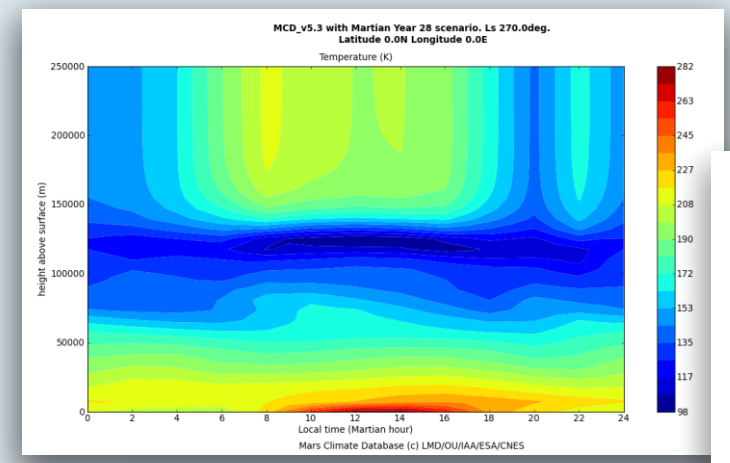
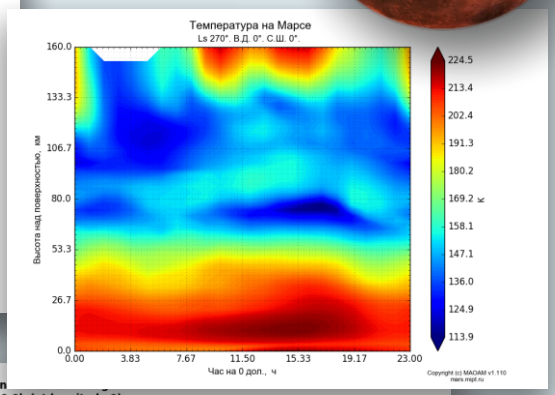
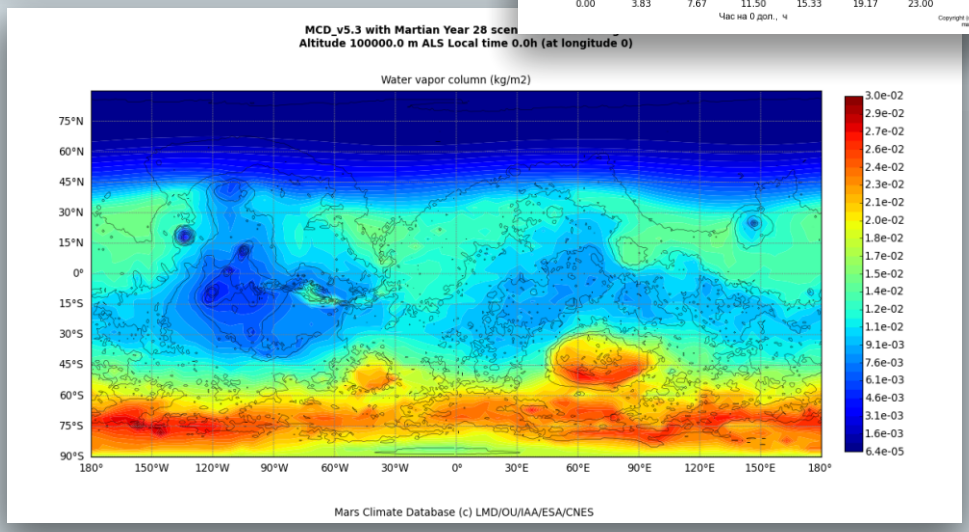
ТРУДЫ

# ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

## (ВЕСЭМПГ-2021)




ГЕОХИ

Москва, 2021 г.

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**
**Отделение наук о Земле**

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

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

**Российское минералогическое общество**

# ТРУДЫ

# ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

# (ВЕСЭМПГ-2021)

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 - 2021)

Moscow

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

**Ответственный редактор**
проф. дгмн О.А. Луканин

**Заместитель ответственного редактора**
проф. дгмн О.Г. Сафонов

**Ответственный секретарь**
Е.Л. Тихомирова

**Редакционная коллегия**

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

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 2021. / Отв. редактор О.А. Луканин, - М: ГЕОХИ РАН, 2021, 278 с.
ISBN 978-5-905049-26-2.

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2021 года с описанием результатов оригинальных научных исследований, новых методов и идей, ориентированных на практическое решение широкого спектра проблем современной экспериментальной геохимии.

**Editor-in-Chief**
prof. Dr of Geol.-Min. Sci. O.A. Lukanin

**Deputy Editor-in-Chief**
Prof. Dr of Geol.-Min. Sci. O.G. Safonov

**Executive Secretary**
E.L. Tikhomirova

**Editorial Board**

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

Proceedings of Russian Anual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Moscow 2021 / Ed. O.A. Lukanin, M.: GEOKHI RAS, 2021, 278 p.
ISBN 978-5-905049-26-2.

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 2021.

**ISBN 978-5-905049-26-2**

© Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2021

## *ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ PT ПАРАМЕТРАХ*

УДК: 549.057; 549.322; 549.02

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОССТАНОВЛЕННЫХ СЕРНЫХ ФЛЮИДОВ НА ПРОЦЕССЫ АЛМАЗООБРАЗОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ СУБДУКЦИИ.

**Баталева Ю.В.[1], Борздов Ю.М.[1], Пальянов Ю.Н.[1],**
*ИГМ СО РАН, Новосибирск (bataleva@igm.nsc.ru)*

# EXPERIMENTAL MODELING OF THE INFLUENCE OF REDUCED SULFUR FLUIDS ON THE PROCESSES OF DIAMOND FORMATION UNDER SUBDUCTION SETTINGS.

