году предполагал их формирование в переходной зоне между ядром и мантией родительского тела (Anders, 1964). В настоящее время концепция дифференциации вещества в переходной зоне в проблеме происхождения палласитов принята многими авторами (Tarduno et al., 2012; Scott and Taylor, 1991, и др).

Большой интерес вызывает палласит Сеймчан, найденный в Магаданской области в 1967 году, причем отдельные его фрагменты попадаются и до сих пор. Его особенностью являются наблюдаемые в отдельных местах сдвиги оливиновых кластеров относительно железоникелевой матрицы, так что становятся заметными узоры из видманштеттеновых линий, свидетельствующие о кристаллизации металла в условиях космоса на протяжении



миллиардов лет, т.е. о солидном возрасте этого палласита, об его образовании на самой ранней стадии зарождения Солнечной системы.

Наличие таких сдвигов может указывать на ударное событие в истории родительского тела Сеймчан (Хисина и др., 2020), возможность которых предполагается в гипотезах происхождения и других палласитов. Естественно, что при этом снова возникает сепарация вещества по массе, но ее эффект противоположен двум предыдущим рассмотренным процессам: в момент удара наиболее легкие частицы приобретают наибольшую скорость. Особенностью ударных процессов при космических скоростях являются высокие температуры и плавление вещества, что позволяет понять многие наблюдаемые эффекты в палласите Сеймчан, что подробно исследовано в (Хисина и др., 2020). В частности, при локальном ударном плавлении происходит округление изначально угловатых и осколочных зерен оливина и соседних областей вмещающей железоникелевой матрицы. Одним из механизмов дифференциации такого смешанного расплава может стать разная плавучесть (buoyancy) смешиваемых компонент (Scott and Taylor, 1991), т.е., опять-таки сепарация по массе: лучшей плавучестью обладают более легкие частицы (плотность оливина  $\sim 3.4$  г/см<sup>3</sup>, а железа  $\sim 7.8$  г/см<sup>3</sup>). В результате имеющихся исследований складывается возможный непротиворечивый сценарий происхождения палласита Сеймчан при столкновении железного метеорита с верхними слоями оливиновой мантии астероида.

Округлые оливиновые зерна палласитов являются прекрасным материалом для поиска следов (треков) тяжелых и сверхтяжелых ядер в космических лучах, что связано с проблемой существования островов стабильности в Периодической системе элементов (Алексеев и др., 2019). Имеющиеся, в первом приближении, оценки заряда трех зарегистрированных частиц соответствуют  $105 < Z < 130$ , что соответствует ожиданиям. Исследование треков в оливинах палласита Сеймчан может дать новые обнадеживающие результаты, подтвердить теоретические предсказания и оправдать усилия по их синтезу в земных условиях.

*Работа выполнена по теме госзадания ГЕОХИ РАН.*

*Выражаю благодарность Т. А. Павловой за помощь в работе.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев В.А., Багуля А.В., Волков А.Е. Гиппиус А.А., Гончарова Л.А., Горбунов С.А., Грачев В.М., Дашкина А.Б., Калинина Г.В., Коновалова Н.С., Окатьева Н.М., Павлова Т.А., Полухина Н.Г., Старков Н.И., Тан Найнг Со, Чернявский М.М., Щедрина Т.В. Изучение радиационной истории палласитов методом трекового анализа. 2019. Краткие сообщения по физике, № 8, С. 15-22. <https://ksf.lebedev.ru/contents.php?post=1&year=2019&number=08&z=0>
2. Березинский В.С., Буланов С.В., Гинзбург В.Л., Догель В.А., Птускин В.С., 1990. Астрофизика космических лучей. М: Наука, 1990.
3. Маркелова Т.В., Снытников В.Н. Моделирование процесса планетообразования в околозвездных дисках. 2012. Вычислительные методы и программирование. 2012. Т. 13. С. 443-451.
4. Устинова Г.К. Реакции расщепления в ударных волнах при вспышках сверхновых и смежные проблемы, 2013. Ядерная физика. 2013. Т.76. №5. С. 659-701.
5. Хисина Н. Р., Бадюков Д. Д., Сенин В. Г., Бурмистров А. А., 2020. Признаки локального ударного плавления в метеорите Сеймчан. Геохимия. 2020, Т. 65, № 9, С. 849-860.
6. Anders E., 1964. Origin, age, and composition of meteorites. Space Science Reviews, 1964.V.3. P. 583–714.
7. Ellison D. C., Eichler D., 1984. Monte Carlo shock-like solutions to the Boltzmann equation with collective scattering. Astrophys. J. 1984. V. 256. P. 691-701.

8. Haungs A., 2009 (KASCADE –Grande Colaboration). Highlight talk at 31-st ICRC. Lodz, 2009. <http://icrc2009.uni.lodz.pl/dl.php?fname=haungs.pdf>
9. Pollack J.B. 1984. Origin and history of the outer planets: theoretical models and observations L constraints. Annual Review of Astronomy and Astrophysics. 1984. V. 22, P. 389–424.
10. Scott E.R.D., Taylor G.J., 1991. Origins of pallasites at the core–mantle boundaries of asteroids. The 21<sup>st</sup> LPSC. 1991. P. 1119-1120.
11. Tarduno, J.A., Cottrell,R.D, Nimmo,F., Hopkins,J., Voronov,J., Erickson,A., Blackman,E., Scott,E.R., McKinley,R.. 2012. Evidence for a dynamo in the main group pallasite parent body. //Science. 2012. V. 338. P. 939-942. (doi:10.1126/science.1223932)
12. Ustinova G.K., 2006. Possible Role of the Type Ia Supernova in Formation of the Solar System. Geophysical Research Abstracts. V. 8. 00028. 2006. SRef-ID: 1607-7962/gra/EGU06-A-00028. European Geosciences Union, 2006.
13. Weidenschilling S.J. 1980. Dust to planetesimals - settling and coagulation in the solar nebula. Icarus. 1980., V. 44, P. 172–189.
14. Weidenschilling S.J., Cuzzi J.N. 1993. Formation of planetesimals in the solar nebula. Protostars and Planets III. Tucson: Univ. of Arizona Press, 1993. P. 1031–1060.

## **BASIC PROCESSES OF MATTER SEPARATION AT THE FORMATION OF PLANETARY SYSTEMS**

**Ustinova G. K.**

*Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEOKHI) of RAS, Moscow*  
[ustinova@dubna.net.ru](mailto:ustinova@dubna.net.ru)

**Abstract.** The energy income into the interstellar medium of our Galaxy due to supernova outbursts fills it homogeneously with the injected matter. The planet formation in the cosmic space implies, at least, the separation of cosmic matter by mass. The possible basic magneto-hydrodynamic processes (e.g., the diffusion acceleration of particles in shock waves, the motion of matter inside vortexes, the behavior of matter in shock events and the picture of motion in the mixed molten matters), which lead to such separation of the matter, are considered. Some possible impacts of the processes during the formation and evolution of the pallasites are discussed.

*Keywords: supernova flares; magneto-hydrodynamic processes; gravitation; planet formation.*

**К ВОПРОСУ О ФАЗЕ-НОСИТЕЛЕ ИЗОТОПНО-АНОМАЛЬНОЙ КОМПОНЕНТЫ Xe-pr2 В ОБОГАЩЕННЫХ НАНОАЛМАЗАМИ ФРАКЦИЯХ МЕТЕОРИТОВ****Фисенко А.В., Семенова Л.Ф., Павлова Т.А.***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского. РАН, Москва  
[anat@chgnnet.ru](mailto:anat@chgnnet.ru)*

**Аннотация.** Содержания предполагаемых нами потенциально первичных компонентов ксенона Xe-pr1, Xe-pr2, а также Xe-P3 и Xe-S, были вычислены по литературным данным для ксенона, выделенного при ступенчатом пиролизе различающихся по эффективности образования коллоидно-подобной взвеси обогащенных нанодиазмом фракций метеорита Allende. Результаты сопоставления полученных содержаний компонентов ксенона и их кинетики выделения в сочетании с полученными нами ранее аналогичными данными для других метеоритов послужили основанием для следующего вывода. Фазой-носителем изотопно-аномальной компоненты Xe-pr2 в обогащенных нанодиазмом фракциях таких метеоритов как Orgueil (C1), Indarch (EH3.4) и Allende (CV3), резко различающихся условиями термального метаморфизма их родительских тел, является, наиболее вероятно, популяция зерен SiC-X. Эта популяция зерен крайне мелкозернистая, и эти зерна образованы при эволюции вещества сверхновой II типа. Ксенон компонентов Xe-pr2 и Xe-S содержится, вероятно, в разных по энергии их активации местах кристаллической решетки зерен SiC-X.

*Ключевые слова:* нанодиазм, компоненты ксенона, зерна SiC-X

**Введение.** Идентификация фазы-носителя компоненты Xe-pr2 – одно из направлений исследования протопланетного вещества на основании вычисленных содержаний, предполагаемых нами (Фисенко, Семенова, 2022) как потенциально первичных (исходных) компонентов Xe-pr1, Xe-pr2, Xe-P3, а также Xe-S в обогащенных нанодиазмом фракциях различных метеоритов. Ксенон компоненты Xe-pr2 состоит, в основном, как и компонента Xe-pr1, из изотопов  $^{124,126}\text{Xe}$ ,  $^{134,136}\text{Xe}$ , образованных в процессе нуклеосинтеза при взрыве сверхновой II типа (Фисенко, Семенова, 2022). Вместе с тем, выделение основного количества компоненты Xe-pr2 происходит при более высокой температуре, чем компоненты Xe-pr1. То есть термостабильность фазы-носителя компоненты Xe-pr2 выше, чем таковая для зерен нанодиаза, принятых как фаза-носитель для Xe-pr1, являющейся субкомпонентой Xe-NL (Huss, Lewis, 1994a). Сопоставления вычисленных содержаний вышеуказанных потенциально первичных компонентов ксенона в одной из обогащенных нанодиазмом фракции метеорита Allende (CV3), а именно, в DM фракции, и кинетики их выделения показали, что фазой-носителем компоненты Xe-pr2 могут быть зерна SiC-X, образованные при эволюции сверхновой II типа (Fisenko, Semjonova, 2022).

В данной работе мы приводим результаты анализа вычисленных потенциально первичных компонентов ксенона в обогащенных нанодиазмом фракциях DN и DK метеорита Allende (CV3) (Lewis, Anders, 1988), в сочетании с данными, полученными нами ранее для DM фракции. Все эти фракции были выделены на основании различной эффективности образования их зернами коллоидно-подобной взвеси при сепарации кислотно-нерастворимого остатка (КНО) метеорита Allende (CV3). В этом аспекте DN и DK фракции являются наиболее легко- и трудно-взмучиваемыми частями КНО, соответственно. DM фракция – промежуточная между ними. Содержание и изотопный состав ксенона, выделенного из этих фракций при ступенчатом пиролизе, в указанной выше работе измерены с высокой точностью. Все эти факторы сыграли важную роль при идентификации фазы-носителя изотопно-аномальной компоненты Xe-pr2 метеорита Allende (CV3) в результате

сопоставления вычисленных содержаний компонентов ксенона и кинетики их выделения при пиролизе DN, DM и DK фракций.

### Содержания потенциально первичных компонентов ксенона в обогащенных наноалмазом фракциях метеорита Allende

Определение содержания компонентов Xe-P3, Xe-pr1, Xe-pr2 и Xe-S во фракциях DN и DK проводилось при использовании данных для содержаний изотопного состава ксенона в этих фракциях, приведенных в работе (Lewis, Anders, 1988).

При расчетах учитывалось, что благородные газы в выделенных обогащенных наноалмазом фракциях также содержат Xe-S, фазой-носителями которой являются нанозерна SiC. Расчеты проводились с использованием следующих уравнений:

$$X + Z + Y + V = [^{132}\text{Xe}]_m; \quad (1)$$

$$(^{130}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})_{\text{P3}} \times X + (^{130}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})_{\text{S}} \times V = (^{130}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})_m \times [^{132}\text{Xe}]_m; \quad (2)$$

$$(^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})_{\text{P3}} \times X + (^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})_{\text{pr2}} \times Z + (^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})_{\text{pr1}} \times Y + (^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})_{\text{S}} \times V = (^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})_m \times [^{132}\text{Xe}]_m; \quad (3)$$

$$(^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})_{\text{P3}} \times X + (^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})_{\text{pr2}} \times Z + (^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})_{\text{pr1}} \times Y + (^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})_{\text{S}} \times V = (^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe})_m \times [^{132}\text{Xe}]_m; \quad (4)$$

где переменные X, Z, Y, V - это содержания  $^{132}\text{Xe}$  компонентов Xe-P3, Xe-pr2, Xe-pr1 и Xe-S, соответственно. Индексы P3, pr2, S и pr1 относятся к изотопному составу компонентов ксенона (табл. 1), а индекс m - к измеренным содержаниям  $^{132}\text{Xe}$  и изотопным отношениям ксенона при пиролизе сепаратов метеоритов в работе (Lewis, Anders, 1988).

**Таблица 1.** Изотопный состав компонентов ксенона ( $^{132}\text{Xe} \equiv 100$ ).

Компонент	$^{124}\text{Xe}$	$^{126}\text{Xe}$	$^{128}\text{Xe}$	$^{129}\text{Xe}$	$^{130}\text{Xe}$	$^{131}\text{Xe}$	$^{134}\text{Xe}$	$^{136}\text{Xe}$
Xe-P3	0.451(6)	0.404 (4)	5.06 (2)	104.2(4)	15.91 (2)	82.32(10)	37.70(10)	31.0
Xe-S	0	0.033(19)	21.59(14)	11.8 (1.1)	48.26(42)	18.6 (1.2)	2.22(53)	0.34
Xe-pr1	13.68	5.99	41.57	151.6	0	153.4	914.8	1351
Xe-pr2	47.38	20.49	193.0	820.1	0	326.9	2842	4804

### Результаты и обсуждение

Результаты вычисленных содержаний компонентов ксенона в DN и DK фракциях метеорита Allende приведены в таблицах 2-3.

**Таблица 2.** Содержания компонентов ксенона ( $10^{-10}$  см<sup>3</sup>/г) во фракциях DN, DM, DK метеорита Allende.

DN-фракция							
T/100	$^{132}\text{Xe}$	Xe-P3	Xe-pr1	Xe-pr2	Xe-S	Xe-pr2/pr1	
8	57	55.22(21)	1.60(12)	0 (0,04)	0.22 (9)	0	
16	1530	1491.0 (2.0)	37.42(94)	1.40(30)	0.2 (1.2)	0.0373(78)	
20	490	482.98(66)	4.04(37)	1.99(12)	0.99(30)	0.492 (54)	
22	15	14.63 (6)	0.26 (4)	0.03 (1)	0.08 (2)	0.113 (45)	
Сумма	2092	2043.8 (2.1)	43.3 (1.0)	3.42(33)	1.5 (1.2)	0.079 (7)	
DM-фракция							
T/100	$^{132}\text{Xe}$	Xe-P3	Xe-pr1	Xe-pr2	Xe-S	Xe-pr2/pr1	
8	94	91.5 (2)	2.50(10)	0 (0,03)	0 (0,08)	0	
16	1648	1606.3(1.7)	38.7 (2.2)	1.87(24)	0.82(96)	0.048 (7)	
18	630	620.9(8)	5.56(40)	2.48(12)	1.03(48)	0.446 (39)	
20	94	92.3 (2)	0.76(11)	0.35 (3)	0.52 (7)	0.461(78)	
Сумма	2466	2411 (1.9)	47.5 (1.3)	4.70 (27)	2.4 (1.1)	0.100 (7)	
DK-фракция							
T/100	$^{132}\text{Xe}$	Xe-P3	Xe-pr1	Xe-pr2	Xe-S	Xe-pr2/pr1	
8	65	63.31(34)	1.70(29)	0.03 (8)	0.02(15)	0.0176(50)	
16	1290	1256.2 (2.7)	33.1 (2.3)	1.00 (41)	0 (1.2)	0.024 (19)	
20	1220	1199.8 (2.2)	15.0 (1.0)	4.06 (32)	1.1 (1.2)	0.270 (28)	
22	35	34.00(32)	0.75(17)	0.03 (5)	0.22(16)	0.035 (72)	
23	13	12.48(31)	0.30(15)	0.002(46)	0.22(17)	0.006 (15)	
Сумма	2623	2566.7 (3.5)	50.1 (1.7)	5.12 (53)	1.6 (1.7)	0.102 (11)	

Для сравнения данных в таблице 2 результаты вычислений представлены в 3-х температурных интервалах. В таблицах 2 и 3 приведены также вычисленные нами ранее данные в работе (Fisenko, Semjonova, 2022) для DM фракции и валовых обогащенных наноалмазом фракциях метеоритов Orgueil (C1), Allende (CV3), All<sub>av</sub>, Indarch (EH 3,4). Здесь All<sub>av</sub> – это средневзвешенные значения, вычисленные с учетом содержаний компоненты ксенона в DN, DM и DK фракциях, и относительных содержаний этих фракций в метеорите Allende. На основании условий сепарации КНО (в основном, рН раствора при седиментации) в работе (Lewis, Anders, 1988) по увеличению размера зерен и/или уменьшению дефектности поверхностного слоя зерен выделенные фракции можно расположить в последовательности DN, DM и DK. Если фазы-носители компонентов ксенона различаются по отмеченным выше параметрам, то при сопоставлении это должно отразиться на содержании и кинетике их выделения. Ниже приводятся результаты такого сопоставления и соответствующие выводы. По данным табл. 2 было вычислено, что основное количество Xe-pr1 (от 60% и выше) выделяется при температуре до 1600<sup>0</sup> С. Важно отметить, что относительное содержание выделенного до 1600<sup>0</sup> С Xe-pr1 во фракциях уменьшается от 90% (DN фракция) до 68% (DK фракция). Эта последовательность уменьшения относительного количества Xe-pr1 может указывать на увеличение размеров зерен алмаза при переходе от DN к DK фракции, т. е. в DK фракции доля крупнозернистого алмаза выше, чем в остальных фракциях. Вероятно, для полной графитизации этой доли зерен необходима более высокая температура. Иная картина наблюдается для выделенной компоненты Xe-pr2: основное ее количество (>60% для DN и DM фракции и >80% для DK фракции) выделяется при температурах выше 1600<sup>0</sup> С. Аналогичный характер выделения наблюдается для компоненты Xe-S. Существенное подобие кинетики выделения Xe-pr2 и Xe-S в первом приближении можно интерпретировать тем, что эти компоненты содержатся в одной фазе-носителе, т. е. в зернах SiC. Основным аргументом в пользу этого предположения может быть обнаружение изменения содержания Xe-pr2 в зависимости от условий термо-окислительного метаморфизма родительских тел метеоритов, приведенных в табл. 3.

**Таблица 3.** Содержания <sup>132</sup>Xe в вале и компонентов ксенона (10<sup>-8</sup> см<sup>3</sup>/г) в обогащенных наноалмазом фракциях метеоритов.

T*, С	<sup>132</sup> Xe**	Xe-P3	Xe-pr1	Xe-pr2	Xe-S	Xe-pr2/Xepr1	Xe-pr2/Xe-S
Orgueil (C1)							
100	49.79	49.37 (6)	0.36 (3)	0.016 (9)	0.05 (3)	0.044 (37)	0.32(20)
Allende (CV3)							
600	25.12	24.591(31)	0.477(13)	0.0493(41)	0.003 (18)	0.1033(90)	16 (98)
Indarch (EH 3,4)							
630	30.91	30.204(67)	0.462(39)	0,088 (12)	0.155 (3)	0.190 (30)	0.57 (8)
All <sub>av</sub>							
600	23.89	23.357(15)	0,467(10)	0.0444(22)	0.0220(89)	0.0951(30)	2.02 (82)

\* Температура метаморфизма (Huss G.R., Lewis R.S. (1994b).

\*\* Измеренное суммарное содержание <sup>132</sup>Xe (Huss G.R., Lewis R.S. (1994a).

Это связано с тем, что фаза-носитель Xe-S, т. е. зерна SiC, менее стабильна в окислительных условиях метаморфизма, чем зерна наноалмаза, являющиеся фазой-носителем компоненты Xe-pr1. По данным табл. 3 (см. также (Huss, Lewis, 1994b) можно видеть, что содержания Xe-S в метеоритах Orgueil и Allende, испытавших термальный метаморфизм в окислительных условиях, меньше, чем для метеорита Indarch, испытавшего термальный метаморфизм в восстановительных условиях. Это различие в содержаниях Xe-S обусловлено, наиболее

вероятно, разрушением зерен SiC в окислительных условиях метаморфизма в большей степени, чем в восстановительных.

В предположении наличия Xe-pr2 в зернах SiC меньшая сохранность этих зерен относительно зерен наноалмаза при окислительных условиях метаморфизма следует также из изменения величины отношения Xe-pr2/Xe-pr1 для метеоритов, приведенных в табл. 3. По увеличению величины этого отношения метеориты можно расположить в ряду: Orgueil (C1), Allende (CV3), All<sub>av</sub>, Indarch (EH 3,4), а именно: 0.044(37), 0.1033(90), 0.0951(30), 0.190(30), соответственно. Как видно, для метеоритов Orgueil и Allende величина отношения Xe-pr2/Xe-pr1 ниже, чем для метеорита Indarch. Все эти факторы являются мощным аргументом в пользу сделанного выше предположения, что фазой-носителем Xe-pr2 являются зерна SiC.

На основании вывода о SiC как единой фазы-носителя компонентов Xe-pr2 и Xe-S, а также различия между вычисленными отношениями Xe-pr2/Xe-S для метеоритов Orgueil и All<sub>av</sub> (0.32(20), 2.02(82), соответственно), претерпевших термо-окислительный метаморфизм при резко различных условиях, нами предполагается следующее. В обогащенных наноалмазом фракциях метеоритов компоненты Xe-pr2 и Xe-S содержатся в индивидуальных популяциях зерен SiC, различие между которыми по степени сохранности зерен зависит от условий метаморфизма родительских тел метеоритов. Исходя из вычисленных значений отношения Xe-pr2/Xe-S для метеоритов Orgueil, All<sub>av</sub> и Indarch (0.32(20); 2.02(82), 0.57(8), соответственно), предполагается следующее. Одна из популяций зерен, содержащая Xe-pr2, должна быть более устойчива, чем другая при условиях метаморфизма, подобных таковым для метеорита Allende (CV3), тогда как при сильных водных изменениях, таких, как для метеорита Orgueil (C1), степени сохранности обеих популяций зерен SiC подобны. Подчеркнем, что последнее следует из равенства в пределах погрешностей вычислений отношения Xe-pr2/Xe-S для метеоритов Orgueil и Indarch (0.32(20), 0.57(8), соответственно).

Очевидно, что популяция зерен SiC с Xe-pr2 должна быть ассоциирована с эволюцией вещества сверхновой II типа, являющейся астрофизическим источником компоненты Xe-pr2. Эти зерна, наиболее вероятно, относятся к зернам типа SiC-X, образованным при эволюции вещества сверхновой II типа. Такие зерна были обнаружены в КНО метеорита Murchison (CM2) (Hoppe et al., 2019). Основная доля популяции зерен SiC с Xe-S могла быть образована, например, в звездах типа AGB. Предполагаемое различие между популяциями зерен SiC-X и SiC по термо-окислительной стойкости обусловлено, вероятно, большей мелкозернистостью первой популяции зерен относительно второй. Существенным дополнительным фактором при этом должна быть экранировка зерен SiC-X первичным веществом матрицы, сохранность которого определяется условиями термо-окислительного метаморфизма.

Более быстрое разрушение популяции зерен SiC-X с Xe-pr2 относительно зерен SiC с Xe-S при пиролизе в лабораторных условиях может быть связано с предполагаемой выше большей мелкозернистостью первых относительно вторых. Вместе с тем, возможно также, что различие кинетики выделения Xe-pr2 и Xe-S связано с тем, что ксенон компонентов Xe-pr2 и Xe-S, локализуется в разных по энергии активации местах кристаллической решетки зерен SiC-X. При этом предположении можно ограничиться только одной популяцией зерен SiC.

Однако при наличии только одной популяции зерен SiC-X в КНО метеоритов затруднительно объяснить выявленные выше особенности выделения компонентов Xe-pr1, Xe-pr2 и Xe-S, как из фракций метеорита Allende, так и валовых, обогащенных наноалмазом, фракций разных метеоритов.

### Заключение

В результате сопоставления вычисленных впервые содержаний потенциально исходных (первичных) компонентов Xe-P3, Xe-pr1, Xe-pr2 и Xe-S в обогащенных наноалмазом фракциях метеоритов Orgueil (C1), Allende (CV3) и Indarch (EH3.4), а также анализа кинетики их выделения при ступенчатом пиролизе установлено следующее.

В обогащенных наноалмазом фракциях метеоритов имеются, по крайней мере, две индивидуальные популяции зерен SiC. В зернах одной из них содержится компонента Xe-S. Популяция этих зерен могла быть образована, например, при эволюции звезд AGB. Зерна SiC другой популяции содержат компоненту Xe-pr2, и они были образованы при эволюции сверхновой II типа, поэтому они могут быть отнесены к зернам типа SiC-X. Содержат ли эти зерна компоненту Xe-S - является открытым вопросом на данном этапе исследований. Различие между популяциями зерен SiC-X и Xe-S по степени их сохранности зависит от условий термо-окислительного метаморфизма родительских тел метеоритов. Для объяснения этого различия предполагается, что зерна SiC-X более мелкозернистые и поэтому они в большей степени экранированы первичным веществом матрицы, эффективность экранировки которого зависит от условий термо-окислительного метаморфизма метеоритов. На данном этапе исследования исключить иную природу фазы-носителя компоненты Xe-pr2, позволяющей объяснить выявленные нами особенности ее выделения из обогащенных наноалмазом фракций метеоритов, не представляется возможным.

*Работа выполнена по Госзаданию «Минералого-геохимические и космохимические проблемы образования, дифференциации и эволюции внеземного вещества» Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фисенко А.В. Семенова Л.Ф. (2022). Наноалмаз метеоритов: концентрации и кинетика выделения возможных исходных компонентов ксенона. *Геохимия*. №6, 526-533.
2. Fisenko A.V. and Semjonova L. F. (2022). Nanodiamond of meteorites: is the SiC-X phase a carrier of the isotopically anomalous component Xe-pr2? *In: 53th Lunar and Planetary Science Conference*. pdf.#1333.
3. Hoppe P., Stancliffe R.J., Pignatari M., Amari S. (2019). Isotopic Signatures of Supernova Nucleosynthesis in Presolar Silicon Carbide Grains of Type AB with Supersolar 14 N/15 N Ratios. *Astrophys. J.* **887**, 1-10.
4. Huss G.R. and Lewis R.S. (1994a). Noble gases in presolar diamonds I: Three distinct component and their implication for diamond origins *Meteoritics*. **29**, 791-810. (1994b). Noble gases in presolar diamonds II: component abundances reflect thermal processing, там же, 811-829.
5. Lewis R.S., Anders E., (1988). Xenon-HL in diamonds from the Allende meteorite - composite nature. *LPS*, **XIX**, 679-680.

### TO THE QUESTION ON THE CARRIER PHASE OF ISOTOPE-ANOMALOUS XE-pr2 COMPONENT IN METEORITE FRACTIONS ENRICHED IN NANODIAMONDS

**Fisenko A.V., Semjonova L.F., Pavlova T.A.**

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

[anat@chgnnet.ru](mailto:anat@chgnnet.ru)

**Abstract.** The contents as we assume of the potentially primary Xe-pr1, Xe-pr2, and also Xe-P3 and Xe-S xenon components, were calculated on the literature data for xenon separated during the stepwise pyrolysis. The components are differed in the efficiency of colloid-like suspension formation of the Allende (CV3) meteorite fractions enriched in nanodiamond. As a result of comparing the obtained contents of xenon components and their release kinetics, in combination with our earlier similar data for other meteorites, it was concluded that the carrier phase of the isotopic-anomalous component Xe-pr2 are the most likely the SiC-X grains. Possible properties of these grains and their differences from the SiC grains containing Xe-S component are discussed.

*Keywords: nanodiamond, xenon components, SiC-X grains*

## ЗЕМНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛ-СУЛЬФИДНЫХ АССОЦИАЦИЙ В ПАЛЛАСИТЕ СЕЙМЧАН И В ЖЕЛЕЗНОМ МЕТЕОРИТЕ ДРОНИНО

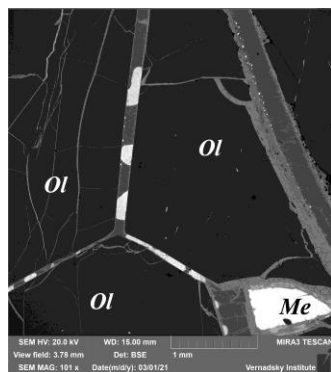
Хисина Н.Р., Бадюков Д.Д.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва  
khisina@gmail.com*

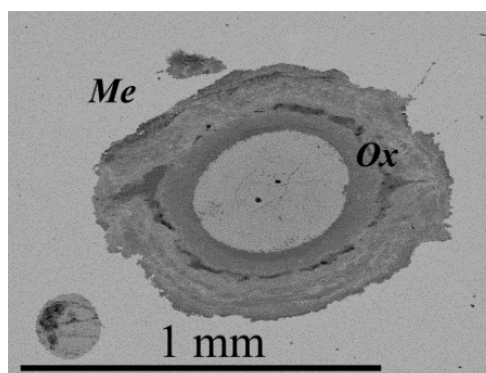
**Аннотация.** Металл-сульфидные (Me-Sulf) выделения в ударных прожилках (палласит Сеймчан) и в металл-сульфидном нодуле (железный метеорит Дронино) исследованы методом SEM. Установлено, что Me-Sulf выделения имеют необычную сетчатую микроструктуру, образованную троилитом, пентландитом  $Fe_4Ni_5S_8$  и металлическим никелем. Предложена модель, объясняющая появление фазовой ассоциации  $Tr + Pn + Ni$  в результате модифицирования первичных FeNi-FeS эвтектических структур в земной обстановке.

**Ключевые слова:** палласит Сеймчан, железный метеорит Дронино, модифицированная FeNi-FeS эвтектика, пентландит, ассоциация троилит + пентландит + Ni(металл), сетчатая микроструктура, земное выветривание

Fe,Ni сульфиды – пентландит  $(Fe,Ni)_9S_8$  и хизлевудит  $Ni_3S_2$  – являются акцессорными минералами в метеоритах. Пентландит присутствует в углистых хондритах и в обыкновенных LL хондритах (Brearly, 2006), образованных в условиях достаточно высокого давления кислорода. В железных метеоритах Fe,Ni сульфиды иногда встречаются в составе хондритовых силикатных включений. Недавно обнаружено, что пентландит и хизлевудит в ассоциации с троилитом являются типичными фазами в сульфидных нодулях железного метеорита Дронино (LeClerc, 2015; Litasov, 2021). Упоминаний в литературе о присутствии Fe,Ni-сульфидов в палласитах не встречено.



**Рис. 1.** Прямолинейные фосфат-Me-Sulf прожилки в Сеймчане.



**Рис. 2.** Me-Sulf нодуль в Дронино.

**Результаты.** Металл-сульфидные (Me-Sulf) выделения в прямолинейных межзерновых прожилках палласита Сеймчан (Рис. 1) и металл-сульфидный нодуль в железном метеорите Дронино (Рис. 2) исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Оба метеорита относятся к «находкам», т.е. падение метеоритов произошло задолго до обнаружения и сбора фрагментов (возможно, сотни и более лет тому назад). Каплевидная морфология Me-Sulf выделений в прожилках Сеймчана (Рис. 3) характеризует жидкостную несмесимость фосфатного и металл-сульфидного расплавов



(Хисина и др., 2020). Me-Sulf выделения в Сеймчане и Дронино имеют необычную сетчатую микроструктуру (Рис. 4), которая образована «островками» троилита в окружении спутанно-волоконистых сростаний металлического никеля и сульфидов. В предыдущей работе (Хисина и др., 2020) анализы смешанных составов фаз в спутанно-волоконистых сростаниях были интерпретированы как механическая смесь троилита FeS, миллерита NiS и металлического Ni. Дополнительные данные, представленные в настоящей публикации, позволили уточнить фазовый состав спутанно-волоконистых сростаний, который соответствует механической смеси троилита, пентландита Fe<sub>4</sub>Ni<sub>5</sub>S<sub>8</sub> и металлического никеля (Рис. 5).

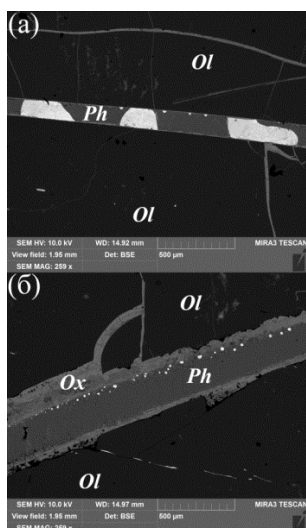


Рис.3. Me-Sulf выделения (белое) в фосфатной матрице прожилков в Сеймчане. Ph – фосфат

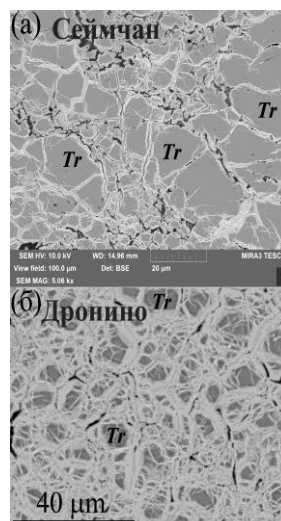


Рис. 4. Микроструктура Me-Sulf выделений в Сеймчане (а) и Дронино (б).

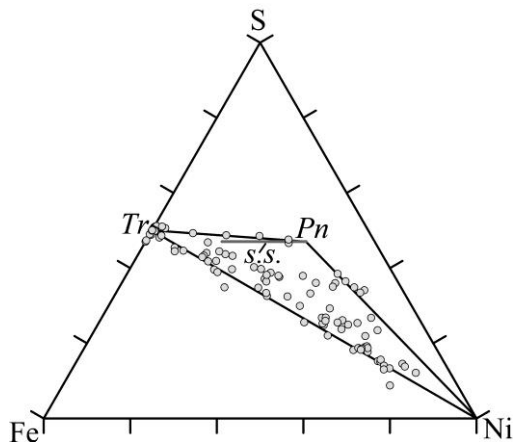


Рис. 5. Смешанные составы фаз в Me-Sulf сростаниях находятся в поле составов Tr + Pn + Ni на тройной Fe-Ni-S диаграмме. Tr – троилит, Pn – пентландит, s.s. – линия составов твердых растворов пентландита

**Обсуждение результатов.** Существуют две альтернативные точки зрения на генезис пентландита: (1) водное изменение хондритового вещества в условиях постааккреционного остывания и термального метаморфизма (Breatly, 2006); (2) водное изменение первичных минералов метеоритов в условиях земного выветривания с участием грунтовых вод (LeClerc, 2015). Металл-сульфидные ассоциации с участием пентландита характеризуют твердофазные равновесия в низкотемпературной области Fe-Ni-S фазовой диаграммы ( $T < 875^{\circ}\text{C}$ ). Между тем, в прожилках Сеймчана наблюдается жидкостная несмесимость фосфатного и Me-Sulf расплавов (Рис.3), которая указывает на локальное ударное плавление вещества прожилков при температурах  $T > 1500^{\circ}\text{C}$ . В соответствии с FeNi - FeS фазовой диаграммой, полное затвердевание металл – сульфидной жидкости должно происходить при температуре  $988^{\circ}\text{C}$  с образованием металл-троилитовых (FeS + FeNi) эвтектических сростаний. Характерная микроструктура эвтектических металл – троилитовых - сростаний в хондритах представлена на Рис. 6.

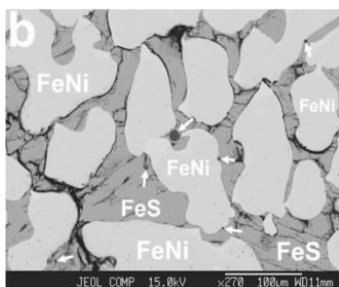


Рис. 6. Микроструктура эвтектических FeS-FeNi сростаний в металл-сульфидном нодуле хондрита Yanzhuang (Xie et al., 2014).

Несоответствие фазового состава и микроструктуры Me-Sulf сростаний в Сеймчане и Дронино составу и микроструктуре эвтектических FeS-FeNi сростаний свидетельствуют о модифицировании FeS-FeNi эвтектики с появлением низкотемпературной ассоциации FeS + пентландит ( $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_9\text{S}_8 + \text{Ni}$ ). Возникает вопрос, могли ли низкотемпературные изменения в Сеймчане и Дронино произойти в космических условиях до падения метеоритов на земную поверхность. Пирротин и пентландит в обыкновенных и углистых хондритах являются продуктами водного изменения в условиях термального метаморфизма на родительских телах метеоритов (Brearley, 2006). Однако водные изменения на родительских телах железных метеоритов и палласитов очень маловероятны. Экспериментально пентландит и хизлевудит  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  в ассоциации с твердыми растворами пирротинового ряда  $\text{Fe}_{1-x}\text{S} - \text{Ni}_{1-x}\text{S}$  получены кристаллизацией из высоко-никелистых сульфидных расплавов (Федорова, Синякова, 1993). Пентландит рассматривается в экспериментах как продукт низкотемпературного разложения моноклинных  $\text{Fe}_{1-x}\text{S} - \text{Ni}_{1-x}\text{S}$  твердых растворов (*mss*). Между тем, в Сеймчане и в Дронино, как и в целом в метеоритах, моносulfид железа представлен троилитом - стехиометричной гексагональной фазой FeS, не образующей твердых растворов с тригональным миллеритом NiS. Отсутствие пирротина – нестехиометричного Fe,Ni-сульфида - не позволяет провести полную аналогию между сульфидными и металл-сульфидными образованиями, наблюдаемыми в Сеймчане и Дронино, с одной стороны, и низкотемпературными фазовыми равновесиями в системе Fe-Ni-S, с другой стороны. Образование Fe,Ni сульфидов в Сеймчане и Дронино не может быть вызвано разложением  $\text{Fe}_{1-x}\text{S} - \text{Ni}_{1-x}\text{S}$  пирротиновых твердых растворов. Источником никеля при образовании пентландита и хизлевудита в сульфидных и металл-сульфидных выделениях в Сеймчане и Дронино мог быть только сосуществующий с троилитом FeNi металл.

Полное отсутствие Fe в металлической фазе металл-сульфидных выделений и возрастание в сульфидных фазах отношений Me/S и Ni/Fe относительно эвтектических отношений отражает радикальные преобразования FeNi-FeS эвтектики в низкотемпературной (твердофазной) области фазовой диаграммы Fe-Ni-S. Эти преобразования должны были сопровождаться выносом из системы порции железа, диффузией и изменением валентности никеля. Такие субсолидусные преобразования эвтектики требуют участия передаточной среды, которой могут служить водные растворы и флюиды. Фазовая ассоциация Tr + Pn + Ni, образующая сетчатую структуру в металл-сульфидных выделениях Сеймчана и Дронино, рассматривается как продукт гипергенного низкотемпературного изменения первичной эвтектической смеси FeS + FeNi. Электрохимические окислительно-восстановительные реакции взаимодействия метеоритного вещества с циркулирующими по трещинам частично диссоциированными водными растворами (содержащими  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и др.) объясняют появление в палласитах и железных метеоритах вторичной Fe,Ni-сульфидной фазы - пентландита:

- (1) Водное выщелачивание  $\text{Fe}^{2+}$  из троилита в присутствии FeNi металла  

$$\text{Fe}^{2+} (\text{троилит}) + 2\text{OH}^- (\text{в жидкости}) = \text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{кайма})$$
- (2) Выравнивание баланса заряда частично диссоциированной  $\text{H}_2\text{O}$ , изменившегося в результате реакции (2), осуществляется присоединением электронов к протону  $\text{H}^+$  за счет находящегося в составе металлической фазы  $\text{Ni}^0$ , который в результате переходит в двухвалентное состояние  

$$\text{Ni}^0 (\text{металл}) + 2\text{H}^+ (\text{жидкость}) \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2$$

- (3) Последовательное замещение троилита на пентландит в результате диффузии никеля из металлической в сульфидную фазу  
 $8\text{FeS} + 4\text{Ni}^{2+} + \text{Ni}^0 = \text{Fe}_4\text{Ni}_5\text{S}_8 + 4\langle\text{Fe}^{2+}\rangle_{\text{кайма}} \quad \Delta V = +4.5\%$

Земное выветривание как механизм образования в метеоритах фазовой ассоциации Tr + Pn + Ni согласуется с высокой степенью коррозии вещества метеоритов Сеймчан и Дронино, которая выражена интенсивным развитием Fe-оксид/Fe-гидроксидных кайм и появлением в Дронино наряду с Fe,Ni-сульфидами (Litasov, 2021; LeClerc, 2015) вторичных гидратированных минералов (Чуканов и др., 2008).

**Выводы.** Ассоциация Tr + Pn + Ni в метеоритах Сеймчан и Дронино сформирована в результате длительного низкотемпературного взаимодействия между троилитом и контактирующим FeNi металлом, которое протекало в земной обстановке при участии грунтовых вод.