**Bataleva Yu.V.[1], Borzdov Yu.M.[1], Palyanov Yu.N.[1]**
*IGM SB RAS, Novosibirsk, (bataleva@igm.nsc.ru)*

**Abstract.** Experimental studies aimed at the evaluation the effect of reduced sulfur fluids on the processes of formation of diamond in assemblage with $Fe^{3+}$-bearing magnesiowustite and pyrrhotite (or sulfide melt) were carried out in carbide-carbonate-sulfur system using the BARS apparatus (6.3 GPa, range of 900-1600 °C, 18-60 h). It was found that at 900 and 1000 °C, carbon is extracted from cohenite due to interaction with reduced sulfur fluid, and carbon-producing redox reactions of carbide with carbonate take place. At ≥1100° C, the formation of an assemblage of $Fe^{3+}$ -magnesiowustite and graphite is accompanied by the generation of $fO_2$-contrast melts - metal - sulfide with dissolved carbon (Fe-S-C) and sulfide with dissolved oxygen (Fe-S-O). It was found that the redox interaction of these melts, as well as the Fe-S-C melt and magnesiowustite, are carbon-producing processes accompanied by disproportionation of Fe and leading to the formation of an association of $Fe^{3+}$-magnesiowustite, diamond and graphite. It has been experimentally demonstrated that the participation of sulfur fluids in diamond formation processes under subduction settings leads to an increase in the diamond crystallization temperature, a decrease in the diamond growth rate, and a sharp decrease in the partial melting temperature (~ 300° C).

*Keywords: diamond formation, sulfidation, sulfur-rich fluid, magnesiowustite, high-pressure experiment, lithospheric mantle, mantle metasomatism*

Как элемент, чувствительный к окислительно-восстановительным условиям, в мантии Земли сера может находиться как в восстановленной форме ($S^{2-}$ или $S^0$ в составе сульфидов, сульфидных расплавов или восстановленного флюида), так и в окисленной форме ($S^{6+}$ в сульфатах, окисленных флюидах или в растворенном виде в силикатных расплавах) (Evans, 2012). Процессы субдукции играют ключевую роль в транспорте серы в глубинные зоны Земли, они тесно связаны с глобальным геохимическим циклом серы, генезисом островодужных месторождений сульфидных руд и эволюцией окислительно-восстановительного состояния мантии (Jégo, Dasgupta, 2014). В последние годы активно исследуется поведение серы в процессах мантийного метасоматоза применительно к генезису сульфидов в эклогитах и перидотитах в субконтинентальной мантии (Alard et al., 2011). Учитывая потенциальную генетическую связь алмаза и сульфидов (Bulanova, 1995; Palyanov et al., 2007; Bataleva et al., 2016), отдельного внимания заслуживает оценка влияния обогащенных серой метасоматических агентов на процессы образования алмаза при взаимодействии восстановленных мантийных пород с окисленным материалом субдуцирующей плиты.

Экспериментальные исследования, направленные на определение роли восстановленных обогащенных серой флюидов в процессах алмазообразования в условиях субдукции, выполнены в системе карбид-карбонат-сера ($Fe_3C$-(Mg,Ca)$CO_3$-S) при давлении 6,3 ГПа, в интервале температур 900-1600 °C и длительностях 18-60 часов. Результаты взаимодействия в более простых системах карбонат-металл и карбонат-карбид детально изложены в работе (Palyanov et al., 2013). Экспериментально установлено, что в условиях наиболее низких температур (900 и 1000 °C) в системе карбид-карбонат-сера происходит образование пирротина ($Fe_{0.98-0.99}S$), магнезиовюстита ($Fe_{0.69-0.75}Mg_{0.25-0.31}O$), графита и арагонита, а также сохраняются единичные кристаллы исходных карбида и Mg,Ca-карбонатов. На контакте сохранившихся единичных кристаллов когенита, магнезита и доломита с новообразованным пирротином установлено формирование реакционных графитовых кайм (Рис. 1а), аналогичных описанным нами ранее (Bataleva et al., 2017) для систем карбид-сера и карбид-сульфид. Необходимо отметить, что магнезиовюстит, образующийся в данном интервале температур, в пределах каждого образца однороден по составу и всегда находится в ассоциации с графитом, в виде закономерных срастаний, микрокристаллических агрегатов или

включений. Методом Мёссбауэровской спектроскопии установлено, что магнезиовюстит содержит трёхвалентное железо, со значениями $Fe^{3+}/\sum Fe$ ~ 0,07.

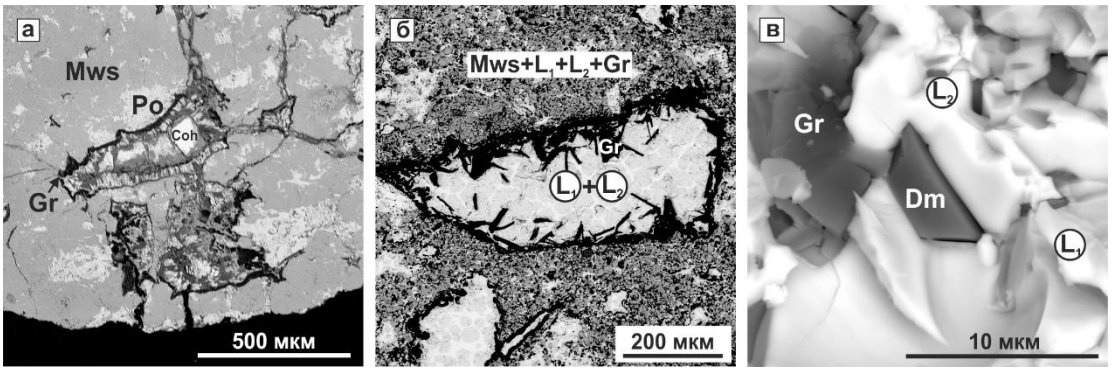



**Рис. 1.** РЭМ-микрофотографии пришлифованных фрагментов (а-б) и поверхности скола образцов (в), полученных в системе $Fe_3C$-(Mg,Ca)$CO_3$-S при мантийных P,T-параметрах: а - поликристаллический агрегат магнезиовюстита, графита и пирротина; на месте исходных кристаллов карбида образуется зональный агрегат - когенит (в центре) - пирротин+высокожелезистый карбонат - графитовая кайма (900 °C); б - поликристаллический агрегат магнезиовюстита, и графита, в котором находятся обособления закаленных расплавов Fe-S-C и в реакционных каймах графита (1200 °C); в - кристаллы алмаза и графита в закалочном агрегате (1500 °C); Mws - магнезиовюстит, $L_1$ – расплав Fe-S-O, $L_2$ – расплав Fe-S-C, Gr - графит, Dm - спонтанно образовавшийся алмаз, Po - пирротин, Coh - когенит;