*Работа выполнена согласно госзаданию Министерства высшего образования и науки.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федорова З.Н., Синякова Е.Ф. (1993) Экспериментальное исследование физико-химических условий образования пентландита. *Геология и геофизика*. **34**, 24-92
2. Хисина Н.Р., Бадюков Д.Д., Сенин В.Г., Бурмистров А.А. (2020) Признаки локального ударного плавления в метеорите Сеймчан. *Геохимия*. **9**, 849-860
3. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Левицкая Л.А., Задов А.Е. (2008) Дрониноит  $\text{Mg}_3\text{Fe}^{3+}\text{Cl}(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - новый минерал группы гидроталькита из выветрелого метеорита Дронино. *Записки РМО*. **137**(6), 38 – 46
4. Brearly A.J. (2006). The action of water. In: "Meteorites and the early Solar system II" (eds. Lauretta D.S. and McSween H.Y.) Univ. of Arizona Press, Tucson. 584-624
5. LeClerc M.D. (2015) Cosmochemistry of iron meteorites; trace element composition of metal and sulfide phases. PhD Thesis, Earth Science and Engineering, Imperial College London, 323 pp.
6. Litasov K. (2021) Detailed mineralogy and trace element chemistry of Dronino iron meteorite: a pentlandite and heazlewoodite issue. *52<sup>nd</sup> Lunar and Planetary Sci. Conf. (LPI Contrib. No.1445) 2548.pdf*.
7. Xie X., Chen M., Zhai S., Wang F. (2014) Eutectic metal + troilite + Fe-Mn-Na phosphate + Al-free chromite assemblage in shock-produced chondritic melt of the Yanzhuang chondrite. *Meteorit. Planet. Sci.* **49**(12), 2290–2304

## TERRESTRIAL ALTERATION OF METAL-SULFIDE ASSOCIATIONS IN PALLASITE SEYMCHAN AND IRON METEORITE DRONINO

**Khisina N.R. Badyukov D.D.**

*V.I.Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow*

*[khisina@gmail.com](mailto:khisina@gmail.com)*

**Abstract.** Metal-sulfide (Me-Sulf) segregations in shock melt veins (pallasite Seymchan) and in nodule (iron meteorite Dronino) were studied by SEM. It was found that Me-Sulf assemblages consist of troilite (Tr) together with pentlandite (Pn) and Ni metal and have an unusual reticulate structure. This Tr + Pn + Ni assemblage corresponds to solid-state equilibrium in the Ni-rich Fe-Ni-S system at  $T < 875$  °C. Meanwhile, liquid immiscibility of phosphate and low-Ni Me-Sulf melts occurred in Seymchan indicates melting at  $T > 1500$  °C, and solidification of low-Ni Me-Sulf melts should occur at 988 °C with the formation of FeNi + FeS eutectic intergrowths. The discrepancy between the Tr + Pn + Ni assemblage in Seymchan and Dronino and the FeNi + FeS eutectic intergrowths indicates the modifying of the former FeNi + FeS eutectic microstructure with the appearance of a low-temperature association Tr + Pn + Ni metal due to long-term aqueous alteration on Earth surface.

**Keywords:** *pallasite Seymchan, Iron meteorite Dronino, modified FeNi-FeS eutectic, pentlandite, troilite + pentlandite + Ni(metal) assemblage, reticulate microstructure, terrestrial alteration*

## МИКРОСТРУКТУРА И СОСТАВ МАГНИТНЫХ МИКРОСФЕР АНТРОПОГЕННОГО И КОСМОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Цельмович В.А.<sup>1</sup>, Максе Л.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГО «Борок» ИФЗ РАН», <sup>2</sup>БГУТ, Могилев, Республика Беларусь,  
[tselm@mail.ru](mailto:tselm@mail.ru), [larissa\\_maxe@rambler.ru](mailto:larissa_maxe@rambler.ru)

**Аннотация.** Были исследованы образцы Мт-микросфер различного происхождения, в том числе полученных в промышленных процессах. Авторы пришли к выводу, что морфологических характеристик Мт-микросфер, без учета процессов синтеза, недостаточно для диагностики их происхождения. Авторы выявили отличительную особенность Мт-микросфер и других микрочастиц, которые были извлечены из осадочных пород и считаются космогенными, - это наличие морфологии и форм, характерных для побочных продуктов металлообработки и целевых продуктов плазмохимического синтеза.

*Ключевые слова:* Мт-микросферы, морфология, космогенный, плазмохимический синтез

**Введение.** Микросферы – один из самых информативных и широко распространенных видов микроскопических включений, которые встречаются в составе объектов окружающей среды, атмосфере, гидросфере и литосфере. Магнетитовые магнитные микросферы (Мт-микросферы), которые образуются в самых разных процессах, как природных, так и промышленных, имеют много общего в структуре и морфологии. В поисках отличий между Мт-микросферами различного происхождения многие ученые исследовали характеристики состава, структуры и морфологии для выявления особенностей и критериев отнесения к космогенным, вулканическим (геотектоническим) или техногенным – в более общем – антропогенным.

Нами рассмотрены Мт-микросферы в связи с теми процессами, в которых они образуются, как конечные продукты реакции сверхбыстрого окисления. В отношении морфологии мы исходили из принципа: общие или схожие морфологические характеристики указывают не конкретно на происхождение, а на аналогичность физических условий и физико-химических процессов образования структур. С учетом этого, морфологические особенности Мт-микросфер не являются достаточными для диагностики их происхождения, поскольку типы кристаллических структур и морфология, как их макропроявление, подчинены физическим законам, которые реализуются в конкретных условиях и процессах. Изображения Мт-микросфер, полученные с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), указывают на характерные морфологические проявления кристаллической структуры магнетита: дендритные, блочные, звездчатые, абляционные.

**Материалы и методы.** Природные Мт-микросферы образуются в тектонических процессах и в атмосферных: при абляции и взрывах метеороидов, выпадении дисперсных потоков космической пыли, кометного вещества. Антропогенные Мт-микросферы – продукты деятельности человека, древнего и современного. Источник нагрева извергаемых вулканами расплавов – эндогенное тепло Земли, разбрызгивание лавовых потоков – расплавов происходит за счет быстро протекающих физических и химических процессов, которые часто носят взрывной характер. В то же время почти все типы вулканических извержений происходят в сопровождении атмосферного электричества – молний, генерирующих потоки плазмы (Сандиминова и др., 2009). Метеороиды, входящие в атмосферу Земли на высоких и сверхвысоких – гиперзвуковых скоростях, подвергаются кинетическому нагреву, испытывая аэродинамическое сопротивление. В настоящее время чаще всего для описания движения метеорного тела в атмосфере используется модель, которая основывается на рассмотрении двух стадий. Стадия резкого нестационарного

торможения ведет к абляции тела за счет плавления и испарения. Конечная стадия кинетического перегрева метеороида протекает как взрывная и сопровождается потерей массы: разлетом фрагментов, расплава, пара, плазмы. Фрагменты становятся дальнейшими звеньями последовательности с торможением и конечным взрывом (Егорова и др., 2016).

Современное состояние промышленного производства и коммуникаций создает и привносит в окружающую среду огромный поток микрочастиц, включая Мт-микросферы. Технологические процессы в металлургии и металлообработке, топливно-энергетической сфере часто сопровождаются образованием отходов в форме Мт-микросфер. Станки и инструменты для обработки железа и его сплавов (резки, точения, абразивной обработки), узлы трения и электрического контакта – источники образования мельчайших капель расплавов. Микрокапли расплавов, пары железа и плазма образуются в процессе эксплуатации оборудования для сварки и резки металла (газопламенного, электродугового, плазменного), в металлургических процессах. Плазма работает в плазмохимических процессах получения металлических порошков, плазменном распылении и напылении.

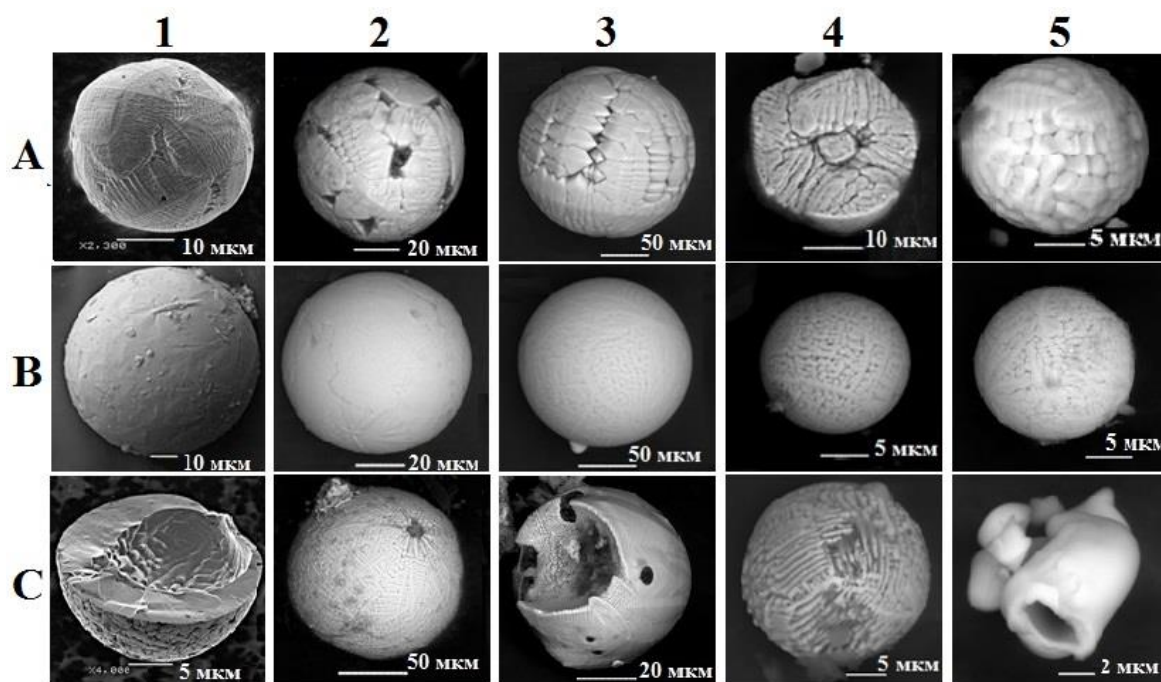
В материаловедении на основании анализа изображений СЭМ и данных состава установлено, что характерная для металлов и сплавов, дендритная кристаллизация наблюдается для многих веществ и материалов, включая магнетит. При этом дендритная кристаллизация расплавов, различных по составу, образует морфологически подобные структуры. С учетом этой особенности кристаллизации авторами была поставлена аналитическая задача сравнения морфологии Мт-микросфер, извлеченных из различных планшетов накопления частиц космической пыли в осадочных породах (трепел, торф, песок кратера Камил) с Мт-микросферами, образующимися в технологических процессах, которые сопровождаются образованием расплавов металлов, паров и плазмы, содержащих железо.

Для обнаружения Мт-микросфер в объектах окружающей среды использовали оптическую и USB микроскопию, для получения целевой научной информации и решения исследовательских задач авторы применяли СЭМ (Цельмович и др., 2021).

Для сравнительного анализа Мт-микросфер, в соответствии с поставленной задачей, для отбора техногенных проб были выбраны такие промышленные процессы, в которых имеются стадии образования целевого или побочного продукта в форме капель расплава, пара, плазмы. Металлообработка – заточка на абразивном круге, сопровождается потерей массы детали в форме раскаленных микрокапель расплава, окисляющихся на воздухе. Электрический ток – в контакте токоприемника движущегося электрического транспорта: скользящий контакт трамвая, периодически подвергается сильному нагреву и становится источником микрокапель расплава. Нагрев до температуры плавления электродуговой сваркой, которая является источником плазмы и разброса микрокапель расплава. Нагрев до температуры плавления быстро достигается также при эксплуатации промышленных плазмотронов. Металлургическая плавка в сталеплавильном конвертере протекает с выделением паров и микрокапель расплава, которые окисляются и конденсируются в микросферы. Пробы частиц, образующихся в указанных процессах, были отобраны в Могилеве, Беларусь (заточка – мастерская «Спортмастер», электросварка – ООО «СТРИМ», резка плазмотроном – БРУ), и в Магнитогорске, Россия («пыль» взята из конвертерного цеха и с токоприёмников трамвая). Отобранные «производственные» пробы предварительно изучали с применением USB микроскопии, выделяли необходимые объекты и исследовали в Геофизической обсерватории «Борок» ИФЗ РАН с использованием СЭМ Tescan Vega II.

**Результаты и обсуждение.** Результаты исследования морфологии Мт-микросфер, извлеченных из проб природного и техногенного происхождения, с использованием СЭМ были сведены в базы, часть данных в формате изображений представлена на рисунках 1 и 2.

Дендритные структуры магнетита и абляция встречаются во всех, сравниваемых по морфологии природных Мт-микросферах, аналогии проявляются и в морфологии внутренней части полых микросфер. Разнообразием форм и структур отличаются микросферы, извлеченные из торфа.

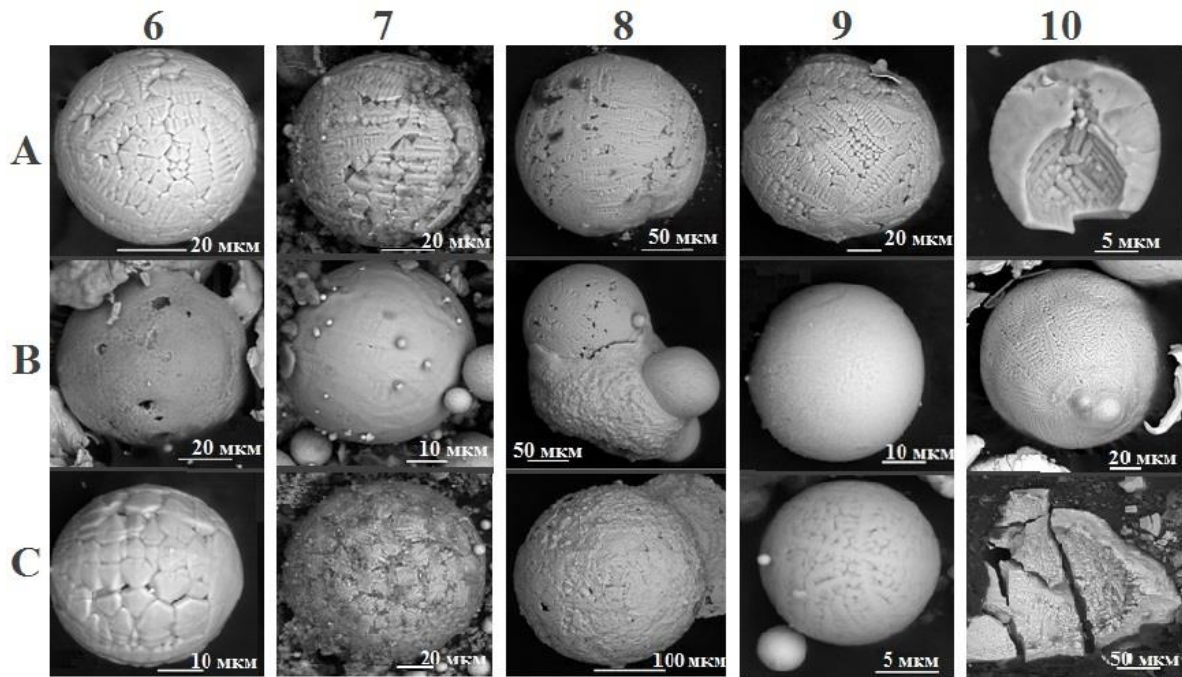


**Рис. 1.** Изображения Мт-микросфер по горизонтали: – дендритные, крупноблочные; В – абляционные, сетчатые; С – структуры с приоткрытой внутренней частью.

Источники, из которых выделены Мт-микросферы, по вертикали: 1 - песок пустыни из кратера Камил, Египет (Vignami et al., 2014); 2 – трепел месторождения «Стальное», Хотимский район, Могилевская обл., Беларусь; 3 - торф, месторождение «Гончанское», Могилевская обл., Беларусь; 4 - торф тундры, Россия; 5 - торф, Мышкин, Ярославская обл., Россия (с мелкой вулканической пылью).

Частицы металла, образующиеся при заточке стальных лезвий корундовым абразивом, искрами – каплями расплава выбрасываются из рабочей зоны, окисляются до магнетита, формируя дендритную или блочную структуру. Часть расплава, ударяясь в ограждение, остывает и образует частицы неправильной формы, но значительная часть срезаемого металла не нагревается до температуры плавления и представлена частицами сливной микростружки. Конвертерная выплавка стали сопровождается образованием Мт-микросфер с дендритной, блочной, звездчатой структурой, встречаются микросферы с поверхностью типа апельсиновой корки, похожей на абляционную. Для тонких полых микросфер наблюдается различие между морфологией наружной поверхности и внутренних стенок, кристаллиты поверхности микросфер и полости связаны не закристаллизовавшейся фазой. Крупно дендритные полые Мт-микросферы часто имеют сквозные зерна кристаллитов, направленные от поверхности к центру.

При резке плазмотроном сплава железа с никелем (сталь пищевого назначения) в качестве побочных продуктов образовались частицы неправильной формы, дендритные Мт-микросферы и остывшие промежуточные фазы. В процессе электродуговой сварки в качестве отходов образовались дендритные Мт-микросферы со сквозными кристаллитами и тонкостенные полые, хрупкие, а также множество частиц не сферической формы, микросферы с поверхностью абляции редки. В электрических контактах – токоприёмных узлах транспорта образовались Мт-микросферы с дендритной структурой, полые, частицы механического разрушения – стружка разнообразных форм и видов; микросферы абляционного типа редки.



**Рис. 2.** Изображения Мт-микросфер по горизонтали: А – дендритные; В – абляционные, тонкосетчатые; С – мелко блочные, звездчатые, тонко ветвистые структуры.

Источники, из которых выделены Мт-микросферы, по вертикали: 6 – заточка корундовым абразивным кругом; 7 – конвертерная плавка стали; 8 – резка плазмотроном сплава железа с никелем; 9 – электродуговая резка металла; 10 – токоприемник электрического контакта трамвая.

Рассматривая Мт-микросферы как конечные продукты реакции, мы отметили общие стадии и характер высокотемпературной химической реакции. В форме микрокапель из фазы металлического расплава, который подвергается сверхбыстрому окислению кислородом воздуха, практически мгновенно образуется твердофазный магнетит, имеющий более высокую температуру плавления. Охлаждаясь, магнетит кристаллизуется с образованием микросфер с дендритной, блочной, сетчатой морфологией или абляционной поверхностью типа апельсиновой корки. В зависимости от скорости удаления от источника выброса (кипения, разбрызгивания или взрыва) и распределения температур по траектории полета формируется «шлейф» частиц, при их оседании на поверхность – след рассеяния. Характеристики микрочастиц следа рассеяния (форма, морфология, вещественный и элементный состав и другие) – это своеобразная информативная «проекция» события. В рассмотренных выше процессах формирование Мт-микросфер с абляцией – это плазмохимическая реакция окисления железа (Катасонов и др., 2013). Пространственно раздельно, одновременно или последовательно протекают другие плазмохимические реакции и физические процессы с образованием иных форм микрочастиц.

Исследованиями установлено, что в плазмохимическом процессе может протекать синтез нескольких форм магнетита, одна из которых  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  отличается значительной коэрцитивной силой, сильным поглощением СВЧ излучения, химической устойчивостью (Шаненков, 2018). Благодаря особым свойствам фаза  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  различима в смеси Мт-микросфер, извлекаемых из проб осадочных пород или массы магнитных примесей, извлекаемых из перерабатываемых пород.

**Выводы.** Физико-химические процессы образования Мт-микросфер в природных процессах, при сгорании и разрушении метеороидов, во многом аналогичны промышленным процессам, которые протекают с образованием расплавов, паров и плазмы. Мт-микросферы и микрочастицы других форм в осадочных породах, которые относят к космогенным, по форме и морфологии схожи и сопоставимы с микрочастицами металлообработки, с

целевыми продуктами плазмохимии.

Морфологические особенности Мт-микросфер, изолированно от всего комплекса характеристик микрообъектов в следе рассеяния, не могут служить единственным критерием для их отнесения к космогенным по происхождению. Наличие в осадочных породах микрочастиц, схожих по формам и морфологии с частицами, которые образуются в технологических операциях и плазмохимических процессах, позволяет поставить новые задачи с целью провести комплексное исследование микрочастиц в следе рассеяния космического события на поверхности и в геологических слоях в сравнении со средним фоновым составом микрочастиц космогенного происхождения.

*Работа выполнена в рамках госзадания ИФЗ РАН.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глухов М. С. Сравнение металлических микросфер космической и техногенной пыли / М. С. Глухов, Р. Х. Сунгатуллин, Б. М. Галиуллин // Минералы: строение, свойства, методы исследования: материалы IX Всероссийской молодежной научной конференции (Екатеринбург, 5-8 февраля 2018). – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2018. С. 48 – 49.
2. Егорова Л.А., Лохин В.В. О двустадийном разрушении метеороида с концевой вспышкой // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 1, Математика. Механика. 2016. № 4. С. 43 – 48.
3. Катасонов П.А., Гарифуллин Р.А., Пронин В.П. Структура и химический состав магнетита, синтезированного в плазмохимическом процессе // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. 2013. №150. С. 83 – 89.
4. Сандиминова Е.И. Микросферулы как индикаторы флюидных (флюидно-магматических) процессов областей современного вулканизма // Вулканизм и геодинамика. IV Всероссийский симпозиум по вулканологии и палеовулканологии. Петропавловск-Камчатский, 2009. С. 806 – 809.
5. Цельмович В.А., Максе Л.П. О Космогенной природе микросфер из трепела и пустынных песков. // Материалы XXII междунар. конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле», Москва, 27 – 29 сентября, Борок, 1 октября 2021. Москва, 2021. С.289 – 292.
6. Шаненков И.И. Плазмохимический синтез дисперсных оксидов железа с высоким содержанием эpsilon фазы в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы: диссертация кандидата технических наук. ФГБУ «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Томск. 2018. – 153 с.
7. Bignami L., Guaita C., Pezzotta F., and Zilioli M. Micro-spherules near the Kamil crater. Mem. S.A.It. Suppl. Vol. 26, 25. 2014.

#### MICROSTRUCTURE AND COMPOSITION OF MAGNETIC MICROSPHERES OF ANTHROPOGENIC AND COSMOGENIC ORIGIN

Tselmovich V.A.<sup>1</sup>, Maxe L.P.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>GO Borok IPE RAS, <sup>2</sup>BSUT, Mogilev. Republic of Belarus

[tselm@mail.ru](mailto:tselm@mail.ru), [larissa\\_maxe@rambler.ru](mailto:larissa_maxe@rambler.ru)

**Abstract.** Samples of Mt-microspheres of various origins, including those obtained in industrial processes, have been studied. The authors concluded that the morphological characteristic of Mt-microspheres, without of consideration of synthesis processes, are not sufficient to diagnose their origin. The authors revealed a distinctive feature of Mt-microspheres and other microparticles that were extracted from sedimentary rocks and considered as cosmogenic is the presence of morphology and shapes characteristic for by-products of metal processing and target products of plasma chemical synthesis.

*Keywords:* Mt-microspheres, morphology, cosmogenic, plasma chemical synthesis.



УДК 549.057:549.743.12:548.231.1

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ АММИАКА НА РАЗМЕРЫ КРИСТАЛЛОВ МАЛАХИТА В ПРОЦЕССЕ МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ****Бубликова Т.М.<sup>1</sup>, Балицкий В.С.<sup>1</sup>, Некрасов А.Н.<sup>1</sup>, Сеткова Т.В.<sup>1</sup>, Крикунова П.В.<sup>2</sup>, Михайлова П.С.<sup>2</sup>, Гаврилова Е.О.<sup>2</sup>**<sup>1</sup>ИЭМ РАН, Черноголовка, <sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

tmb@iem.ac.ru

**Аннотация.** Методом растровой электронной микроскопии изучены морфология и особенности строения агрегатов природного и синтетического малахита, полученного в растворах гидроокиси аммония различных концентраций: 0.2; 0.5; 2.0 и 2.5 m NH<sub>4</sub>OH. Показано, что повышение концентрации аммиачных растворов приводит к увеличению скорости кристаллизации малахита и укрупнению размеров кристаллов, слагающих агрегаты малахита.

*Ключевые слова:* малахит, синтез, аммиачные растворы, кристаллизация, испарительно-рециркуляционная система, растровая электронная микроскопия, параллельно-шестоватые агрегаты, сферолиты

Малахит – основной карбонат меди, широко распространен в зоне окисления сульфидных медных и полиметаллических месторождений. Благодаря яркой окраске, многообразию затейливых текстурных рисунков и хорошей полируемости, он является одним из наиболее популярных поделочных камней. Уникальные изделия, изготовленные из камня знаменитых уральских Гумешевского и Меднорудянского месторождений, принесли русскому малахиту широкую известность. Повышенный интерес к малахиту обусловлен не только его ценностью как ювелирно-поделочного материала. Внимание минералогов и геммологов привлекают многообразие форм выделения малахита, наличие большого разнообразия его текстур: радиально-лучистой, прямолинейно- и волнисто-полосчатой текстур, почковидной концентрически-зональной, узорчатой, брекчиевой и др., а также комбинированной текстуре, которая представляет собой сочетание различных текстурных разновидностей минерала. В виде отдельных кристаллов малахит встречается достаточно редко.

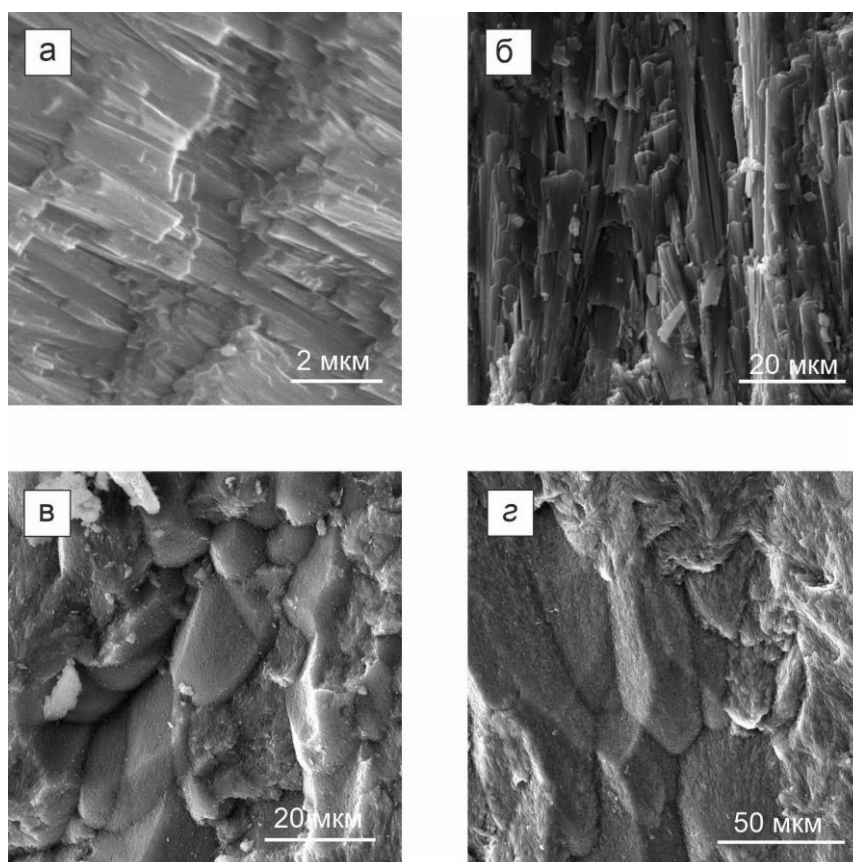
Исследованием различных текстурных типов, цветовой зональности малахита, происхождением сферолитов с внутренней радиально-лучистой структурой многие годы занимался Д.П. Григорьев (Григорьев, 1953). Наиболее полный обобщающий материал по морфологии, формам выделения, истории освоения месторождений малахита, представлен в монографии В.Б. Семенова (Семенов, 1987). Геолого-генетические особенности, вещественный состав исходных пород и их связь с геммологическими характеристиками малахита подробно изложены в работе Э. Мукенди на примере малахита месторождений Катангского меднорудного пояса (Центральная Африка) (Мукенди, 2009). Строение агрегатов малахита и физико-химические свойства синтетического аналога природного малахита изучались в ИЭМ РАН, СПбГУ, МГРИ (Bublikova et al., 2019; Шуйский, 2015; Черненко, Мельников, 2003; J.Xu and D. Xue, 2005 и др.).

Задачей настоящего исследования было изучение морфологии, особенностей строения и размеров агрегатов синтетического аналога малахита в сравнении с природным минералом. Для изучения выбраны образцы малахита месторождения Колвези (ДР Конго), близкие по текстуре к синтезированному малахиту.

Синтетический малахит получали в рециркуляционно-испарительных кристаллизаторах по методу, разработанному нами в ИЭМ РАН (Бубликова, Балицкий и др., 2000). Проведены две серии опытов. В первой серии опытов использовали слабоконцентрированные растворы 0.2 и 0.5 m NH<sub>4</sub>OH. Продолжительность опытов составляла 35 – 50 суток. Во второй серии в качестве кристаллизационных растворов использовали концентрированные растворы 2.0 и 2.5 m NH<sub>4</sub>OH при продолжительности опытов 20 – 30 дней. Кристаллизация малахита из раствора происходила на горизонтальной поверхности дна кристаллизатора при температуре от 65 до 80 °С. В экспериментах, проведенных при постоянной температуре кристаллизации получен плисовый малахит со слабо выраженной цветовой зональностью. Малахит полосчатой текстуры с контрастной зональностью и чередованием оттенков от светло- до темно-зеленого цвета получен в опытах, где температуру кристаллизации изменяли на 7 – 10 °С каждые 5 – 7 дней.

Образцы природного и синтезированного малахита изучали под оптическим (МБС-10), поляризационным (Nikon Eclipse LV100pol) микроскопами. Морфологию и внутреннее строение образцов исследовали на сколах и полированных поверхностях образцов малахита с использованием растрового сканирующего микроскопа Tescan Vega II XMU.

Синтетический малахит, полученный в растворах 0.2 m NH<sub>4</sub>OH, представлен параллельно-шестоватыми агрегатами. Кристаллы малахита имеют призматический габитус, изометричные, в поперечнике порядка 0.2 – 0.4 мкм (Рис. 1а). Отдельные сферолиты диаметром до 400 мкм, сформировавшиеся в объеме раствора, имеют радиально-лучистое строение. Толщина нароста составила 450 – 500 мкм. Поскольку шихтовой материал (основной карбонат меди) имеет очень низкую растворимость в растворах 0.2 m NH<sub>4</sub>OH (Бубликова и др. 2021.), насыщение раствора медью происходит в течение нескольких суток. Начало процесса кристаллизации малахита из раствора определить не представлялось возможным. Учитывая величину толщины наростшего слоя, можно утверждать, что скорость роста малахита не превышает 10 мкм/сут.



**Рис. 1.** РЭМ-изображения во вторичных электронах образцов синтетического малахита, полученного с использованием растворов гидроксида аммония: а – 0.2 m; б – 0.5 m; в – 2.0 m; г – 2.5 m NH<sub>4</sub>OH.

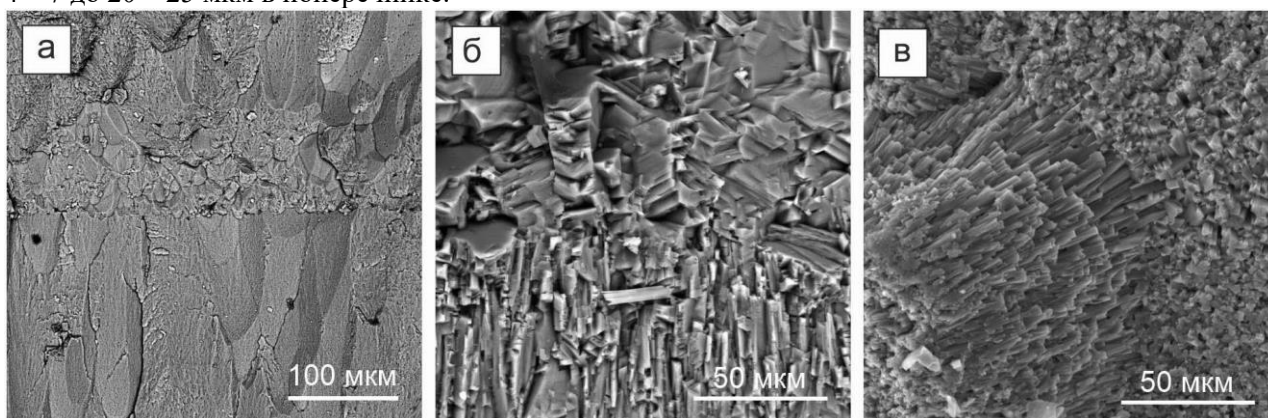
Малахит, синтезированный в растворах 0.5 м NH<sub>4</sub>OH, также сложен параллельно-шестоватыми агрегатами. Кристаллы имеют призматический габитус, удлинённые (Рис. 1б), размеры кристаллов 4 – 8 мкм в поперечнике. Скорость кристаллизации малахита варьирует от 10 до 15 мкм/сут.

Детали строения малахита, полученного в экспериментах с растворами 2.0 и 2.5 м NH<sub>4</sub>OH, показаны на рис 1 в, г. Размеры кристаллов синтетического малахита: 7 – 15 и 18 – 21 мкм соответственно. Скорость кристаллизации агрегатов минерала в экспериментах с участием 2.5 м NH<sub>4</sub>OH составила 180 – 200 мкм/сут. Очевидно, что увеличение доли аммиака в растворе приводит к повышению скорости процесса кристаллизации малахита и увеличению размеров его кристаллов (Таблица 1).

**Таблица 1.** Размеры кристаллов синтетического малахита, полученного в растворах 0.2 – 2.5 м NH<sub>4</sub>OH.

Концентрация раствора NH <sub>4</sub> OH, моль/кг	0.2 м	0.5 м	2.0 м	2.5 м
Размеры кристаллов (в поперечнике), мкм	0.2 – 0.4	4 – 8	8 – 15	20 – 25

Кристаллы в агрегатах малахита призматического габитуса, изометричные. Ребра кристаллов сглаженные, грани кристаллов шероховатые. В образцах полосчатого синтетического малахита с контрастной цветовой зональностью наблюдается изменение расположения агрегатов в разноокрашенных цветовых зонах. Из рис. 2а (нижняя и верхняя части рисунка, визуально темно-зеленый слой) видно, что кристаллы располагаются перпендикулярно к горизонтальной поверхности кристаллизации, светло-зеленой зоны – под углом к ним (средняя часть). Эта же закономерность наблюдается в природном малахите. В образцах малахита (ДР Конго) полосчатой текстуры с параллельными слоями контрастной окраски кристаллы светло-зеленой зоны расположены вертикально (нижняя часть рисунка), темно-зеленой (верхняя часть рисунка) – под углом к фронту кристаллизации (Рис. 2б). В общей сложности было исследовано более 30 образцов конголезского малахита полосчатой текстуры. Большая часть образцов сложена параллельно-шестоватыми агрегатами. Кристаллы в агрегатах имеют призматический габитус, часть из них уплощенные. Как видно из рисунков 2б, в, размеры кристаллов представленных образцов существенно различаются: от 4 – 7 до 20 – 25 мкм в поперечнике.



**Рис. 2.** РЭМ-изображения образцов: а – синтетический малахит, выращенный в растворе 2.5 м NH<sub>4</sub>OH; б, в – природный малахит, месторождение Колвези (ДР Конго).

Проведенные исследования показали, что размеры кристаллов, как в синтетическом, так и в природном малахите полосчатой текстуры, могут существенно различаться. В процессе кристаллизации синтетического малахита важную роль в формировании агрегатов играет концентрация кристаллизационного раствора, в нашем случае гидроокись аммония. Повышение концентрации растворов приводит к увеличению равновесной концентрации меди в растворе и

повышению скорости кристаллизации малахита. Экспериментально показано, что размеры индивидов, слагающих агрегаты малахита, синтезированного с участием высококонцентрированных растворов, значительно превышают таковые в образцах малахита, полученного в низкоконцентрированных растворах. Вероятно, в природных условиях одной из возможных причин различия в размерах кристаллов агрегатов малахита является изменение химических условий процесса его кристаллизации, т.е. повышение или понижение концентрации основных компонентов минералообразующего раствора – меди и углекислого газа.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Тимохина И.В. Синтез и основные свойства ювелирно-подделочного малахита. Синтез минералов. Т. 1. Александров, ВНИИСИМС. 2000. 662 с.
2. Бубликова Т.М., Сеткова Т.В., Балицкий В.С. Теоретический расчет растворимости тенорита и малахита в воде и растворах аммиака при температурах до 100 °С. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2021), 120-123, 2021.
3. Григорьев Д.П. О генезисе натечных, или метаколлоидных, колломорфных агрегатов минералов // Записки ВМО. 1953. Ч. 82. Вып. 1. С. 7 – 22.
4. Мукенди Э.Б. Критерии геолого-промышленной оценки малахита Демократической Республики Конго. Автореферат диссертации на соискание степени кандидата геолого-минералогических наук. Москва, МГРИ. 2009. 21 с.
5. Семёнов В.Б. Малахит. Свердловск: Средне-Уральское книжное изд-во. 1987. Т. 1. 239 с. Т. 2. 159 с.
6. Черненко Т.В., Мельников Е.П., Свойства и диагностика природного и синтетического малахита // Вестник геммологи. 2003. №№ 8-9. С. 11-26 (№8), С. 31-35 (№9).
7. Шуйский А.В. Экспериментальная минералогия и генезис выращиваемого малахита: дис. канд. Геол.-мин. наук. СПб, СПбГУ, 2015. 185 с.
8. Bublikova T. M., Balitsky V. S., Khanin D. A., Nekrasov A. N., Setkova T.V. Features of the Internal Structure of a Synthetic Malachite. Moscow University Geology Bulletin, 2019, Vol. 74, No. 1, pp. 73–80.
9. Jiasheng Xu and Dongfeng Xue J. Fabrication of Malachite with a Hierarchical Sphere-like Architecture. J. Phys. Chem. B. 2005, 109, 17157-17161.

## EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF AMMONIA SOLUTIONS ON THE SIZES OF MALACHITE CRYSTALS IN THE PROCESS OF MASS CRYSTALLIZATION

Bublikova T.M.<sup>1</sup>, Balitsky V.S.<sup>1</sup>, Nekrasov A.N.<sup>1</sup>, Setkova T.V.<sup>1</sup>, Krikunova P.V.<sup>2</sup>, Mikhailova P.S.<sup>2</sup>, Gavrilova E.O.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka,*

<sup>2</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow*  
*tmb@iem.ac.ru*

**Abstract.** The morphology and structural features of aggregates of natural and synthetic malachite were studied by scanning electron microscopy. Synthetic malachite was obtained in ammonium hydroxide solutions of various concentrations: 0.2; 0.5; 2.0 and 2.5 m NH<sub>4</sub>OH. It is shown that an increase in the concentration of ammonia in the solution leads to an increase in the rate of crystallization and an increase in the size of the crystals that form malachite aggregates.

**Keywords:** malachite, synthesis, ammonia solutions, crystallization, evaporation-recirculation system, scanning electron microscopy, parallel-columnar aggregate, spherulites

**КР-СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  СО СТРУКТУРОЙ  $\alpha$ -КВАРЦА ПРИ ДАВЛЕНИИ ДО 30 ГПА****Ковалев В.Н.<sup>1,2</sup>, Спивак А.В.<sup>2</sup>, Сеткова Т.В.<sup>2</sup>, Боровикова Е.Ю.<sup>1</sup>, Захарченко Е.С.<sup>2</sup>**<sup>1</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова (г. Москва); <sup>2</sup>ИЭМ РАН (г. Черноголовка)  
[kovvn99.msu16@gmail.com](mailto:kovvn99.msu16@gmail.com)

**Аннотация.** Кристаллы  $\alpha$ - $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  спонтанного зарождения с содержанием примеси германия  $x = 0.092$  и  $x = 0.195$  изучались методом спектроскопии комбинационного рассеяния при давлениях до 30 ГПа. Выявлено смещение основных колебательных мод в более низкочастотную область при увеличении содержания германия при стандартных условиях. С ростом давления полосы колебаний смещаются в более высокочастотную область. Экспериментальные данные позволяют предположить фазовый переход в кристаллах  $\alpha$ - $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  при  $\sim 11$  ГПа для  $x = 0.092$  и при  $\sim 10$  ГПа для  $x = 0.195$ . Увеличение содержания германия понижает значение давления возможного фазового перехода.

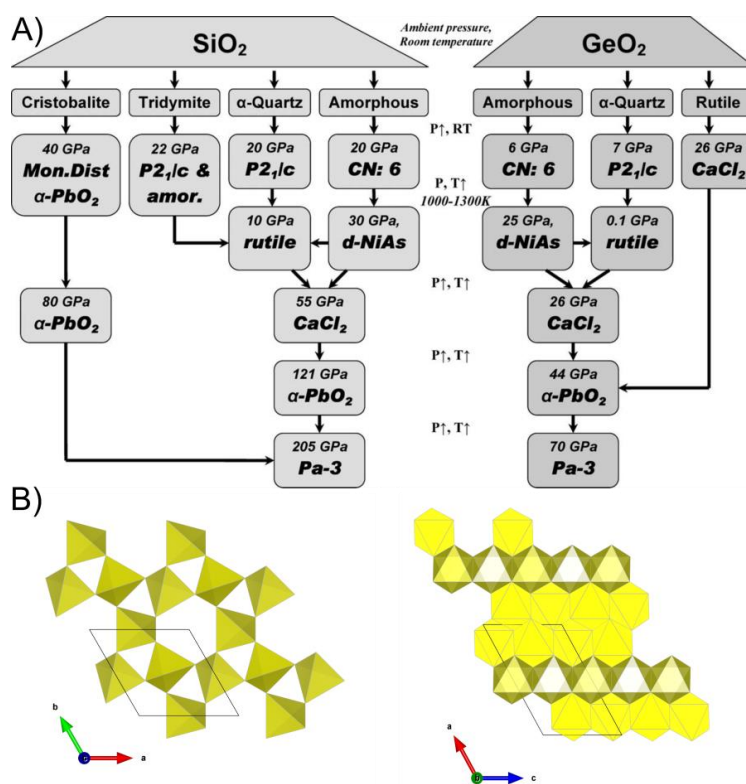
*Ключевые слова:* КР-спектроскопия, гидротермальный синтез, высокие давления, германий, кварц

Высокогерманиевый кварц представляет собой твердый раствор состава  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  со структурой низкотемпературного  $\alpha$ -кварца. Монокристаллы данного материала являются перспективными пьезоэлектриками, обладающими более высокими значениями пьезоэлектрических модулей  $d_{11}$  и  $e_{11}$  в сравнение с чистым кварцем. Для  $\alpha$ - $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ , в отличие от других кварцеподобных материалов, разработана простая и надежная методика гидротермального синтеза во фторидных растворах (Балицкий и др., 2004). Ранее спектроскопические исследования кристаллов  $\alpha$ - $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  с широкими вариациями состава показали линейную зависимость температуры  $\alpha \rightarrow \beta$  инверсии от содержания примеси германия в кристалле, таким образом, расширяя поле стабильности пьезоэлектрической модификации. Также описано смещение полос колебаний в низкочастотную область при увеличении содержания германия и с ростом температуры (Ranieri et al., 2009).