При температуре 1100 °C в системе карбид-карбонат-сера установлено образование твердофазной ассоциации пирротин+магнезиовюстит+графит, а также формирование первых порций расплавов Fe-S-C и Fe-S-O. В интервале 1200–1600 °C пирротин в образцах отсутствует, а фазовая ассоциация представлена магнезиовюститом, графитом (±алмазом) и расплавами Fe-S-C и Fe-S-O (Рис. 1б). Эти расплавы в образцах представлены закалочными агрегатами пирротин+железо (с растворенным углеродом) и пирротин+вюстит. Графит в образцах находится в срастаниях с магнезиовюститом, а также формирует «реликтовые» реакционные каймы, обозначающие границы кристаллов исходного когенита, полностью прореагировавшего в процессе экспериментов. Внутри этих графитовых кайм находятся закалочные агрегаты двух расплавов (Рис. 1б). В зависимости от температуры для расплава Fe-S-C характерны составы $Fe_{79}S_{20}C_1$ (1100 °C) - $Fe_{78}S_{19}C_3$ (1600 °C), а для расплава Fe-S-O - $Fe_{63}S_{35}O_2$ (1100 °C) - $Fe_{64}S_{30}O_6$ (1600 °C). Здесь и далее составы расплавов Fe-S-C и Fe-S-O приведены в массовых пропорциях (масс. %). Состав магнезиовюстита в интервале 1100–1500 °C практически не зависит от температуры и соответствует ~$Fe_{0,64}Mg_{0,30}Ca_{0,06}O$, а значения $Fe^{3+}/\sum Fe$ в нём находятся на уровне 0,06-0,08. При температуре 1600 °C полученный магнезиовюстит представляет собой крупные округлые кристаллы с зональным строением - высокомагнезиальным центром (~$Fe_{0,49}Mg_{0,46}Ca_{0,05}O$, $Fe^{3+}/\sum Fe$ ~ 0,07) и высокожелезистой периферией (~$Fe_{0,93}Mg_{0,07}O$, $Fe^{3+}/\sum Fe$ ~ 0,12).

Спонтанное образование алмаза в результате взаимодействия карбид-карбонат-сера, а также формирование наросшего слоя на затравочных кристаллах алмаза установлены в интервале 1400–1600 °C. Полученные спонтанные кристаллы алмаза представляют собой преимущественно октаэдры (5-80 мкм), а также их сростки (до 120 мкм). Для них является характерным присутствие включений магнезиовюстита, и единичных включений сульфидного расплава. Кристаллы алмаза располагаются в поликристаллическом агрегате магнезиовюстит+графит, непосредственно на контакте с закаленными расплавами Fe-S-C и Fe-S-O (Рис. 1в). Распределение центров нуклеации по объему образцов является равномерным, а их число составляет от ~10/мм$^3$ (1400 °C) до ~15/мм$^3$ (1600 °C). Скорость роста спонтанных кристаллов алмаза без учёта индукционного периода составляет около 4-5 мкм/час.

Экспериментально продемонстрировано, что процессы взаимодействия в системе во всем интервале температур 900-1600 ºC происходят при участии расплава/флюида серы (Brazhkin et al., 1999). Поведение этого расплава/флюида в первом приближении можно рассматривать как модель поведения природного богатого серой восстановленного флюида - мощного мантийного метасоматического агента. Учитывая предшествующие результаты по образованию алмаза и графита при окислительно-восстановительных взаимодействиях карбида железа с Mg,Ca-

карбонатом (6,5-7,5 ГПа, 1000-1650ºС, Palyanov et al., 2013), можно оценить влияние восстановленного серного флюида на эти взаимодействия.

Установлено, что при относительно низких температурах (900-1000 ºС) основные процессы образования элементарного углерода (графита) в ходе взаимодействия карбид-карбонат-сера можно описать следующими реакциями:

$$Fe_3C + 3S_{расплав} = 3FeS + C^0_{графит} \quad (1)$$

$$3(Mg,Ca)CO_3 + Fe_3C = 3(Fe,Mg)O + 2C^0_{графит} + 2CaCO_3 \quad (2)$$

$$MgCO_3 + Fe_3C + S_{расплав} = 3Fe_{0.66}Mg_{0.33}O + 2C^0_{графит} + FeS \quad (3)$$

$$CaMg(CO_3)_2 + Fe_3C + S_{расплав} = CaCO_3 + 3Fe_{0.66}Mg_{0.33}O + 2C^0_{графит} + FeS \quad (4)$$

Взаимодействие когенита с расплавом/флюидом серы (1) сопровождается экстракцией углерода и железа из карбида и приводит к образованию ассоциации пирротин+графит, а также к формированию графитовых кайм вокруг кристаллов исходного $Fe_3C$. Особенности данного процесса детально приведены в работе (Bataleva et al., 2017). Редокс реакции (2) - (4) описывают процессы восстановления углерода магнезита и доломита при взаимодействии с когенитом, приводящие к кристаллизации графита в ассоциации с магнезиовюститом, пирротином, а также арагонитом. Необходимо отметить, что графит, образующийся по реакциям (2 )- (4), всегда пространственно приурочен к магнезиовюститу и находится с ним в срастаниях или присутствует в виде включений, в отличие от графита, образующегося по реакции (1). В более простой системе $(Mg,Ca)CO_3$+$Fe_3C$ при 7,5 ГПа и 1000–1100 ºС (Palyanov et al., 2013) окислительно-восстановительные реакции карбонат-когенит проходят с образованием графита, магнезиовюстита и высококальциевого карбоната, по реакции (2). Таким образом, в результате реконструкции процессов взаимодействия карбид-карбонат-сера в условиях субсолидуса, установлено, что основными графит-продуцирующими процессами являются экстракция железа из когенита при взаимодействии с расплавом/флюидом серы, а также восстановление углерода карбоната в ходе взаимодействия с $Fe_3C$. Наиболее вероятно, что при относительно низких температурах сера не оказывает определяющего влияния на кристаллизацию графита по реакциям (3) и (4), а её участие в них ограничивается кристаллизацией пирротина, с соответственным снижением железистости магнезиовюстита.

Установлено, что при температурах выше солидуса (≥1100 °С) происходит плавление новообразованного пирротина, и реализуется взаимодействие когенита с первыми порциями сульфидного расплава. В результате сульфидный расплав обогащается железом и углеродом, что приводит к образованию расплава Fe-S-C. Параллельно с этим процессом происходит также взаимодействие сульфидного расплава с карбонатом или карбонатным расплавом, с формированием расплава Fe-S-O и твердофазной ассоциации магнезиовюстит+графит. Возможность кристаллизации графита (или алмаза) при восстановлении карбоната расплавами Fe-S и Fe-S-O ранее продемонстрирована в работах (Gunn, Luth, 2006; Palyanov et al., 2007). Таким образом, реализация данных процессов в условиях полного плавления сульфида приводит к формированию единой суперсолидусной фазовой ассоциации, представленной расплавами Fe-S-C и Fe-S-O, $Fe^{3+}$-содержащим магнезиовюститом и $C^0$ (графитом и алмазом).

Анализ закалочных агрегатов расплавов (методами энергодисперсионной спектроскопии, электронной сканирующей микроскопии, Мёссбауэровской спектроскопии) позволяет рассматривать расплав Fe-S-O как преимущественно сульфидный расплав с растворённым FeO, концентрация которого в расплаве в зависимости от температуры возрастает от 6 масс. % (1100 °С) до 28 масс. % (1600 °С). В расплаве Fe-S-C, напротив, сульфидная составляющая находится в подчинённом количестве, установлено, что данный расплав обогащен железом и углеродом. Расплав Fe-S-C, полученный в системе карбид-карбонат-сера, содержит от 38 до 46 масс. % $Fe^0$ и до 3 масс. % растворённого углерода. Иными словами, в результате взаимодействия карбид-карбонат-сера происходит генерация двух контрастных по $fO_2$ расплавов, один из которых содержит $Fe^{2+}$ (FeO), а другой – металлическое железо. Несмотря на то, что в образцах, полученных в настоящем исследовании, отсутствуют реакционные каймы на контакте между расплавами Fe-S-O и Fe-S-C, прямым свидетельством их окислительно-восстановительного взаимодействия является кристаллизация алмаза и графита непосредственно в расплаве Fe-S-C и формирование обогащённых $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$ кайм магнезиовюстита на контакте с расплавом Fe-S-O. Необходимо отметить, что кристаллизация графита и алмаза, наиболее вероятно, осуществляется как в результате редокс взаимодействия между расплавами с участием магнезиовюстита, выступающего в роли фазы-концентратора $Fe^{3+}$, так и при взаимодействии расплава Fe-S-C с магнезиовюститом напрямую, по схемам:

$$Fe\text{-}C_{(в\ расплаве)} + Fe\text{-}O_{(в\ расплаве)} = (Fe^{2+},Fe^{3+})O_{тверд} + C^0_{графит,\ алмаз} \quad (5)$$

$$Fe\text{-}C_{(в\ расплаве)} + (Fe,Mg)O_{тверд} = (Fe^{2+},Fe^{3+},Mg)O_{тверд} + C^0_{графит,\ алмаз} \quad (6)$$

Данный процесс образования графита и алмаза, реализующийся при окислении расплава Fe-S-C расплавом Fe-S-O и / или магнезиовюститом можно рассматривать как основу для реконструкции редокс-механизма образования алмаза, реализующегося в результате взаимодействия - карбид-карбонат-сера. Установлено, что в условиях суперсолидуса образование алмаза происходит в расплаве Fe-S-C. Окисление расплава Fe-S-C расплавом Fe-S-O и / или магнезиовюститом сопровождается снижением концентрации $Fe^0$ в расплаве Fe-S-C и образованием магнезиовюстита, обогащенного $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$. Данный процесс приводит к пересыщению расплава Fe-S-C углеродом, который способствует нуклеации и росту алмаза. Мы предполагаем, что на завершающей стадии этого процесса, когда будет полностью израсходована Fe-C-составляющая расплава Fe-S-C, фазовый состав образцов будет представлен алмазом, графитом, $Fe^{3+}$-магнезиовюститом и сульфидным расплавом.

На основании сопоставления результатов, полученных в системах карбид-карбонат-сера, с результатами взаимодействия карбид-карбонат (Palyanov et al., 2013), выявлены основные факторы влияния обогащенного серой восстановленного флюида. В частности, это резкое снижение температур частичного плавления и снижение алмазообразующей способности расплава металл-углерод. В экспериментах с редокс-градиентом (Palyanov et al., 2013), направленных на исследование взаимодействия карбид-карбонат при 7,5 ГПа и в интервале 1000–1400 °C, в восстановленной части образцов установлено формирование твёрдофазной ассоциации когенит+магнезиовюстит+графит. В этой работе была выявлена и подчёркнута прямая связь отсутствия спонтанной кристаллизации алмаза и отсутствия расплава Fe-C. В настоящем исследовании установлено, что добавление 10,7 масс. % серы в систему карбид-карбонат приводит к снижению температуры начала частичного плавления системы по меньшей мере на 300 °C и образованию первых порций расплавов Fe-S-C и Fe-S-O при T=1100 °C (P=6,3 ГПа). Учитывая, что полученный расплав Fe-S-C является средой кристаллизации графита (1100–1600 °C) и алмаза (1400–1600 °C), полученные данные могут рассматриваться при построении природных моделей алмазообразования в присутствии восстановленных серных метасоматических агентов в условиях субдукции.

*Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН.*

**Литература**

Alard O., Lorand J.-P., Reisberg L., Bodinier J.-L., Dautria J.-M., O'Reilly S. (2011) Volatile-rich metasomatism in Montferrier xenoliths (Southern France): Implications for the abundances of chalcophile and highly siderophile elements in the subcontinental mantle. Journal of Petrology, 52, 2009–2045.

Bataleva Y.V., Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Bayukov, O.A., Zdrokov, E.V. (2017) Iron carbide as a source of carbon for graphite and diamond formation under lithospheric mantle P-T parameters. Lithos, 286-287, 151-161.

Bataleva Y.V., Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Sobolev N.V. (2016) Sulfidation of silicate mantle by reduced S-bearing metasomatic fluids and melts. Geology, 44 (4), 271-274.

Brazhkin V.V., Popova S.V., Voloshin R.N. (1999) Pressure-temperature phase diagram of molten elements: selenium, sulfur and iodine. Physica B, Condensed Matter, 265, 64–71.

Bulanova G.P. (1995). The formation of diamond. Journal of Geochemical Exploration, 53, 2–23.

Evans K.A. (2012). The redox budget of subduction zones. Earth-Science Reviews, 113, 11–32.

Gunn S.C., Luth R.W. (2006) Carbonate reduction by Fe-S-O melts at high pressure and high temperature. American Mineralogist, 91, 1110–1116.

Jégo S., Dasgupta R. (2014). The fate of sulfur during fluid-present melting of subducting basaltic crust at variable oxygen fugacity. Journal of Petrology, 55, 1019–1050.

Palyanov Y.N., Bataleva Y.V., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V. (2013) Mantle–slab interaction and redox mechanism of diamond formation. Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, 110 (51), 20408-20413.

Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Bataleva Y.V., Sokol A.G., Palyanova G.A., Kupriyanov I.N. (2007) Reducing role of sulfides and diamond formation in the Earth's mantle. Earth and Planetary Science Letters, 260 (1-2), 242-256.

УДК 551.14

**ПРИЗНАКИ КОРОВО-МАНТИЙНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ: РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПРИ 7-24 ГПА.**

**Бенделиани А.А.[1,2], Бобров А.В.[1,2,3], Бинди Л.[4], Ирифуне Т.[5]**
*[1]Геол. ф-т МГУ, [2]ГЕОХИ РАН, Москва, [3]ИЭМ РАН, Черноголовка, [4]ун-т Флоренции, Флоренция, Италия,[5]ун-т Эхиме, Мацуяма, Япония (a.bendeliani@outlook.com)*

**PATTERNS OF THE CRUST-MANTLE INTERACTION: THE RESULTS OF EXPERIMENTS AT 7-24 GPA.**

**Bendeliani A.A.[1,2], Bobrov A.V.[1,2,3], Bindi L.[4], Irifune T.[5]**
*[1]Geol Faculty, Moscow State University, [2]Vernadsky Institute of Geochemistry and analytical Chemistry RAS, Moscow, [3]Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, [4]Università degli Studi di Firenze, Firenze, Italy, [5]Ehime University, Matsuyama, Japan (a.bendeliani@outlook.com)*

**Abstract.** We carried out experiments to simulate the crust-mantle interaction at depths corresponding to the transition zone and the Earth's lower mantle. In the course of experimental modeling, mineral associations were identified, indicating the probability of the formation of high-alumina hydrous phases, with the participation of a crustal substrate at pressures of 18 and 24 GPa. In particular, the new dense hydrous magnesian silicates were synthesized and their compositional and structural patterns were studied. The patterns of crustal-mantle interaction have been determined. It was established for the first time that under the conditions of a water-saturated system, bridgmanite will not contain significant concentrations of alumina, which will lead to the accumulation of aluminum mainly in the composition of hydrous phases.

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

Идея взаимодействия мантийного вещества и водных кремнистых и карбонатных осадков, представляющих собой материал субдуцированной океанической коры, находит отражение во многих экспериментальных работах (Перчук и др., 2020; Bulatov et al., 2014; Brey et al., 2015; Woodland et al., 2018; Perchuk et al., 2020). Тем не менее, они охватывают PT диапазон, соответствующий лишь условиям верхней мантии, а результаты по взаимодействию в условиях нижней мантии и переходной зоны отсутствуют. В настоящей работе эксперименты проводились при давлениях 7-24 ГПа с использованием многопуансонных аппаратов высокого давления в Геодинамическом Исследовательском Центре Университета Эхиме (Мацуяма, Япония). В качестве стартовых составов были выбраны упрощенные составы известных модельных компонентов GLOSS (Plank, Langmuir, 1998) и перидотита (Boyd, Danchin, 1980). Рабочий объем ампулы заполнялся смесями в последовательности перидотит-GLOSS-перидотит в объемном соотношении 1:1:1. Океанический осадок содержит 7,29 мас % $H_2O$ и, таким образом, является единственным компонентом, в ходе высокобарической эволюции которого напрямую могут образовываться водосодержащие фазы.

Обнаруженный химический градиент между зонами оказывает влияние не только на составы фаз, но и на фазовые ассоциации. При 7 и 12 ГПа для таких элементов, как алюминий, кальций, натрий не наблюдается значительной миграции из зоны осадка в зону перидотита. Данный факт приводит к ярко выраженному различию в составе гранатов и пироксенов, образующихся в рассматриваемых зонах. Для зоны измененного осадка в большей степени характерно присутствие натриевого мэйджорита, гроссуляра (в составе граната) и высококальциевого пироксена, обогащенного жадеитовым компонентом. Важной характеристикой фаз, образованных в результате корово-мантийного взаимодействия, является содержание в них таких примесных компонентов, таких как хром и титан. $TiO_2$ накапливается только в составе высококальциевого пироксена и граната, которые характерны для зоны GLOSS. Хром преимущественно концентрируется в составе граната, который является доминирующей фазой в зоне GLOSS, а также в составе только низкокальциевого пироксена.

Эти данные показывают, что минералы сохраняют особенности состава протолита по содержанию в нем примесных компонентов. Образование высококальциевых гранатов с повышенными содержаниями Ti и Na, а также высококальциевых пироксенов, со значительной долей *Jad* и $TiO_2$, традиционно рассматривается в качестве характерного признака эклогитовой

(коровой ассоциации). Вместе с тем, обнаружение таких гранатов и пироксенов в продуктах метасоматических изменений ультраосновных пород, может служить косвенным признаком корово-мантийного взаимодействия при давлениях до 12 ГПа.

При 18 ГПа, в экспериментальной системе GLOSS-перидотит наблюдается образование водосодержащих фаз. Привнос магния из зоны перидотита обуславливает появление фазы D в зоне метаосадка, аналогично можно интерпретировать образование фазы D в зоне перидотита, которое происходит за счет привноса $SiO_2$ из GLOSS. Нестабильность глиноземистых водосодержащих фаз, таких, как фаза δ и Egg в зоне осадка, приводит к накоплению алюминия в фазе D, таким образом, в фазе D в зоне GLOSS больше $Al_2O_3$, чем в ней же из зоны перидотита. Таким образом, при 18 ГПа важным признаком корово-мантийного взаимодействия является образование фазы D наряду с другими высокоглиноземистыми водосодержащими фазами (SuB, фаза δ). Именно перераспределение таких элементов, как Si и Mg контролируют образование фазы D в обеих зонах при давлении 18 ГПа.

Рассматривая серию экспериментов при 24 ГПа, 1400°C, отметим, что, несмотря на повышенные концентрации хрома и пониженные концентрации титана на интегральных профилях в зоне GLOSS (рис. 1), нельзя говорить о несохранении особенностей состава протолита по содержанию примесей, аналогично экспериментам в более низкобарных условиях. Причина такого перераспределения в том, что фаза D, которая преобладает в зоне GLOSS, по всей видимости, активнее бриджманита включает в себя хром. Титан же менее охотно входит в фазу и тем самым наблюдается его большее накопление в фазе метаперидотита. Тем не менее, важен состав бриджманита. Хром накапливается в бриджманите из зоны перидотита, а титан – в минерале из зоны измененного осадка (рис. 2). Таким образом, именно бриджманит может служить индикатором состава протолита по содержанию примесей, на который не влияет общий химический градиент. Данные закономерности можно использовать для разграничения нижнемантийных алмазов, содержащих включения бриджманита на ультраосновную и эклогитовую ассоциацию по аналогии с верхнемантийными алмазами.