Вместе с этим кристаллы  $\alpha$ - $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  до настоящего времени не исследованы при высоких давлениях, что представляет собой актуальную задачу. Полиморфные переходы при высоких давлениях исследованы только для крайних членов крайних членов твердого раствора  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  (Рис.1). Исследование было проведено методами рентгеновской дифракции *in situ*. Для  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  со структурой  $\alpha$ -кварца полиморфный переход в высокобарную фазу с пространственной группой  $P2_1/c$  происходит при 20 ГПа и 7 ГПа соответственно (при комнатной температуре) (Prakapenka et al., 2004). Структуру данной высокобарной фазы можно представить, как комбинацию зигзагообразных  $3 \times 2$  цепочек реберно-связанных октаэдров  $\text{MO}_6$ , вытянутых вдоль оси  $a$ ; параметры ячейки  $a = 8.285 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.320 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.410 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119.94^\circ$ . Позиции Ge1 и Ge2 заселены частично, позиция Ge3 заселена полностью (Haines et al., 2000).

Имеющиеся литературные данные позволяют предположить, что состав твердого раствора будет определять давление полиморфного перехода  $\alpha$ - $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ . В связи с этим представляется интересным изучение кристаллов твердого раствора с определенным содержанием  $\text{GeO}_2$ . Решение данной задачи предполагает предварительное получение кристаллов  $\alpha$ - $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ , определение их состава и изучение при высоких давлениях.

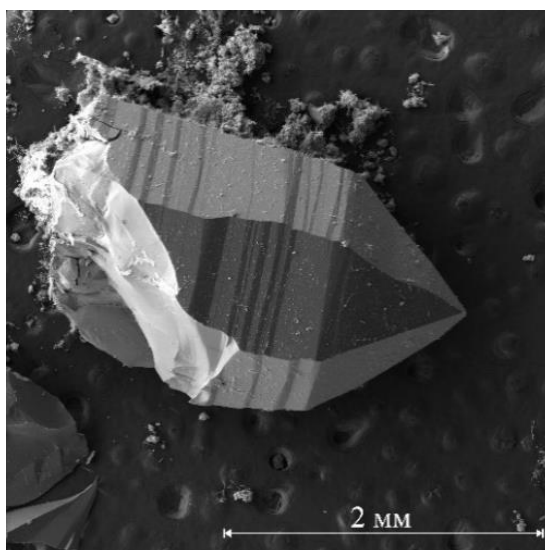
Кристаллы кварца с примесью германия были синтезированы в автоклавах гидротермальным методом температурного перепада при температуре 600/650°C и давлении 100 МПа. В качестве минерализатора использовали 30 масс.% раствор борной кислоты. Продолжительность эксперимента 3 недели. В результате были получены кристаллы кварца спонтанного зарождения размером до 2.5 мм (Рис.2).



**Рис.1.** А) Полиморфные переходы SiO<sub>2</sub> и GeO<sub>2</sub> в зависимости от РТ-условий и типа исходной структуры (Пракаренка et al., 2004); В) структуры α-кварца (слева) и высокобарной фазы с пр.гр. P2<sub>1</sub>/c (справа). В структуре последней выделяются частично заселенные октаэдрические позиции М1 и М2 (прозрачные) и полностью заселенные позиции М3 (выделены желтым).

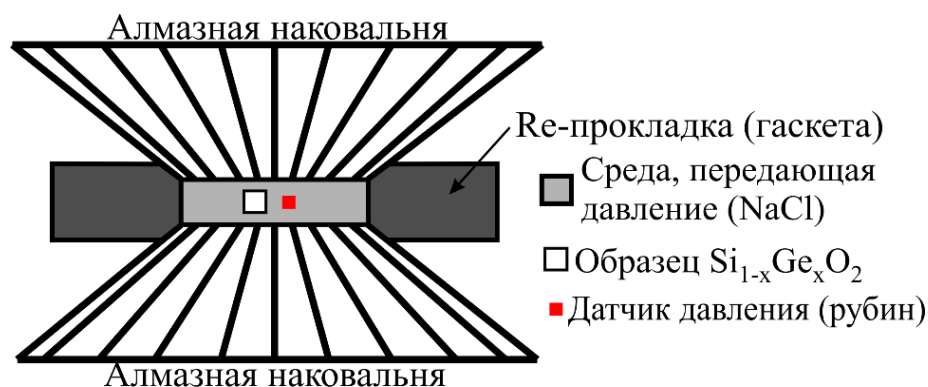
Их состав определен на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенный системой рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCA Xsight) и кристалл-дифракционным (INCA Wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+ в ИЭМ РАН. В качестве стандартов использован кварц и металлический германий.

По результатам анализа установлено, что распределение германия в кристаллах равномерное, содержание германия в них соответствует твердым растворам состава Si<sub>0.91</sub>Ge<sub>0.09</sub>O<sub>2</sub> и Si<sub>0.80</sub>Ge<sub>0.20</sub>O<sub>2</sub>.



**Рис.2.** SEM-изображение спонтанного хорошо ограненного кристалла α-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub>.

Изучение структурных особенностей германиевого кварца под давлением проведено методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Спектры снимались на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до  $-70^{\circ}\text{C}$  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  $\sim 5$  мкм. Время накопления сигнала составляло 720 сек (3x240 сек). КР-спектры германиевого кварца в ячейке с алмазными наковальнями (схема сборки ячейки приведена на Рис.3) получены при давлении до 30 ГПа с интервалом 1 – 2 ГПа. В работе использовались наковальни с 16-гранной огранкой с диаметром кулеты 250 мкм, диаметр отверстия в рениевой гasketе составляло 100 мкм. В качестве среды, передающей давление, использовался NaCl. Образец представлял собой осколок кристалла германиевого кварца размером  $\sim 30$  мкм. Для определения давления в ячейке использована шкала флуоресценции рубина.



**Рис.3.** Схема сборки алмазной ячейки для *in situ* КР-спектроскопии при высоких давлениях.

Теория групп предсказывает 12 активных колебаний в КР-спектрах  $\alpha\text{-SiO}_2$  и  $\alpha\text{-GeO}_2$  (пр.гр.  $P3_121/P3_221$ , фактор-группа  $D_3$ ): 4 являются невырожденными ( $A_1$ ), 8 – дважды вырожденными ( $E$ ). При стандартных условиях в КР-спектрах образцов  $\alpha\text{-Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.09}\text{O}_2$  и  $\alpha\text{-Si}_{0.80}\text{Ge}_{0.20}\text{O}_2$  выделены 10 колебаний - 4 колебания типа  $A_1$  и 6 колебаний типа  $E$  (см.таб.1).

**Таблица 1.** Положение активных колебаний в КР-спектрах твердых растворов  $\alpha\text{-Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.09}\text{O}_2$  и  $\alpha\text{-Si}_{0.80}\text{Ge}_{0.20}\text{O}_2$  и крайних членов.

Состав кристалла	Тип и положения колебаний, $\text{cm}^{-1}$									
	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$E$	$E$	$E$	$E$	$E$	$E$
$\alpha\text{-SiO}_2^*$	206	356	465	1083	128	509	697	795	807	1160
$\alpha\text{-Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.09}\text{O}_2$	225	399	469	1016	137	580	643	747	810	1147
$\alpha\text{-Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_2$	219	399	464	1002	133	569	632	743	806	1136
$\alpha\text{-GeO}_2^*$	212	261	440	880	121	456	512	583	595	961

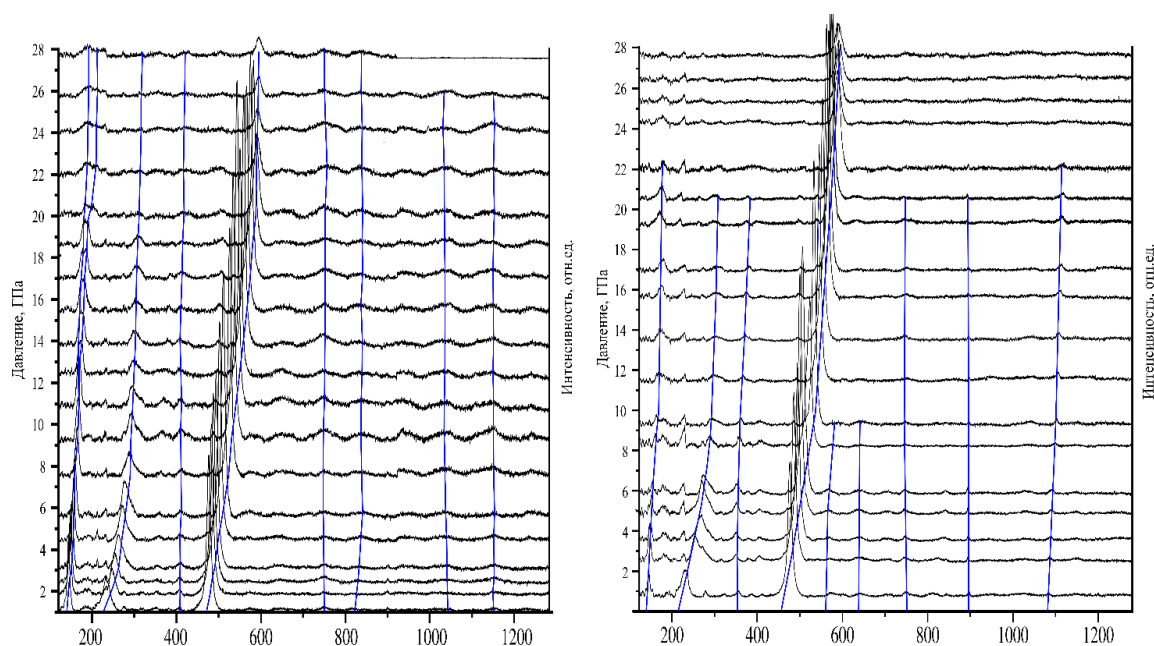
Примечание: \* - положения полос в КР-спектрах по (Scott, 1970).

Искажения структуры, возникающие при изоморфном замещении  $\text{Si} \rightarrow \text{Ge}$  в структуре, объясняют различия в количестве наблюдаемых и предсказанных теорией групп колебаний. К тому же эти искажения способствуют смещению положений колебательных мод КР-спектра твердого раствора относительно КР-спектров крайних членов.

При увеличении содержания германия в кристалле полосы соответствующих колебаний смещаются в более низкочастотную область, что согласуется с литературными данными (Ranieri et al., 2009; Koshchug et al., 2020).

КР-спектры  $\alpha\text{-Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.09}\text{O}_2$ , снятые под давлением, приведены на рис.4, из которого виден общий тренд смещения колебательных мод в более высокочастотную область с ростом давления. Этот тренд хорошо заметен для наиболее интенсивных колебаний с начальными значениями рамановского сдвига 137, 225 и 469  $\text{см}^{-1}$ , для прочих колебаний этот тренд выражен не явно.

Полосы со значениями волновых чисел 137 (E) и 225  $\text{см}^{-1}$  ( $A_1$ ) отвечают комплексным деформационным колебаниям кремне-германийкислородного каркаса (Koshchug et al., 2020). При повышении давления до  $\sim 11$  ГПа эти полосы монотонно смещаются до значений 161 и 288  $\text{см}^{-1}$  соответственно. При давлении  $> 11$  ГПа наклон линий тренда изменяется, после чего продолжается монотонный рост. Также при 11 ГПа полоса (137 $\text{см}^{-1}$ ) вырождается с образованием пары LO-TO, 161 и 165  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Полоса LO монотонно возрастает до 184  $\text{см}^{-1}$  при 28 ГПа. При этом полоса TO при 22 ГПа принимает значение 204  $\text{см}^{-1}$ , и с последующим увеличением давления становится неразличимой. Для полосы  $A_1$  при давлении  $> 11$  ГПа продолжается монотонный рост до 303  $\text{см}^{-1}$  при давлении  $\sim 20$  ГПа, после чего полоса, соответствующая этому колебанию, становится неразличимой.



**Рис. 4.** КР-спектры  $\alpha\text{-Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.09}\text{O}_2$  (слева) и  $\alpha\text{-Si}_{0.80}\text{Ge}_{0.20}\text{O}_2$  (справа) под давлением. Синие линии – тренды сдвигов положений колебательных мод.

Полоса 469  $\text{см}^{-1}$  ( $A_1$ ) отвечает деформационным колебаниям O-(Si/Ge)-O (т.е. изменению угла  $\theta$ ) (Koshchug et al., 2020). Для данной полосы характерен монотонный рост до 536  $\text{см}^{-1}$  при 11 ГПа, после чего направление линии тренда меняется. С последующим ростом давления положение полосы постепенно сдвигается до 589  $\text{см}^{-1}$  при 28 ГПа. Полоса 469  $\text{см}^{-1}$  также характеризуется наличием плеча на 445  $\text{см}^{-1}$ , которое при  $\sim 5\text{--}6$  ГПа выделяется в отдельный пик.

Изменение наклона линий тренда основных полос КР-спектров (225 и 469  $\text{см}^{-1}$ ), раздвоение (137  $\text{см}^{-1}$ ) и исчезновение (580  $\text{см}^{-1}$ ) линий при давлении  $\sim 11$  ГПа позволяет предположить полиморфный переход твердого раствора  $\text{Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.09}\text{O}_2$  при данном значении давления.

Для кристалла  $\alpha\text{-Si}_{0.80}\text{Ge}_{0.20}\text{O}_2$  характерны аналогичные изменения КР-спектров с ростом давления, различия носят лишь количественный характер. Полосы со значениями волновых чисел 219  $\text{см}^{-1}$  ( $A_1$ ) и 133  $\text{см}^{-1}$  (E) монотонно смещаются до значений 285  $\text{см}^{-1}$  и 159  $\text{см}^{-1}$  соответственно при давлении  $\sim 10$  ГПа, после чего направление линии тренда изменяется. Монотонное смещение также характерно для полосы 464  $\text{см}^{-1}$ , смещающаяся до 530  $\text{см}^{-1}$  при давлении  $\sim 10$  ГПа, с последующим ростом давления наклон линии тренда меняется и продолжается монотонный рост. При данном значении ( $\sim 10$  ГПа) давления можно заметить исчезновение полос колебаний со значениями волновых чисел 637  $\text{см}^{-1}$  и 569  $\text{см}^{-1}$ . Таким образом, можно предполагать вышеуказанный полиморфный переход при величине давления  $\sim 10$  ГПа.



Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод об уменьшении значения давления полиморфного перехода при увеличении содержания примеси германия в кристалле  $\alpha$ - $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  (Таб. 2). Германий, будучи более крупным катионом, при изоморфном замещении кремния в структуре вносит искажения, таким образом способствуя резкому снижению давления полиморфного перехода. Это можно увидеть по изменению величины давления для  $\alpha$ - $\text{Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.09}\text{O}_2$  относительно чистого кварца. При дальнейшем увеличении содержания примеси зависимость становится линейной.

**Таблица 2.** Зависимость значения давления перехода  $P_{3121} \rightarrow P_{21/c}$  от состава твердого раствора.

Состав кристалла	$\alpha$ - $\text{SiO}_2^*$	$\alpha$ - $\text{Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.09}\text{O}_2$	$\alpha$ - $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_2$	$\alpha$ - $\text{GeO}_2^*$
P, ГПа	20	11	10	7

Примечание: \* - значение давления перехода по (Prakapenka et al., 2004)

Источники финансирования: работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0002.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Некрасов А.Н., Балицкая Л.В., Бондаренко Г.В. (2004) Выращивание, структурно-морфологические особенности и некоторые свойства монокристаллов твердых растворов кварца и оксида германия со структурой кварца // Доклады Академии Наук, 396, 1, с. 89–92.
2. Haines J., Leger J.M., Chateau C. (2000) Transition to a crystalline high-pressure phase in  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$  at room temperature // Physical Review B, 61, pp. 8701–8706.
3. Koshchug D.G., Koshlyakova A.N., Balitsky V.S., Vyatkin S.V. (2020) Infrared and Raman spectroscopy study of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  solid solutions with  $\alpha$ -quartz structure // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 233, 118168.
4. Prakapenka V.P., Shen G., Dubrovinsky L.S., Rivers M.L., Sutton S.R. (2004) High pressure induced phase transformation of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{GeO}_2$ : difference and similarity // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65, pp. 1537–1545.
5. Ranieri V., Bourgoigne D., Darracq S., Cambon M., Haines J., Cambon O., Leparc R., Levelut C., Largeteau A., Demazeau G. (2009) Raman scattering study of  $\alpha$ -quartz and  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  solid solutions // Physical Review B., 79, 224304.
6. Scott J.F. (1970) Raman Spectra of  $\text{GeO}_2$  // Physical Review B., 1(8), pp.3488-3493.

### RAMAN SPECTROSCOPY OF $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ SOLID SOLUTION WITH $\alpha$ -QUARTZ STRUCTURE AT PRESSURE UP TO 30 GPa

Kovalev V.N.<sup>1,2</sup>, Spivak A.V.<sup>2</sup>, Setkova T.V.<sup>2</sup>, Borovikova E.Yu.<sup>1</sup>, Zakharchenko E.S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University (Moscow), <sup>2</sup>IEM RAS (Chernogolovka)

[kovvn99.msu16@gmail.com](mailto:kovvn99.msu16@gmail.com)

**Abstract.** Spontaneous  $\alpha$ - $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  single crystal with germanium impurity content  $x = 0.092$  and  $x = 0.195$  were studied by Raman spectroscopy at pressure up to 30 GPa. Under standard conditions there is a shift of vibrational modes to a lower frequency region with an increase in the germanium content. There is a shift of vibrational modes to a higher frequency region with increasing pressure. Experimental data suggests a polymorphic transition in  $\alpha$ - $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  crystals at  $\sim 11$  GPa for  $x = 0.092$  and at  $\sim 10$  GPa for  $x = 0.195$ . An increase in the germanium content lowers the pressure of a possible polymorphic transition.

*Key words:* Raman spectroscopy, hydrothermal synthesis, high pressure, germanium, quartz

## МИКРОСТРУКТУРА И СОСТАВ КРЕМНЕВЫХ АРТЕФАКТОВ ИЗ СЛОЕВ 7 И 8 ГРОТА СОСРУКО В ПРИЭЛЬБРУСЬЕ

Цельмович В.А.<sup>1</sup>, Дороничева Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИФЗ РАН, пос. Борок, <sup>2</sup>Лаборатория доистории, г. Санкт-Петербург  
[tsejm@mail.ru](mailto:tsejm@mail.ru)

**Аннотация.** Нами была изучена выборка из 18 кремневых артефактов из разных горизонтов слоев 7 и 8 (13-16 тыс.л.н.) в гроте Сосруко, Приэльбрусье. Получены данные об особенностях их морфологии и химического состава при помощи двух методов: металлографического микроскопа Olympus VX-51 и сканирующего электронного микроскопа «Тескан Вега II» с приставкой для энергодисперсионного анализа. Показано, что с помощью оптической микроскопии по структурно-текстурным особенностям выделяется неоднородности, связанные с историей формирования кремней. Данные соотнесены с полученными ранее результатами для месторождений кремня. Высказаны предположения о возможных источниках поступления кремня на стоянку в разные периоды ее заселения древним человеком.

*Ключевые слова:* СЭМ; кремневые артефакты; эпипалеолит; грот Сосруко; Кавказ

### Введение

Важной темой при изучении адаптаций древнего человека является реконструкция сырьевых стратегий. Основным сырьем для изготовления орудий в эпоху палеолита были разные виды каменного сырья, чаще всего – кремневого, наиболее широко распространенного в природе. Исследования, посвященные изучению вариантов использования разных видов каменного сырья в древности, реконструкции путей и расстояний, которые преодолевали коллективы для добычи местного или экзотического сырья, способов его транспортировки, активно проводятся для разных регионов Евразии (напр., Дороничева, 2011; Дороничева, Кулькова, 2016; Ekshtain et al. 2014; Frahm et al., 2016; Sánchez de la Torre et al. 2020).

Целью представленного исследования было изучить с помощью методов оптической и сканирующей микроскопии выборку каменных изделий из слоев 7 и 8 грота Сосруко в Приэльбрусье (Замятнин, Акритас, 1957; Голованова и др., 2019; Golovanova et al., 2020) и определить источники кремня, которые могли использоваться древним человеком в разные периоды заселения стоянки. В ходе исследований было проанализировано 18 артефактов из разных горизонтов, данные сопоставлены с полученными ранее данными для месторождений кремня на Северном Кавказе. Проведенные исследования позволили сделать некоторые новые заключения о мобильности древнего человека в период эпипалеолита (13-16 тыс.л.н.) на Северном Кавказе.

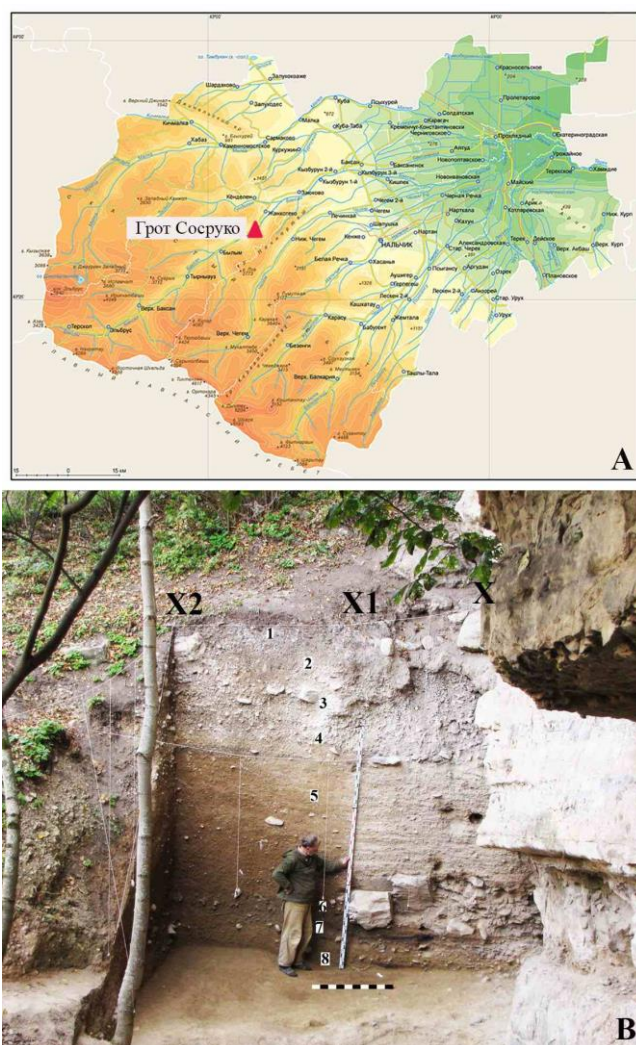
### Методика исследований

Исследование шлифов кремней проводилось сначала при помощи оптических микроскопов, затем на микрозонде. Оптика показала большое разнообразие в окраске слоев изучаемых объектов, преобладали красные и темно-красные цвета. Микрозондовые исследования показали, что окраска вызвана различными оксидами и гидроксидами железа, которые отличались как по степени окисленности, так и по размерам микро- и наночастиц.

Химический состав был определен по энергодисперсионным спектрам в весовых процентах. Для калибровок при количественном анализе использовались аттестованные эталонные образцы синтетических кристаллов и природных минералов. Обработка спектров производилась с помощью программного комплекса INCA (Oxford Instrument Analytical Ltd.).

## Результаты исследований

Все образцы кремней, изученные с помощью оптического микроскопа, по структурным и текстурным особенностям можно разделить на 2 группы: 1) в афонитовой прозрачной бесцветной массе встречаются крупные вкрапленники магнетита (порфировая структура (Рис. 2-1); 2) непрозрачная полосчатая масса с флюидальной текстурой (Рис. 2-2). В некоторых образцах встречается оба структурно-текстурных типа.



**Рис. 1.** Стоянка древнего человека в гроте Сосруко. А – Положение грота Сосруко на физической карте Кабардино-Балкарской Республики. В – Общий вид на стоянку в гроте Сосруко и разрез X2X1X в гроте Сосруко (по: Golovanova et al., 2020: Рис. 2-В).

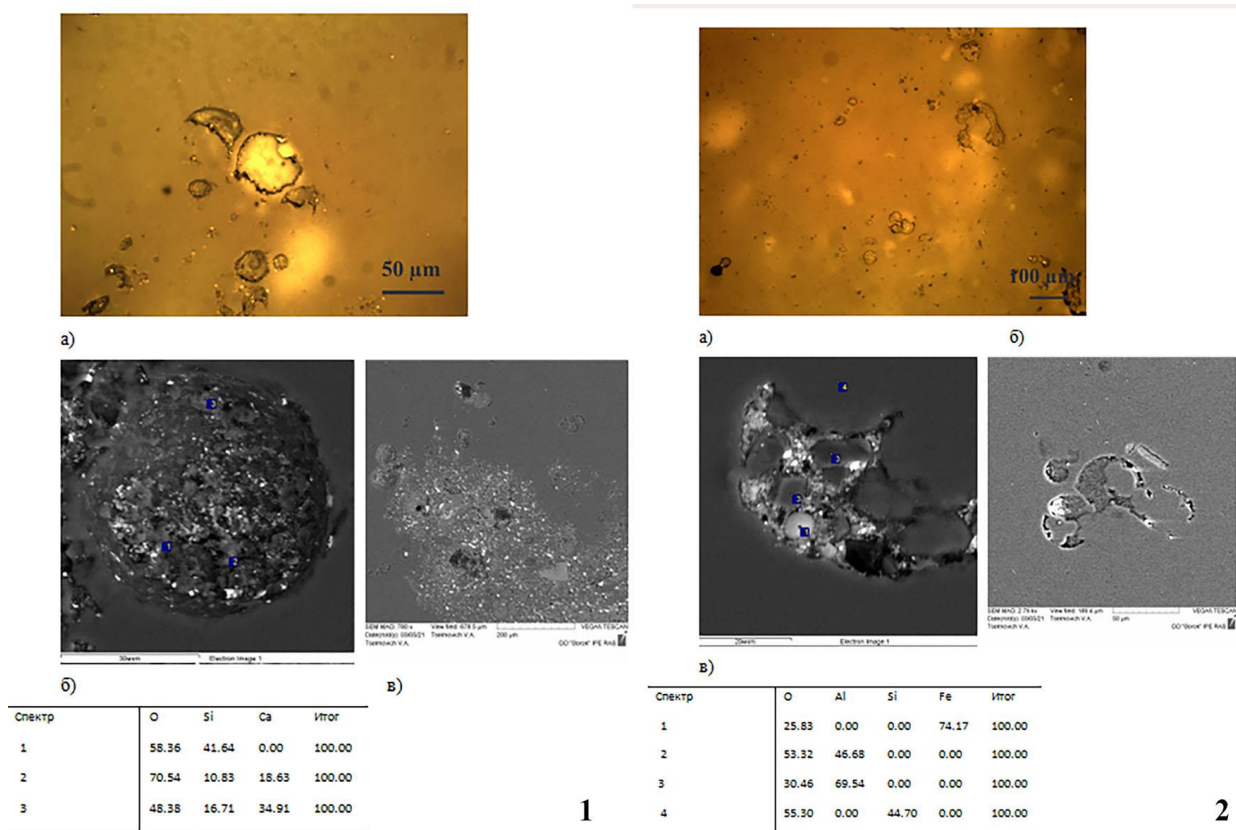
**Образец №1-2020-КБ.** ССР-2019, с.8, г.9, №45. Цвет породы: светло-серый. Основные минералы: кварц, кальцит, остатки фауны. Порфировая структура. Пирит отсутствует.

**Образец №2-2020-КБ.** ССР-2019, с.8, г.6, №199. Цвет породы: светло-серый. Характерные минералы: кварц, кальцит. Структуры с остатками фауны. Структура: порфировая. Текстура: флюидальная, пятнистая.

**Образец №3-2020-КБ.** ССР-2019, с.7, г.2, №97. Цвет породы: светло-серый. Характерные минералы: кварц, кальцит. Структуры с остатками фауны. Структура: порфировая. Текстура: флюидальная, пятнистая. Гематитовая микросфера в поре. Пирита нет.

**Образец №4-2020-КБ.** ССР-2019, с.8, г.11, №131. Цвет породы: светло-бежевый. Характерные минералы: апатит, кварц, остатки фауны с небольшой примесью кальция, Порфировая структура. Текстура: пятнистая.

**Образец № 5-2020-КБ.** ССР-2019, с.8, г.7, F-10, №5601. Цвет породы: светло-бежевый. Характерные минералы: кварц, апатит, небольшие примеси и кальцита. Афанитовая структура. Следы фауны с порами 100 nm. Текстура пятнистая



**Рис. 2.** 1 – обр.2 а) микроскоп Olympus BX51: б), в) СЭМ «Тескан Вега II». Характерные минералы: кварц, кальцит. Структуры с остатками фауны. Структура: порфировая. Текстура: флюидальная, пятнистая. 2 - Обр.3. а) Микроскоп Olympus BX51: б), в) СЭМ «Тескан Вега II». Характерные минералы: кварц, кальцит. Структуры с остатками фауны. Структура: порфировая. Текстура: флюидальная, пятнистая. Магнетитовая микросфера в поре.

**Образец № 6-2020-КБ.** ССР-2019, с.8, г.11, №83. Цвет породы: светло-бежевый. Структура однородная без особенностей, пор мало. В одной из пор обнаружен магнетитовый шарик. Текстура пятнистая.

**Образец №7-2020-КБ.** ССР-2019, с.8, г.11, №163. Цвет породы: светло-серый. Характерные минералы: кварц, кальцит, апатит, следы фауны. Порфировая структура. Текстура пятнистая.

**Образец №8-2020-КБ.** ССР-2019, с.8, г.5, №420. Цвет породы: светло-бежевый. Характерные минералы: кварц, кальцит, остатки фауны. Афанитовая структура. Текстура пятнистая.

**Образец №9-2020-КБ.** ССР-2019, с.8, г.6, №12. Цвет породы: светло-серый. Характерные минералы: кварц, апатит, остатки фауны (мало). Структура: аморфная. Текстура: - рыхлая, пятнистая.

**Образец №10-2020-КБ.** ССР-2019, с.8, г.11, №111. Цвет породы: светло-бежевый. Характерные минералы: кварц, остатки фауны. Порфировая структура. Текстура пятнистая, пористая.

**Образец №11-2020-КБ.** ССР-2019, с.8, г.6, №187, угл. Цвет породы: темно-розовый.

Характерные минералы: кварц, кальцит, апатит, остатки фауны. Порфировая структура. Текстура пятнистая. На края много кальцита.

**Образец №12-2020-КБ.** ССР-2019, с.8, г.11, №192. Цвет породы: светло-серовато-бежевый. Характерные минералы: кварц, апатит, остатки фауны. Порфировая структура. Текстура пятнистая с обилием микро- и макропор.

**Образец №13-2020-КБ.** ССР-2019, с.8, г.11, №158. Цвет породы: светло-серовато-бежевый. Характерные минералы: кварц, кальцит (половина образца), оксиды Fe, железистые микросферы (рис.13в). Порфировая структура. Текстура пятнистая, рыхлая.

**Образец №14-2020.** ССР-2019, с.7, г.2, №3. Цвет породы: светло-серый. Характерные минералы: кварц, барит, оксиды-гидроксиды Fe, следы фауны. Порфировая структура. Текстура пятнистая, местами рыхлая.

**Образец №15-2020-КБ.** ССР-2017, с.7, г.3, D-9, №661. Цвет породы: светло-серый. Характерные минералы: кварц, кальцит, оксиды и силикаты Fe. Порфировая структура. Текстура пятнистая.

**Образец №16-2020-КБ.** ССР-2019, с.7, г.1, F-9, №318. Цвет породы: светло-серый. Характерные минералы: кварц, кальцит, барит; мелкодисперсным баритом заполнены поры. Афанитовая структура. Текстура пятнистая, пористая, со следами фауны.

**Образец № 17-2020-КБ.** ССР-2019, с.8, г.5, G-10, №5263. Цвет породы: темно-розовый. Характерные минералы: кварц, остатки фауны разной степени пористости; апатит. Афанитовая структура. Текстура пятнистая.

**Образец №18-2020-КБ.** ССР-2019, с.7, г.5, F-10, №524. Цвет породы: светло-серый.

Характерные минералы: кварц, кальцит на краях и в порах, барит, следы фауны. Афанитовая структура. Текстура пятнистая.

### Заключение

В результате исследований с помощью оптической микроскопии по структурно-текстурным особенностям выделяется неоднородности, связанные с историей формирования кремней. При рассмотрении с помощью сканирующего электронного микроскопа морфология всех образцов близка на малых увеличениях, но заметно отличается при больших увеличениях благодаря наличию различных включений. Химический состав матрицы во всех образцах оказался приблизительно одинаковым и близкий к кремнезёму. Особенности образцов становятся заметными при изучении состава и морфологии микровключений. К специфическим включениям можно отнести включения пирита в виде пленок и отдельных частиц, в виде фрамбоидов. С учетом того, что окислительно - восстановительные условия сильно менялись и были характерными для каждого образца, часть пиритовых зерен окислялась до магнетита и до гематита. Безусловно, что использование метода СЭМ для анализа каменного сырья должно проводиться в комплексе с другими методами, прежде всего – петрографии и геохимии, таких как LA-ICP-MS или XRF.

Проведенные исследования показывают, что большая часть образцов из слоев 7-8 грота Сосуко (образцы №1-12 и, вероятно, 17) были отнесены к месторождению Штаучукуа-1, расположенному на расстоянии 15-20 км от грота в долине р. Баксан. Образец №18 (слой 7, горизонт 5) – к месторождению 7 (Бесленевская), расположенного на расстоянии ок. 250 км по прямой (без учета рельефа) на Северо-Западном Кавказе, что дополнительно подтверждает связи населения Приэльбрусья с территорией Северо-Западного Кавказа в период ок. 13 тыс.л.н. Данные по остальным образцам требуют уточнений.

Источник финансирования. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №17-78-20082 «Взаимодействие человека и природы в древности на Центральном Кавказе: динамика изменения природной среды и технологические новации, адаптации систем жизнеобеспечения» (2020-2022).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голованова Л.В., Дороничев В.Б., Дороничева Е.В. Новые данные по палеолиту Приэльбрусья. // *Российская Археология*. 2019. Вып. 2. С. 7-17.
2. Дороничева Е.В. Сырьевые стратегии древнего человека в среднем палеолите на Северо-Западном Кавказе. // *Вестник Санкт-Петербургского государственного университета, сер. 2 «История»*. 2011. №3. С. 193-200.
3. Дороничева Е.В., Кулькова М.А. Изучение каменного сырья в палеолите: методы и результаты. // *Российская Археология*. 2016. Вып. 2. С. 5-18.
4. Замятин С.Н., Акритас П.Г. Раскопки грота Сосруко в 1955 году. // *Ученые записки Кабардино-Балкарского научно-исследовательского института*. 1957. Т. XIII. С. 431–455.
5. Ekshtain R., Malinsky-Buller A., Iani S., Segal I., Hovers E. Raw material exploitation around the Middle Paleolithic site of «Ein Qashish». // *Quaternary International*. 2014. Vol. 331. P. 248-266.
6. Frahm E., Feinberg J.M., Schmidt-Magee B.A., Wilkinson K.N., Gasparyan B., Yeritsyan B., Adler D.S. Middle Paleolithic toolstone procurement behaviors at Lusakert Cave 1, Hrazdan valley, Armenia. // *Journal of Human Evolution*. 2016. Vol. 91. P. 73-92.
7. Golovanova L.V., Doronichev V.B., Doronicheva E.V., Tregub T.F., Volkov M.A., Spasovskiy Yu.N., Petrov A. Yu., Maksimov F.E., Nedomolkin A.G. Dynamique du climat et du peuplement du Nord-Central du Caucase au tournant du Pléistocène et de l'Holocène. // *L'Anthropologie*. 2020. Vol. 124. Iss. 2. 102759
8. Sánchez de la Torre M., Utrilla P., Domingo R., Jiménez L., Le Bourdonnec F.-X., Gratuze B. Lithic raw material procurement at the Chaves cave (Huesca, Spain): a geochemical approach to defining Paleolithic human mobility. // *Geoarchaeology*. 2020. P. 1-15.

#### MICROSTRUCTURE AND COMPOSITION OF FLINT ARTIFACTS FROM LAYERS 7 AND 8 IN SOSRUKO GROTTA IN THE ELBRUS REGION

Tselmovich V.A.<sup>1</sup>, Doronicheva E.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Schmidt Institute of the Physics of the Earth RAS, the Borok *Geophysical Observatory, Borok*. <sup>2</sup>Laboratory of Prehistory, St.-Petersburg.

[tselm@mail.ru](mailto:tselm@mail.ru)

**Abstract.** For the current research we have studied a sample of 18 flint artifacts from different horizons of layers 7 and 8 (13-16 kya) in Sosruko grotto, located in North-central Caucasus. Data on morphology and chemical composition was obtained using two methods: an Olympus BX-51 metallographic microscope and a Tescan Vega II scanning electron microscope with an attachment for energy dispersive analysis. Our research shows that optical microscopy may help to study structural and textural features that show inhomogeneities associated with flint formation. The morphology of all samples is close at low magnifications under microscope, but differs markedly at high magnifications due to the presence of various inclusions. The current data was correlated with previously obtained results for flint outcrops in the region to study provenance of flint. On the basis of this research we make suggestions about possible flint sources that were exploited by Epipaleolithic hunter-gatherers in different periods.

**Keywords:** Scanning electron mineralogy; flint artifacts; procurement; Epipaleolithic; Sosruko grotto; North-central Caucasus.

УДК 624.131.43

## СРАВНЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА КАМЧАТСКИХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПЕПЛОВ С ЛУННЫМ РЕГОЛИТОМ

Агапкин И.А.

ГЕОХИ имени В.И. Вернадского РАН, Москва,  
agapkin@geokhi.ru

**Аннотация.** Вулканические пеплы по гранулометрическому составу довольно близки к лунному реголиту, это делает их подходящим материалом для разработки лунных грунтов аналогов.

*Ключевые слова:* лунный грунт аналог, гранулометрический состав, камчатские пеплы

### Введение

Все аналоги лунного реголита изготавливаются, как правило, для имитации одного-двух основных свойств, необходимых для исследований, моделирования и экспериментов. Практически невозможно создать полный аналог лунного реголита на основе земных пород, соответствующий всем основным свойствам – физико-механическим, теплофизическим, электромагнитным, химическим и минеральным (Slyuta, 2014).

Для аналогов лунного реголита, имитирующих физико-механические свойства, одной из важнейших характеристик является гранулометрический состав. Размер частиц лунного реголита близок к размеру частиц земного вулканического пепла. Также некоторый вулканический пепел может быть близок к лунному реголиту по химическому и минералогическому составу.

В данной работе проведен сравнительный анализ гранулометрического состава лунного реголита и некоторых вулканических пеплов Камчатки.

### Пробы

Для исследования взяты пробы грунта с вулканов Горелый, Мутновский, Толбачик, а также песок с Халактырского пляжа (Рис. 1). Две пробы были взяты у подножия вулкана Горелый и с высоты 1390 м.

Все образцы исследовались в естественном сложении, за исключением образца с вулкана Толбачик. В связи с тем, что материал с вулкана Толбачик имеет низкую прочность и подвержен легким механическим воздействиям, для измельчения материала использовались подручные средства. При подготовке образца с вулкана Толбачик применялась следующая методика: 1) дробление материала молотком; 2) просеивание измельченного материала через сита диаметром 1 мм - 0,16 мм; 3) Шлифование материала валикообразным предметом; 4) просеивание измельченного материала через сита диаметром 1 мм-0,16 мм; 5) Истирание просеянного материала до фракции <160 мкм.

Следует отметить, что суммарное содержание частиц крупнее 500 мкм и менее 20 мкм в типичном лунном реголите снижается (Slyuta, 2014), поэтому должны преобладать фракции в данном диапазоне.

### Методика

Для определения гранулометрического состава необходимо знать плотность твердых частиц, которая определяется с помощью пикнометра по ГОСТ 5180-2015. Гранулометрический состав определяли с помощью ареометра по методике ГОСТ 12536-2014.

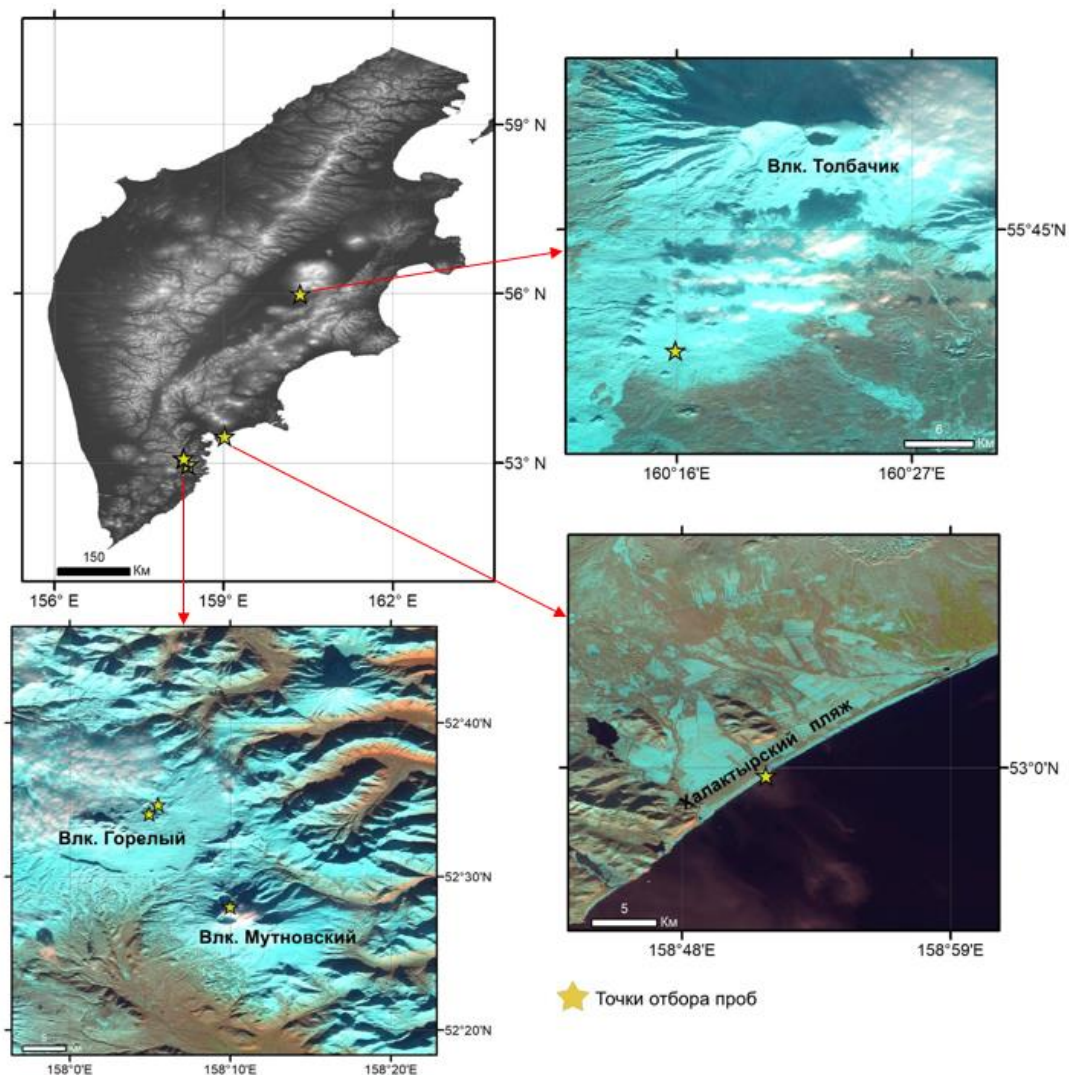


Рис. 1. Места отбора проб.

## Результаты

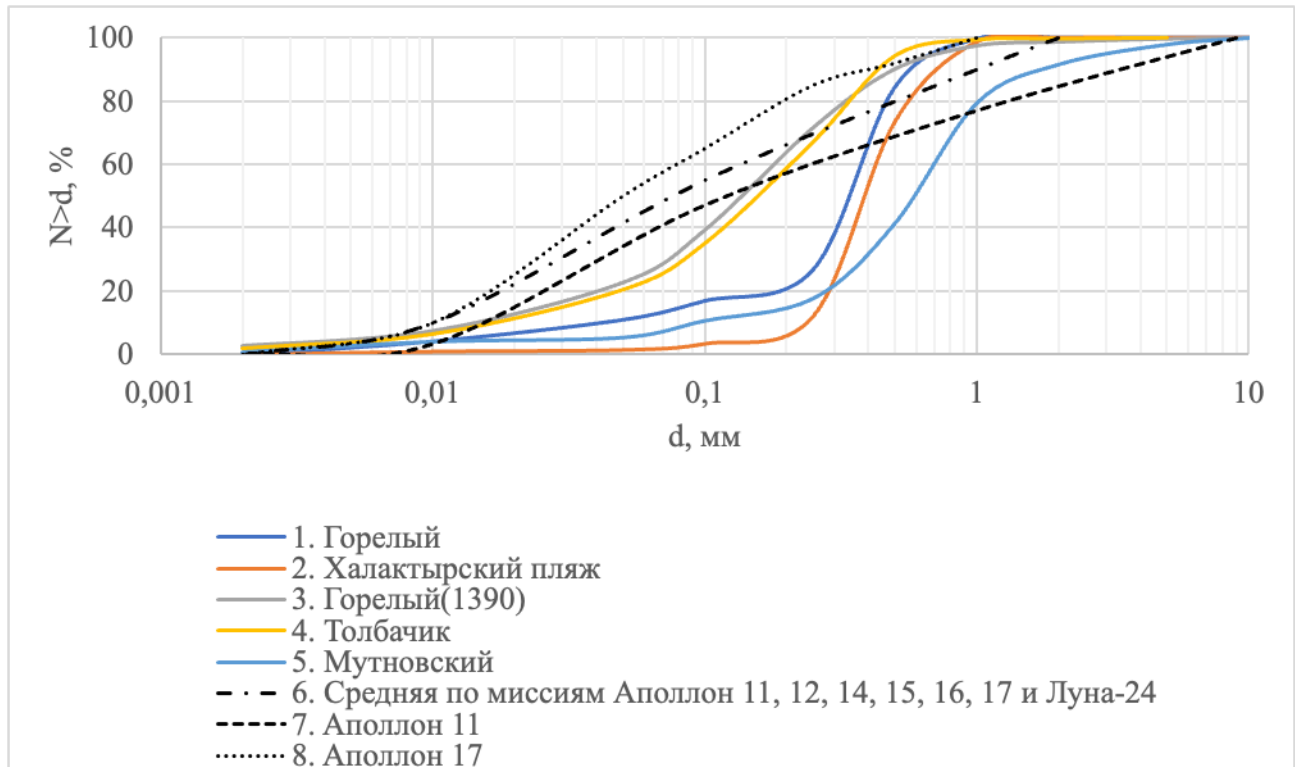
Результаты определения плотности частиц представлены в таблице 1. Следует отметить, что данные, полученные для проб с вулкана Толбачик и Халактырского пляжа, имеют довольно высокие значения, что связано с особенностями их химического и минералогического состава.

Таблица 1.

№	Образец	Плотность частиц, г см <sup>-3</sup>
1	Горелый	2,60
2	Халактырский пляж	3,00
3	Горелый (1390)	2,60
4	Толбачик	2,93
5	Мутновский	2,72

На рис. 2 представлены результаты определения гранулометрического состава исследуемых образцов в сравнении с данными по средней кривой гранулометрического состава миссий Аполлон и Луна (6); данные по Аполлону-11 (7) и Аполлону-17 (8).





**Рис. 2.** Кумулятивные кривые гранулометрического состава лунного грунта и исследуемых образцов: 1 - Горелый; 2 - Халактырский пляж; 3 - Горелый (1390 м); 4 - Толбачик; 5 - Мутновский; 6 - Средний гранулометрический состав лунного грунта по данным разных миссий (Аполлон-11, -12, -14, -15, -16, -17 и Луна-24) (Carrier, 2003); 7 - место посадки Аполлона-11 (Preliminary examination of lunar samples, 1969); 8 - место посадки Аполлона-17 (Slyuta, 2014).

Из графика видно, что кривые (3) и (4) наиболее близки к кривой по усредненным данным лунного реголита. Образцы (1), (2) и (5) имеют слишком низкое содержание частиц размером менее 0,1 мм.

Для оценки изученных образцов в качестве физико-механического аналога лунного реголита необходимы более детальные исследования физико-механических свойств.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Carrier W.D. III, Asce F., Particle size distribution of lunar soil, J. Geotech. Geoenviron. Eng. 129 (10) (2003) 956–959.
- GOST 5180-2015 Soils. Laboratory methods for determination of physical characteristics, Standartinform, Moscow (2019).
- GOST 12536-2014 Soils. Methods of laboratory granulometric (grain-size) and microaggregate distribution, Standartinform, Moscow (2019).
- Preliminary examination of lunar samples, in: Apollo 11 Preliminary Science Report. NASA SP-214, 1969, pp. 123–142.
- Slyuta E.N., Physical and mechanical properties of the lunar soil (A review), Sol. Syst. Res. 48 (5) (2014) 330–353.

**COMPARISON OF THE GRAIN SIZE COMPOSITION OF THE KAMCHATKA  
VOLCANIC ASHES WITH THE LUNAR REGOLITH**

**Agapkin I.A**

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Moscow,  
agapkin@geokhi.ru*

**Abstract.** Volcanic ash is quite similar in grain size composition to lunar regolith, which makes it a suitable material for developing lunar soil analogues.

*Key words: lunar soil analogue, grain size composition, Kamchatka ashes*

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ОБРАЗЦОВ ГОРНЫХ ПОРОД  
ДЛЯ ОЦЕНКИ КОЛЛОИДНОЙ МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ****Жариков А.В., Мальковский В.И., Юдинцев С.В.**

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии  
Российской академии наук, Москва, Россия  
vil@igem.ru*

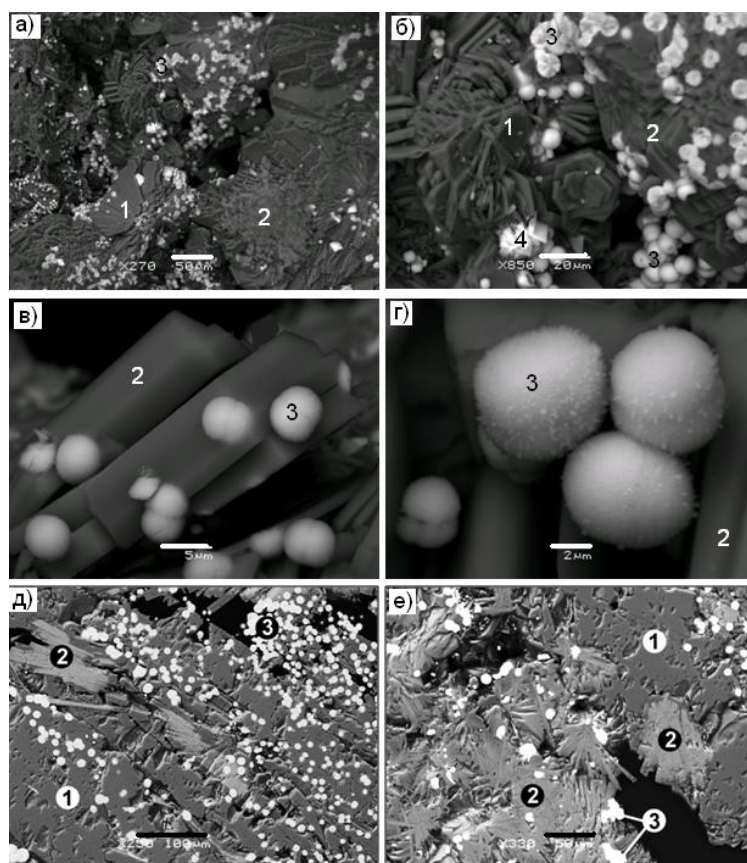
**Аннотация.** Основная масса твердых ВАО, накопленных к настоящему времени в России, представлена алюмофосфатным стеклом. Старение при нагреве и в присутствии воды приводит к его трансформации в совокупность кристаллических фаз. Экспериментально установлено, что при этом наибольшая часть имитаторов актинидов оказывается включенной в кристаллические частицы коллоидных размеров, устойчивые к взаимодействию с водой. Перенос радионуклидов подземными водами зависит от проницаемости пород. Разработанный авторами модифицированный метод позволяет определить проницаемость образца для воды и параметр Клинкенберга, характеризующий проницаемость пород для газа. На основании этих характеристик проведена оценка математического ожидания и среднеквадратического отклонения диаметра сечения поровых каналов породы. Такие измерения проведены на образцах Нижнеканского массива, рассматриваемого в настоящее время как перспективная территория для создания федерального подземного хранилища ВАО. Показано, что доля актинид-содержащих коллоидных частиц, механически задерживаемых породами, превышает 99%. С учетом того, что значительная часть актинидов из состаренной Al-P стекломатрицы поступает в подземные воды в виде коллоидов, этот результат имеет большое практическое значение для оценки безопасности хранилища ВАО.

*Ключевые слова:* высокоактивные отходы, стекломатрица, подземные воды, выщелачивание, радионуклиды, коллоиды, миграция, проницаемость, задержка

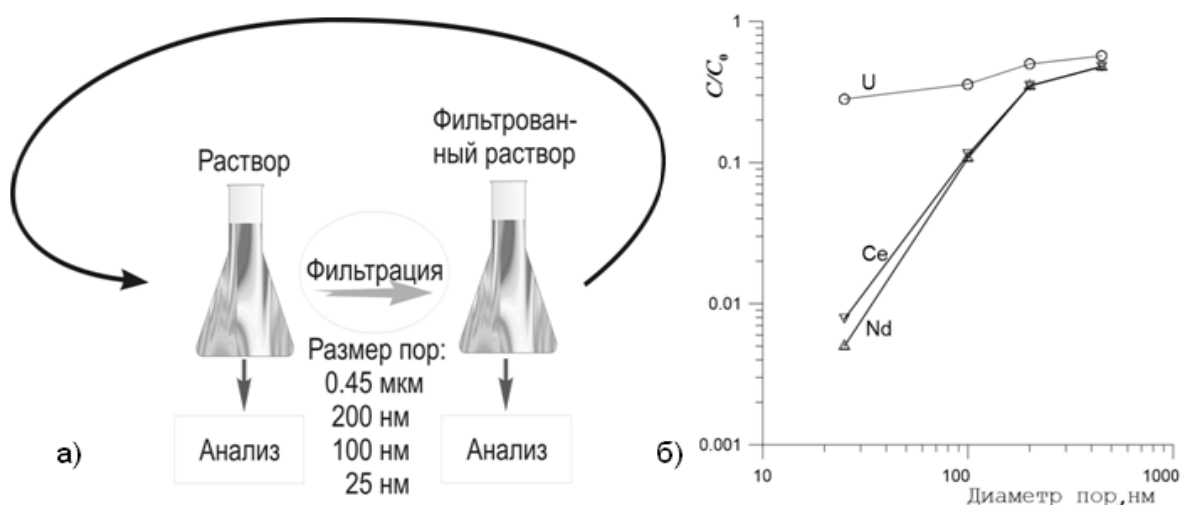
Высокорadioактивные отходы ядерной энергетики и оборонной деятельности (ВАО) предлагается размещать в подземных хранилищах (ПГЗРО). Перед захоронением жидкие ВАО отверждаются в стекло натрий-алюмо-(железо)-фосфатного состава. При разогреве вследствие тепла радиоактивного распада стекла кристаллизуются, что снижает устойчивость матрицы ВАО при воздействии подземных вод. При этом в раствор переходят коллоидные частицы, способные переносить радионуклиды на большие расстояния, а, как известно, наиболее опасным сценарием для экологии является вынос ВАО из хранилища подземными водами и их попадание в биосферу. Нами оценена возможность задержки коллоидов, образованных при изменении закристаллизованного стекла, в гранитогнейсах и гнейсах Нижнеканского массива. Рассмотрен самый неблагоприятный сценарий, не учитывающий наличия в ПГЗРО других барьеров – контейнера и бентонитового буфера.

Состав исходного стекла, масс. %: 17.3 Na<sub>2</sub>O, 14.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5.5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 51.1 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1.1 NiO, 2.1 SrO, 2.5 Cs<sub>2</sub>O, 2.1 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.0 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.3 UO<sub>2</sub>, где Na, Al, Fe, P – это элементы матрицы, остальные – имитаторы компонентов отходов: Ni и часть Fe – продукты коррозии, Cs и Sr – продукты деления, Ln (Ce и Nd) – имитаторы трансурановых актинидов (Pu, Am и Cm), а U – введен вместо Np и Pu в их высших степенях окисления (V и VI). Для ускорения кристаллизации стекла и снижения его температуры с приближением к реальным условиям в хранилище опыты проводили в парах воды с влажностью около 70 отн. % в течение 1–2 суток при 200, 250 и 300 °С. После опытов твердые фазы изучали в сканирующем и просвечивающем электронных микроскопах. Первые очень слабые изменения стекла наблюдаются при 200 °С, при 250 °С скорость кристаллизации выросла до 0.05 мм в час, а при 300 °С она увеличилась более, чем на порядок. Образец стекла в форме куба с размером ребра 10 мм заместился агрегатом фаз – двух Na-Al-Fe фосфатов, Sr-Ln-U фосфата со структурой монацита и водного Cs-U фосфата, вероятно, со структурой отенита (Рис. 1). Их

соотношение составляет, в масс. %: 75% Na-Al-Fe фосфат-1; 19% Na-Al-Fe фосфат-2; 5% Sr-Ln-U фосфат; 1% Cs-U фосфат. Первые три фазы (99% массы образца), являются безводными и, вероятно, будут кристаллизоваться при данном составе стекла и в безводных условиях. Нагрев образца в сухих условиях при 300°C не привел к каким-либо его изменениям, что указывает на значительную каталитическую роль паров воды в ходе процесса раскристаллизации стекломатрицы ВАО.

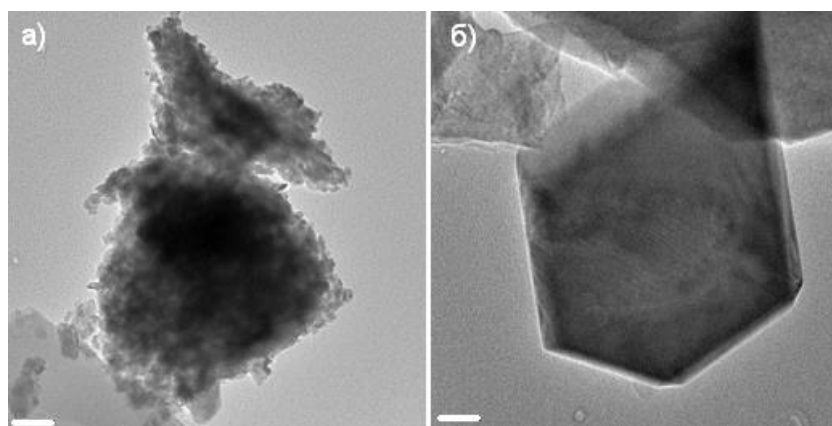


**Рис. 1.** СЭМ изображение раскристаллизованного стекла: поверхность (а-г) и в разрезе (д, е). 1 – Na-Al-Fe фосфат-1, 2 – Na-Al-Fe фосфат-2, 3 – Sr-PЗЭ-U фосфат, 4 – водный Cs-U фосфат. Черное – поры. Масштабные метки равны: 100 (д), 50 (а, е), 20 (б), 5 (в) и 2 (г) микрон.

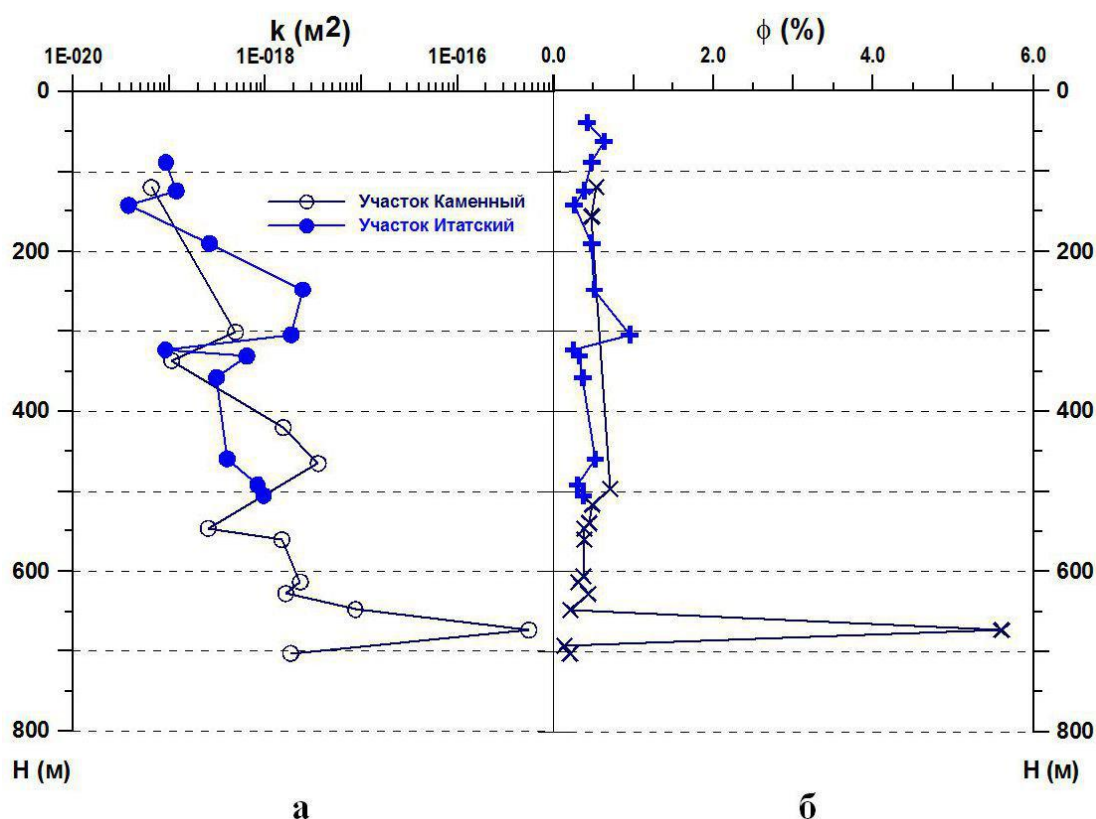


**Рис. 2.** Схема анализа (а) и зависимость концентраций урана и Ln-имитаторов актинидов в фильтрате от диаметра пор (б).  $C_0$  – их начальная концентрация в растворе до фильтрования.

Исследование выщелачивания закристаллизованных стекломатриц в воде выполняли в квазидинамическом режиме при 90°C. Образец (Рис. 1) помещали в Тi автоклав, заполняли дистиллированной водой и помещали в термостат. Через 1, 3, 10 и 30 суток раствор сливали, в автоклав заливали дистиллированную воду и вновь помещали в термостат. Методом ICP-MS определяли состав раствора – исходного и после его фильтрации (Рис. 2а) через мембраны с уменьшающимся диаметром пор (450, 200, 100 и 25 нм). В случае растворенной формы содержание элементов при этом не должно меняться. После фильтрования содержание имитаторов актинидов (Ln, U) снижается (Рис. 2б), поэтому можно заключить, что значительная их часть находится в виде коллоидов (Рис. 3).



**Рис. 3.** Изображение в высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе частиц коллоида из раствора опыта с закристаллизованным образцом Na-Al-P стекломатрицы: а) фосфат Sr-PЗЭ-U, б) фосфат Na-Al-Fe. Масштабные метки равны 100 нм.



**Рис. 4.** Проницаемость (а) и пористость (б) образцов, отобранных в скважинах, пробуренных на участках Итатский и Каменный в Нижнеканском массиве.

Для оценки долговременной безопасности подземного хранилища остеклованных ВАО необходимо изучить возможность задержки радиоколлоидов породами, вмещающими ПГЗРО. Подвижность коллоида в подземной среде зависит от скорости течения вод, а возможность его механической задержки определяет поперечное сечение каналов фильтрации. Динамика движения природных и техногенных флюидов в геологической среде определяется проницаемостью горных пород. Для оценки возможности механической задержки первичных коллоидов по разработанной авторами оригинальной методике (Мальковский и др., 2008) определены значения проницаемости по воде ( $k_w$ ) и параметра Клинкенберга ( $b$ ) на образцах керна скважин, пробуренных на участках Итатский и Каменный Нижнеканского массива с глубины 450–500 м, отвечающей вероятным местам размещения ВАО (Жариков и др., 2014). Установлено, что породы Нижнеканского массива в основном представлены гнейсами и гранитогнейсами с очень низкими значениями водопроницаемости ( $10^{-18} - 10^{-20} \text{ м}^2$ ) и пористости (0.14 – 0.95 %) (Рис. 4). С тем, чтобы определить значения диаметров каналов фильтрации для теоретического анализа движения флюида была использована модель Козени-Крамана. Функция плотности вероятности для диаметров поперечного сечения каналов  $d_c$  аппроксимировалась логнормальным соотношением

$$f(d_c) = \frac{1}{d_c \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(\ln d_c - L_c)^2}{2\sigma^2} \right]$$

где  $\sigma$  и  $L_c$  – параметры логнормального распределения.

Эти параметры связаны с величинами  $k_w$  и  $b$  следующими соотношениями

$$\begin{cases} 2L_c + 6\sigma^2 = \ln(8k_w / \varphi), \\ L_c + \frac{7}{2}\sigma^2 = \ln\left(\frac{16}{3\pi\sqrt{2}} \frac{k_B T}{bd^2}\right). \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $\varphi$  – эффективная пористость пород (0.003),  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $d$  – кинетический диаметр молекулы аргона, равный 0.36 нм.

С учетом данных о распределении коллоидов по размерам (Рис. 2б, 3), массовая доля коллоидных частиц  $\gamma$ , задерживаемых породами, определяется соотношением

$$\gamma \geq \frac{1}{2} \left\{ \frac{C_0 - C_1}{C_0} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{\ln D_1 - L_c}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right] + \sum_{n=1}^3 \frac{C_n - C_{n+1}}{C_0} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{\ln D_{n+1} - L_c}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right] \right\} \quad (2)$$

$C_n$  – концентрация Се или Nd в растворе после мембраны с диаметром пор  $D_n$  ( $n = 1, \dots, 4$ ).

Система уравнений (1) линейна относительно  $L_c$  и  $\sigma^2$ . Из ее решения рассчитана величина  $\gamma$  по формуле (2). Расчеты показали, что в изученных образцах будет механически задерживаться более 99% коллоидной фракции актинидов, появляющейся в растворе после контакта с закристаллизованным Na-Al-P стеклом. Сечения трещинных каналов фильтрации существенно превышают поперечные размеры поровых каналов фильтрации в матрице пород. Если такие трещины, влияющие на эффективную проницаемость массива, не сообщаются между собой, то перетекание вод между ними происходит по ненарушенной матрице пород, а значит, оценка степени задержки коллоидов справедлива и в таком случае. Если же часть коллоидов попадет в сеть трещин с высокой водопроницаемостью, то снижение концентрации радионуклидов со временем в основном будет зависеть от разбавления потока чистой водой и скорости их распада.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИГЕМ РАН.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мальковский В.И., Жариков А.В., Шмонов В.М. Новые методы измерения проницаемости образцов горных пород для однофазного флюида // Физика Земли. 2009. № 2. С. 3–14.
2. 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. Геокриология. 2013. № 2. С. 153-171.

**ROCK SAMPLE PERMEABILITY STUDY TO ASSESS THE COLLOIDAL MIGRATION OF RADIONUCLIDES**

**Zharikov A.V., Malkovsky V.I., Yuditsev S.V.**

*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia  
vil@igem.ru*

**Abstract.** The solid HLW accumulated in Russia are mainly represented by alumophosphate glass. Aging under heating and in water presence leads to its transformation into a set of crystalline phases. It was experimentally found that the largest part of the actinide imitators were included in colloidal-sized crystalline particles resistant to interaction with water. The transport of radionuclides by groundwater depends on the rock permeability. The modified method developed by the authors allows to determine the permeability of the rock sample to water and the Klinkenberg parameter characterizing the rock permeability to gas, as well. Based on these characteristics, the estimation of the mathematical expectation and the standard deviation of the rock pore channels diameters was carried out. Such measurements were carried out on the samples from the Nizhnekanskii massif, which is currently considered as a potential area for the construction of a federal underground HLW storage. It is shown that the proportion of actinide-containing colloidal particles mechanically retained by enclosing rocks exceeds 99%. Taking into account that a significant part of the actinides from the aged Al-P glass matrix enters the groundwater in colloid form, this result is of a great practical importance for assessing the safety of the HLW storage.

*Keywords: highly active waste, glass matrix, groundwater, leaching, radionuclides, colloids, migration, permeability, retention*

## ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ШУНГИТА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ)

Котельников А.Р.<sup>1</sup>, Ахмеджанова Г.М.<sup>1</sup>, Криночкина О.К.<sup>2</sup>, Белоусова Е.О.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН

<sup>2</sup>Московский государственный строительный университет

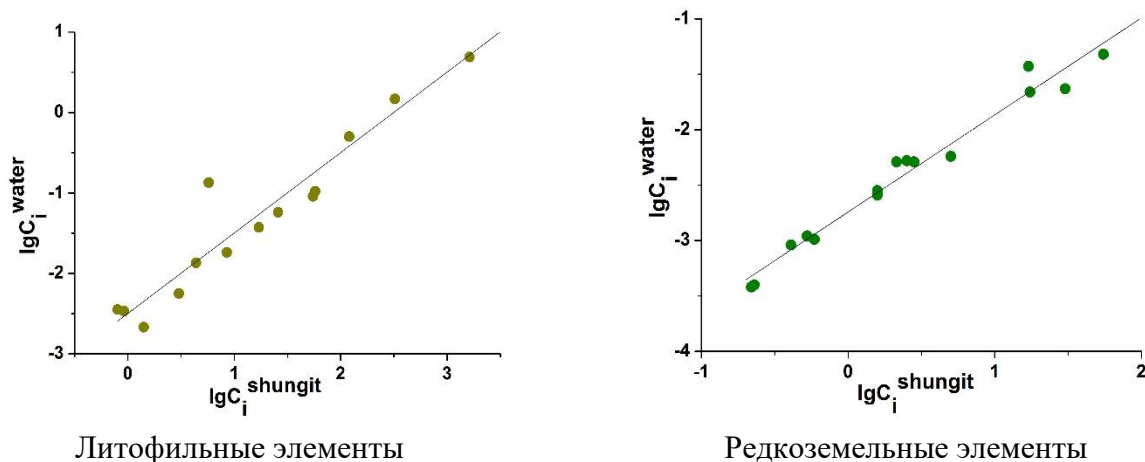
kotelnik@iem.ac.ru

**Аннотация.** Экспериментально изучено выщелачивание образцов шунгитов из месторождений Жагоино и Максово. Опыты проводили в специальных контейнерах или автоклавах, футерованных тефлоном при температуре 25-200°C и давлении насыщенного пара. В качестве флюидной фазы использовали дистиллированную воду, растворы перекиси водорода, серной кислоты и солей (NaCl, KCl). Показано интенсивное выщелачивание элементов даже при комнатной температуре. С повышением температуры и концентрации растворов интенсивность выщелачивания увеличивается. Проводится сопоставление результатов опытов с составами природных вод карьеров шунгитового вещества.

*Ключевые слова:* эксперимент, шунгит, выщелачивание, флюидная фаза

Изученные шунгитовые породы локализованы на полуострове Заонежье в Южной Карелии. Состав углеродистого вещества непостоянен, обычно в нем присутствует то или иное количество кремнезема и других породообразующих элементов. Показана высокая вариабельность составов шунгитов как по главным, так и по малым элементам. Это может быть связано с исходной неоднородностью (фазовым расслоением) органического вещества (битумов) и силикатного терригенно-осадочного вещества. Шунгитовые породы Заонежья накапливают (выше кларковых содержаний в земной коре) такие малые элементы как Sc(1.2), V(2.3), Cr(1.7), Co(1.5), Ni(3.0), Cu(6.1), Zn(2.3), As(30.1), Mo(5.0), Ag(3.7), Cd(16.4), Sb(2.3), Pb(1.9), U(5.8). Числа в скобках – соотношение содержания элемента в шунгитах к значению кларка данного элемента в земной коре. Шунгиты используются при выплавке чугуна как восстановитель и как SiO<sub>2</sub>-содержащий флюс. Поэтому масштабы добычи составляют десятки тысяч тонн. Достаточно много шунгитовых пород уходит в отвалы. Под воздействием атмосферной влаги и кислорода воздуха содержащиеся в шунгитах сульфиды (пирит, сфалерит, галенит и др.) окисляются с образованием серной кислоты. Эта кислота выщелачивает фосфаты, содержащие редкоземельные элементы и стронций, и они переходят в раствор. Анализ карьерных вод Максовского участка дает следующие содержания ряда элементов (в мг/л): V – 0.08; Cr – 0.45; Mn – 6.25; Fe – 137.6; Co – 2.23; Ni – 36.67; Cu – 87.76; Zn – 103.15; As – 0.05; Sr – 0.20; Mo – 0.07; Cd – 0.87; In – 0.02;  $\sum$ REE – 15.40; Pb – 0.15; U – 1.48. Приняв площадь карьера 1 км<sup>2</sup>, за год (исходя из нормы осадков в районе Медвежьегорска) через всю площадь карьера будет фильтроваться 658000 м<sup>3</sup> дождевой воды. Это дает минутный расход около 1000 л/мин. Исходя из этих величин можно оценить годовой вынос указанных элементов в окружающую среду (в тоннах): V – 0.04; Cr – 0.23; Mn – 3.21; Fe – 70.56; Co – 1.14; Ni – 18.80; Cu – 45.0; Zn – 52.9; As – 0.03; Sr – 0.10; Mo – 0.04; Cd – 0.45; In – 0.10;  $\sum$ REE – 7.9; Pb – 0.08; U – 0.76. Вынос этих элементов в окружающую среду наносит существенный вред биоценозам. Для оценки возможности переработки отвалов шунгитовых пород и извлечения из них ценных рудных элементов, нами были проведены опыты по гидротермальному выщелачиванию вещества шунгитов. Ранее были проведены опыты по выщелачиванию шунгитов при температуре 25 и 90°C. Показано, что повышение температуры усиливает процессы гидролитического выщелачивания материала шунгитов.





**Рис. 1.** Корреляция составов растворов, полученных при выщелачивании шунгитов с исходным составом шунгитов.

Сопоставление составов растворов и состава исходных шунгитов показаны на рис. 1. Из рис. 1 видно, что состав растворов достаточно хорошо представляет состав шунгитов. Поэтому был сделан вывод о том, что достаточно интенсивное выщелачивание шунгитов позволит перевести все токсичные элементы в раствор. Для проверки этого были проведены опыты при 200°C.

### МЕТОДИКА ОПЫТОВ

**Исходные материалы.** Для изучения выщелачивания использовали блоки массивного шунгита из карьера Максово. Содержание главных и малых элементов в шунгитах из Максово показаны в таблицах 1, 2.

Опыты по выщелачиванию проводили в дистиллированной воде, 1М КСl и 0.1М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Аппаратура.** Исходные материалы помещали в автоклавы из нержавеющей стали (1X18H9T) и загружали в двухобмоточные печи сопротивления. Точность поддержания и контроля температуры ±3 °С. Давление определяли коэффициентом заполнения автоклава. Длительность опытов составляла 14 суток.

**Таблица 1.** Средний состав шунгитовых пород карьера Максово.

Oxide	C <sub>i</sub> , wt%	Variation	S <sub>x</sub>	Oxide	C <sub>i</sub> , wt%	Variation	S <sub>x</sub>
SiO <sub>2</sub>	60.01	57.24 ÷ 62.73	1.9	CaO	0.76	0.19 ÷ 2.30	0.60
TiO <sub>2</sub>	0.18	0.03 ÷ 0.27	0.09	Na <sub>2</sub> O	0.57	0.01 ÷ 1.40	0.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.04	2.80 ÷ 5.67	0.80	K <sub>2</sub> O	1.07	0.45 ÷ 1.69	0.35
FeOt	2.98	1.81 ÷ 7.76	1.6	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.25	0.06 ÷ 1.15	0.30
MnO	0.04	0.01 ÷ 0.09	0.02	S	0.30	-	-
MgO	0.73	0.32 ÷ 1.57	0.33	C	28.81	11.60 ÷ 40.19	9.5

**Таблица 2.** Средние содержания малых элементов в шунгитах карьера Максово (г/т).

Elem	C <sub>i</sub> , wt%	Variation	S <sub>x</sub>	Elem	C <sub>i</sub> , wt%	Variation	S <sub>x</sub>
V	454.3	360 - 629	151.4	As	63.3	30 - 90	30.5
Cr	102.7	80 - 120	20.5	Rb	42.7	22 - 75	28.3
Mn	259.0	92 - 570	269.5	Sr	6.6	4 - 9.7	2.8
Ni	161.3	52 - 297	124.6	Cd	1.2	1 - 1.5	0.25
Cu	283.3	110 - 590	234.3	Pb	12.3	7.0 - 17.0	5.0
Zn	85.3	49 - 137	45.9	U	14.3	9.9-19.1	3.5

Таблица 3. Степень выщелачивания элементов  $[(m_i^{fl}/m_i^{sh}) * 100]$  <sup>1)</sup>

Elm	Л46			Л47			Л94
	H <sub>2</sub> O	1M KCl	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	1M KCl	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Na	3.7	15.7	н.о.	4	24	5.8	2.20
Mg	0.1	2.8	1	0.4	1	0.3	0.5
K	1.3	н.о.	н.о.	0.2	2	н.о.	н.о.
Ca	1.8	19	1.3	0.2	0.5	0.5	0.5
Mn	1.6	24	100	0.1	0.8	н.о.	100
Cu	0.8	80	50	5.2	0.3	40	14
Zn	6.0	100	100	93.3	100	100	100
Rb	2.8	100	н.о.	0.3	3	н.о.	0.00
Sr	3.2	18	100	7.0	8.4	20	100
Cd	0.7	22	20	1.6	0.6	5	9

1) условные обозначения:  $m_i^{sh}$  – масса элемента в образце исходного шунгита;  $m_i^{fl}$  – масса элемента во всем объеме раствора; Л46, Л47, Л94 – образцы природного шунгита.

**Анализ продуктов опыта.** После опытов растворы анализировали методом ААС на содержание Na, Mg, K, Ca, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr, Cd. На основании анализов оценивали степень выщелачивания различных элементов  $(m_i^{fl}/m_i^s) * 100$ . Результаты опытов представлены в таблице 3. Из данных таблицы 3 видно, что такие элементы как Mn, Zn, Sr выщелачиваются в 0.1M растворе серной кислоты практически полностью. В то время как степень выщелачивания Cu составляет 14-50%. Степень выщелачивания Cd ~20%. В целом можно заключить, что при правильном выборе состава флюида и времени выдержки можно достигнуть достаточно высоких, близких к 100% степеней выщелачивания.

На основе представленных данных экспериментального изучения гидролитического выщелачивания шунгитового вещества можно сделать вывод о принципиальной возможности применения данного метода для обезвреживания шунгитовых отвалов и попутного извлечения целого ряда ценных элементов.

*Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0002.*

## HYDROLYTIC LEACHING OF SCHUNGITE AT DIFFERENT TEMPERATURES (EXPERIMENTAL DATA)

Kotelnikov A.R.<sup>1</sup>, Akhmedzhanova G.M.<sup>1</sup>, Krinochkina O.K.<sup>2</sup>, Belousova E.O.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, RAS

<sup>2</sup>Moscow State Construction University

kotelnik@iem.ac.ru

**Abstract.** The leaching of shungite samples from the Zazhogino and Maksovo deposits has been experimentally studied. The experiments were carried out in special containers or autoclaves lined with teflon at a temperature of 25-200°C and saturated steam pressure. Distilled water, solutions of hydrogen peroxide, sulfuric acid, and salts (NaCl, KCl) were used as the fluid phase. Intensive leaching of elements is shown even at room temperature. With an increase in temperature and concentration of solutions, the intensity of leaching increases. The results of experiments are compared with the compositions of natural waters of quarries of shungite substance.

*Key words: experiment, shungite, leaching, fluid phase*

УДК 548.58+549.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ  $Nb_2O_5$   
В РАСТВОРАХ KF ПРИ 550°C, 50 – 500 МПа****Котова Н.П.***Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область  
kotova@iem.ac.ru*

**Аннотация:** Получены экспериментальные данные по растворимости оксида ниобия в растворах KF с концентрацией 0,1 и 1,0 м при  $T = 550^\circ\text{C}$  и  $P = 50, 100, 200$  и  $500$  МПа. Установлено, что, при повышении давления от 50 до 200 МПа содержание Nb в растворах 0,1м KF увеличивается на порядок. При дальнейшем повышении давления до 500 МПа содержание ниобия практически не изменяется и остается в пределах  $10^{-2.5}$  моль/кг  $H_2O$ . В растворах 1,0 м KF при изменении давления от 50 до 200 МПа содержание Nb практически не изменяется и остается в пределах  $10^{-2}$  моль/кг  $H_2O$ .

*Ключевые слова:* эксперимент, оксид ниобия, гидротермальная растворимость, давление, фторидные растворы

В течение многих лет нами проводятся систематические экспериментальные и полевые геологические исследования, направленные на получение количественных оценок физико-химических условий образования грейзеновых и альбититовых месторождений W, Mo, Sn, Ta, Nb и Li, связанных со стандартными известково-щелочными, в том числе и литий-фтористыми гранитами. Несмотря на большие достижения геологов в области изучения рудоносных гранитов и связанных с ними грейзеновых, альбититовых и других генетических типов редкометальных месторождений, многие принципиальные вопросы их генезиса до сих пор остаются не ясными. Как известно, существуют различные гипотезы генезиса этих месторождений - магматическая и гидротермально-метасоматическая.

Наиболее общепринятыми являются генетические представления В.И. Коваленко (Коваленко, 1977), состоящие в том, что редкометальные литий-фтористые граниты, вмещающие танталовые руды, образуются в результате кристаллизационного фракционирования обычной гранитной магмы в специфических условиях, обеспечивающих постадийное накопление в остаточном гранитном расплаве F, Li, Ta, Nb и других редких металлов.

Однако, для моделирования условий образования танталовых месторождений необходимо учитывать еще и роль гидротермально-метасоматических процессов (Беус и др., 1962). Результаты наших экспериментальных исследований в условиях температур, давлений и составов растворов, соответствующих физико-химическим параметрам постмагматических процессов, могут предоставить некоторые новые критерии и ограничения в отношении интерпретации геологических данных и оценки степени достоверности той или иной генетической гипотезы происхождения редкометальных месторождений в гранитах.

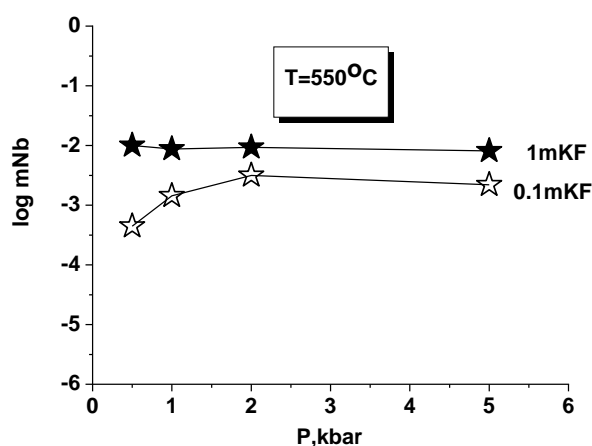
Получены новые данные по изучению растворимости оксида ниобия ( $\beta-Nb_2O_5$ ) - аналога редко встречающегося в природе минерала ниобоксида, в 0.1 and 1 м KF растворах при  $550^\circ\text{C}$  и 50, 100, 200 и 500 МПа. Длительность опытов составляла 10-18 суток. Опыты при  $550^\circ\text{C}$  и 50, 100 МПа проводились на гидротермальной установке высокого давления УВД-1000 в заваренных платиновых пробирках с применением ампульной методики. Эксперименты при  $550^\circ\text{C}$  и 200, 500 МПа были проведены на установке высокого газового давления УВД-10000 с внутренним нагревом (газовая бомба). Она позволяет достигать давления до 6 МПа и температуры до  $1400^\circ\text{C}$ . Точность регулировки температуры составляет  $\pm 5^\circ\text{C}$ , давления  $\pm 5$  МПа. Регулировка и поддержание необходимой температуры в рабочей камере печи осуществляется с помощью терморегулятора TRM-101 OVEN через две термопары S-типа (Pt90Rh10-PT100). Термопары установлены сверху и близко к нижней

части камеры для управления температурным градиентом. Давление в системе камеры устанавливается сверху чистым давлением газа аргон. Крышка рабочей камеры изготовлена из пиррофиллита. Оксид алюминия и каолиновая вата служат наполнителем в камере с ампулами.