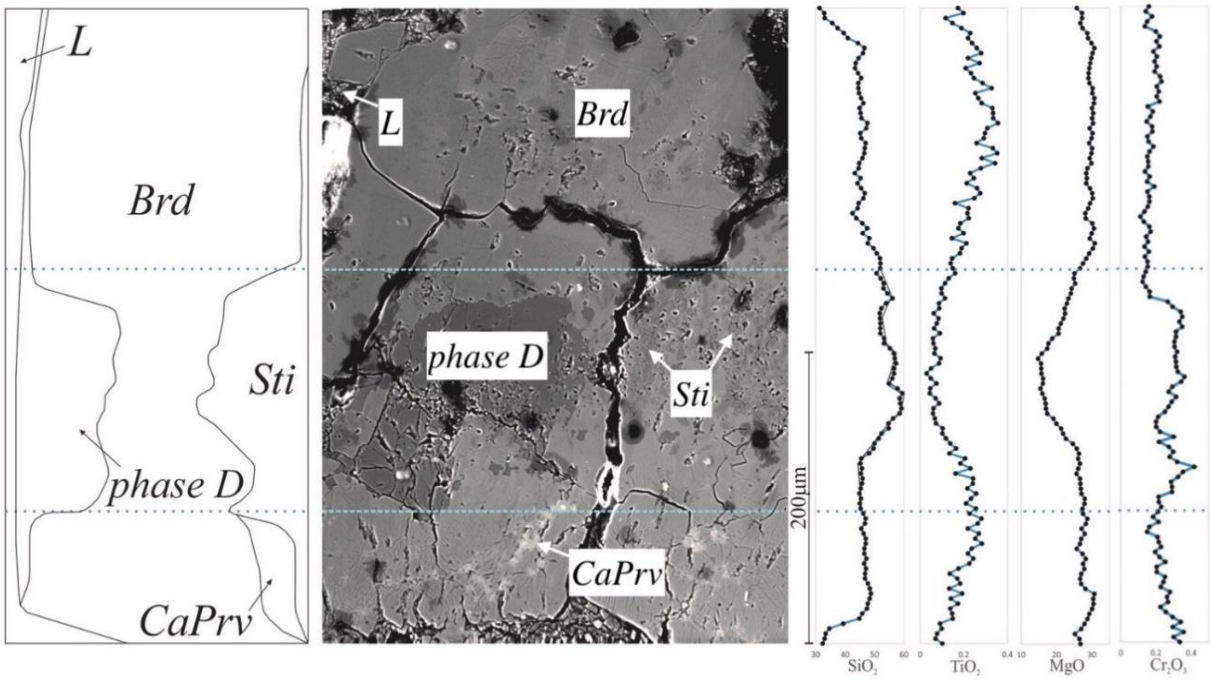



**Рис. 1.** Вариации модального, объемного и химического состава экспериментального образца, полученного в системе GLOSS-перидотит при 24 ГПа и 1400□C. Пунктирной линией показано положение контакта метаперидотитовой и метаосадочной зон после эксперимента. Изображение в отраженных электронах. Интегральные химические профили представляют собой усреднение концентрационных значений в каждой из 120 колонок по серии из 90 параллельных концентрационных профилей. *Brd* – бриджманит, *phase D* – фаза D $MgSi_2O_4(OH)_2$, *Sti* – стишовит, *CaPrv* – $CaSiO_3$, *L* – расплав.

Несмотря на большое количество алюминия в бриджманитах, в которых преобладает вакансионный механизм замещения, принципиально важно, что в водонасыщенной системе бриджманит не способен вмещать значительные концентрации $Al_2O_3$, что приводит к образованию высокоглиноземистых водосодержащих фаз.

Аналогично экспериментам при 18 ГПа, концентрации Al в фазе D из зоны осадка больше, чем из зоны перидотита. Показано, что вхождение алюминия в структуру фазы D не будет зависеть напрямую от концентраций $Al_2O_3$ в бриджманите. Таким образом, добавление воды в систему провоцирует замещение водосодержащими фазами глиноземистого бриджманита вне зависимости от концентраций алюминия в составе минерала:

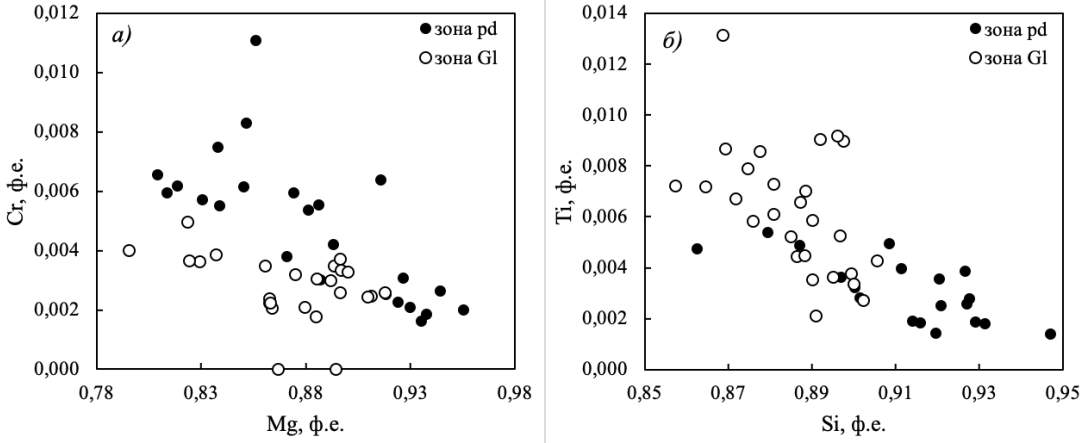



**Рис. 2.** Составы бриджманитов, синтезированных в системе GLOSS-перидотит при 24 ГПа и 1400˚С. *а)* – зависимость содержаний Cr - Mg, *б)* – Ti – Si, ф.е.

Итак, формулируя признаки корово-мантийного взаимодействия, можно определить следующие ключевые тезисы работы:

1. *Геохимические признаки:*

- Масштабный химический градиент контролирует фазовые ассоциации продуктов опытов при низких давлениях (7, 12 ГПа), и образование высокоглиноземистых водосодержащих фаз при высоких давлениях (18, 24 ГПа), в частности фазы D.