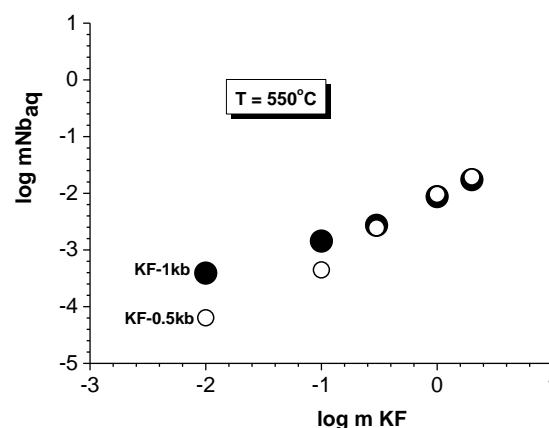
Для контроля конгруэнтного или инконгруэнтного растворения и для определения химического состава новообразованных фаз (в случае их появления) твердые продукты опытов изучались с помощью рентгенофазового и микронзондового методов анализа (Cam Scan MV2300(VE GA TS5130MM).

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

Результаты экспериментов представлены на рис. 1 и 2. Анализ полученных данных показал, что в 0.1 м KF растворах повышение давления флюида с 50 до 200 МПа приводит к увеличению растворимости оксида ниобия на один порядок (от  $n \cdot 10^{-3.5}$  до  $n \cdot 10^{-2.5}$  м). При дальнейшем повышении давления от 200 до 500 МПа растворимость оксида ниобия не изменяется, оставаясь на уровне  $n \cdot 10^{-2.5}$  м. С увеличением концентрации фтора-иона (1 м KF растворы) равновесное содержание Nb возрастает, достигая значительной величины ( $n \cdot 10^{-2}$  м.). Однако в концентрированных 1 м KF растворах при росте давления флюида от 50 до 500 МПа растворимость  $Nb_2O_5$  практически не изменяется, оставаясь на уровне  $n \cdot 10^{-2}$  м. В логарифмических единицах зависимость растворимости оксида ниобия от давления в 1 м KF растворах близка к линейной (Рис. 1).



**Рис.1.** Влияние концентрации KF и давления флюида на растворимость  $Nb_2O_5$  при  $T=550^\circ C$  (звездочки – 0.1 м KF, заштрихованные звездочки - 1 м KF)



**Рис.2.** Влияние концентрации KF и давления флюида на растворимость  $Nb_2O_5$  при  $T=550^\circ C$  (кружки - при  $P = 0.5$  кбар, заштрихованные кружки - при 1 кбар)

Сравнение результатов экспериментов по растворимости оксида ниобия в растворах KF при  $T = 550^\circ C$  и давлении 50 и 100 МПа (Kotova, 2012; Kotova, 2014) показало, что тренды зависимости растворимости оксида ниобия от концентрации F- иона очень близки (Рис. 2). Однако, понижение давления флюида с 100 до 50 МПа в 0.01 м растворах KF приводит к уменьшению растворимости  $Nb_2O_5$  примерно на один порядок, а в 0.1 м растворах KF – на 0.5 порядка. При дальнейшем повышении концентрации KF влияние понижения давления флюида перестает сказываться на растворимости  $Nb_2O_5$ . Начиная с концентрации 0.3 м KF, содержание ниобия в растворе имеет сходные величины как при  $P=100$  МПа, так и при  $P = 50$  МПа, достигая величины  $10^{-1.5}$  м в растворе 2 м KF, вполне достаточной для реального массопереноса ниобия гидротермальными растворами.

Результаты рентгенофазового метода анализа твердых продуктов опытов показали, что в 0.01 m растворе KF оксид ниобия растворяется конгруэнтно. В растворах KF более высокой концентрации оксид ниобия растворяется инконгруэнтно. При этом в 0.1 m растворе KF оксид ниобия замещается на оксифторид калиевого типа  $\text{KNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ , относящегося к моноклинной сингонии, а в 0.3, 1 и 2 m растворах KF образуются кристаллы калийниобата  $\text{K}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ , относящегося к тетрагональной сингонии.

Полученные нами экспериментальные результаты могут служить объективной основой для оценки возможности массопереноса ниобия гидротермальными растворами в природных условиях, так как на основании вида полученных концентрационных кривых можно судить о максимально возможной величине концентрации Nb в водном флюиде на ранней постмагматической стадии после его отделения от кристаллизующего гранитного расплава. Принципиально важным является тот факт, что P - T условия мало влияют на растворимость ниобия и тантала. Растворимость простых оксидов ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) в большей степени зависит от концентрации фторидных флюидов

*Работа выполнена по теме: FMUF-2022-0003 и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20-05-00307).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беус А.А., Северов Э.А., Ситнин Ф.Ф., Субботин К.Д. Альбизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). М.: Изд-во АН СССР, 1962. 196 с.
2. Коваленко В.И. Петрология и геохимия редкометалльных гранитоидов. Новосибирск: Наука СО, 1977, 207 с.
3. Kotova N.P. Experimental study of concentration dependence of niobium oxide solubility in fluoride solutions at  $T=550$  °C,  $P = 1000$  bar and low oxygen fugacity (Co-CoO buffer) *Experiments in Geosciences*, 2012, V.18, N1, p. 123-125
4. Kotova N.P. Experimental study of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  solubility in fluoride solutions at  $550^\circ\text{C}$  and 500 bar, *Experiments in Geosciences*, 2014, V.20, N1, p. 38-39

#### EXPERIMENTAL STUDY OF $\text{Nb}_2\text{O}_5$ SOLUBILITY IN KF SOLUTIONS AT $550^\circ\text{C}$ AND FROM 50 TO 500 MPa

**Котова Н.Р.**

*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district  
kotova@iem.ac.ru*

**Abstract.** Experimental data on the niobium oxide solubility in KF solutions with a concentration of 0.1 and 1.0 m at  $550^\circ\text{C}$  and 50, 100, 200 and 500 MPa were obtained. It was found that with an increase in pressure from 50 to 200 MPa, the Nb content in 0.1 mKF solutions increases by an order of magnitude. With a further increase in pressure to 500 MPa, the niobium content practically does not change and remains in the range of  $10^{-2.5}$  mol / kg  $\text{H}_2\text{O}$ .

*Key words: experiment, oxide niobium, hydrothermal solubility, pressure, fluoride solutions*

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ИММОБИЛИЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ КАК ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ ДЛЯ РАДИОНУКЛИДОВ

Кулешова М.Л.<sup>1</sup>, Данченко Н.Н.<sup>2</sup>, Шимко Т.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Геологический ф-т МГУ, Москва

<sup>2</sup>Почвенный институт имени В.В. Докучаева, Москва  
rita5715@mail.ru

**Аннотация.** Оценка эффективности природных глинистых грунтов и промышленных смесей на их основе как материалов для инженерных барьеров в местах складирования и захоронения радиоактивных отходов (РАО) является актуальной задачей современной геоэкологии. Целью настоящего исследования было определить наиболее эффективные барьерные материалы по отношению к компонентам РАО из числа доступных глинистых смесей и распространенных грунтов, различающихся по своему составу. Объектами исследования были: глина ожелезненная, суглинок каолиновый, бентонит марки ПБМВ Зырянского месторождения и механо-активированная смесь бентонита, каолинита и вермикулита (МАК смесь). Тестовый раствор содержал набор элементов, радиоактивные изотопы или аналоги которых являются основными компонентами РАО III и IV класса опасности. Экспериментальное определение характеристик потенциальной иммобилизующей способности и сорбционных параметров в статическом режиме показало, что по эффективности изученные материалы располагаются так: 1) бентонит марки ПБМВ; 2) МАК смесь; 3) ожелезненная глина; 4) каолиновая глина. При этом иммобилизующая способность ожелезненной глины по ряду элементов оказалась выше, чем у МАК смеси.

*Ключевые слова:* глинистые материалы, радионуклиды, иммобилизация, коэффициенты распределения

Исследование эффективности природных глинистых грунтов и промышленных смесей на их основе, как доступных материалов для инженерных барьеров безопасности (ИББ) в местах складирования и захоронения радиоактивных отходов (РАО), является сегодня актуальной задачей геоэкологии. В зависимости от иммобилизующей способности, фильтрационных и ряда других характеристик материалов они могут быть использованы, как для создания внешней изоляции хранилищ, так и для заполнения внутреннего пространства таких сооружений. В ряде случаев экономическая целесообразность на конкретном объекте захоронения диктует изучение местных глинистых грунтов для сооружения таких ИББ. Информация о взаимодействии конкретных глинистых материалов с радионуклидами имеет значение в развитии общих знаний по этому вопросу, включается в базы данных о глинистых материалах, как материалах ИББ, и используется при проектировании объектов захоронения РАО.

Цель настоящей работы – провести сравнительную оценку эффективности ряда природных глинистых грунтов и искусственных барьерных смесей по отношению к компонентам РАО III и IV классов опасности. В экспериментальную серию были включены пять образцов: глина (ожелезненная), суглинок (каолиновый), бентонит марки ПБМВ Зырянского месторождения и механо-активированная композитная смесь, состоящая из бентонита, каолинита и вермикулита (МАК смесь). Исследования проводились в отношении стабильных изотопов Cs и Sr; низкоактивных изотопов U-238 и Th-232, стабильных элементов-имитаторов радионуклидов Ba (аналог Ra-226), Nd и Dy (аналоги Am-241, Cm-244), Re (аналог Tc-99). Обоснование валидности такого набора элементов, как аналогов радионуклидов для модельных экспериментов, дано в работе (Сергеев и др., 2009).

Для общей характеристики выбранных материалов были определены гранулометрический и минеральный состав, а также емкость катионного обмена (ЕКО).

Гранулометрический анализ проводили согласно ГОСТ 12536-2014. Минеральный состав определяли методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра RIGAKU MULTIFLEX 600. ЕКО определяли по методу Антипова-Каратаева и Мамаевой в модификации Злочевской. Результаты приведены в Табл. 1.

**Таблица 1.** Основные характеристики образцов, определяющие их сорбционные свойства.

Материал	Содержание фракции <0,01мм, %	Содержание сорбирующих минералов, %						ЕКО, мэкв /100г грунта
		сметит+ смешано-слойные	вермикулит	каолинит	гидрослюда	гетит	кальцит	
Глина ожелезненная	58	2+9	-	4	4	13	-	24
Суглинок каолиновый	26	-	-	53	0,8	-	-	8
Бентонит ПБМВ	92	72	-	1	5	-	4	110
МАК смесь	85	51+7	30	10	1	-	3	30

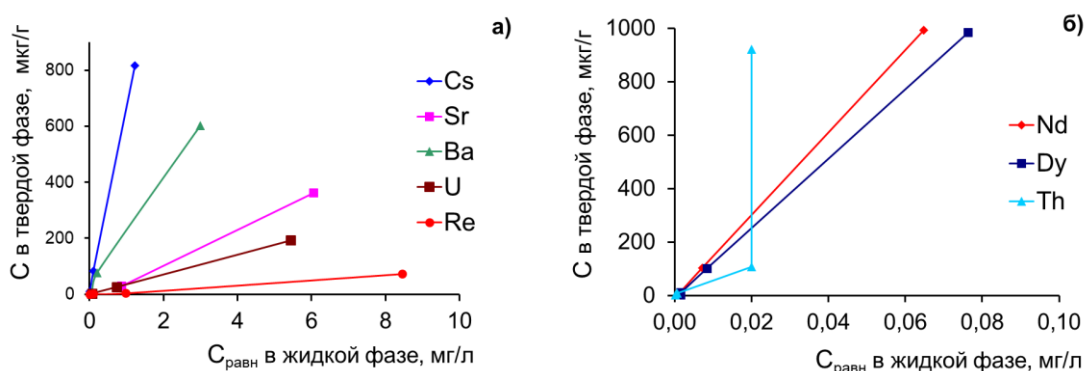
Исходя из полученных характеристик, можно было ожидать, что наилучшей потенциальной способностью к иммобилизации элементов обладает бентонит благодаря высокому содержанию смектитов и физической глины. Экстремально высокое значение ЕКО для него связано со щелочной обработкой исходного природного сырья. Близко по свойствам к бентониту, но несколько хуже МАК смесь. Присутствие кальцита в образцах бентонита и МАК смеси может отрицательно сказаться на поглощении урана, так как карбонатные комплексы уранила весьма устойчивы (Вдовенко, 1960), особенно в щелочных растворах (Семенкова и др., 2021). Глина может оказаться хорошим сорбентом за счет смектитовой составляющей, достаточно высокого содержания физической глины (58%), а также присутствия железистых минералов (гетит – 13%). Каолиновый суглинок по исследованным характеристикам наименее эффективен для поглощения радионуклидов.

Для приготовления модельного полиэлементного раствора использовали соли выше перечисленных элементов квалификации «х.ч.» и модельный раствор, имитирующий атмосферную воду, профильтрованную через глинистые покровные отложения, следующего макрокомпонентного состава (мг/л): Na - 68; Mg - 7; Ca - 7; HCO<sub>3</sub> - 186; Cl - 11; SO<sub>4</sub> - 10; pH 6,65.

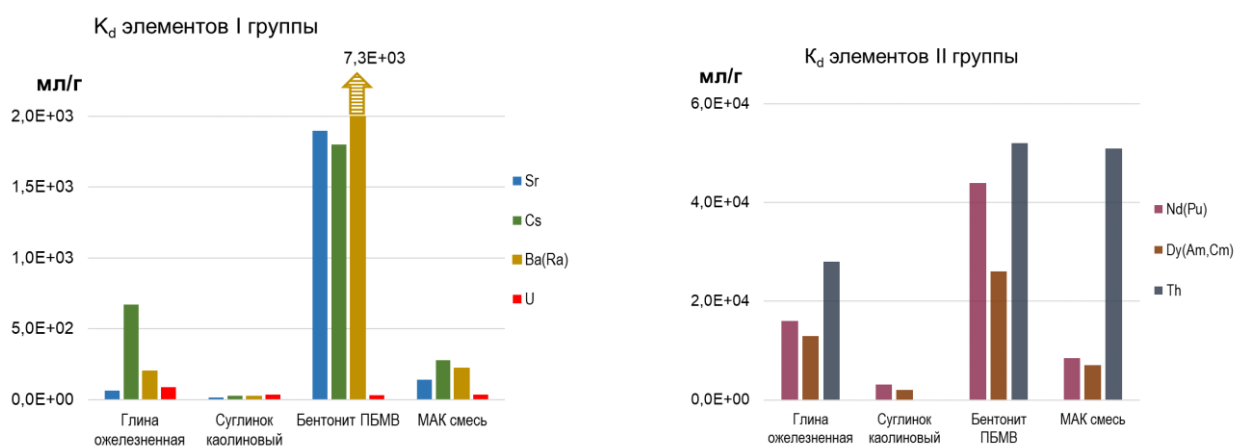
Оценка поглощающей способности проводилась в статическом режиме. Навеску глинистого материала уравнивали с полиэлементными растворами солей следующих концентраций (по каждому элементу): 0,01 мг/л; 0,1 мг/л; 1,0 мг/л; 10,0 мг/л. Соотношение сорбент: раствор составляло 1:100. Время экспозиции, достаточное для достижения равновесия - 1 сут – было определено на основе предварительного исследования кинетики сорбционного процесса. После уравнивания определяли концентрацию всех исследуемых элементов в аликвотах исходного и равновесного раствора методом ИСП-МС и строили изотермы сорбции.

Изотермы адсорбции в исследованной области концентраций для большинства элементов были линейными, за исключением Th, чрезвычайно склонного к гидролизу и полимеризации. Иммобилизация для него идет в основном за счет осаждения. Типичные изотермы на примере глины ожелезненной приведены на рис. 1.

На основании данных изотерм для всех материалов определены коэффициенты распределения (K<sub>d</sub>) между фазой раствора и сорбентом (Рис. 2), дающие наглядное представление о выраженности барьерных свойств материалов. Как видно из рисунков, эффективность иммобилизации существенно выше для переходных элементов - редкоземельных Nd и Dy, а также Th, ионы которых легко поляризуемы и могут легче достичь заряженной поверхности минеральной фазы.



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции (иммобилизации) на образце глины ожезненной: а) слабогидролизующих ионов (группа I); б) склонных к гидролизу ионов (группа II).



**Рис. 2.** Коэффициенты распределения между материалом-сорбентом и раствором для ионов элементов I и II группы.

Полярность обуславливает и их высокую склонность к гидролизу, что обеспечивает значительный вклад процесса осаждения в их иммобилизацию. Минимальное поглощение наблюдалось для Re, который в водных средах (как и для Tc) существует преимущественно в виде оксоаниона  $ReO_4^-$ . Сколько-нибудь заметная иммобилизация Re происходит только на глине ожезненной ( $K_d = 9$  мл/г), что, скорее всего, связано с присутствием на поверхности глинистых частиц аутигенных пленок Fe, сообщающих ей частичный положительный заряд. В связи с этим на диаграммах ( $K_d$ ) данные по Re не отражены. Все глинистые материалы плохо удаляют U, что очевидно связано с тем, что основной формой его существования в водных растворах является весьма объемный оксокатион  $UO_2^{2+}$ , а также уже отмеченной устойчивостью его карбонатных комплексов в щелочной среде, а все изученные материалы подщелачивают жидкую фазу. pH равновесных растворов в контакте с глиной ожезненной составили 7,7-8,2; суглинком каолиновым – 7,5-7,6; бентонитом – 10,4-10,6; МАК смесью – 7,9-8,5 (pH уменьшался с ростом концентрации элементов в контактирующем растворе.) Описанные тренды проявились для всех исследованных материалов. Достаточно низкое поглощение Sr, наблюдаемое для всех барьерных материалов кроме бентонита ПБМВ, связано с конкуренцией с Ca, присутствующим в модельном растворе в значительной концентрации. Отличительная высокая эффективность связывания Sr бентонитом ПБМВ, вероятно, обусловлена его высокой дисперсностью и высоким ЕКО – показателями, которые этот бентонит приобрел в результате специальной щелочной обработки.



По величинам  $K_d$  изученные материалы образуют следующий убывающий ряд: Бентонит марки ПБМВ >> МАК смесь > Глина ожелезненная >> Суглинок каолиновый. При этом иммобилизующая способность ожелезненной глины по ряду элементов (Cs, Nd, Dy) оказалась выше, чем у МАК смеси.

Несмотря на большие различия в  $K_d$  удельная поглощающая способность (N) в молях на грамм мало различается как для разных элементов на одном материале, так и для одного элемента на разных материалах (Табл. 2). Данный факт, по-видимому, связан с тем, что в изученном диапазоне исходных концентраций предельная поглощающая способность не достигается ни по одному из элементов ни на одном образце.

**Таблица 2.** Удельная поглощающая способность барьерных материалов по отношению к компонентам многоэлементного раствора при исходной концентрации 1 мг/л.

Элемент-сорбат	Удельная поглощающая способность, моль/г			
	Глина ожелезненная	Суглинок каолиновый	Бентонит ПБМВ	МАК смесь
Sr	3E-07	3E-07	1E-06	3E-07
Cs	6E-07	2E-07	7E-07	5E-07
Ba (Ra)	6E-07	3E-07	7E-07	5E-07
U	1E-07	6E-08	8E-08	9E-08
Nd (Am,Cm)	7E-07	7E-07	7E-07	7E-07
Dy (Am,Cm)	6E-07	6E-07	6E-07	6E-07
Th	5E-07	5E-07	5E-07	5E-07

Иммобилизационный потенциал изученных материалов по отношению к компонентам многоэлементного тестового раствора хорошо иллюстрируют данные табл. 3.

**Таблица 3.** Иммобилизация элементов (в %) на барьерных материалах в статических условиях при исходной концентрации раствора 1 мг/л по каждому элементу.

Элемент	Глина ожелезненная	Суглинок каолиновый	Бентонит ПБМВ	МАК смесь
Sr	26	13	94	20
Cs	89	32	96	77
Ba	79	32	97	70
U	18	17	13	13
Nd ( $\approx$ Dy)	99	96	99	99
Th	98	100	99	100

Максимальную совокупную эффективность ко всему изученному набору элементов проявляет бентонит ПБМВ. Это согласуется с особенностями его гранулометрического (высокое содержание глинистой фракции) и минерального состава (высокое содержание смектитов и смешанослойных), а также очень высоким значением ЕКО. Ожелезненная глина лишь немногим уступает ему по эффективности удаления Cs и Ba, но заметно хуже выводит из раствора Sr. Эффективность МАК смеси немного уступает глине по 3 перечисленным элементам. Наименее эффективна каолиновая глина, что также хорошо коррелирует с ее составом.

### Выводы

Эффективность иммобилизации радионуклидов на глинистых грунтах и бентонитовых смесях зависит как от самого глинистого материала, так и от вида радионуклидов. Из исследованных образцов глин бентонит ПБМВ может быть рекомендован

в качестве материала внутренних ИББ в местах хранения РАО III и IV класса, содержащих исследованные элементы. Ожелезненная глина и МАК смесь также могут служить материалом барьеров безопасности. При этом их относительно невысокая сорбционная способность по Sr может быть компенсирована коротким периодом полураспада этого нуклида, за счет чего при малой проницаемости барьера выхода радиоактивного стронция за его пределы не будет. При высокой вероятности выщелачивания из РАО заметных количеств урана, ни один из изученных материалов не может быть надежным ИББ, что необходимо учитывать при проектировании мер безопасности. Также глинистые материалы не способны поглощать анионообразующие элементы, такие как в данном случае Re.

Для оценки всех действующих факторов на объекте захоронения РАО необходимо проводить математическое моделирование миграции радионуклидов в инженерных барьерах. В зависимости от задач, решаемых на конкретном объекте, полученные параметры сорбции ( $K_d$ ) могут быть использованы при математическом моделировании массопереноса радионуклидов как внутри модуля захоронения, так и на внешнем контуре сооружения.

*Источник финансирования: госбюджетная тема «Теоретическое и экспериментальное изучение влияния геологических и техногенных факторов на безопасность хозяйственной деятельности» в рамках приоритетного научного направления «Геологическое обеспечение минерально-сырьевой базы, безопасности хозяйственной деятельности и развития инфраструктуры России» НП России «Рациональное природопользование». ЦИТИС: АААА-А16-116033010108-8*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вдовенко В.М. Химия урана и трансурановых элементов. Изд-во Академии наук СССР, М.-Л., 1960, 700 с.
2. Семенкова А.С., Ильина О.А., Крупская В.В., Закусин С.В., Доржиева О.В., Покидько Б.В., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. Сорбция радионуклидов на глинистых минералах-компонентах инженерных барьеров безопасности // Вестник МГУ. Серия 2: Химия. 2021. Т.62. №5. С. 425-434.
3. Сергеев В.И., Данченко Н.Н., Кулешова М.Л. и др. Оценка эффективности песчано-гелевого материала как сорбционного экрана на пути миграции радионуклидов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов. 2009. № 1. С. 42–48.

## EXPERIMENTAL EVALUATION OF THE IMMOBILIZING CAPACITY OF CLAY MATERIALS AS GEOCHEMICAL BARRIERS FOR RADIONUCLIDES

Kuleshova M.L.<sup>1</sup>, Danchenko N.N.<sup>2</sup>, Shimko T.G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Geological Faculty of Moscow State University, Moscow

<sup>2</sup>V.V. Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow  
rita5715@mail.ru

**Abstract.** Assessment of effectiveness of natural clay grounds and commercial mixtures on their basis as materials for engineering barriers in sites of storage and disposal of radioactive waste (RW) is an urgent task of modern geoecology. The purpose of the present study was to determine the most effective barrier materials in relation to RW components among available clay mixtures and common grounds of different composition. The objects of the study were ferruginous clay, kaolin loam, bentonite of PBMV grade and a mechanically activated mixture of bentonite, kaolinite and vermiculite (MAC mixture). The test solution contained a number of elements whose radioactive isotopes or analogs are the main components of RW of hazard class III and IV. Experimental determination of potential immobilizing ability characteristics and sorption parameters in static mode showed that the studied materials by their efficiency are as follows: 1) PBMV bentonite; 2) MAC mixture; 3) ferruginous clay; 4) kaolin loam. Immobilizing ability of ferruginous clay for some elements was higher than that of MAC mixture.

*Key words: clay materials, radionuclides, immobilization, distribution coefficients*

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ ПРОЦЕССОВ: РАСТВОРЕНИЯ МАТРИЦЫ  
РАО И ДИФФУЗИИ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ****Мартынов К.В., Захарова Е.В.***Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина  
markOs@mail.ru*

**Аннотация.** Проведены эксперименты по изучению диффузии элементов-имитаторов РАО в поровом растворе бентонита из разных по фоновому составу модельных растворов – аналогов подземной воды и выщелата алюмофосфатной матрицы РАО, в том числе при выщелачивании алюмофосфатного стекла, продолжающемся в процессе диффузионных экспериментов. Исследованы и учтены для расчета миграционных характеристик эффекты растворения стекла, осаждения элементов в поровом растворе бентонита, поровой диффузии элементов и сорбции на поровой поверхности. Численные значения миграционных характеристик: эффективных коэффициентов диффузии, коэффициентов сорбционного распределения и концентраций элементов в поровом растворе барьерного бентонита, могут быть использованы для расчета распространения радиационного загрязнения через глиняные барьеры безопасности объектов консервации и захоронения РАО.

*Ключевые слова:* алюмофосфатное стекло, выщелачивание подземной водой, бентонит, миграция радионуклидов, поровая диффузия, сорбционная задержка, осаждение, геохимический барьер

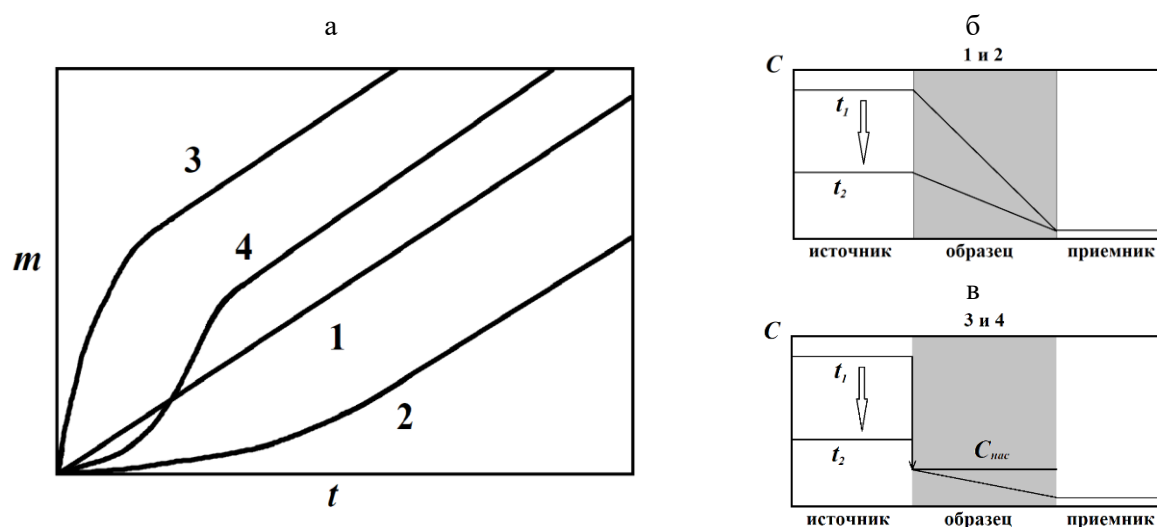
Для прогноза проникновения по диффузионному механизму радиационного загрязнения через глиняные барьеры безопасности пунктов захоронения РАО (ПЗРО) необходимо знать не только характеристики поровой диффузии радионуклидов в материале барьера (эффективные коэффициенты диффузии), но также характеристики задержки радионуклидов барьерным материалом (коэффициенты сорбционного распределения) и градиенты концентрации (удельной активности) радионуклидов в поровом растворе барьера. Первые две характеристики для некоторых элементов могут быть чувствительны к фоновому составу поровых растворов (Мартынов, Захарова, 2021<sup>а</sup>), который формируется в результате взаимодействия подземной воды не только с глинистым барьерным материалом, но также – с матрицей РАО и конструкционными бетонными материалами на основе портландцемента. И те, и другие материалы, как правило, являются контрастными подземной воде и глинистым барьерным материалам в химическом отношении, что приводит к изменению состава порового раствора в глиняном защитном барьере.

Градиенты концентраций элементов в поровом растворе глиняного барьера устанавливаются в результате уравнивания выщелачивания элементов из матрицы РАО и их поровой диффузии в материале барьера. Для того, чтобы смоделировать эти сопряженные процессы были проведены эксперименты по одновременному выщелачиванию подземной водой элементов-имитаторов РАО (Se, Mo, Cs, U) из модельного алюмофосфатного стекла (АФС), аналога остеклованных высокоактивных РАО ФГУП «ПО «Маяк», и поровой диффузии выщелоченных элементов через уплотненный бентонит месторождения 10-ый Хутор (Хакасия). Результаты диффузии сравнивались с экспериментами по сквозной диффузии элементов из модельной подземной воды и модельных выщелатов через тот же материал.

Методика проведения диффузионных экспериментов была описана ранее (Мартынов и др., 2020). Диффузия элементов через образцы бентонита с плотностью скелета 0.96-1.12 г/см<sup>3</sup> осуществлялась из модельной подземной воды с элементами-имитаторами РАО (ПВ), модельного выщелата АФС (В), составленного с учетом результатов экспериментов по выщелачиванию АФС (Мартынов, Захарова, 2021<sup>б</sup>), и модельного выщелата в присутствии

измельченного модельного стекла (В+С). Раствором-приемником при диффузии элементов во всех случаях была модельная подземная вода. Самодиффузия воды в бентоните изучалась из модельной подземной воды с меткой  $^3\text{H}$  (тритированной воды – НТО) с исходной удельной активностью трития 470 Бк/мл. В ходе экспериментов анализировалось изменение во времени концентраций элементов в источнике и приемнике, суммарной массы элементов в растворах источника и приемника, а также массы выхода элементов в приемник (кривые выхода). По кривым выхода были рассчитаны эффективные коэффициенты поровой диффузии ( $D_e$ ) и коэффициенты сорбционного распределения элементов ( $K_d$ ), исчерпывающе характеризующие диффузионно-сорбционный процесс их поровой миграции и задержки.

При изучении диффузии некоторых элементов (Se и U) в двухкомпонентном глинистом материале из модельного выщелата АФС (Мартынов, Захарова, 2021<sup>а</sup>) наблюдалось отклонение экспериментальных показателей от обычного вида (кривые 1 и 2 на Рис. 1а): 1) затухание диффузионного выхода во времени с постепенным переходом к стационарному режиму (кривые 3 и 4 на Рис. 1а); 2) несоответствующее сорбционному эффекту понижение суммарной массы этих элементов в источнике и приемнике. Тогда эти отклонения не нашли объяснения. Теперь такое объяснение найдено и заключается в предположении влияния на диффузионный процесс осаждения этих элементов в поровом растворе бентонита при взаимодействии с ним компонентов выщелата, прежде всего фосфатов. Таким образом, для раствора выщелата поровый раствор бентонита выполняет роль геохимического барьера, на котором осаждается ряд элементов с понижением их концентраций в поровом растворе (Рис. 1в) и, соответственно, градиентов концентраций в глиняном барьере, что изменяет результаты диффузионного массопереноса.



**Рис. 1.** Показатели диффузионных экспериментов: **а** – кривые выхода (1 – для несорбирующегося элемента, 2 – для сорбирующегося элемента, 3 – с осаждением несорбирующегося элемента, 4 – с осаждением сорбирующегося элемента); **б** – концентрации элемента в растворе при диффузии без осаждения для кривых 1 и 2; **в** – с осаждением на геохимическом барьере для кривых 3 и 4

Помимо практической важности осаждения – четвертого эффекта, после выщелачивания (растворения) матрицы РАО, диффузии и сорбции в глиняном барьере – для прогноза распространения радиационного загрязнения, его необходимо учитывать при расчете диффузионных характеристик из экспериментальных результатов. Так градиент концентрации элемента в образце при осаждении корректно рассчитывать не как разницу в источнике и приемнике (Рис. 1б), а как разницу концентрации насыщения в поровом растворе и концентрации в приемнике (Рис. 1в). Оценка концентрации насыщения в поровом растворе и сорбционных эффектов при диффузии с учетом осаждения на геохимическом барьере (кривая 4 на Рис. 1а), а также перемещение самого фронта осаждения представляют собой не вполне решенную сегодня методическую задачу.

Рассмотрим главные эффекты, наблюдавшиеся при диффузии элементов-имитаторов РАО в поровом растворе бентонита из разных растворов в источнике. Если в источнике присутствовал только раствор (ПВ или В), то во всех случаях за счет диффузии элементов их концентрация с той или иной скоростью со временем уменьшалась. В присутствии фазы АФС наблюдались несколько вариантов изменения концентрации элементов в источнике (Рис. 2). Для Se она также постепенно уменьшалась в результате того, что скорость диффузии превышала скорость выщелачивания. Для Mo концентрация увеличилась относительно исходной и оставалась постоянной на протяжении всего диффузионного эксперимента, что свидетельствует о равенстве скоростей выщелачивания и диффузии. Для Cs (и U) концентрация сначала немного повысилась, а затем стала плавно понижаться, что является следствием изменения скорости выщелачивания во времени. Этот эффект хорошо изучен как для динамического, так и для статического выщелачивания (Мартынов и др., 2020).

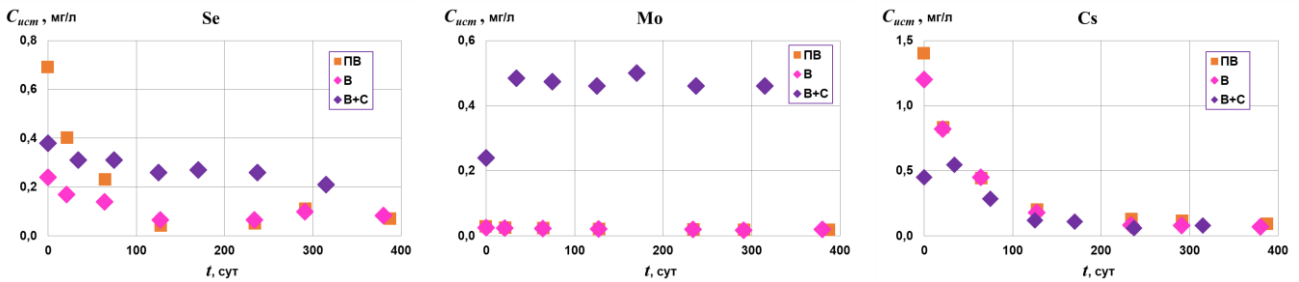


Рис. 2. Изменение во времени концентрации элементов в источнике.

Изменение суммарной массы элементов в растворах источника и приемника также происходило по разным сценариям (Рис. 3 сверху). Для Mo масса постоянно росла, в то же время не наблюдалась сорбционная задержка при диффузионном выходе в приемник, что говорит об отсутствии сорбции, а диффузия имела стационарный характер на протяжении всего эксперимента (Рис. 3 внизу). Стационарные участки кривых выхода показаны на рис. 3 залитыми символами и аппроксимированы линейными функциями. Для Cs (и Se) уменьшение суммарной массы в растворах источника и приемника соответствовало по времени сорбционной задержке на бентоните, после чего его сорбционная емкость была исчерпана, масса в растворах стала увеличиваться за счет выщелачивания из стекла, а диффузия приняла стационарный характер.

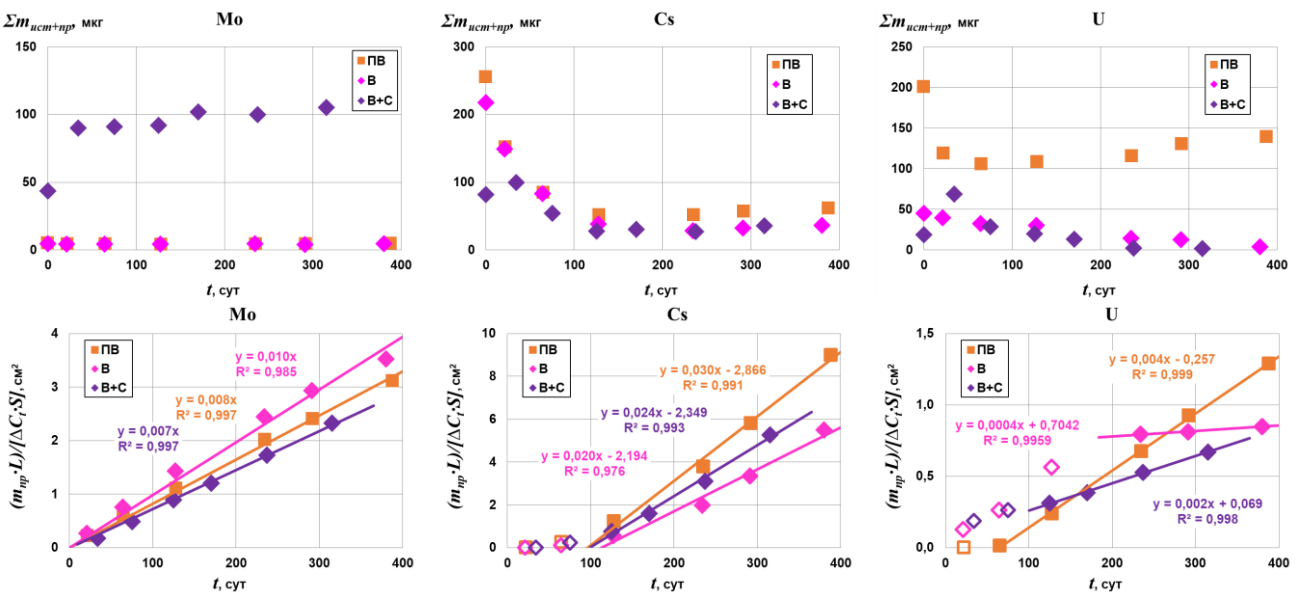


Рис. 3. Изменение во времени суммарной массы элементов в источнике и приемнике (вверху) и кривые выхода в приемник (внизу)

Для U подобные эффекты наблюдались только при диффузии из модельной подземной воды. В двух других случаях, при диффузии из выщелата АФС, суммарная масса в растворах уменьшалась на протяжении всего эксперимента. При этом выход U в приемник, быстрый на первом этапе, постепенно замедлялся с переходом к стационарному режиму не соответствующим по времени сорбционной задержке, если она вообще присутствовала. В данном случае однозначно судить о сорбции U не представляется возможным. Таким образом, кривые выхода U соответствовали форме кривых 3 и 4 на рис. 1, что свидетельствует об осаждении U в поровом растворе бентонита. За равновесную концентрацию U в поровом растворе была принята его минимальная концентрация в источнике, достигнутая в процессе экспериментов. Исходя из этого значения были оценены градиенты концентрации U в бентоните, необходимые для расчета  $D_e$ .

Стационарные участки кривых выхода показаны на рис. 4. К элементам-имитаторам РАО добавлены НТО, характеризующая сомодиффузию растворителя (воды) и P – главный фоновый анионообразующий элемент выщелата, предположительно вызывающий осаждение U (или соосаждение с другим катионом, например, Ca) в поровом растворе бентонита. Наклон линий соответствует значениям  $D_e$ , а время задержки определяет величину  $K_d$ . Обе эти характеристики, описывающие диффузионно-сорбционный процесс переноса элементов в глиняном барьере, представлены в форме гистограмм на рис. 5.

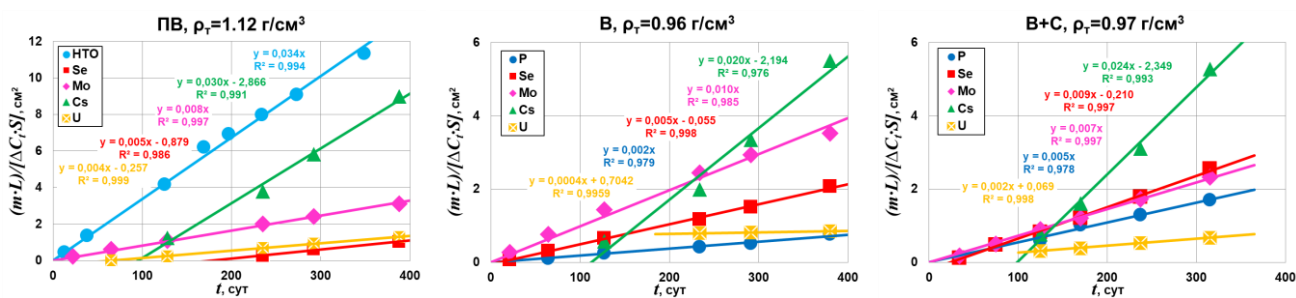


Рис. 4. Стационарные участки кривых выхода при диффузии элементов из разных растворов

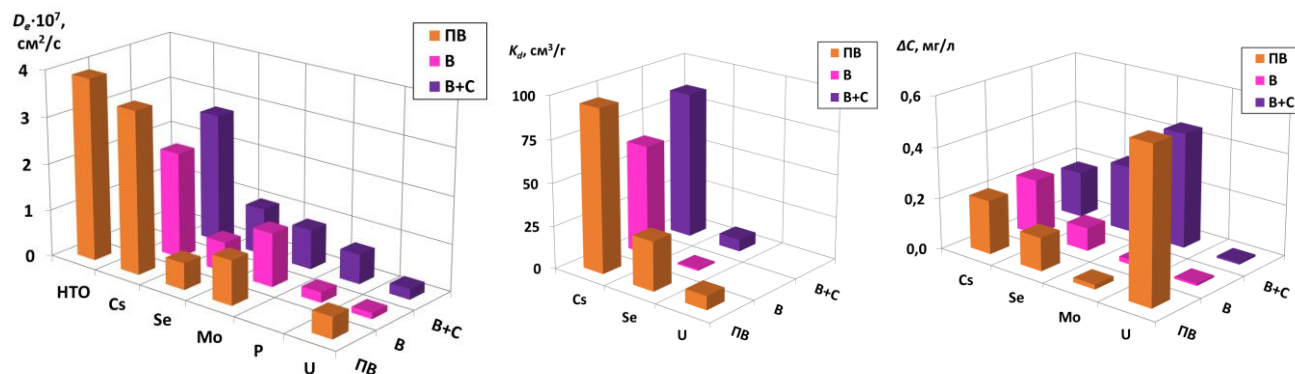


Рис. 5. Характеристики диффузии и сорбции изученных элементов из разных растворов

Только для Cs эффективный коэффициент диффузии сопоставим с коэффициентом сомодиффузии воды. Для остальных изученных элементов величины  $D_e$  значительно ниже и убывают в последовательности  $Mo > Se > P > U$ . При диффузии из выщелатов АФС значения  $D_e$  для Cs, Se и U ниже, чем при диффузии из модельной подземной воды. На диффузию Mo фоновый состав раствора не влияет. Из изученных элементов заметная сорбция на бентоните наблюдалась только для Cs. Сорбция Se была значительно ниже, а U – еще ниже. В фосфатных выщелатах для всех перечисленных элементов сорбция понижалась вплоть до обнуления.