- Химический градиент не оказывает влияния на перераспределение примесных элементов между зонами в условиях низких давлений. Тем не менее, при 24 ГПа для примесей наблюдается несоответствие их концентраций мантийному и коровому субстрату.

2. *Минералогические признаки:*

- В условиях низких давлений (7-18 ГПа) образование высококальциевых гранатов с повышенными содержаниями Ti и Na гранатов, а также высококальциевых пироксенов, со значительной долей *Jad* и $TiO_2$, традиционно рассматривается в качестве характерного признака эклогитовой (коровой ассоциации).

- При 24 ГПа только примесный состав бриджманита можно рассматривать как надежный индикатор протолита.

- При 18 и 24 ГПа корово-мантийное взаимодействие приводит к образованию высокоглиноземистых водосодержащих фаз, в частности фазы D. Акимотоит и бриджманит в условиях водонасыщенной системы не будут вмещать существенные концентрации глинозема, в результате чего весь алюминий будет преимущественно накапливаться в составе водосодержащих фаз.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 21-17-00147*
*и по государственному заданию ГЕОХИ РАН № 0137-2019-0017.*

**Литература**

Перчук А.Л., Сердюк А.А., Зиновьева Н.Г. (2020) Взаимодействие субдукционного осадка с лерцолитом при 2.9 ГПа: Эффекты метасоматоза и частичного плавления. Петрология. Т. 27, № 5, с. 503-524

Brey G.P., Girnis A.V., Bulatov V.K., Gerdes A., Hofer H.E., Woodland A. (2015) Reduced sediment melting at 7.5-12 GPa: phase relations, geochemical signals and diamond nucleation. Contrib. Mineral. Petrol. V. 170 - 15.

Bulatov V.K., Brey G.P., Girnis A.V., Gerdes A., Hofer H.E. (2014) Carbonated sediment-peridotite interaction and melting at 7.5-12 GPa. Lithos. V 200-201, p. 368-385.

Perchuk A.L., Serdyuk A.A., Zinovieva N.G., Shur M. Yu. (2020) Melting and parageneses of global subducting water-enriched sediment in closed and open systems: Experiment and thermodynamic modeling. Russian Geology and Geophysics. V. 61, No. 5-6, p. 571-591

Plank T., Langmuir C.H. (1998) The chemical composition of subducting sediment and its consequenses for the crust and mantle. Chemical Geology. V. 145, p. 325-394

Woodland A.B., Bulatov V.K., Brey G.P., Girnis A.V., Hofer H.E., Gerdes A. (2018) Subduction factory in an ampoule: Experiments on sediment-peridotite interaction under temperature gradient conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta. V. 223, p. 319-349.

УДК 549.02

**ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ ИЛЬМЕНИТ-ОЛИВИН-$H_2O$ ПРИ 6 ГПА.**

**Бурова А.И.[1,2], Черткова Н.В.[2], Спивак А.В.[2], Бобров А.В.[1,2,3], Захарченко Е.С.[2]**
*[1]МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва), [2]ИЭМ РАН (Черноголовка), [3]ГЕОХИ (Москва) (spivak@iem.ac.ru)*

**PHASE RELATIONS IN THE ILMENITE-OLIVINE- $H_2O$ SYSTEM AT 6 GPa**

**Burova A.I.[1,2], Chertkova N.V.[2], Spivak A.V.[2], Bobrov A.V.[1,2,3], Zakharchenko E.S[2]**
*[1]Lomonosov MSU (Moscow), [2]IEM RAS (Chernogolovka), [3]GEOKHI RAS (Moscow) (spivak@iem.ac.ru)*

**Abstract.** The phase relations in the $SiO_2$-$TiO_2$-FeO-MgO-$H_2O$ system have been studied experimentally at 6 GPa and 1200–1250 °C. The following phases were found in the experimental products: ilmenite, olivine and pyroxene. A phase reaction between the system components resulting in the formation of pyroxene was observed in the systems $Ilm_{18}$ – $Ol_{72}$-$H_2O$ and $Ilm_{36}$ –$Ol_{54}$-$H_2O$. The obtained experimental data can be used to construct models of crystallization, growth and capture of $H_2O$-containing inclusions by diamond under conditions of high pressures and temperatures.

*Keywords: ilmenite, olivine, ice-VII, upper mantle, phase relations, high-pressure experiment*

Теоретические и экспериментальные исследования указывают на то, что в условиях верхней мантии вхождение воды в состав горных пород с преобладанием оливина ограничено. И только более глубокие горизонты переходной зоны могут выступать в роли «водных резервуаров» (Pearson, D. et al) Однако, недавние находки льда-VII во включениях в алмазах (совместно с ильменитом, а также в ассоциации с оливином) (Tschauner O. el al), показали, что остаток водного флюида кристаллизуется при подъеме вмещающих алмазов.

В связи с этим, определение фазовых реакций в системе ильменит-оливин-вода при *PT*-параметрах, отвечающих условиям верхней мантии Земли, представляет особый интерес для изучения алмазообразующих систем и алмазообразования в целом. Основной задачей настоящей работы является изучение фазовых отношений в системе Ilm-Ol-$H_2O$ в условиях верхней мантии и выявление возможных фазовых реакций. Для ее достижения было проведено экспериментальное исследование систем с составом Ilm(Pilm)-$H_2O$ и Ilm(Pilm)-Ol-$H_2O$ с использованием природных и модельных материалов.

Эксперименты проводились на аппарате НЛ-13Т с тороидальным уплотнением в ИЭМ РАН, Черноголовка. Давление создавалось путем одноосного сжатия пуансонов, имеющих на рабочих поверхностях лунки диаметром 13 мм. В ячейку высокого давления помещались золотые ампулы «чечевички», предварительно наполненные стартовыми смесями и запаянные по периметру. Образцы были подвергнуты давлению в 6ГПа при температурах 1200-1250ºС с выдержкой 60 минут. Эксперименты проводились с природным и модельным составами ильменита. Для опытов в природной системе применялся порошок пикроильменита из кимберлитовой трубки им. Гриба. В качестве оливиновой составляющей использовалась синтетическая смесь. В модельных системах применялись гелиевые смеси, состоящие из компонентов FeO и $TiO_2$. Стартовые смеси имели переменный состав $Mg_2SiO_4$=90-x, $FeTiO_3$= x, $H_2O$=10 мол. %, где x=72, 54, 36, 18.

Полученные экспериментальные образцы изучались методами электронной микроскопии и КР-спектроскопии. Условия и результаты экспериментов приведены в таблицах 1 и 2.