Кроме диффузионно-сорбционных характеристик на рис. 5 приведены данные по конечной разнице концентраций элементов в поровом растворе бентонита при проведении диффузионных экспериментов. Здесь примечательным является то, что в присутствии АФС в

источнике разница концентраций для Se и особенно Mo гораздо выше, чем для модельных подземной воды и выщелата. Напротив, для U, осаждавшегося в поровом растворе, диффузия из выщелатов происходила при чрезвычайно низком градиенте концентрации. Для Cs разница концентраций при диффузии из модельных растворов и выщелата в присутствии АФС не отличалась.

Таким образом, экспериментальные исследования и выполненные расчеты позволяют сформулировать следующие выводы:

1. Поровый раствор глинистых материалов может являться геохимическим барьером для некоторых элементов, выщелачиваемых подземной водой из матрицы РАО.
2. Процесс осаждения элементов РАО на геохимическом барьере понижает их концентрацию в поровом растворе, что уменьшает диффузионный массоперенос радиационного загрязнения за пределы защитных глиняных барьеров безопасности.
3. Эффект геохимического осаждения необходимо учитывать при интерпретации результатов диффузионных экспериментов и расчете коэффициентов диффузии элементов.
4. В условиях захоронения РАО выход радиационного загрязнения за пределы защитных глиняных барьеров безопасности будет зависеть от результата сопряженных процессов: выщелачивания радионуклидов из матрицы РАО подземными водами, их осаждения на геохимическом барьере в поровом растворе глинистых материалов, а также диффузии в поровом растворе глиняного барьера и сорбции на его поровой поверхности.

*Источники финансирования: госзадание Минобрнауки Российской Федерации.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартынов К.В., Захарова Е.В. Влияние фонового состава раствора на диффузию элементов РАО в глиняных защитных барьерах // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 2021<sup>а</sup>. / Отв. редактор О.А. Луканин – М: ГЕОХИ РАН, 2021. С. 134-137.
2. Мартынов К.В., Захарова Е.В. Выщелачивание матриц с радиоактивными отходами в условиях захоронения на примере модельного фосфатного стекла // Радиохимия. 2021<sup>б</sup>. Т. 63. № 1. С. 80-92.
3. Мартынов К.В., Коневник Ю.В., Захарова Е.В. Диффузия элементов РАО в глиняных защитных барьерах // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 2020. / Отв. редактор О.А. Луканин – М: ГЕОХИ РАН, 2020. С. 307-310.

#### **SIMULATION OF COUPLED PROCESSES: DISSOLUTION OF RW MATRIX AND DIFFUSION OF ELEMENTS IN CLAY MATERIALS**

**Martynov K.V., Zakharova E.V.**

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS*

*mark0s@mail.ru*

**Abstract.** Experiments were carried out to study the diffusion of RW simulator elements in a pore solution of bentonite from model solutions of different background composition - underground water analogues and RW alumophosphate matrix leachate, including during leaching of alumophosphate glass, which continues during diffusion experiments. The effects of glass dissolution, precipitation of elements in the pore solution of bentonite, pore diffusion of elements and sorption on the pore surface were studied and taken into account to calculate migration characteristics. Numerical values of migration characteristics: effective diffusion coefficients, sorption distribution coefficients and concentrations of elements in the pore solution of barrier bentonite can be used to calculate the spread of radiation contamination through clay safety barriers of RW preservation and disposal facilities.

*Key words: alumophosphate glass, leaching with underground water, bentonite, radionuclide migration, pore diffusion, retardation by sorption, precipitation, geochemical barrier*

## ПОВЕДЕНИЕ МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНО-АКТИНИДНОЙ ФРАКЦИИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Мельникова И.М.<sup>1,2</sup>, Каленова М.Ю.<sup>1</sup>, Сапрыкин Р.В.<sup>1</sup>, Юдинцев С.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>АО «ВНИИХТ», <sup>2</sup>ИГЕМ РАН, г. Москва  
irina.sokolova95@yandex.ru

**Аннотация.** Изучено поведение матриц со структурами пирохлора  $\text{Ln}_2\text{ZrTiO}_7$  и титаната  $\text{Ln}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  для изоляции редкоземельно-актинидной фракции (РЗЭ-Ап) в условиях приповерхностного захоронения. Образцы синтезированы индукционным плавлением гранулированной шихты в холодном тигле. Скорость выщелачивания  $\text{Nd}^{3+}$ , имитатора РЗЭ-Ап фракции, на 28 сутки при температуре 200 – 240 °С меняется от  $10^{-8}$  до  $5 \times 10^{-8}$  г/см<sup>2</sup>×сут, что позволяет сделать вывод об устойчивости этих матриц при размещении в геологических формациях.

*Ключевые слова:* кристаллическая матрица, ИПХТ, пирохлор, орторомбический титанат, гидротермальная устойчивость, захоронение

### Введение

Единственными промышленными формами (матрицами) высокоактивных отходов (ВАО) служат В-Si и Na-Al стекла (Donald I.W. и др., 2010). Стекломатрицы – нестабильные образования, со временем они будут превращаться в кристаллические фазы, растворимые в подземных водах. В качестве альтернативы предложены многофазные керамики Синрок для не фракционированных ВАО и матрицы простого фазового строения для Cs-Sr и актинидной (РЗЭ-актинидной) фракций (Стефановский С.В. и др., 2016). Фракционирование отходов направлено на извлечение ценных изотопов продуктов деления (ПД), возврат делящихся материалов (U, Pu) в ядерный топливный цикл (ЯТЦ), оптимизацию обращения с ВАО путем сокращения их объема и подбора наиболее подходящей матрицы. Разделение на фракции осуществляется исходя из близости химических свойств элементов, что позволяет подобрать для них оптимальные матрицы, выбор основывается на высокой емкости, термической и радиационной устойчивости, механической прочности и однородности блоков, а также химической устойчивости. Нами изучено поведение двух матриц со структурами пирохлора  $\text{Ln}_2\text{ZrTiO}_7$  и титаната  $\text{Ln}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  с имитатором РЗЭ-Ап фракции ( $\text{Nd}^{3+}$ ), изготовленных методом плавления в индукционной печи с холодным тиглем с использованием гранулированного прекурсора, в минерализованной воде при температуре от 200 до 240 °С, что отвечает условиям захоронения в шахтном хранилище. А также в хлоридном рассоле упрощенного состава, имитирующего подземные воды глубоких горизонтов при температуре 250 °С, что отвечает условиям глубокого скважинного захоронения.

### Экспериментальная часть

Для иммобилизации РЗЭ-актинидной фракции, РЗЭ-Ап (Ап = Am, Cm) перспективны фазы системы  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$ :  $\text{Ln}_2\text{ZrTiO}_7$  (кубическая структура минерала пирохлора) и  $\text{Ln}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  (ромбическая структура, природные аналоги отсутствуют). Данный выбор обусловлен емкостью в отношении имитатора отходов РЗЭ-Ап фракции, возможностью синтеза в ИПХТ, химической и радиационной устойчивостью. Получение образцов МПМ выполняли с использованием гранулированного прекурсора с последующим сплавлением в ИПХТ (Crum J. И др., 2014) Составы шихты отвечали матрицам на основе пирохлора  $\text{Nd}_2(\text{Ti,Zr})_2\text{O}_7$  (образец П) и ромбического титаната  $\text{Nd}_4(\text{Ti,Zr})_9\text{O}_{24}$  (образец РТ). Исследование синтезированных МПМ проводилось методом порошковой рентгеновской дифракции (РФА, прибор ДРОН-4М, Россия) и в сканирующей электронной микроскопии



(СЭМ/ЭДС, SM-5610LV, JEOL), химический состав МПМ и выщелатов анализировали на масс-спектрометре (ICP-MS) и атомно-эмиссионном (ICP-AAS) спектрометре с индуктивно связанной плазмой (XSeries II), ошибка измерений 2–7 отн. %. Исследования выполнены в аналитических центрах АО «Гиредмет» и АО «ВНИИХТ».

При определении гидротермальной устойчивости готовили образцы правильной формы с площадью поверхности не менее 12 см<sup>2</sup>. В опытах использовали имитатор грунтовых вод гранитно-гнейсовых массивов (200 и 240 °С) следующего состава, мг/л: 6 (Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup>), 50 Ca<sup>2+</sup>, 12 (Mg<sup>2+</sup> + Sr<sup>2+</sup>), 5 (Cl<sup>-</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 190 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 22 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, pH = 7.1.

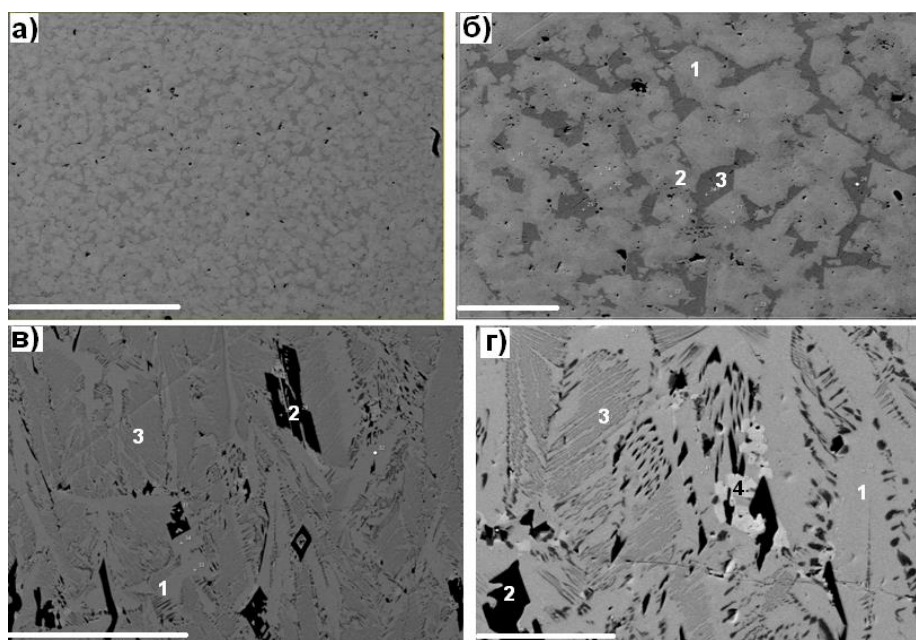
Матрицы помещали на дно контейнера, после чего заливали имитатор грунтовых вод. Контейнеры загружали в автоклавы и помещали в микроволновую систему TOPEX OPTITERMCONTROL. Отбор проб раствора на анализ проводили на 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 сутки от начала опыта. Затем образец помещался в контейнер и заливался новой порцией раствора. При повышении температуры от 200 до 240 °С увеличивалось и давление от 12 до 32 Мпа, соответственно. Исходную воду до опыта анализировали на содержание катионов компонентов матриц.

В качестве второго раствора взят высокоминерализованный хлоридный рассол упрощенного состава (0.5 М CaCl<sub>2</sub> + 0.5 М NaCl), имитирующий подземные воды глубоких горизонтов, которые характеризуются минерализацией в десятки и сотни г/л на глубине 3–5 км. Проверку осуществляли при температуре 250 °С в течение 25 суток в титановых автоклавах, которые помещали в сушильный шкаф.

### Результаты и обсуждение

Результаты анализа состава проб из разных частей образцов указывают на их однородность. Определения состава методами ICP-MS и ICP-AAS коррелируют с данными сканирования в электронном микроскопе. Образец П по данным СЭМ/ЭДС анализа участка размером 1270×960 мкм, что существенно превышает размеры отдельных зерен, имеет состав, мас. %: 14.4 TiO<sub>2</sub>, 26.2 ZrO<sub>2</sub>, 59.4 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. СЭМ/ЭДС изучение (Рис. 1) выявило наличие трех фаз разного цвета и состава: серая и светлая фазы слагают единые зерна с сечениями правильной формы. Центр зерен сложен светлой фазой, край – серой, их составы отвечают формулам Nd<sub>2</sub>Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>1.2</sub>O<sub>7</sub> и Nd<sub>2</sub>Ti<sub>0.4</sub>Zr<sub>1.6</sub>O<sub>7</sub>. Темная фаза находится между зернами пироклора, содержание ZrO<sub>2</sub> в ней меньше 3 мас. %, вероятно это моноклинный титанат Nd<sup>3+</sup>, стабильный в данной системе.

Согласно данным РФА и СЭМ/ЭДС образец РТ состоит из Nd<sub>4</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>24</sub> и рутила. Его состав (СЭМ/ЭДС анализ площадок размером 640×480 мкм) отвечает, мас. %: 49.2–49.5 TiO<sub>2</sub>, 11.3–11.5 ZrO<sub>2</sub>, 39.1 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Основная фаза серого цвета образует неправильной формы выделения, по составу она отвечает Nd<sub>4</sub>(Ti,Zr)<sub>9</sub>O<sub>24</sub>. Черные зерна с сечениями в виде ромбов представлены рутилом (Ti,Zr)O<sub>2</sub>. Темная фаза состоит из титаната неодима с включениями мельчайших зерен рутила. Есть также фаза светлого цвета, образующая изометричные зерна размером до 10 микрон – это пироклор Nd<sub>2</sub>(Ti,Zr)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Небольшое количество SiO<sub>2</sub> в образце РТ и в анализах слагающих его фаз связано, вероятно, с его примесью в исходных реактивах или частичным растворением в расплаве огнеупорной обмазки тигля.

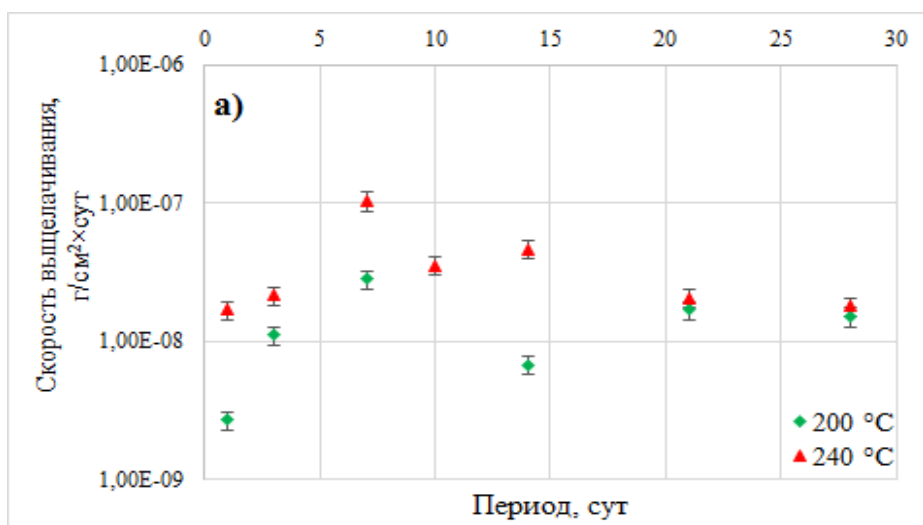


**Рис. 1.** СЭМ/ЭДС изображение образца П (а, б: 1 и 2 – пирохлор, 3 – перовскит, черное – поры) и образца РТ (в, г: 1 – ромбический титанат, 2 – смесь ромбического титаната и рутила, 3 – пирохлор, 4 – рутил). Масштабные метки равны 500 (а), 100 (б), 250 (в) и 50 (г) мкм.

Результаты испытаний гидротермальной устойчивости пирохлора  $\text{Nd}_2\text{ZrTiO}_7$  и ромбического титаната  $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  представлены на Рис. 2.

Скорости выщелачивания  $\text{Nd}^{3+}$  при 200 °С и 240 °С и давлении 12 и 32 атм из матриц проходят через максимум на 7–14 сутки (Рис. 2), затем снижаются до  $10^{-7.5}$ – $10^{-8}$  г/(см<sup>2</sup>×сут). Рост температуры от 200 до 240 °С увеличивает скорость выхода  $\text{Nd}^{3+}$  в первые 2 недели, затем значения для них сближаются. Роль температуры заметна при сравнении данных высоко- и низкотемпературных опытов, они различаются на 1–1.5 порядка величины.

В более агрессивной среде скорость выщелачивания  $\text{Nd}^{3+}$  из матрицы со структурой пирохлора на 2 порядка выше ( $1,6 \times 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>×сут), но наблюдается снижение значений с течением времени (Рис. 3) и на 25 сутки уже приближается к  $10^{-7}$  г/см<sup>2</sup>×сут.



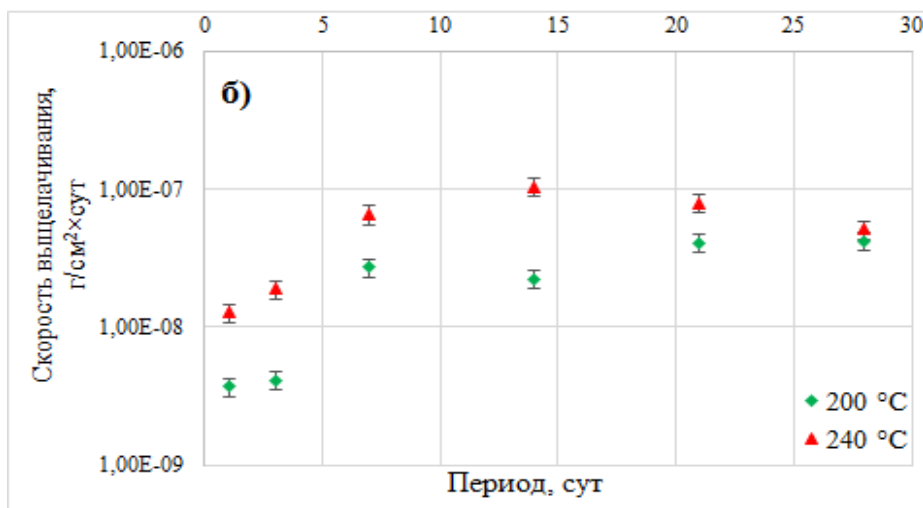


Рис. 2. Скорость выщелачивания  $Nd^{3+}$  из образцов на основе пирохлора (а) и ромбического титаната РЗЭ (б) в модельной минерализованной воде при 200 и 240 °С.

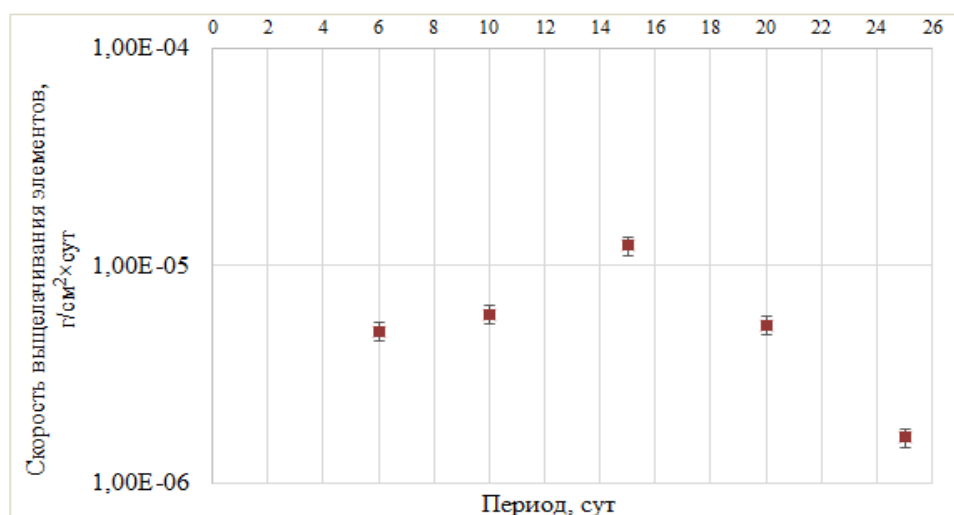


Рис. 3. Скорость выщелачивания  $Nd^{3+}$  из образцов на основе пирохлора в хлоридном рассоле при 250 °С.

### Выводы

При выборе матрицы для иммобилизации ВАО основное значение имеет ее изоморфная емкость, химическая устойчивость и технология синтеза. С использованием нового подхода, сочетающего подготовку гранулированного прекурсора и плавление в ИПХТ, получены образцы со структурами пирохлора или орторомбического титаната, содержащие 63 и 30 мас. %  $Nd_2O_3$ , имитатора РЗЭ-An фракции. Скорости выщелачивания матриц в экстремальных условиях (240 °С, 32 атм) на 28 сутки меняются от  $2 \times 10^{-8}$  до  $5 \times 10^{-8}$  г/(см<sup>2</sup>×сут), что ниже, чем требования для Pu,  $10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>×сут), при температурах до 90 °С и без давления. С ростом температуры наблюдается некоторое увеличение скорости выщелачивания. На основании результатов выполненных нами исследований можно заключить, что изученные матрицы обладают высокой гидротермальной устойчивостью.

Надежная фиксация радионуклидов указывает на перспективность использования таких матриц для захоронения ВАО в геологических формациях. Основное влияние на скорость выщелачивания радионуклидов оказывает температура. Тепловыделение при радиоактивном распаде ведет к нагреву матриц отходов в подземном хранилище (Кочкин Б.Т. и др., 2017; Frankel G.S. и др., 2018). Повышение температуры снижает плотность подземных вод и вызывает их конвекцию. Это может ускорить вынос актинидов из

хранилища за счет вертикальной ветви движения подземных вод. Устойчивость в нагретых водах керамических матриц выше, чем стеклообразных. Скорости выщелачивания элементов из В-Si стекла в модельной воде Нижнеканского массива на 28 сутки при 20 и 90 °С (Алой А.С. и др., 2015) составили  $10^{-4} - 10^{-5}$  г/(см<sup>2</sup>×сут), что на 3-4 порядка выше, чем из кристаллических фаз.

Доказано, что МПМ со структурами пирохлора Ln<sub>2</sub>ZrTiO<sub>7</sub> и орторомбического титаната Ln<sub>4</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>24</sub> достаточно устойчивы даже в экстремальных условиях. Полученные результаты, позволяют обосновать выбор перспективных материалов для иммобилизации актинидов, а также подтверждают возможность их использования в качестве матриц для размещения в геологических формациях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crum J., Maio V. и др. Cold crucible induction melter studies for making glass ceramic waste forms: A feasibility assessment // *Journal of Nuclear Materials*, v. 444, pp. 481-492, 2014.
2. Donald I.W. *Waste Immobilisation in Glass and Ceramic Based Hosts*. Chichester: Wiley, 2010.
3. Frankel G.S., Vienna J.D. и др. A comparative review of the aqueous corrosion of glasses, crystalline ceramics, and metals // *npj Materials Degradation*. Vol. 2 (15), P. 1–16, 2018.
4. Алой А.С., Никандрова М.В. Выщелачивание боросиликатных стекол, содержащих модельные ВАО ОДЦ ГХК, в минерализованной воде гранитоидной формации // *Радиохимия*, Т. 57, № 5, с. 466-470, 2015.
5. 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.
6. Стефановский С.В., Юдинцев С.В. Титанаты, цирконаты, алюминаты и ферриты как матрицы для иммобилизации актинидов // *Успехи химии*, № 85, с. 962-994, 2016.

#### BEHAVIOR OF MINERAL-LIKE MATRIXES FOR IMMOBILIZATION OF THE RARE-EARTH-ACTINIDE FRACTION UNDER HYDROTHERMAL IMPACT

Melnikova I.M.<sup>1,2</sup>, Kalenova M.Yu.<sup>1</sup>, Saprykin R.V.<sup>1</sup>, Yudintsev S.V.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>JSC "VNIKhT", <sup>2</sup>IGEM RAS, Moscow.

irina.sokolova95@yandex.ru

**Abstract.** The behavior of matrices of the rare-earth-actinide fraction (REE-MA) based on pyrochlore Ln<sub>2</sub>ZrTiO<sub>7</sub> and titanate Ln<sub>4</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>24</sub> under near-surface burial conditions has been studied. The samples were synthesized by induction melting of a granular mixture in a cold crucible. The leaching rate of Nd<sup>3+</sup>, a simulant of the REE-MA fraction, on the 28th day at a temperature of 200 - 240 °C varies from 10<sup>-8</sup> to 5×10<sup>-8</sup> g/cm<sup>2</sup>×day, which allows us to conclude that these matrices are stable when placed in geological formations.

*Key words:* crystal matrix, IPCT, pyrochlore, orthorhombic titanate, hydrothermal stability, burial.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ГРАНАТОВ

Товстопят С.В.<sup>1</sup>, Еремин Н.Н.<sup>1</sup>, Никольский М.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва

<sup>2</sup>ИГЕМ РАН, Москва

tovstopyat.sofiya@mail.ru

**Аннотация.** Одно из возможных применений соединений со структурой граната - кристаллические матрицы для захоронения долгоживущих радиоактивных отходов. Концентрация U и Th в природных гранатах очень низка и не превышает долей процента, поэтому для выбора составов матриц актинидов с гранатовой структурой требуются специальные теоретические экспериментальные исследования искусственных фаз. Так как ионы редкоземельных элементов обладают радиусами близкими к актинидам, это позволяет использовать их в качестве имитаторов актинидной фракции ВАО. Целью данной работы являлось моделирование структурных характеристик редкоземельных гранатов.

*Ключевые слова:* гранат, атомистическое моделирование, статистическое моделирование

Одним из способов предсказания параметров элементарной ячейки по химическому составу вещества является метод множественной линейной регрессии. Результатом применения регрессионного анализа является уравнение, связывающее параметр элементарной ячейки с радиусами катионов или с расстояниями катион-анион. Для получения достоверных результатов регрессии необходимо выполнение **предпосылок** метода наименьших квадратов (условия Гаусса-Маркова).

Ранее было предложено несколько моделей для предсказания параметров элементарных ячеек гранатов. На основе массива из 56 кремниевых гранатов (Novak G. A., Gibbs G. V., 1971) с использованием радиусов по Shannon and Prewitt's (1969) предложили следующее уравнение связи ионных радиусов и с параметром ячейки:

$$a_{calc} = 1.61 \cdot R_A + 1.89 \cdot R_B + 9.04, \quad (1)$$

где  $R_A$ ,  $R_B$  - ионные радиусы катионов в позициях 24c и 16a.

Примерно в то же время для германиевых и силикатных гранатов было получено уравнение вида (Hrichov A. R. J., Feixova J., 1972):

$$a_{calc} = 8.940 + 1.286 \cdot R_A + 1.524 \cdot R_B + 2.100 \cdot R_C, \quad (2)$$

$R_C$  - радиус иона в тетраэдрической позиции 24d, при выводе уравнения использовались ионные радиусы по (Ahrens L. H., 1952)

Lanley and Sturgeon (1979) рассмотрели 333 соединения различного состава. Особенностью данной модели является учет ионного радиуса аниона-  $R_X$ , что позволяет использовать уравнение для анализа как оксидных, так и для фторидных соединений:

$$a_{calc} = 1.750 \cdot R_A + 1.653 \cdot R_B + 1.904 \cdot R_C + 6.225 \cdot R_X \quad (3)$$

Воробьев и Карбан (1997) разработали формулу, предполагая влияние размера катиона на параметр элементарной ячейки, для катионов в додекаэдрической позиции радиусом  $0,097 < r^{VIII} < 0,114$ ; в октаэдрической  $0,054 < r^{VI} < 0,079$  и для тетраэдрической  $0,028 < r^{IV} < 0,049$ . Вывод производился методом наименьших квадратов для многомерной функции на основе 350 составов, среди которых нет силикатных гранатов. Аргументами функции служили радиусы по Shannon and Prewitt (1969):

$$a_{calc} = 10.92217 + 0.841118 R_A + 0.734598 R_B - 2.507813 R_C + 3.133970 R_A R_C + 1.946901 R_B R_C \quad (4)$$

Анализ статистических моделей, приведенных выше, проводился на независимом массиве структурных данных редкоземельных гранатов. Массив стоял из 34 соединений

$\text{Ln}_3\text{A}_5\text{O}_{12}$  (Ln – редкоземельный элемент в додекаэдрической позиции, A= Al, Fe, Ga в тетраэдрической и октаэдрической позициях)

Сравнение экспериментально определенных параметров элементарных ячеек редкоземельных гранатов с вычисленными по указанным уравнениям значениями показало сильную линейную зависимость ошибок вычисления от размера элементарной ячейки и радиуса иона в додекаэдрической позиции, что указывает на неадекватность статистических моделей. В связи с этим нами было получено новое уравнение:

$$a_{calc}=7.18174+2.47810R_A+8.08377R_B-5.1669R_C \quad (5)$$

В качестве предикторов использовались ионные радиусы по (Shennon, Prewitt, 1969). Вычисленные регрессионные коэффициенты статистических значимы при  $p < 0.05$ . Коэффициент детерминации 0.99, стандартная ошибка модели 0.008.

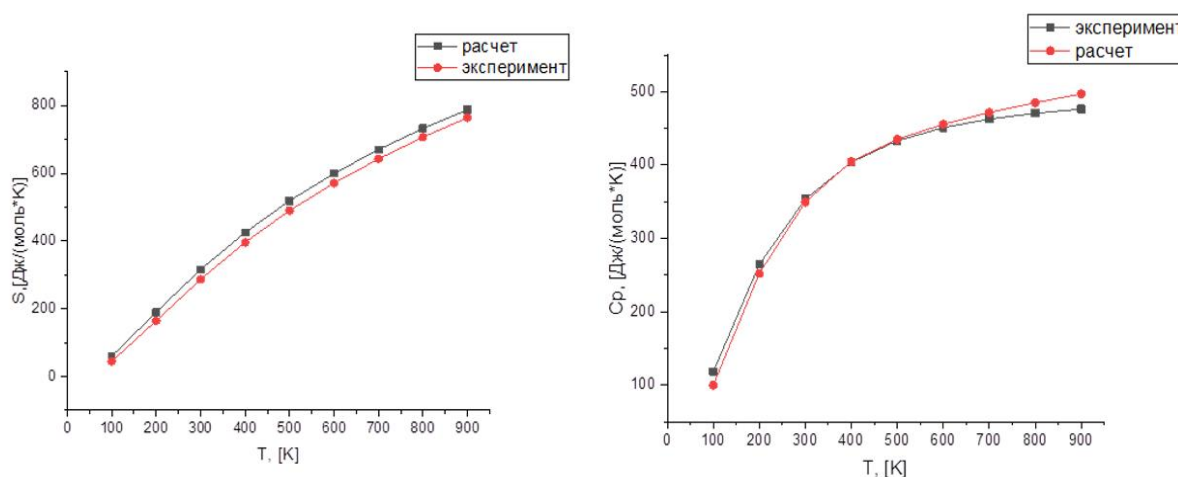
Еще один из возможных методов предсказания структурных характеристик и различных термодинамических и упругих свойств – атомистическое моделирование. Для расчетов твердых растворов при помощи атомистического моделирования необходим согласованный набор межатомных потенциалов, который может быть применен для любого переменного состава. Это накладывает на разрабатываемую модель дополнительные ограничения, а именно: форма потенциала для изоморфно замещающих друг друга атомов должна быть аналогичная, параметры общих потенциалов взаимодействия также должны быть одинаковы. Кроме того, атомы одной валентности должны иметь одинаковый эффективный заряд, а при гетеровалентных замещениях баланс атомных зарядов должен строго соблюдаться. (Еремин Н.Н., 2017)

Прототипом согласованного набора текущей работы был набор потенциалов (Pedone A., 2006). Из данного набора без последующих модификаций были взяты параметры для взаимодействий  $\text{Al}^{1.8}\text{-O}^{-1.2}$ ,  $\text{Fe}^{1.8}\text{-O}^{-1.2}$  и  $\text{O}^{-1.2}\text{-O}^{-1.2}$ . На основе параметров (Pedone A., 2006) для  $\text{Al}^{1.8}\text{-O}^{-1.2}$  были оптимизированы параметры для взаимодействия  $\text{Ga}^{1.8}\text{-O}^{-1.2}$ . В качестве стартового значения для оптимизации параметров редкоземельных элементов было взято значение  $\text{Gd}^{1.8}\text{-O}^{-1.2}$ .

**Таблица 2.** Результаты моделирования упругих свойств редкоземельных гранатов в сравнении с экспериментальными данными.

	Константы	Расчет	Эксперимент	Литературные ссылки
YAG	B, ГПа	163.8	175.95	(Kitaeva V.F., Zharikov E.V., Chistyli I.L., 1985)
	G, ГПа	91.8	112	
	E, ГПа	210.90	280	
	C <sub>11</sub> , ГПа	273.2	328	(Yogurtcu Y.K., Miller A.J., Saunders G.A., 1980)
	C <sub>12</sub> , ГПа	109.1	106	
	C <sub>44</sub> , ГПа	99.8	113	
YIG	B, ГПа	142.5	157	(ModI K. B. и др., 2005)
	G, ГПа	65.3	60	
	E, ГПа	164.6	168	
	C <sub>11</sub> , ГПа	226.3	269	(Burenkov Yu. A., Nikanorov S. P., 2002)
	C <sub>12</sub> , ГПа	100.6	110	
	C <sub>44</sub> , ГПа	66.9	76	
YGG	B, ГПа	161.68	175	(Kitaeva V.F., Zharikov E.V., Chistyli I.L., 1985)
	G, ГПа	91.24	92	
	E, ГПа	215.12	235	
	C <sub>11</sub> , ГПа	273.88	290	(Hansen P. Enke K. Winkler G., 1978)
	C <sub>12</sub> , ГПа	129.3	117.3	
	C <sub>44</sub> , ГПа	96.67	95.5	

Использование данного набора обеспечивает весьма точное описание кристаллических структур. В общем случае отклонения для параметров элементарной ячейки не превышали 0.05%, для координат  $x$  и  $y$  кислорода ошибка в среднем составляла 3-5% и менее 1% для координаты  $z$ . Также данный набор хорошо описывает упругие и термодинамические свойства, в таблице 2 для  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG),  $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG), и  $Y_3Ga_5O_{12}$  (YGG) приведено сравнение вычисленных и экспериментальных упругих свойств. На рисунке 1 представлены рассчитанная температурная зависимость энтропии и барической теплоемкости для YAG, соответственно, в температурном диапазоне от 100 до 900 К в сравнении с экспериментальными данными (Konings, 1998). По всему заданному интервалу температур наблюдается хорошая сходимость рассчитанных и экспериментальных данных, максимальное отклонение не превышает 7%.



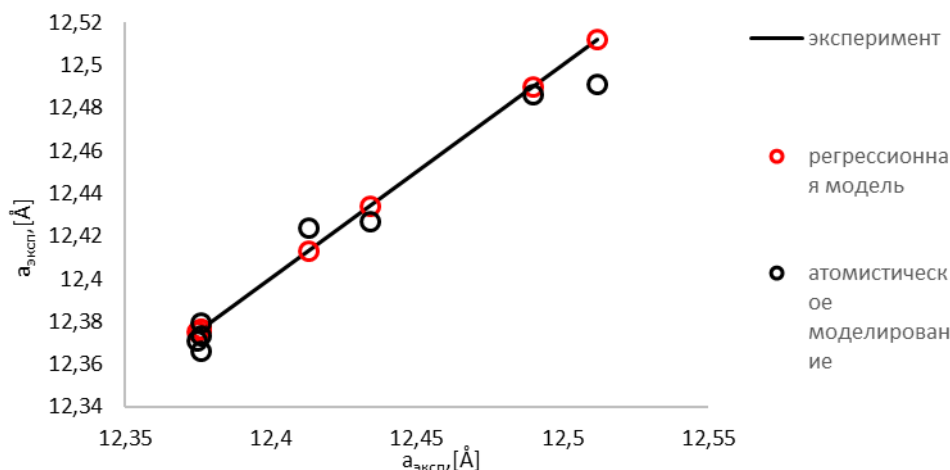
**Рис. 1.** Сравнение рассчитанной температурной зависимости энтропии и барической теплоемкости YAG с экспериментальными значениями (Konings, 1998).

Расчеты твердых растворов осуществлялись в сверхъячейке размерами  $2 \times 2 \times 2$  (пр. гр.  $P1$ ), структурного типа граната. В рамках такой сверхъячейки задавались конфигурации различного состава (Таблица 3), максимально приближенные к неупорядоченному твердому раствору. Поиск оптимальной атомной конфигурации для имитации разупорядочения атомов производился в программе Vinar (Еремин Н.Н. и др., 2008). После нахождения для каждого состава системы оптимального расположения атомов, отвечающего энергетическому минимуму, проводились расчеты метрических характеристик и их сравнение с экспериментальными данными.

**Таблица 3.** Конфигурации конструируемых твердых растворов.

Формула	Состав	Число замененных атомов
$Gd_{1.5}Er_{1.5}Fe_5O_{12}$	1:1	96 из 192
$Gd_{1.5}Eu_{1.5}Fe_5O_{12}$	1:1	96 из 192
$Gd_2NdFe_5O_{12}$	2:1	64 из 192
$Ho_2ErFe_5O_{12}$	2:1	64 из 192
$Ho_{2.25}Tm_{0.75}Fe_5O_{12}$	3:1	48 из 192
$Ho_{2.61}Yb_{0.39}Fe_5O_{12}$	6.7:1	25 из 192
$Ho_{2.5}Lu_{0.5}Fe_5O_{12}$	1:5	32 из 192
$Eu_2LuFe_5O_{12}$	2:1	64 из 192

На рисунке 2 приведены результаты сравнения предсказанных параметров элементарной ячейки твердых растворов при помощи регрессионной модели и атомистического моделирования с экспериментальными значениями. Обоиими методами достигается хорошая сходимость экспериментальных и рассчитанных структурных характеристик. Таким образом, набор межатомных потенциалов и регрессионную модель, полученные в рамках данной работы, можно использовать для предсказания структурных характеристик твердых растворов редкоземельных, галлатов, ферритов и алюминатов.



**Рис. 2.** Сравнение предсказанных и экспериментальных значений параметров элементарной ячейки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. - Москва : ГЕООС, 2012
2. Ahrens H. L. The use of ionization potentials Part 1. Ionic radii of the elements // *Geochimica et cosmochimica Acta.* - 1952 г.. - 3 : Т. 2. - стр. 155-169.
3. Burenkov Yu. A., Nikanorov S. P. Temperature Effect on the Elastic Properties of Yttrium Garnet Ferrite  $Y_3Fe_5O_{12}$  // *Physics of the Solid State.* - 2002 г.. - 2 : Т. 44. - стр. 318–323.
4. ansen P. Enke K. Winkler G. 1.2. 4.1 Elastic constants and Young's modules //Part A: Garnets and Perovskites.- Springer,Berlin, Heidelberg, 1978 - С. 165-166
5. Hrichov A R. J, Feixova J. Contribution a la synthese des grenats. V // *Sb. Vys. Sk. 24. Chem. Technol. Prazhe Mineral .* - 1972 г.. - Т. 13. - стр. 29-50.
6. Kitaeva V.F., Zharikov E.V., Chistyli I.L. The properties of crystals with garnet structure // *Phys. Status Solidi A.* - 1985 г.. - Т. 92. - стр. 475-488.
7. Konings R. J. M. The heat capacity of  $Y_3Al_5O_{12}$  from 0 to 900 K // *Thermochimica acta.* - 1998 г.. - 2 : Т. 313. - стр. 201-206.
8. Langley R. H., Sturgeon G. D Lattice Parameters and Ionic Radii of the Oxide and Fluoride Garnets // *Journal of Solid State Chemistry.* - 1979 г.. - 1 : Т. 30. - стр. 79-82.
9. Novak G. A., Gibbs G. V The crystal chemistry of the silicate garnets// *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials.* - 1971 г.. - 5-6 : Т. 56. - стр. 791-825..
10. Pedone A., Malavasi G., Menziani M.C., Cormack A.N., Segre U A New Self-Consistent Empirical Interatomic Potential Model for Oxides, Silicates, and Silica-Based Glasses // *J. Phys. Chem. B.* - 2006 г.. - Т. 6. - стр. 11780-11795.



11. Vorobiov Y.P., Carban O. V. A New Empirical Formula for the Calculation of an Elementary Cell Parameter of Synthetic Oxides-Garnets // J. Solid State Chem. - 1997 г.. - 2 : Т. 134. - стр. 338–343.
12. Yogurtcu Y.K., Miller A.J., Saunders G.A. Elastic behaviour of YAG under pressure // Journal of Physics C: Solid State Physics. - 1980 г.. - 36 : Т. 13. - стр. 6585.

## **THEORETICAL METHODS FOR MODELING THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF RARE EARTH GARNETS**

**Tovstopyat S.V.<sup>1</sup>, Eremin N.N.<sup>1</sup>, Nikolsky M.S.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*M.V.Lomonosov MSU, Faculty of Geology, Moscow,*

<sup>2</sup>*IGEM RAS, Moscow, Russia.*

*tovstopyat.sofiya@mail.ru*

**Abstract.** One possible application for garnet-structured compounds is in crystalline matrices for the immobilization of long-lived radioactive waste. The concentration of U and Th in natural garnets is very low and does not exceed fractions of a percent; therefore, special theoretical experimental studies of artificial phases are required to select the compositions of actinide matrices with a garnet structure. Since rare-earth ions have radii close to those of actinides, this makes it possible to use them as imitators of the HLW actinide fraction. The aim of this work was to model the structural characteristics of rare earth garnets.

*Key words: garnet, atomistic modeling, statistical modeling*

## ОСОБЕННОСТИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА РЕЧНОЙ ЭПИФИТОВВЗВЕСИ В ЗОНАХ ТЕХНОГЕНЕЗА

Янин Е.П.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН  
yanin@geokhi.ru*

**Аннотация.** Исследован состав речной эпифитоввзвеси (РЭ), т. е. осадочного материала, накапливающегося на макрофитах, на необходимость изучения которого указывал В.И. Вернадский. Образование РЭ происходит при гидравлическом осаждении твердых частиц, их захватывания растительностью, при прилипанию и сорбции на макрофитах. Особенностью минерального состава РЭ является малая доля кварца (8–10%), высокое содержание аморфных веществ (до 68%), присутствие значимых количеств глинистых минералов (до 4%) и особенно кальцита (до 22%), ряда специфичных только для зон техногенеза минералов и минеральных новообразований. Составной частью РЭ является также биогенный материал, продуцируемый макрофитами и связанными с ними организмами перифитона и планктона. РЭ отличается высокими содержаниями карбонатов Са, повышенными – оксидов Мп и Р, существенно пониженными – SiO<sub>2</sub>. Наличие аморфного вещества, карбонатов Са, тонкодисперсного литогенного материала обуславливают высокие сорбционные свойства этого биокосного образования и его способность к накоплению различных поллютантов.

*Ключевые слова:* река, техногенез, осадочный материал, взвесь, эпифитоввзвесь, макрофиты, вещественный состав, минеральный состав, аморфное вещество, кальцит, глинистые минералы

На стеблях и особенно на листьях речных макрофитов практически всегда и в любых условиях наблюдается накопление взвешенных частиц (речной взвеси). Для обозначения этого осадочного материала был предложен термин «эпифитоввзвесь» (Янин, 1995). Составной частью ее является также биогенный материал, продуцируемый макрофитами и связанными с ними организмами перифитона и планктона. Наиболее интенсивно эпифитоввзвесь образуется на гидрофитах, особенно в реках техногенных ландшафтов, речные воды которых отличаются высокой мутностью. Здесь главными источниками материала, формирующего эпифитоввзвесь, служат техногенная взвесь, поступающая в водотоки со стоками, и техногенные илы, развитые в зонах загрязнения (Янин, 2020). Отложение эпифитоввзвеси происходит в существенной мере за счет гидравлического осаждения переносимых речным потоком твердых осадочных частиц, их захватывания водной растительностью, в результате прилипанию и сорбции твердых частиц на поверхности макрофитов, особенно на их листьях. Собственно, гидравлическое осаждение взвеси во многом обусловлено резким снижением скорости речного потока в растительном слое по сравнению с его скоростью вне растительности. Осаждению взвеси способствуют также строение водных растений, своеобразная форма и свойства их листьев.

Важную роль в закреплении взвеси на стеблях и особенно на листьях макрофитов играют растительные выделения (экзометаболиты), образование слизистой пленки и т. п. Как подчеркивал В.И. Вернадский, «совершенно неизбежно всегда принимать во внимание в течение изучаемого времени разнообразные выделения совокупности организмов и включать их в состав живого вещества» (Вернадский, 1978, с. 278). На подобные образования осаждаются взвесь, формируя хлопьеобразные скопления, обогащенные коллоидальным материалом и отличающиеся различной степенью связывания взвешенных веществ с субстратом. Осаждению взвеси на макрофитах способствует развитие водорослей фитоперифитона, форма и особенности которых (нитевидная форма, ветвящиеся кустики, слизистые ветвящиеся ножки, наличие слизи и т. п.) приводят к тому, что со временем связь твердого материала с поверхностью растений возрастает.

В нативных условиях эпифитовзвесь представляет собой своеобразное осадочное образование, состоящее в основном из тонкодисперсного литогенного материала и органического вещества, нередко примерно в равной пропорции (Янин, 2020). Характерной особенностью ее в зонах загрязнения (по сравнению, например, с фоновым русловым аллювием) является очень высокое содержание в ней аморфных веществ и кальцита, присутствие значимых количеств глинистых минералов и невысокая доля кварца. Так, если содержание аморфного вещества в фоновом аллювии р. Пахры (Московская область) в среднем составляла 11,4%, то в эпифитовзвеси Пахры в зоне влияния г. Подольска оно достигала 37,5%. Показательно, что в осадках сточных вод (ОСВ) г. Подольска доля аморфного вещества в среднем составляла 31,6%, в техногенных илах – 17,5%. Это свидетельствует о том, что поступающий со сточными водами осадочный материал играет ведущую роль в образовании эпифитовзвеси в зонах загрязнения. Из глинистых минералов в эпифитовзвеси Пахры в значимых количествах были идентифицированы каолинит, хлорит, смектит, иллит – минералы, характерные также для ОСВ и техногенных илов (Табл. 1). В эпифитовзвеси, формирующейся в р. Нуре ниже сброса сточных вод (г. Темиртау, Центр. Казахстан), содержание аморфного вещества достигало 68%, кальцита – 22,6%, доля кварца не превышала 7%. Отмечено также присутствие глинистых минералов и, что характерно, муллита – типичного минерала угольной золы, в значительных количествах присутствующего в техногенных илах (в свое время в р. Нуру сбрасывались шламовые воды ГРЭС, работающей на угле). В данном случае минеральный состав эпифитовзвеси является отражением состава различных отходов, в той или иной мере являющихся материальной основой техногенных илов, развитых в русле р. Нуры ниже г. Темиртау (Табл. 2).

**Таблица 1.** Аморфное вещество и глинистые минералы в различных осадочных образованиях, бассейн р. Пахры, %.

Место	Глинистые минералы	Аморфное вещество	Основные глинистые минералы
<i>Фоновый аллювий</i>			
Верховья р. Пахры	< 0,1	11,4	Иллит
<i>Осадки городских сточных вод</i>			
г. Подольск	6,2	31,6	Каолинит, хлорит, смектит, иллит
<i>Техногенные илы, р. Пахра</i>			
100 м ниже руч. Черного	3,4	17,5	Иллит, смектит
<i>Эпифитовзвесь, р. Пахра</i>			
100 м ниже руч. Черного	4,2	37,5	Каолинит, хлорит, смектит, иллит

Присутствие значительного количества кальцита в эпифитовзвеси вполне закономерно. Прежде всего, что он является типичным минералом речной взвеси, в которой присутствует в значимых количествах (Иванова, Коновалов, 1971). Известно, что многие высшие водные растения способны отлагать на поверхности погруженных в воду листьев так называемые известковые корочки, которые обычно слабо связаны с поверхностью листьев и уже при жизни растений способны от них отделяться. Еще В.И. Вернадский подчеркивал, что среди всех полученных «через живое вещество органических минералов наибольшее значение имеют карбонаты кальция. <...> Углекислый кальций выделяется в форме известняков и доломитов, главным образом в виде остатков отложения организмов, частью же в виде продуктов биохимических процессов, улавливающих кальций, растворенный в воде (водоросли, бактерии, водные высшие растения). <...> В истории кальция ясна огромная роль живого вещества. Она еще стала бы яснее, если бы я остановился на более частных ее проявлениях» (Вернадский, 1994, с. 140). Факт образования в клетках водных растений кристаллов щавелевокислой кислоты (оксалата кальция, CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) хорошо известен (Раздорский, 1949). Так, в начале 1920-х гг. Вернадский указывал, что с живыми

организмами связаны определенные органогенные минералы – «фосфориты, селитры, карбонаты, оксалаты <...> Часть их уже раньше существовала в организме ...» (Вернадский, 1994, с. 139), причем «история кальция в живом веществе как будто указывает, что кальций в организме подготавливается к целому ряду органогенных минералов» (Вернадский, 1994, с. 136). Во французском издании «Биосферы» он подчеркнул, что «кальций жизненными процессами организмов переводится в карбонаты, сложные фосфаты, значительно реже – в кальциевые оксалаты» (Vernadsky, 1929, с. 180). В 1932 г. Макнейр (McNair, 1932) представил список из 215 семейств, в которых, по меньшей мере, несколько представителей образуют кристаллы оксалатов кальция.

**Таблица 2.** Минеральный состав различных осадочных образований в зоне влияния г. Темиртау, %.

Минералы	Эпифитовзвесь	Техногенный ил	Осадки сточных вод (ОСВ)	Шлам карбидного производства	Зола ГРЭС
Кварц	8,6	21,5	4,8	1	13,8
Кальцит	22,6	1,8	4,8	10,3	следы
Муллит	следы	13,6	следы	следы	23
Смектиты	следы	следы	следы	следы	следы
Альбит	следы	1,9	0,5	0,5	–
Иллит	следы	следы	следы	следы	следы
Гематит	–	следы	0,5	–	–
Степень кристалличности*	32	40	17	36	37

\* Остальное приходится на аморфную массу или (особенно в золе ГРЭС) на «стекло».

В нативных условиях, особенно в зонах техногенного загрязнения, даже слабое механическое воздействие на макрофиты приводит к выделению в окружающее водное пространство существенных количеств взвеси, слабосвязанной с растениями. Этот материал явно составляет (по массе и объему) наибольшую часть эпифитовзвеси. Со временем связь твердого органоминерального материала (речной взвеси) с поверхностью растений заметно возрастает и в силу различных причин происходит относительно прочное закрепление его определенной части на поверхности макрофитов, что и обуславливает образование так называемых биоминеральных корок незначительной (до 1 мм) толщины, нередко покрывающих значительную часть (на 80–100%) наружной поверхности листьев и достаточно легко отделяющихся от них. Подобные формы нахождения минералов Вернадский называл налетами, пластинками, которые «являются тонкими пластинчатыми образованиями различных минералов, покрывающих какие-нибудь посторонние тела» (Вернадский, 1923, с. 148). В составе таких корок резко доминирует CaO (68–92%), количество SiO<sub>2</sub> меняется от 6 до 26%, всегда присутствует сера (SO<sub>3</sub> от 0,97 до 1,44%). Следует отметить, что промышленная пыль, поступающая в городскую среду, также заметно обогащена соединениями кальция (Янин, 2015). В техногенных условиях карбонатные минералы в значимых количествах присутствуют в составе поступающей в реки техногенной взвеси. В техногенных илах содержание карбонатных минералов превышало 12% (Янин, 2007). Осадки и взвесь сточных вод характеризуются высокими содержаниями CaO (~ 8%) (Янин, 2020). Повышенные содержания карбонатных минералов в ОСВ являются следствием условий их образования в ходе биоочистки стоков, а также применения химических препаратов (негашеной извести, хлорной извести, гипохлорита кальция) для дезинфекции последних и обеззараживания осадков сточных вод. Эпифитовзвесь закономерно отличается

от фонового аллювия и от техногенных илов своеобразным составом, что, прежде всего, проявляется в высоких содержаниях в ней карбонатов и пониженных количествах кремнезема (Табл. 3.), что является следствием ее минерального состава.

**Таблица 3.** Состав эপিцитовзвеси, техногенных илов и фонового аллювия, р. Нура, %.

Компонент	Эпицитовзвесь, ниже сброса стоков	Техногенные илы, ниже сброса стоков	Фоновый аллювий, верховья реки
SiO <sub>2</sub>	13,44	53,12	74,90
TiO <sub>2</sub>	0,32	0,83	0,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,65	18,96	11,66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,11	3,98	1,28
MnO	0,82	0,06	0,05
CaO	34,90	4,48	1,35
MgO	0,35	0,81	0,62
Na <sub>2</sub> O	0,41	0,87	2,94
K <sub>2</sub> O	1,01	2,12	3,36
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,56	0,24	0,07
SO <sub>3</sub>	0,95	0,78	< 0,1
CO <sub>2</sub>	26,30	1,34	0,13

Наличие в эпицитовзвеси карбонатов кальция априори обуславливает возможность формирования карбонатных соединений химических элементов, способных к активному преобразованию. Высокое содержание в эпицитовзвеси аморфного вещества и тонкодисперсного литогенного материала во многом обуславливает ее сорбционные свойства и способность к накоплению химических веществ, которые накапливаются в ней и фиксируют зону техногенного загрязнения (Табл. 4). В зонах загрязнения эпицитовзвесь характеризуется очень высокими концентрациями нефтепродуктов и бенз(а)пирена (Табл. 5).

**Таблица 4.** Химические элементы в эпицитовзвеси рек Инсар и Алатырь в зоне влияния г. Саранска.

Элемент	Фоновый аллювий	Эпицитовзвесь, участки отбора проб					
		I	II	III	IV	V	VI
Хром	62	100	2100	600	350	300	121
Никель	35	100	320	170	150	140	90
Медь	41	61	1200	1100	360	340	110
Цинк	50	310	2100	1000	500	410	155
Молибден	2	4	175	58	61	35	18
Серебро	0,08	0,12	0,78	0,61	0,41	0,35	0,17
Кадмий	0,14	1,5	13,8	4,1	12	7,5	0,28
Олово	2	3	120	80	50	80	4
Вольфрам	1,3	1,8	15	6,2	4,9	3,9	2,4
Ртуть	0,02	0,04	5,2	3,2	0,75	0,19	0,11
Свинец	17	75	340	307	191	151	55

*Примечание.* Участки: I – ниже г. Рузаевки; II – устье руч. Никитинского, принимающего сточные воды промзоны г. Саранска; III – р. Инсар, 0,5 км ниже устья руч. Никитинского; IV – р. Инсар, 50 км ниже устья руч. Никитинского; V – устье Инсара; VI – р. Алатырь, 160 км ниже руч. Никитинского.

**Таблица 5.** Нефтепродукты и бенз(а)пирен в осадках сточных вод (ОСВ) г. Подольска, фоновом аллювии, техногенных илах и эпифитовзвеси, бассейн р. Пахры, мг/кг.

Компоненты	Фоновый аллювий	Техногенные илы		Эпифитовзвесь		ОСВ
		Пахра	Петрица	Пахра	Петрица	
Нефтепродукты	< 50	750	4300	6000	8500	16200
Бенз(а)пирен	< 0,01	0,03	1,41	0,08	1,85	0,14

Т

аким образом, эпифитовзвесь представляет собой осадочное образование, состоящее в основном из тонкодисперсного литогенного материала и органического вещества, примерно в равной пропорции. В условиях техногенеза важной особенностью ее минерального состава является малая доля кварца (8–10%), высокое содержание аморфных веществ (до 68%), присутствие значимых количеств глинистых минералов (до 4%) и особенно кальцита (до 22%), а также специфичных для зон загрязнения минералов и минеральных новообразований. Эпифитовзвесь отличается от фоновом аллювия своеобразным петрохимическим составом (высоким содержанием карбонатов Са, повышенным – оксидов Мп и Р, существенно пониженные – SiO<sub>2</sub>). Наличие в эпифитовзвеси аморфного вещества и тонкодисперсного литогенного материала обуславливает высокие сорбционные свойства этого биокосного образования и его способность к накоплению различных веществ. С этой точки зрения, эпифитовзвесь является своеобразным геохимическим барьером, областью концентрирования химических элементов и их соединений, а также средой, в которой протекают процессы минералообразования.

*Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вернадский В.И. История минералов земной коры. Т. 1. Вып. 1. Пг., 1923. 208 с.
2. Вернадский В.И. Живое вещество. М.: Наука, 1978. 358 с.
3. Вернадский В.И. Очерки геохимии. Лекции, прочитанные в Академии наук в Петрограде в 1921 г. // Труды по геохимии. М.: Наука, 1994, с. 7–158.
4. Иванова А.М., Коновалов Г.С. О механическом и минералогическом составе взвешенных веществ некоторых рек Советского Союза // Гидрохим. мат-лы, 1971, т. 55, с. 79–89.
5. Раздорский В.Ф. Анатомия растений. М.: Сов. наука, 1949. 524 с.
6. Янин Е.П. Тяжелые металлы в эпифитовзвеси – индикаторы техногенного загрязнения рек // Разведка и охрана недр, 1995, № 6, с. 27–28.
7. Янин Е.П. Особенности минерального состава русловых отложений реки Пахры (Московская область) в зонах техногенного воздействия // Бюлл. МОИП. Отдел Геол., 2007, 82, вып. 5, с. 48–55.
8. Янин Е.П. Особенности минерального состава промышленной пыли // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2015, № 3, с. 2–9.
9. Янин Е.П. Геохимия речной эпифитовзвеси в зоне влияния промышленного города. М.: НП «АРСО», 2020. 139 с.
10. McNair J.B. The interrelation between substances in plants: essential oils and resins, cyanogen and oxalate // American Journal of Botany, 1932, v. 19, № 3, p. 255–271.
11. Vernadsky W.I. La Biosphère. Paris: Alcan, 1929. 232 p.

**FEATURES OF THE MATERIAL COMPOSITION OF RIVER EPIPHYTE SUSPENSION  
IN THE ZONES OF TECHNOGENESIS**

**Yanin E.P.**

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS  
yanin@geokhi.ru*

**Abstract.** The composition of river epiphyte suspension (RES), i.e. sedimentary material accumulating on macrophytes, the need for studying which was indicated by V.I. Vernadsky, was investigated. The formation of RE occurs during the hydraulic deposition of solid particles, their capture by vegetation, during adhesion and sorption on macrophytes. The peculiarity of the mineral composition of RES is a small proportion of quartz (8-10%), a high content of amorphous substances (up to 68%), the presence of significant amounts of clay minerals (up to 4%) and especially calcite (up to 22%), a number of minerals and mineral neoplasms specific only for the zones of technogenesis. Biogenic material produced by macrophytes and related organisms of periphyton and plankton is also an integral part of RES. RES is characterized by high concentrations of Ca carbonates, elevated – Mn and P oxides, significantly reduced – SiO<sub>2</sub>. The presence of amorphous matter, carbonates of Ca, finely dispersed lithogenic material determines the high sorption properties of this biokos formation and its ability to accumulate various pollutants.

*Keywords: river, technogenesis, sedimentary material, suspension, epiphytic suspension, macrophytes, material composition, mineral composition, amorphous substance, calcite, clay minerals*

УДК 552.11, 550.42

**ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ НЕСКОЛЬКИХ ТИПОВ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА ПРИ ИЗУЧЕНИИ СИЛИКАТНЫХ И ФТОРИДНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Si-Al-Na-K-Li-F-O-H, СОДЕРЖАЩЕЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ****Зиновьева Н.Г.<sup>1</sup>, Щекина Т.И.<sup>1</sup>, Русак А.А.<sup>2</sup>, Хвостиков А.А.<sup>3</sup>, Котельников А.Р.<sup>4</sup>, Бычков А.Ю.<sup>1</sup>, Алферьева Я.О.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, <sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, <sup>3</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, <sup>4</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН.  
nzinov@mail.ru, t-shchekina@mail.ru, [aleks7975@yandex.ru](mailto:aleks7975@yandex.ru)

**Аннотация.** Диагностика, изучение состава фаз, образующихся в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H, и распределение между ними REE потребовало применения нескольких аналитических методов. Для определения содержания породообразующих элементов, фтора и кислорода использовался энерго-дисперсионный микроанализ (SEM: Jeol JSM-6480LV + EDS: Oxford X-Max<sup>N</sup>), анализ REE, иттрия и скандия проводили на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8230. В связи с необходимостью определения содержания лития в силикатных и фторидных фазах, а также с тем, что концентрация REE в некоторых фазах была очень низкой, потребовалось применение методов масс-спектрометрии. В ряде случаев материал опытов переводили в раствор и исследовали на масс-спектрометре Element-2 кафедры геохимии МГУ. Полированные образцы изучались с помощью локального метода лазерной абляции в Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН. В работе сравниваются и обсуждаются результаты, полученные различными аналитическими методами при разных параметрах съемки, и предлагаются рекомендации их использования для решения задач эксперимента.

**Ключевые слова:** сканирующая электронная микроскопия, электронно-зондовый микроанализ, масс-спектрометрия, лазерная абляция, алюмосиликатный, алюмофторидный, остаточный солевой расплавы, флюид, фтор, литий, редкоземельные элементы

Изучение фазовых отношений в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H потребовало применения нескольких аналитических методов в связи с необходимостью определения состава большого набора фаз, образующихся в широком интервале физико-химических параметров от 1250 до 400°C и давлениях 1-5 кбар. Фазы были представлены алюмосиликатным и соевым алюмофторидным расплавами, получавшимися при температурах (700 - 1250°C), продуктами их кристаллизации при более низких температурах, вплоть до 400°C, а также флюидом. Сложность изучения состава фаз заключалась в том, что они содержали весь ряд редкоземельных элементов и литий. Для определения их содержаний было необходимо привлечение не только методов электронного микроанализа, но и масс-спектрометрии.

Фазовый состав системы и содержания породообразующих элементов, фтора и кислорода определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV (Jeol, Япония) с энерго-дисперсионным спектрометром Oxford X-Max<sup>N</sup> (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 kV и токе 0,7 nA. Стекла анализировались по площади не менее (7.5 x 7.0 мкм), чтобы избежать миграции щелочных элементов. При таких параметрах точность оценки содержания главных элементов составляла 2 – 5 отн.%, а погрешность при измерении фтора – ±1 отн.%. Для определения содержания REE, Y и Sc стекла (закаленные силикатные расплавы) и соевые фазы дополнительно анализировались на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8230 (Jeol, Япония) в



лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ. Для предотвращения миграции щелочей анализы проводились в режиме расфокусированного пучка (до 10  $\mu\text{m}$ ) при ускоряющем напряжении 15 кВ и силе тока 10 нА. Стандарты и изучаемые образцы снимались в одинаковых условиях. Положение максимумов пиков характеристического рентгеновского излучения в стандартах и образцах определялось в результате предварительного детального сканирования интересующих диапазонов. Для главных элементов время накопления импульсов на пике составляло 30 сек, на фоне – 15 сек. В этих условиях величина дисперсии при измерении Si, Al и O не превышала 0,8 отн.%, K – 1,5 отн.%, Na – 2 отн.%, F – 2 отн.%. Для малых элементов время измерения интенсивности пика и фона (пик/фон) подбиралось в зависимости от концентрации элемента, чтобы обеспечить предел его обнаружения не более 0,01 мас.%. Чтобы избежать занижения содержания REE, образцы дополнительно анализировались при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе 50 нА.

Сложность определения REE-элементов методом электронно-зондового микроанализа связана с наложением их рентгеноспектральных линий не только при энерго-дисперсионном, но и при кристалл-дифракционном микроанализе. Для решения этой проблемы была поставлена серия экспериментов, в которых соотношение главных элементов сохранялось одинаковым, а сочетание REE-элементов задавалось таким образом, чтобы их порядковые линии не перекрывались. Для каждой температуры было поставлено по пять опытов с одним и тем же соотношением главных элементов, и разным набором REE – (Y+La), (Sc+Gd), (Nd+Tm), (Ce+Eu+Ho) и (Dy). Параметры съемки F, Na, Al, Si и K, в тех случаях, когда их линии перекрывались с порядковыми линиями REE-элементов, подбирались таким образом, чтобы отсечь наложение порядковых линий Dy-Mb (2) и Y-Lb<sub>1,3,4,6</sub> (3) на пик F-K $\alpha$ ; порядковых линий Y-Lb<sub>3</sub> (2) на пик Na-K $\alpha_{1,2}$ ; порядковых линий Sc-Kb<sub>1,3</sub> (3) и Sc-Kb<sub>5</sub> (3) на пик Al-K $\alpha_{1,2}$ ; порядковых линий Nd-La<sub>1</sub> (3) и Nd-La<sub>2</sub> (3) пик Si-K $\alpha_{1,2}$  и порядковых линий Nd-Lg<sub>1</sub> (2) на пик K-K $\alpha_{1,2}$ . Это помогло избежать завышения содержания F, Na, Al, Si и K в соответствующих опытах.

В Таблице 1 приведены анализы стекол, выполненные как энерго-дисперсионным, так и кристалл-дифракционным методом. Видно, что оба метода для основных породообразующих элементов дают хорошо сопоставимые результаты. Сложнее ситуация с анализом остаточных щелочно-алюмофторидных солевых расплавов, обогащенных редкоземельными элементами. И, если результаты кристаллизации алюмосиликатных расплавов можно анализировать и энерго-дисперсионным, и кристалл-дифракционным методом, то для анализа солевых расплавов с редкоземельными элементами подходит только кристалл-дифракционный метод, так как при энерго-дисперсионном анализе происходит наложение линий рентгеновского излучения редкоземельных элементов друг на друга. К сожалению, и при кристалл-дифракционном анализе редких земель не удастся избежать наложения линий их рентгеновского спектра. Этот факт вынудил нас для каждой температуры ставить по пять опытов с одним и тем же соотношением главных элементов, и разным набором REE, спектры которых не перекрываются.

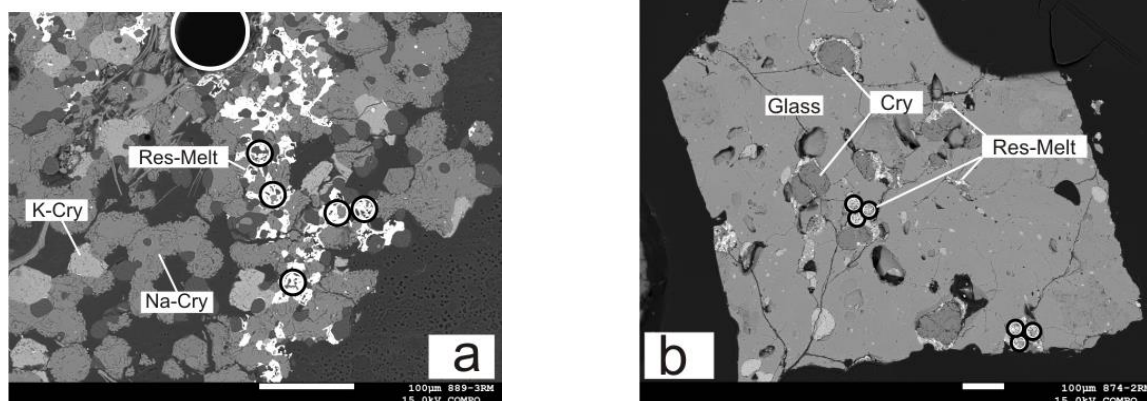
Опыты проводились следующим образом: ампула с исходной шихтой нагревалась до 800 °С и выдерживалась 3 суток, при этом в системе происходило расслоение на 2 расплава – алюмосиликатный и щелочноалюмофторидный. Затем ампула охлаждалась до более низких температур, в системе происходила кристаллизация как из силикатного, так и солевого расплавов. В солевых расплавах кристаллизовались алюмофториды и формировался остаточный солевой расплав, обогащенный REE. Он оставался еще в виде жидкой фазы, продукты закалки которой нам удалось проанализировать, при 600°С и 500°С.

**Таблица 1.** Средние составы алюмосиликатных стекол (в мас. % элементов), полученных при 500°C и 600°C, проанализированных на энерго-дисперсионном (EDS: Jeol JSM-6480LV с EDS-спектрометром Oxford X-Max<sup>N</sup>) и кристалл дифракционном (WDS: Superprobe JXA-8230) спектрометрах.

Элементы No.	T=500°C				T=600°C			
	WDS		EDS		WDS		EDS	
	Aver(10)	Sd	Aver(18)	Sd	Aver (20)	Sd	Aver(21)	Sd
Si	28,60	3,62	29,70	1,32	29,97	1,11	29,61	1,00
Al	7,38	0,27	7,25	0,32	6,88	0,35	7,05	0,36
Na	1,37	0,32	1,95	0,52	1,39	0,23	1,69	0,27
K	6,10	0,59	7,31	0,30	7,09	0,80	7,09	1,13
Li*	3,54	3,26	н.о.	н.о.	3,11	1,72	н.о.	н.о.
F	6,15	0,48	6,45**	0,49	6,48	0,58	7,06	0,88
O	46,84	1,54	46,61	3,72	44,96	1,56	45,67	0,64
Total	99,98		99,28		99,88		98,18	

\* содержания Li, приведенные в WDS-анализах, рассчитывались по дефициту суммы; \*\* если включить данные по содержанию F в стеклах для опытов с Се, Еи и Но, то произойдет завышение содержания F. Это и понятно, так как при EDS-анализе энергия линии Се-MZ накладывается на F-Ка, что приводит к завышению содержания F. Поэтому данные по содержанию F для опытов с Се, Еи и Но были исключены из усреднения.

На Рис.1а видно обособление остаточного щелочно-редкоземельного солевого расплава (сложенного в основном REE-фазами белого цвета в BSE), занимающего интерстиционное положение по отношению к уже раскристаллизованной части глобуля солевого расплава, сложенного кристаллами KNa- и NaK-криолитоподобной фазы. Кружками показаны участки закаленного остаточного щелочно-редкоземельного расплава, проанализированные расфокусированным до 10 мкм пучком, а в верхней части фотографии виден след (черная область в белой кружке, диаметром около 100 мкм), оставшийся от воздействия лазерного луча. На рис.1б отчетливо проявлен этап расслоения на силикатный и солевой щелочно-редкоземельный расплавы, с последующей кристаллизацией в глобулях солевого расплава щелочных алюмофторидов и формирование остаточного существенно редкоземельного расплава.

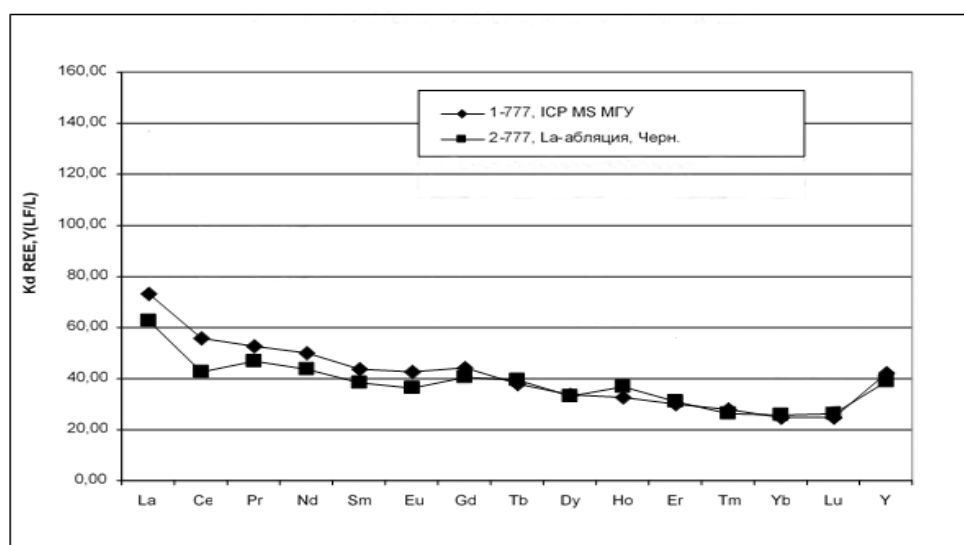


**Рис. 1.** Взаимоотношения фаз, полученных в результате плавления системы Si-Al-Na-K-Li-F-O-H при T = 800°C и их последующей кристаллизации при 500°C (а) и 600°C (б). Изображения в режиме обратно-рассеянных электронов (Res-Melt – остаточный расплав, Cry – криолиты (богатые K или Na), Glass – стекло).

Методы рентгеноспектрального анализа, как энерго-дисперсионного, так и кристалл-дифракционного, не позволяют проанализировать Li. При кристалл-дифракционном анализе возможно оценить содержание Li только по дефициту суммы. Определение содержания лития в силикатных и фторидных фазах стало возможно с применением локального метода лазерной абляции в полированных образцах. Этот метод дает также возможность провести локальное определение содержаний редкоземельных элементов в закаленных силикатных (с диаметром пучка 100 мкм) и солевых расплавах (с диаметром пучка 20-50 мкм) в тех опытах, в исходный состав которых были введены почти все REE, Y и Sc. Исследования были проведены в аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН. Измерения проводили на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой X Series II (Thermo Scientific, США) с приставкой для лазерной абляции UP266 MACRO (New Wave Research, США) при следующих рабочих параметрах: масс-спектрометр - выходная мощность ВЧ-генератора 1200 Вт, расход плазмообразующего потока аргона 13 л/мин, вспомогательного - 0.90 л/мин, расход несущего газа He 0.6 л/мин с последующим смешиванием с Ar 0.6 л/мин, разрешение 0.4M и 0.8M; приставка для лазерной абляции - длина волны лазера 266 нм, частота повторения импульсов 10 Гц, энергия импульса 3 мДж, длительность импульса 4 нс, диаметр кратера 60 мкм. Время одного измерения составляло 10 с. Внешнюю калибровку проводили с помощью стандартных образцов силикатного стекла NIST SRM-610 ÷ 616. В качестве внутреннего стандарта использовали кремний.

Применение метода лазерной абляции позволило определить содержания Li и REE во всех фазах. Однако пришлось столкнуться с трудностью интерпретации некоторых данных в тех случаях, когда размер анализируемой фазы с REE был меньше 20 мкм (диаметра пучка). В этом случае происходил захват рядом находящихся фаз, вследствие чего получались заниженные концентрации REE.

Для изучения валового состава силикатного и солевого закаленных расплавов, и закалочного флюида, содержащих Li, REE, Y и Sc, был применен метод масс-спектрометрии с помощью прибора Element-2 кафедры геохимии геологического факультета МГУ. Измерения проводили на масс-спектрометре с ионизацией в индуктивно-связанной плазме с двойной фокусировкой Element-2. Детектирование ионов производится электронным умножителем, сохраняющим линейность в диапазоне  $1 \dots 1 \cdot 10^{10}$  ионов в секунду. Для расчета концентраций элементов использовалась серия градуировочных растворов с концентрациями 0.03 нг/г, 0.3 нг/г, 3 нг/г, 10 нг/г, приготовленных из стандартного 68-элементного раствора ICP-MS-68A, NPS (A и B).



**Рис. 2.** Сравнение коэффициентов разделения REE и Y между соевым LF и силикатным L расплавами ( $K_d(LF/L)$ ) при 800°C, 1 кбар: 1- ICP MS из раствора, 2 - La- ICP MS La-абляция.

Пределы обнаружения элементов составляли от 0.01 нг/г для тяжелых и средних по массе элементов с возрастанием до 1 нг/г для легких элементов. Погрешность измерения составляла 1-3 отн.%. Этот метод, единственно возможный, для изучения состава закаленного флюида в опытах, широко использовался для анализа стекла и однородных солевых глобулей, получавшихся при высоких температурах 1000-700°C. Хорошее соответствие (сходимость) результатов обоих методов ICP MS демонстрируется на графике (Рис.2). Однако последний упомянутый метод не применим к анализу неоднородных фаз или многофазных объектов, таких, как наши солевые, частично раскристаллизованные глобули. Сравнивая результаты анализа REE, полученные вышеприведенными методами, можно видеть, что при некотором отличии абсолютных значений, коэффициенты распределения сопоставимы. Это говорит о необходимости сочетания разных методов анализа вещества при изучении силикатных и фторидных фаз в системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H, содержащей редкоземельные элементы.

### Выводы

1. Благодаря применению четырех аналитических методов при изучении силикатно-солевой гранитной системы с редкими элементами (Li, REE) и фтором стало возможно всестороннее изучение состава всех фаз - алюмосиликатных, солевых и флюидных, образовавшихся при различных P-T параметрах в процессе эксперимента.
2. Методы электронно-зондового микроанализа, как энерго-дисперсионного, так и кристалл-дифракционного, являются абсолютно необходимыми при всех петрологических, в том числе экспериментальных исследованиях, поскольку позволяют провести диагностику фаз и определить их состав в отношении петрогенных и летучих компонентов (F, Cl) и кислорода. Они дают хорошую сходимость данных, но имеют различные возможности.
3. Метод энерго-дисперсионного анализа дает возможность получить как анализы в «точке», так и валовые составы фаз, но, в отличие от кристалл-дифракционного анализа, не позволяет проанализировать редкоземельные элементы всего ряда и оценить содержание Li даже приблизительно (по дефициту суммы).
4. Показано, что абсолютные значения содержания Li, REE, Y, Sc в закаленных силикатных и фторидных расплавах, полученные на масс-спектрометрах с приставкой для лазерной абляции и из растворов, а также коэффициенты разделения лития и редкоземельных элементов между фазами имеют близкие или сопоставимые величины.
5. Различия этих методов следующие: метод La-абляции, являясь локальным, может быть применен к твердым фазам в полированных образцах, но только метод ICP MS (из раствора) может быть использован при анализе микроколичеств элементов, содержащихся во флюидных, или жидких фазах.

*Источники финансирования: государственное задание ГЕОХИ РАН, РФФИ (проект №16-05-0089). При выполнении исследований использовалось оборудование, приобретенное за счет средств Программы развития Московского университета.*

**EXPERIENCE IN APPLYING SEVERAL TYPES OF SUBSTANCE ANALYSIS WHEN  
STUDYING SILICATE AND FLUORIDE PHASES IN THE SYSTEM  
Si-Al-Na-K-Li-F-O-H CONTAINING RARE EARTH ELEMENTS**

**Zinovieva N.G.<sup>1</sup>, Shchekina T.I.<sup>1</sup>, Rusak A.A.<sup>2</sup>, Khvostikov V.A.<sup>3</sup>, Kotelnikov A.R.<sup>4</sup>,  
Bychkov A.Y.<sup>1</sup>, Alferyeva Ya.O.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Russia, Moscow,*

<sup>2</sup>*Vernadsky Institute of Geochemistry and analytical chemistry RAS, Russia, Moscow,*

<sup>3</sup>*Institute of problems of technology of microelectronics and special-purity materials RAS, Russia,  
Chernogolovka, <sup>4</sup>Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Russia, Chernogolovka,  
nzinov@mail.ru; t-shchekina@mail.ru; aleks7975@yandex.ru, khvos@ipmt-hpm.ac.ru*

**Abstract.** Diagnostics, study of the phases composition formed in the model granite system Si-Al-Na-K-Li-F-O-H, and the distribution of REE between them required the use of several analytical methods. Energy-dispersive microanalysis (SEM: Jeol JSM-6480LV + EDS: Oxford X-MaxN) was used to determine the content of rock-forming elements, fluorine, and oxygen; analysis of REE, yttrium, and scandium was performed on a Superprobe JXA-8230 electron probe microanalyzer. Due to the need to determine the content of lithium in silicate and fluoride phases, as well as the fact that the concentration of REE in some phases was very low, it was necessary to use mass spectrometry methods. In a number of cases, the experimental material was transferred into solution and studied on an Element-2 mass spectrometer of the Department of Geochemistry, Moscow State University.

*Keywords: scanning electron microscopy, electron probe microanalysis, mass spectrometry, laser ablation, aluminosilicate and aluminofluoride melts, residual salt melts, fluorine, lithium, rare earth element*

## ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТИТАНА СУЛЬФАТОМ АММОНИЯ ИЗ ИЛЬМЕНИТОВЫХ РУД И РОССЫПЕЙ АРИАДНЕНСКОЙ ИНТРУЗИИ УЛЬТРАБАЗИТОВ (ПРИМОРЬЕ)

Молчанов В.П.<sup>1</sup>, Медков А.И.<sup>2</sup>, Юдаков А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток,

<sup>2</sup>Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

vpmol@mail.ru

**Аннотация.** На юге Дальнего Востока открыт новый перспективный тип комплексных титаноносных руд и россыпей, связанных с интрузиями ультрабазитов. Рассмотрены возможности извлечения титана из ильменитового концентрата с использованием сульфата аммония. Установлено, что реакции основных компонентов концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  начинаются при достижении температуры термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $300\text{--}360^\circ\text{C}$ ) и протекают с образованием смеси хорошо растворимых в воде двойных солей – сульфата аммония и железа составов  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ , а также сульфата аммония и титанила состава  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ . Показано, что повышение температуры взаимодействия выше  $400^\circ\text{C}$  приводит к термическому разложению образовавшихся двойных солей до сульфатов и затем оксидов. Полученный опыт глубокой переработки ильменитового минерального сырья поможет более обоснованно наметить пути освоения дальневосточных титановых месторождений с соблюдением принципов рационального природопользования и охраны окружающей среды.

*Ключевые слова:* Приморье, ультрабазиты, ильменитовые руды и россыпи, титан, технология переработки, сульфат аммония

На юге Дальнего Востока России в пределах Сихотэ-Алинского орогенного пояса с участием авторов (Ханчук и др., 2020; Молчанов и др., 2020) выявлен новый перспективный тип рудо-россыпепроявлений комплексной минерализации, в котором стратегически важные металлы (Ti и Au) выступают основными промышленными компонентами, а широкий спектр высокотехнологичных элементов (V, Nb, Nd, Co, Hf, Ce, Y) – в качестве попутных. Присутствие в рудах и россыпях остродефицитных видов твердых полезных ископаемых указывает на необходимость создания концепции промышленного освоения этих объектов на основе принципов рационального природопользования и экологической безопасности, что и предопределило направленность наших исследований. На примере россыпей Ариадненского узла (центральная часть Приморского края) изучены возможности переработки их главного промышленного минерала – ильменита с применением методов пиро-гидрометаллургии. Ильменит является источником получения диоксида титана, одного из самых востребованных титансодержащих продуктов на мировом рынке. (U.S. Geological Survey, 2018). Он представляет собой минеральный вид переменного состава  $\text{FeTiO}_3$ , где  $\text{Fe}^{2+}$  может изоморфно замещается  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  (Donohue P.H. et al., 2012). Стехиометрический состав ильменита характеризуется присутствием Ti (31,6 мас. %), или в пересчете на кислород 52,6%  $\text{TiO}_2$ . Для ариадненских ильменитов характерны (мас. %) довольно близкие к стехиометрии содержания  $\text{TiO}_2$  (49,5), сравнительно высокие концентрации  $\text{V}_2\text{O}_5$  (1,8), умеренная магнезиальность (1,5), незначительные лимитируемые примеси  $\text{SiO}_2$  (1,02) и Cr (0,2), а также специфический набор микроэлементов (до 800 г/т) Nb, Nd, Co, Cu. Для получения диоксида титана в промышленности широко используется два способа – хлоридный и серноокислотный. Хлоридный включает первичное хлорирование титансодержащего сырья, термическую обработку полученного четыреххлористого титана с образованием свободного хлора и двуокиси титана и последующей многостадийной поверхностной обработки последней. Серноокислотный способ заключается в разложении

титансодержащего сырья серной кислотой с образованием растворимых сульфатов титана и последующей переработки их в двуокись титана. Весь процесс проходит в жидкой фазе при температуре 110–120°C. Использование этих технологий связано с существенным загрязнением окружающей среды из-за появления в первом случае в технологической схеме свободного хлора, а во втором – образования значительных объемов сульфатных сточных вод (Байбеков М.К. и др., 1980; Герасимова Л.Г. и др., 2015; Achimovicova M. et al., 2014; Zhang W. et al., 2011).

Для решения этой проблемы было разработано достаточно много пиро-гидрометаллургических способов технологического передела (Zhang Y., 2014; Пашнина Е.В. и др., 2017). В случае с ариадненским шлиховым материалом нами ранее был использован наиболее экологически безопасный, но при этом достаточно простой и эффективный способ вскрытия ильменита сульфатом аммония при нагревании в интервале 360–400°C (Молчанов В.П. и др., 2020; Медков М.А. и др., 2020). В задачи настоящего исследования входило исследование возможностей обжига ильменитов, согласно экспериментальным данным (Водопьянов А.Г. и др., 2015; Валиев Х.Р. и др., 2018; Garcia-Valverde M.T. et al., 2014; Rajakumar G. et al., 2012; Santhoshkumar T. et al., 2014; Jalil A. et al., 2016; Subhatriya S. et al., 2018; Su H., et al., 2016), при температурах от 300 до 360 °С.

Отобранная крупнообъемная проба исходных шлихов (до 2,5 т) была разделена с использованием методов гравитации и электромагнитной сепарации на магнитный (до 93% общей массы) и немагнитный (7%) концентраты. Первый из них практически полностью представлен ильменитом, второй включает основную массу попутных компонентов. Для эффективного вскрытия пробу ильменитового концентрата (2,7 кг/л) смешивали с сульфатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  марки «х.ч.». Навески со смесью ильменитового концентрата и сульфата аммония весом 10–40 г в стеклоуглеродных тиглях с крышкой помещали в муфельную печь-контроллер фирмы Nabertherm GmbH (Германия) и нагревали со скоростью 2,5 град/мин до заданной температуры. Изменения, происходящие с веществом при нагревании, контролировали по убыли массы исходной смеси, а также с использованием рентгенофазового метода анализа. Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D-8 ADVANCE с вращением образца в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Процесс выщелачивания обработанного сульфатом аммония ильменитового концентрата проводили при комнатной температуре путем растворения полученного продукта в воде в течение 15–30 минут и последующего фильтрования через фильтр «синяя лента». В полученных фильтратах определяли содержание элементов методом атомно-абсорбционного анализа на спектрометре Solaar 6 M по аналитическим линиям элементов-компонентов концентрата. Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q-1500 в открытом платиновом тигле на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин и навесках 100–200 мг.

В процессе проведения эксперимента химическую обработку ильменитового концентрата сульфатом аммония проводили с использованием 10% –ного избытка  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Навески концентрата составляли 10–40 г. Полученную шихту нагревали до температуры 360 °С и выдерживали при этой температуре до 4–4,5 часов. Увеличение продолжительности выдержки (до 5–6 ч) не оказывало существенного влияния на состав полученного продукта, менялось только соотношение фаз и внешний вид образца: увеличение продолжительности нагрева позволяло получить сыпучий образец. После термической обработки концентрат представлял собой однородный сыпучий продукт сиреневатого цвета и, по данным рентгенофазового анализа, содержал смесь преимущественно  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ . Цвет полученного продукта обусловлен, скорее всего, появлением из-за охлаждения на воздухе кристаллогидратов двойной соли железа, окрашенных от светло-зеленого до светло-фиолетового оттенка.

Повышение температуры взаимодействия выше 400°C сопровождалось разложением образовавшихся двойных сульфатов аммония с титаном и железом. Так, на рентгенограмме продукта, полученного при нагревании шихты свыше 400°C, помимо рефлексов двойных солей, появлялись еще и рефлексы  $\text{TiOSO}_4$ , а на рентгенограмме продукта, полученного при нагревании шихты до 480 °C, рефлекс двойной соли сульфата аммония и титана отсутствовали. Титановый продукт был представлен только  $\text{TiOSO}_4$ , что позволяет эндотермический эффект отнести к процессу термического разложения двойной соли сульфата аммония и титанила до сульфата титанила. Дальнейшее увеличение температуры сопровождалось разложением двойной соли аммония и железа до сульфата железа, а сульфата титанила – до  $\text{TiO}_2$ . Так, нагревание смеси ильменитового концентрата с сульфатом аммония до температуры 580°C и выдерживание при этой температуре в течение 2 ч приводило к образованию продукта, содержащего смесь преимущественно двух фаз:  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза и  $\text{FeSO}_4$  с небольшой примесью кварца присутствующего в исследуемом концентрате и не вступающим в реакцию взаимодействия с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Полученный продукт представлял собой сыпучее вещество светло-серого цвета. В некоторых случаях на поверхности полученного продукта наблюдались вкрапления порошка рыжего цвета. По данным рентгенофазового анализа, этот продукт являлся гематитом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который образуется при взаимодействии  $\text{FeSO}_4$  с кислородом воздуха в условиях уменьшения восстановительной атмосферы при уменьшении интенсивности выделения аммиака на конечной стадии термического разложения двойных солей и сульфата аммония. Добавление  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  позволяло перевести образовавшийся на поверхности оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  снова в двойной сульфат аммония и железа при температуре 360°C. Дальнейший рост температуры обработки ильменитового концентрата сульфатом аммония до 850–900 °C приводило к образованию оксидов железа и титана. При этом диоксид титана выпадал в осадок в виде нерастворимой в кислотах рутиловой форме.

Таким образом, взаимодействие ариадненского ильменитового концентрата с сульфатом аммония протекало в температурном интервале 300–360°C и сопровождалось разрушением структуры ильменита и образованием смеси хорошо растворимых в воде двойных сульфатов аммония и железа, а также двойного сульфата аммония и титанила. При водном выщелачивании продукт взаимодействия ильменитового концентрата с сульфатом аммония практически полностью переходил в раствор, на дне оставалось лишь немного темного осадка. Согласно данным рентгенофазового анализа, этот темный осадок представлял собой смесь оксидов железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeOOH}$ . Раствор водного выщелачивания имел кислую реакцию с  $\text{pH} \approx 2$ . Содержание элементов в полученном фильтрате определяли методом атомно-абсорбционного анализа. При этом установлено, что водное выщелачивание продукта взаимодействия ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при температуре 360 °C позволяло перевести в раствор практически весь титан и основную массу железа. При небольшом нагревании (до 50–60°C) полученный раствор мутнел и образовывался белый осадок. Рентгенофазовый анализ полученного осадка указывал на протекание процесса термо-гидролиза соли титана с образованием диоксида титана в форме анатаза. При небольшом подкислении раствора выщелачивания (при доведении pH раствора с 2 до 1 раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) кристаллизация диоксида титана протекала быстрее, осадок легко отделялся фильтрованием через фильтр «синяя лента». Этот способ позволяет полностью выделить титан из раствора выщелачивания. Полученный фильтрат, выпаренный до сухих солей, представляет собой, по данным рентгенофазового анализа, смесь только двух фаз –  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ .

В результате проведенных работ установлены основы технологии переработки главного россыпеобразующего минерала Ариадненского узла – ильменита. Показано, что взаимодействие ильменитового концентрата с сульфатом аммония начинается при достижении температуры термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в 300 °C и протекает до 360 °C с образованием смеси двойных солей – сульфата аммония и железа составов  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ , а также сульфата аммония и титанила состава  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ . Водное



выщелачивание продукта взаимодействия ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  позволяет перевести в раствор практически весь титан.

Предлагаемые технические решения по извлечению диоксида титана с соблюдением принципов рационального природопользования и экологической безопасности являются лишь первым шагом в освоении ильменитовых россыпей юга Дальнего Востока России. Очевидно, что дальнейшие исследования необходимо проводить в направлении углубления степени переработки золото-титаноносных песков, что позволит снизить затраты на получение отдельных продуктов и обеспечить более высокую эффективность производства.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-05-00525.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М. Производство четыреххлористого титана. Москва: Металлургия, 1980. 120 с.
2. Валиев Х.Р., Хожиев Ш.Т., Файзиева Д.К. Исследование селективного извлечения металлов из титаномагнетитовых руд // Наука и инновации в XXI веке: актуальные вопросы, открытия и достижения. 2018. С. 145-147.
3. Водопьянов А.Г., Кожевников Г.Н. Разработка процессов извлечения диоксида титана из шлаков и лейкоксенового сырья // Экология и промышленность России. 2015. №. 5. С. 44-46.
4. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Извлечение титана из шлака процесса прямого восстановления титаномагнетитов // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. 2015. Т. 1. С. 255.
5. Молчанов В.П., Медков М.А. Золото-ильменитовые россыпи Сихотэ-Алиня (Приморье) как перспективные источники стратегических металлов // Вестник ВГУИТ. 2020. Т. 82. № 4. С. 242–246. doi: 10.20914/2310–1202–2020–4–242–246.
6. Пат. № 2571904, RU. C01G 23/053, C22B 3/08, C22B 3/26. Способ переработки титансодержащего материала / Герасимова Л.Г., Касиков А.Г., Багрова Е.Г. № 2014145044/05, Оpubл. 27.12.2015, Бюл. № 36.
7. Пат. 2620440, RU. C22B 3/06, C22B 3/44, C01G 23/047, C01G 49/06, C09C 1/24, C01F 17/00. Способ комплексной переработки титаносодержащего минерального сырья / Пашнина Е.В., Гордиенко П.С. № 2016124091, Оpubл. 25.05.2017, Бюл. № 15.
8. Пат. 2715193, RU, C01G 23/053, C22B 34/12, C22B 1/06, C22B 3/04, C01G 49/14, C01C 1/242. Способ переработки ильменитового концентрата / Медков М.А., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г. № 2019104828, Оpubл. 25.02.2020, Бюл. № 6.
9. Ханчук А.И., Молчанов В.П., Андросов Д.В. Первые находки самородных золота и платины в ильменитовых россыпях Ариадненской интрузии базит-ультрабазитов (Приморье) // Доклады Российской академии наук. 2020. Т.492. № 26. С. 39–43. doi: 10.31857/S2686739720060079.
10. Achimovičová M., Hassan-Pour S., Gock E., Vogt V. et al. Aluminothermic production of titanium alloys (Part 1): Synthesis of  $\text{TiO}_2$  as input material // Metallurgical and Materials Engineering. 2014. V. 20. №. 2. P. 141-154. doi: 10.5937/metmateng1402141A.
11. Donohue P.H., Simonetti A., Neal C.R. Chemical characterisation of natural ilmenite: A possible new reference material // Geostandards and Geoanalytical Research. 2012. V. 36. №. 1. P. 61-73. doi: 10.1111/j. 1751–908X.2011.00124.x.
12. García-Valverde M.T., Lucena R., Cárdenas S., Valcárcel M. Titanium-dioxide nanotubes as sorbents in (micro) extraction techniques // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2014. V. 62. P. 37-45. doi: 10.1016/j.trac.2014.06.015.
13. Jalill A., Raghad D.H., Nuaman R.S., Abd A.N. Biological synthesis of Titanium Dioxide nanoparticles by Curcuma longa plant extract and study its biological properties // World Scientific News. 2016. V. 49. №. 2. P. 204-222.

14. Rajakumar G., Rahuman A.A., Priyamvada B., Khanna V.G. et al. Eclipta prostrata leaf aqueous extract mediated synthesis of titanium dioxide nanoparticles // *Materials Letters*. 2012. V. 68. P. 115-117. doi: 10.1016/j.matlet.2011.10.038.
15. Santhoshkumar T., Rahuman A.A., Jayaseelan C., Rajakumar G. et al. Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles using Psidium guajava extract and its antibacterial and antioxidant properties // *Asian Pacific journal of tropical medicine*. 2014. V. 7. №. 12. P. 968-976. doi: 10.1016/S1995-7645(14)60171-1.
16. Subhapiya S., Gomathipriya P. Green synthesis of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles by Trigonella foenum-graecum extract and its antimicrobial properties // *Microbial pathogenesis*. 2018. V. 116. P. 215-220. doi: 10.1016/j.micpath.2018.01.027.
17. Su H., Lin Y., Wang Z., Wong Y.L.E. et al. Magnetic metal–organic framework–titanium dioxide nanocomposite as adsorbent in the magnetic solid-phase extraction of fungicides from environmental water samples // *Journal of Chromatography A*. 2016. V. 1466. P. 21-28. doi: 10.1016/j.chroma.2016.08.066.
18. U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries. 2018. 200 p. doi: 10.3133/70194932
19. Zhang W., Zhu Z., Cheng C.Y. A literature review of titanium metallurgical processes // *Hydrometallurgy*. 2011. V. 108. P. 177–188. doi: 10.1016/j.hydromet.2011.04.005.
20. Zhang Y. Recovery of titanium from titanium bearing blast furnace slag by sulphate melting // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2014. V. 53. №. 4. P. 440-443. doi: 10.1179/1879139514Y.0000000136.

**POSSIBILITIES OF EXTRACTION OF TITANIUM WITH AMMONIUM SULFATE  
FROM ILMENITE ORES AND PLACERS OF THE ARIADNE INTRUSION OF  
ULTRABASITES (PRIMORYE)**

**Molchanov V.P.<sup>1</sup>, Medkov M.A.<sup>2</sup>, Yudakov A.A.<sup>2</sup>.**

<sup>1</sup>*Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia*

[vpmol@mail.ru](mailto:vpmol@mail.ru)

**Abstract.** A new promising type of complex titanium-bearing ores and placers associated with ultramafic intrusions has been discovered in the south of the Far East. The possibilities of extracting titanium from ilmenite concentrate using ammonium sulfate are considered. It has been established that the reactions of the main components of the concentrate with (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> begin when the thermal decomposition temperature of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (300-360<sup>0</sup>C) is reached and proceed with the formation of a mixture of double salts readily soluble in water - ammonium sulfate and iron of the compositions (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and ammonium sulfate and titanyl of composition (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiO(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. It is shown that an increase in the interaction temperature above 400<sup>0</sup>C leads to thermal decomposition of the resulting double salts to sulfates and then oxides. The experience gained in the deep processing of ilmenite mineral raw materials will help to more reasonably outline the ways for the development of Far Eastern titanium deposits in compliance with the principles of rational nature management and environmental protection.

*Key words: Primorye, ultrabasites, ilmenite ores and placers, titanium, processing technology, ammonium sulfate*

## Авторский указатель

Агапкин А.И.....	323	Дамдинов Б.Б.....	173
Агапкин И.А.....	359	Дамдинова Л.Б.....	173
Александрович О.В.....	220	Данченко Н.Н.....	374
Алексеев В.А.....	150	Демидова С.И.....	274
Алферьева Я.О.....	104, 110, 400	Демидова С.М.....	253
Аранович Л.Я.....	124, 129, 134	Долгоносоев А.А.....	284
Асавин А.М.....	71, 80	Дороничева Е.В.....	354
Ахмеджанова Г.М.....	114, 173, 368	Дорофеева В.А.....	269
Бабкин Д.Н.....	195	Дубровинский Л.С.....	35
Бадеха К.А.....	253, 274	Дунаева А.Н.....	279, 289
Бадюков Д.Д.....	336	Еремин Н.Н.....	5, 389
Балицкая Е.Д.....	156	Ермолаева В.Н.....	210
Балицкая Л.В.....	156, 183	Жариков А.В.....	363
Балицкий В.С.....	156, 183, 206, 345	Жаркова Е.В.....	313
Баренбаум А.А.....	258, 265	Жимулев Е.И.....	26
Белозерова О.Ю.....	195	Захарова Е.В.....	379
Белоусова Е.О.....	368	Захарченко Е.С.....	64, 349
Бенделиани А.А.....	5	Зевакин Е.А.....	284
Бинди Л.....	55	Зиновьева Н.Г.....	104, 400
Бобров А.В.....	5, 35, 55, 64, 67	Иванов А.А.....	284
Бондаренко Г.В.....	10, 124	Иванов М.В.....	30, 220
Боровикова Е.Ю.....	206, 349	Ирифуне Т.....	55
Брай Г.П.....	16	Искрина А.В.....	35
Бричкина Е.А.....	216	Каленова М.Ю.....	384
Бубликова Т.М.....	156, 183, 345	Калинин Г.М.....	206, 210
Булатов В.К.....	16	Карпович З.А.....	39
Бурова А.И.....	64	Ковалев В.Н.....	206, 349
Бутвина В.Г.....	10, 52	Ковальская Т.Н.....	210
Бухтияров П.Г.....	124, 129, 134	Ковальский Г.А.....	210
Бычков А.Ю.....	400	Коптев-Дворников Е.В.....	88, 92
Бычков Д.А.....	88, 92	Коржинская В.С.....	114, 119, 162, 168
Ван К.В.....	10, 52, 114	Королева О.Н.....	225
Варламов Д.А.....	145, 210	Косова С.А.....	129
Воробей С.С.....	10, 52	Костюк А.В.....	21, 43
Воронин М.В.....	216	Котельников А.Р.....	104, 114, 119, 173, 229, 368, 400
Вудланд А.....	16	Котельникова З.А.....	114, 119, 173, 229
Гаврилова Е.О.....	345	Котова Н.П.....	168, 189, 371
Генералова Е.А.....	269	Крикунова П.В.....	345
Гирнис А.В.....	16	Криночкина О.К.....	368
Голунова М.А.....	156, 183	Кронрод В.А.....	279, 289, 294
Горбачев Н.С.....	21, 43	Кронрод Е.В.....	294
Горбачев П.Н.....	21, 43	Кузин А.М.....	234
Граменицкий Е.Н.....	104, 110	Кузьмин А.В.....	35

Кузюра А.В. ....	47	Сеткова Т.В. ....	156, 183, 206, 345, 349
Кулешова М.Л. ....	374	Симакин А.Г. ....	239
Куражковский А. Ю. ....	299	Слободов А. А. ....	243
Кусков О.Л. ....	279, 289, 294	Смагунов Н.В. ....	195
Куюнко Н.С. ....	303	Смирнова Л.Л. ....	284
Лаврентьева З.А. ....	308, 320	Сонин В.М. ....	26
Лаптев Ю.В. ....	179	Спивак А.В. ....	10, 35, 47, 64, 67, 349
Лауринавичус К.С. ....	284	Сук Н.И. ....	114, 119, 173, 229
Лахова А.И. ....	156, 183	Султанов Д.М. ....	21, 43
Лиманов Е.В. ....	10, 52	Таусон В.Л. ....	195
Липко С.В. ....	195	Товстопят С.В. ....	389
Литвин Ю.А. ....	47, 64	Тютюнник О.А. ....	239
Луканин О.А. ....	98, 313	Уварова А.В. ....	323
Люль А.Ю. ....	308, 320	Уланова А.С. ....	201
Максе Л.П. ....	340	Устинова Г.К. ....	327
Мальковский В.И. ....	363	Федотенко Т. ....	35
Мартынов К.В. ....	379	Федькин В.В. ....	59
Матросова Е.А. ....	55	Фисенко А.В. ....	331
Медков А.И. ....	406	Хвостиков А.А. ....	104, 400
Мельникова И.М. ....	384	Хёфер Х. ....	16
Минаев В. С. ....	248	Хисина Н.Р. ....	336
Михайлова П.С. ....	345	Ходоревская Л.И. ....	145
Молчанов В.П. ....	406	Цельмович В.А. ....	299, 340, 354
Некрасов А.Н. ....	21, 43, 129, 239, 345	Циркунова В.Д. ....	201
Никольский М.С. ....	201, 389	Чайчук К.Д. ....	210
Осадчий В.О. ....	216	Чаритон С. ....	35
Осадчий Е.Г. ....	216	Чевычелов В.Ю. ....	119
Павлова Т.А. ....	331	Чепуров А.А. ....	26
Персигов Э.С. ....	124, 129, 134	Чепуров А.И. ....	26
Петров С.М. ....	156, 183	Черткова Н.В. ....	64
Плотникова И.Н. ....	156, 183	Чуканов Н.В. ....	210
Похиленко Н.П. ....	26	Шапошникова О.Ю. ....	134, 239
Редькин А.Ф. ....	189	Шарапова Н.Ю. ....	67
Родкин М.В. ....	139	Шимко Т.Г. ....	374
Романова Е.С. ....	92	Шнькин Б.А. ....	284
Рукавишников Т.А. ....	139	Шорников С. И. ....	243, 248
Русак А.А. ....	98, 104, 400	Шпекин М.И. ....	265
Рязанцев К.М. ....	274	Шубин И.И. ....	80
Сапрыкин Р.В. ....	384	Щекина Т.И. ....	104, 110, 400
Сафонов О.Г. ....	10, 52, 64	Юдаков А.А. ....	406
Севастьянов В.С. ....	284	Юдинцев С.В. ....	363, 384
Семенова Л.Ф. ....	331	Яковлев О. И. ....	248
Сенин В.Г. ....	71	Янин Е.П. ....	394
Серова Л.Д. ....	80		

## Оглавление

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ РТ ПАРАМЕТРАХ**

<b>ТИТАН И ХРОМ В СОСТАВЕ МАНТИЙНЫХ ФЛОГОПИТОВ: РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ</b> <i>Бенделиани А.А., Еремин Н.Н., Бобров А.В.</i> .....	5
<b>СИНТЕЗ К-ВА ТИТАНАТОВ МАГНЕТОПЛОМБИТОВОЙ ГРУППЫ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ</b> <i>Бутвина В.Г., Сафонов О.Г., Спивак А.В., Лиманов Е.В., Воробей С.С., Бондаренко Г.В., Ван К.В.</i> .....	10
<b>ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЕРИДОТИТА С КАРБОНАТИЗОВАННЫМИ ОСАДКАМИ И ЭКЛОГИТАМИ: ЭКСПЕРИМЕНТЫ В СИСТЕМЕ <math>CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-C-O_2</math></b> <i>Гирнис А.В., Булатов В.К., Вудланд А., Брай Г.П., Хёфер Х.</i> .....	16
<b>ПЛАВЛЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ БАЗАЛТ-FES-Fe-C ПРИ <math>P=4</math> ГПА, <math>T=1400^\circ C</math>: ПОВЕДЕНИЕ RE ПРИ FES-FES РАССЛОЕНИИ Fe-S-C РАСПЛАВА</b> <i>Горбачев Н.С., Костюк А.В., Некрасов А.Н., Горбачев П.Н., Султанов Д.М.</i> .....	21
<b>ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КИМБЕРЛИТА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЖЕЛЕЗОМ ПРИ 4 ГПА И <math>1500^\circ C</math></b> <i>Жимулев Е.И., Чепуров А.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Похиленко Н.П.</i> .....	26
<b>УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЛЮИДНОЙ СИСТЕМЫ <math>H_2O-CO_2-NaCl-CaCl_2</math> ПРИ P-T ПАРАМЕТРАХ СРЕДНЕЙ И НИЖНЕЙ КОРЫ</b> <i>Иванов М.В.</i> .....	30
<b>ПОСТШПИНЕЛЕВЫЕ ФАЗЫ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ И НИЖНЕЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ</b> <i>Искрина А.В., Бобров А.В., Спивак А.В., Кузьмин А.В., Чаритон С., Федотенко Т., Дубровинский Л.С.</i> .....	35
<b>МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АЛМАЗА, ВЫРАЩЕННОГО НА ЗАТРАВКАХ ИМПАКТНЫХ АЛМАЗОВ ПОПИГАЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ В СИСТЕМЕ Fe-Ni-C</b> <i>Карпович З.А.</i> .....	39
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ И ФАЗОВОГО СОСТАВА В СИСТЕМЕ БАЗАЛТ-FES-Fe-C ПРИ <math>P=4</math> ГПА, <math>T=1400^\circ C</math></b> <i>Костюк А.В., Горбачев Н.С., Горбачев П.Н., Некрасов А.Н., Султанов Д.М.</i> .....	43
<b>ВЛИЯНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО С-О-Н-ФЛЮИДА НА УЛЬТРАБАЗИТ-БАЗИТОВУЮ ЭВОЛЮЦИЮ МАГМАТИЧЕСКИХ И АЛМАЗООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ</b> <i>Кузюра А.В., Литвин Ю.А., Спивак А.В.</i> .....	47
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ К-РИХТЕРИТА ПРИ 3 ГПА И <math>1000^\circ C</math></b> <i>Лиманов Е.В., Бутвина В.Г., Сафонов О.Г., Ван К.В., Воробей С.С.</i> .....	52
<b>НАТРИЙСОДЕРЖАЩИЕ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ <math>Na_2O-MgO-SiO_2-TiO_2 \pm Al_2O_3</math> ПРИ ДАВЛЕНИИ 10–24 ГПА И ТЕМПЕРАТУРЕ 1000–1300<math>^\circ C</math></b> <i>Матросова Е.А., Бобров А.В., Бинди Л., Ирифуне Т.</i> .....	55
<b>ПРОИСХОЖДЕНИЕ КОНТРАСТНЫХ СЕРИЙ ПОРОД В КОРОВЫХ ЭКЛОГИТ-ГЛАУКОФАНСЛАНЦЕВЫХ КОМПЛЕКСАХ</b> <i>Федькин В.В.</i> .....	59
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ЗАХВАТА ВКЛЮЧЕНИЙ СИСТЕМЫ ИЛЬМЕНИТ-ОЛИВИН-<math>H_2O</math> ПРИ РОСТЕ АЛМАЗА В ВЕРХНЕЙ МАНТИИ</b> <i>Черткова Н.В., Бурова А.И., Спивак А.В., Захарченко Е.С., Литвин Ю.А., Сафонов О.Г., Бобров А.В.</i> .....	64

**ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ FE-NI-S ПРИ ПАРАМЕТРАХ АЛМАЗООБРАЗОВАНИЯ**

Шарапова Н.Ю., Бобров А.В., Спивак А.В. .... 67

**ОБРАЗОВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГМ**

**ПЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ В МОДЕЛИ ГЕНЕЗИСА ЩЕЛОЧНОЙ НЕФЕЛИН-ПИРОКСЕНОВОЙ ИНТРУЗИВНОЙ ФАЗЫ ГУЛИНСКОГО ПЛУТОНА**

Асавин А.М., Сенин В.Г. .... 71

**РЕАКЦИИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕРАЦИЯХ КЛИНОПИРОКСЕНА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ЯКУПИРАНГИТОВ ГУЛИНСКОГО ПЛУТОНА.**

Асавин А.М., Шубин И.И., Серова Л.Д. .... 80

**ПРОБЛЕМА РАВНОВЕСНОСТИ ЗАКАЛОЧНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В СИСТЕМАХ РАСПЛАВ – ТВЁРДЫЕ ФАЗЫ И ПОДХОДЫ К ЕЁ РЕШЕНИЮ**

Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В. .... 88

**УРАВНЕНИЕ (КОМПОЗИТОМЕТР) ДЛЯ РАСЧЁТА РАВНОВЕСИЯ РАСПЛАВ–ОЛИВИН В ДИАПАЗОНЕ ОТ «СУХИХ» ДО ВОДОНАСЫЩЕННЫХ СИСТЕМ**

Бычков Д.А., Романова Е.С., Коптев-Дворников Е.В. .... 92

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ БАЗИТОВОГО СОСТАВА И МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ  $SiO_2$ -MGO-FEO-C, РАВНОВЕСНЫХ С ЖИДКИМ СПЛАВОМ ЖЕЛЕЗА, ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**

Русак А.А., Луканин О.А. .... 98

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ И ФАЗ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБОГАЩЕННОЙ ФТОРОМ МОДЕЛЬНОЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ ПРИ Понижении температуры при давлении 1 кбар**

Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г., Русак А.А., Хвостиков А.А., Котельников А.Р., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н. .... 104

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ФЛЮИД-РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ**

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАЛЬЦИТА И ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА ПРИ 700 °С И 1 КБАР**

Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. .... 110

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ОТНОШЕНИЙ ПИРОХЛОРА И ТАНТАЛИТА В СИСТЕМЕ  $H_2O - Kf \pm NaF \pm Qz$  ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 650 – 850 °С И ДАВЛЕНИИ 1 – 5 КБАР**

Котельников А.Р., Коржинская В.С., Сук Н.И., Котельникова З.А., Ахмеджанова Г.М., Ван К.В. .... 114

**МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ РУД ТАНТАЛО-НИОБАТОВ В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ЗАБАЙКАЛЬЯ ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Котельников А.Р., Чевычелов В.Ю., Сук Н.И., Коржинская В.С., Котельникова З.А. .... 119

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖЕЛЕЗА С МЕТАНОМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 900 °С И ДАВЛЕНИИ 100 МПА.**

Персигов Э.С., Аранович Л.Я., Бухтияров П.Г., Бондаренко Г.В. .... 124

**МЕТАЛЛ-СИЛИКАТНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В АНДЕЗИТОВЫХ РАСПЛАВАХ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ С ВОДОРОДОМ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ).**

Персигов Э.С., Бухтияров П.Г., Аранович Л.Я., Некрасов А.Н., Косова С.А. .... 129

**ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С АНДЕЗИТ-БАЗАЛЬТОВЫМИ РАСПЛАВАМИ В УСЛОВИЯХ ДИНАМИЧЕСКОГО РЕЖИМА.**

Персигов Э.С., Бухтияров П.Г., Аранович Л.Я., Шапошникова О.Ю. .... 134

<b>РЕЗУЛЬТАТЫ КОРРЕЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ И УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФЛЮИДОВ – ОЦЕНКА ГЛУБИННОСТИ ЗАЛОЖЕНИЯ ПОРОЖДАЮЩИХ ПРОЦЕССОВ</b> <i>Родкин М.В., Рукавишникова Т.А.</i> .....	139
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАНИТА С ФЛЮИДОМ H<sub>2</sub>O - 1M HCl В УСЛОВИЯХ ГРАДИЕНТА P-T ПАРАМЕТРОВ.</b> <i>Ходоревская Л.И., Варламов Д.А.</i> .....	145
<b>ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РУДООБРАЗОВАНИЕ</b>	
<b>КОЛЛОИДНЫЙ ПЕРЕНОС МЕТАЛЛОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ</b> <i>Алексеев В.А.</i> .....	150
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ВЫЯСНЕНИЕ РЕАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЖИДКИХ И ГАЗОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ВОСПОЛНЕНИИ И ПОДПИТКЕ ИСТОЩЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА</b> <i>Балицкий В.С., Балицкая Е.Д., Бубликова Т.М., Голунова М.А., Сеткова Т.В., Балицкая Л.В., Плотникова И.Н., Петров С.М., Лахова А.И.</i> .....	156
<b>ПОВЕДЕНИЕ MN, Fe, Na И Ca В (M HF + 0.5M HCl) ФЛЮИДАХ ПРИ РАСТВОРЕНИИ МИНЕРАЛОВ ТАНТАЛИТА И ПИРОХЛОРА</b> <i>Коржинская В.С.</i> .....	162
<b>ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ ТАНТАЛА И НИОБИЯ, ТАНТАЛИТА И ПИРОХЛОРА ВО ФТОРИДНО-ХЛОРИДНЫХ ФЛЮИДАХ</b> <i>Коржинская В.С., Котова Н.П.</i> .....	168
<b>ТРАНСПОРТ ВЕЩЕСТВА В УСЛОВИЯХ ЗЕМНОЙ КОРЫ И ГЕНЕЗИС РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ)</b> <i>Котельников А.Р., Дамдинов Б.Б., Сук Н.И., Дамдинова Л.Б., Котельникова З.А., Ахмеджанова Г.М.</i> .....	173
<b>МИГРАЦИОННЫЙ СОСТАВ ФОРМ ЗОЛОТА В СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНО-УГЛЕКИСЛОТНЫХ ФЛЮИДАХ (РАСЧЕТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ).</b> <i>Лаптев Ю.В.</i> .....	179
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ФЛЮИДА НА ИЗМЕНЕНИЕ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ РАЗЛИЧНЫХ ГЕНОТИПОВ</b> <i>Лахова А.И., Петров С.М., Балицкий В.С., Сеткова Т.В., Плотникова И.Н., Балицкая Л.В., Голунова М.А., Бубликова Т.М.</i> .....	183
<b>ОСОБЕННОСТИ ВЗАМОДЕЙСТВИЯ ШЕЕЛИТА С РАСТВОРАМИ HCl ПРИ 400 И 500°C, 100 МПА И РАЗЛИЧНЫХ F(O<sub>2</sub>) (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ И РАСЧЕТНЫМ ДАННЫМ)</b> <i>Редькин А.Ф., Котова Н.П.</i> .....	189
<b>СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОСНОВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ И ПРИМЕСЕЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СФАЛЕРИТЕ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ: ВЛИЯНИЕ ЛЕТУЧЕСТИ СЕРЫ</b> <i>Таусон В.Л., Липко С.В., Смагунов Н.В., Бабкин Д.Н., Белозерова О.Ю.</i> .....	195
<b>ЦИРКОНОЛИТ – 4M В ПСЕВДОТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ NDO<sub>1.5</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub></b> <i>Уланова А.С., Циркунова В.Д., Никольский М.С.</i> .....	201
<b>СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ</b>	
<b>РОСТ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub> В БОРНОКИСЛЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ</b> <i>Ковалев В.Н., Сеткова Т.В., Балицкий В.С., Калинин Г.М., Боровикова Е.Ю.</i> .....	206

**СИНТЕТИЧЕСКИЕ ФАЗЫ ЭВДИАЛИТОВОГО СОСТАВА**

Ковальская Т.Н., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Варламов Д.А., Ковальский Г.А.,  
Калинин Г.М., Чайчук К.Д. .... 210

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ, РАСПЛАВОВ И ФЛЮИДОВ**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРЕННЕРИТА ( $AGAU_4TE_{10}$  ИЛИ  $AGAU_3TE_8$ )  
МЕТОДОМ ЭДС С ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ  $AG_4RBI_5$**

Воронин М.В., Осадчий Е.Г., Бричкина Е.А., Осадчий В.О. .... 216

**СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ  $NaCl$  В ВОДНОМ ФЛЮИДЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО  $1000^\circ C$   
И ДАВЛЕНИЯХ ДО 20 КБАР. РАСЧЕТ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

Иванов М.В., Александрович О.В. .... 220

**ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ  
ПРИ ПЕРЕХОДЕ РАСПЛАВ-СТЕКЛО**

Королева О.Н. .... 225

**МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ТР-ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ  
(ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ)**

Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А. .... 229

**ГЕОМЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЗЕМНОЙ КОРЫ ОБЛАСТИ НЕФТЕГАЗООБРАЗОВАНИЯ,  
ЕЁ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ**

Кузин А.М. .... 234

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ВЛИЯНИЮ ХЛОРА НА  
РАСТВОРИМОСТЬ ПЛАТИНЫ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ  
С ВЫСОКОЙ ФУГИТИВНОСТЬЮ  $CO$ .**

Симакин А.Г., Шапошникова О.Ю., Тютюнник О.А., Некрасов А.Н. .... 239

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ  $K_2O-Al_2O_3$**

Шорников С. И., Слободов А. А. .... 243

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ  $Na_2O-Al_2O_3$**

Шорников С. И., Яковлев О. И., Минаев В. С. .... 248

**ПЛАНЕТОЛОГИЯ, МЕТЕОРИТИКА И КОСМОХИМИЯ**

**СТРУКТУРНЫЕ СОБЕННОСТИ ПЛЕССИТА В АТАКСИТЕ ГОБА (IVB)  
КАК ИНДИКАТОР УДАРНОГО ПРОЦЕССА**

Бадеха К.А., Демидова С.М. .... 253

**СУПЕРКОНТИНЕНТАЛЬНАЯ ЦИКЛИЧНОСТЬ КАК СЛЕДСТВИЕ БОМБАРДИРОВОК ЗЕМЛИ  
ГАЛАКТИЧЕСКИМИ КОМЕТАМИ В СПИРАЛЬНЫХ РУКАВАХ ГАЛАКТИКИ**

Баренбаум А.А. .... 258

**БАССЕЙН ВОСТОЧНЫЙ НА ЛУНЕ: ЕГО ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ВОЗРАСТ**

Баренбаум А.А., Шпекин М.И. .... 265

**ОЦЕНКА СООТНОШЕНИЯ МАСС ЛЕДЯНОЙ И ТУГОПЛАВКОЙ КОМПОНЕНТЫ  
В ПЕРВИЧНЫХ ТЕЛАХ ВНЕШНЕЙ ЧАСТИ СОЛНЕЧНОЙ НЕБУЛЫ**

Генералова Е.А., Дорофеева В.А. .... 269

**МИНЕРАЛЬНАЯ АССОЦИАЦИЯ ПОЗДНИХ СТАДИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
ВЫСОКОАЛЮМИНИЕВЫХ БАЗАЛЬТОВ «ЛУНЫ-16»**

Демидова С.И., Рязанцев К.М., Бадеха К.А. .... 274

**ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НА ТЕПЛОВОЙ РЕЖИМ И СТРУКТУРНЫЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧАСТИЧНО ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО ТИТАНА**

Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л. .... 279



<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЭТАПЕ ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКОЙ СТАДИИ ЗЕМЛИ ПРИ ГЕНЕРАЦИИ УЛЬТРАЗВУКА ПРИБРЕЖНОЙ МОРСКОЙ ГАЛЬКОЙ</b>	
<i>Иванов А.А., Севастьянов В.С., Шныкин Б.А., Долгоносков А.А., Зевакин Е.А., Лауринавичус К.С., Смирнова Л.Л.</i>	284
<b>ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС В КАМЕННО-ЛЕДЯНОЙ МАНТИИ ЧАСТИЧНО ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО ТИТАНА</b>	
<i>Кронрод В.А., Дунаева А.Н., Кусков О.Л.</i>	289
<b>ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВОЙ ЭВОЛЮЦИИ ЛУНЫ С УЧЕТОМ ГЕОФИЗИЧЕСКИХ ОГРАНИЧЕНИЙ</b>	
<i>Кронрод Е.В., Кусков О.Л., Кронрод В.А.</i>	294
<b>МИКРОСТРУКТУРА И СОСТАВ ИМПАКТНОГО ВЕЩЕСТВА, НАЙДЕННОГО ПРИ ИЗУЧЕНИИ ЭПИЗОДОВ СМЕНЫ ГЕОМАГНИТНОЙ ПОЛЯРНОСТИ</b>	
<i>Куражковский А. Ю., Цельмович В.А.</i>	299
<b>ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТЕОРИТОВ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ</b>	
<i>Куюнко Н.С.</i>	303
<b>ИЗУЧЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА РАЗМЕРНЫХ ФРАКЦИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАВНОВЕСНОГО ЭНСТАТИТОВОГО ХОНДРИТА ATLANTA EL6</b>	
<i>Лаврентьева З.А., Люль А.Ю.</i>	308
<b>РЕДОКС РЕЖИМ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СТЕКОЛ ИМПАКТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ</b>	
<i>Луканин О.А., Жаркова Е.В.</i>	313
<b>О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФРАКЦИИ ЭНСТАТИТОВОГО АХОНДРИТА NORTON COUNTY.</b>	
<i>Люль А.Ю., Лаврентьева З.А.</i>	320
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛУННОГО ГРУНТА-АНАЛОГА VI-75 ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ</b>	
<i>Уварова А.В., Агапкин А.И.</i>	323
<b>БАЗОВЫЕ ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПЛАНЕТАРНЫХ СИСТЕМ</b>	
<i>Устинова Г.К.</i>	327
<b>К ВОПРОСУ О ФАЗЕ-НОСИТЕЛЕ ИЗОТОПНО-АНОМАЛЬНОЙ КОМПОНЕНТЫ XE-PR2 В ОБОГАЩЕННЫХ НАНОАЛМАЗАМИ ФРАКЦИЯХ МЕТЕОРИТОВ</b>	
<i>Фисенко А.В., Семенова Л.Ф., Павлова Т.А.</i>	331
<b>ЗЕМНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛ-СУЛЬФИДНЫХ АССОЦИАЦИЙ В ПАЛЛАСИТЕ СЕЙМЧАН И В ЖЕЛЕЗНОМ МЕТЕОРИТЕ ДРОНИНО</b>	
<i>Хисина Н.Р., Бадюков Д.Д.</i>	336
<b>МИКРОСТРУКТУРА И СОСТАВ МАГНИТНЫХ МИКРОСФЕР АНТРОПОГЕННОГО И КОСМОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ</b>	
<i>Цельмович В.А., Максе Л.П.</i>	340
<b>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОМАТЕРИАЛОВ</b>	
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ АММИАКА НА РАЗМЕРЫ КРИСТАЛЛОВ МАЛАХИТА В ПРОЦЕССЕ МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ</b>	
<i>Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Некрасов А.Н., Сеткова Т.В., Крикунова П.В., Михайлова П.С., Гаврилова Е.О.</i>	345

**КР-СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА  $Si_{1-x}Ge_xO_2$  СО СТРУКТУРОЙ А-КВАРЦА ПРИ ДАВЛЕНИИ ДО 30 ГПА**

Ковалев В.Н., Спивак А.В., Сеткова Т.В., Боровикова Е.Ю., Захарченко Е.С. .... 349

**МИКРОСТРУКТУРА И СОСТАВ КРЕМНЕВЫХ АРТЕФАКТОВ ИЗ СЛОЕВ 7 И 8 ГРОТА СОСРУКО В ПРИЭЛЬБРУСЬЕ**

Цельмович В.А., Дороничева Е.В. .... 354

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОЭКОЛОГИЯ**

**СРАВНЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА КАМЧАТСКИХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПЕПЛОВ С ЛУННЫМ РЕГОЛИТОМ**

Агапкин И.А. .... 359

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ОБРАЗЦОВ ГОРНЫХ ПОРОД ДЛЯ ОЦЕНКИ КОЛЛОИДНОЙ МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ**

Жариков А.В., Мальковский В.И., Юдинцев С.В. .... 363

**ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ШУНГИТА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ)**

Котельников А.Р., Ахмеджанова Г.М., Криночкина О.К., Белоусова Е.О. .... 368

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ  $Nb_2O_5$  В РАСТВОРАХ KF ПРИ 550°C, 50 – 500 МПА**

Котова Н.П. .... 371

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ИММОБИЛИЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ КАК ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ ДЛЯ РАДИОНУКЛИДОВ**

Кулешова М.Л., Данченко Н.Н., Шимко Т.Г. .... 374

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ ПРОЦЕССОВ: РАСТВОРЕНИЯ МАТРИЦЫ РАО И ДИФфуЗИИ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Мартынов К.В., Захарова Е.В. .... 379

**ПОВЕДЕНИЕ МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНО-АКТИНИДНОЙ ФРАКЦИИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

Мельникова И.М., Каленова М.Ю., Сапрыкин Р.В., Юдинцев С.В. .... 384

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ГРАНАТОВ**

Товстопят С.В., Еремин Н.Н., Никольский М.С. .... 389

**ОСОБЕННОСТИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА РЕЧНОЙ ЭПИФИТОВЗВЕСИ В ЗОНАХ ТЕХНОГЕНЕЗА**

Янин Е.П. .... 394

**МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

**ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ НЕСКОЛЬКИХ ТИПОВ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА ПРИ ИЗУЧЕНИИ СИЛИКАТНЫХ И ФТОРИДНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Si-Al-Na-K-Li-F-O-H, СОДЕРЖАЩЕЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ**

Зиновьева Н.Г., Щекина Т.И., Русак А.А., Хвостиков А.А., Котельников А.Р., Бычков А.Ю., Алферьева Я.О. .... 400

**ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТИТАНА СУЛЬФАТОМ АММОНИЯ ИЗ ИЛЬМЕНитОВЫХ РУД И РОССЫПЕЙ АРИАДНЕНСКОЙ ИНТРУЗИИ УЛЬТРАБАЗИТОВ (ПРИМОРЬЕ)**

Молчанов В.П., Медков А.И., Юдаков А.А. .... 406

**Авторский указатель**

**АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ** ..... 411



Научное издание

**ТРУДЫ ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА  
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ,  
ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ  
(ВЕСЭМПГ-2022)**

**Москва, 2022 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.

Компьютерная верстка и набор произведены  
в Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции  
Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского.

Подписано в печать 24.10. 2022 г. Формат 60x84/8  
Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 48,6.  
Тираж 40 экз. Заказ № 22-5  
Полиграфическая база ГЕОХИ РАН.  
Москва 119991, ул. Косыгина, 19.