В продуктах опытов обнаружены следующие фазы: ильменит, оливин и пироксен. Количество и составы фаз зависят от состава стартовых смесей (табл. 1 и 2). В природной системе Pilm-$H_2O$ (рис. 1а) происходит перекристаллизация стартового вещества. Межзерновое пространство *(rim')* имеет нестихиометричный состав, и выступает в качестве концентратора элементов (Na, Mg, Al, Si, K) (табл. 1), не входящих в структуру ильменита. Реакций пикроильменита с водой не обнаруживается. С добавлением 18 мол % $Mg_2SiO_4$ в природной и модельной системах происходит кристаллизация двух фаз: оливина и ильменита (рис. 1б и 2г). Ильменит образуют сплошные агрегатные массы. Оливин присутствует в виде мелких зерен неправильной формы, заполняя пространство между кристаллами ильменита. В составе оливина наблюдаются значительные концентрации железистого компонента (FeO до 12,69 мол %), а в качестве примеси присутствует титанистый компонент ($TiO_2$ до 2,24 мол %) (табл. 1).

**Таблица 1.** Химический и фазовый составы экспериментальных образцов системы пикроильменит ± оливин -вода при 6 ГПа.

| № обр. | 3250 | | 3252 | | 3253 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| T, ºC | 1200 | | 1250 | | 1250 | |
| Стартовый состав | $Pilm_{86} – (H_2O)_{14}$ | | $Pilm_{88} – (H_2O)_{12}$ | | $(Pilm_{72}Ol_{18}) – (H_2O)_{10}$ | |
| фаза | *Pilm* | *rim'* | *Pilm* | *rim'* | *Pilm* | *ol* |
| $SiO_2$ | 0,10 | 51,06 | 0,35 | | 0,21 | 39,01 |
| $TiO_2$ | 56,35 | 3,39 | 56,17 | 4,28 | 58,32 | 2,24 |
| $Al_2O_3$ | 0,47 | 3,50 | 0,75 | 8,37 | 0,82 | 0,31 |
| $Cr_2O_3$ | 2,06 | 0,98 | 2,01 | 1,36 | 2,34 | 0,07 |
| $V_2O_5$ | 0,70 | 0,13 | 0,80 | 0,26 | - | - |
| FeO | 29,27 | 9,01 | 28,28 | 11,38 | 26,69 | 12,69 |
| MgO | 10,55 | 23,27 | 11,12 | 7,16 | 11,30 | 45,34 |
| MnO | 0,32 | 0,25 | 0,22 | 22,96 | 0,14 | 0,09 |
| CaO | 0,06 | 7,26 | 0,15 | 7,16 | 0,08 | 0,09 |
| $Na_2O$ | 0,08 | 1,08 | 0,13 | 0,08 | 0,09 | 0,10 |
| $K_2O$ | 0,02 | 0,06 | 0,03 | 43,24 | 0,02 | 0,08 |
| сумма | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Рассчитанные коэффициенты (ф.е.) | | | | | | |
| O | 3 | | 3 | | 3 | 4 |
| Si | 0,00 | | 0,01 | | 0,00 | 0,97 |
| Ti | 0,98 | | 0,97 | | 1,00 | 0,04 |
| Al | 0,01 | | 0,02 | | 0,02 | 0,01 |
| Cr | 0,04 | | 0,04 | | 0,04 | 0,00 |
| V | 0,01 | | 0,01 | | - | - |
| Fe | 0,56 | | 0,54 | | 0,51 | 0,27 |
| Mg | 0,36 | | 0,38 | | 0,38 | 1,68 |
| Mn | 0,01 | | 0,00 | | 0,00 | 0,00 |
| Ca | 0,00 | | 0,00 | | 0,00 | 0,00 |
| Na | 0,00 | | 0,01 | | 0,00 | 0,01 |
| K | 0,00 | | 0,00 | | 0,00 | 0,00 |
| сумма катионов | 1,98 | | 1,98 | | 1,97 | 2,99 |

*rim'* – вещество в межзерновом пространстве.

С возрастанием содержания оливиновой составляющей $Mg_2SiO_4$ в системе среди продуктов обнаруживаются три фазы: ильменит, оливин и пироксен (рис. 2а-б). В системе $Ilm_{36}$-$Ol_{54}$-$H_2O$ (Рис. 2а; Табл. 2) оливин совместно с ильменитом образуют основную массу образца, сложенную кристаллами до 5 мкм. Однако некоторые кристаллы ильменита имеют более крупные размеры до 15 мкм (Рис. 2а). Зерна пироксена выделяются на общем фоне из-за своего удлиненного облика.

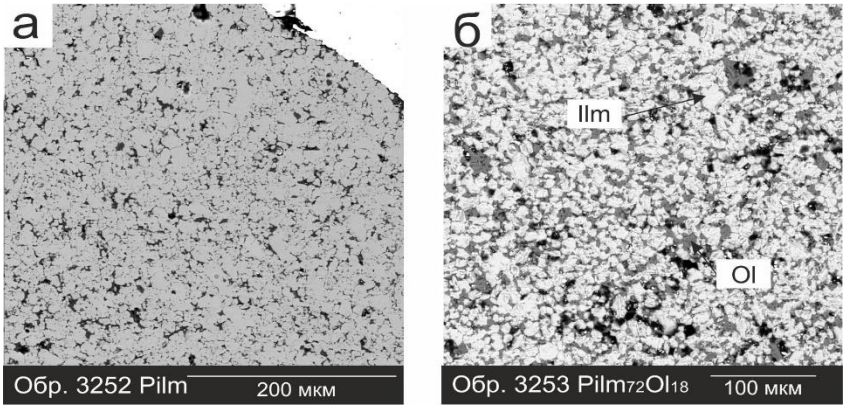



**Рис. 1.** SEM изображения продуктов опытов по изучению фазовых отношений в системах: а – $Pilm_{90}$-$H_2O$; б – $Pilm_{72}$-$Ol_{18}$-$H_2O$;

**Таблица 2.** Химический и фазовый составы экспериментальных образцов системы ильмент-вода при 6 ГПа.

| № обр. | 3260 | | | 3259 | | | 3262 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| T, ºC | 1250 | | | 1250 | | | 1250 |
| Стартовый состав | $Ilm_{18}Ol_{72}$-$(H_2O)_{10}$ | | | $Ilm_{36}Ol_{54}$-$(H_2O)_{10}$ | | | $Ilm_{72}Ol_{18}$-$(H_2O)_{10}$ |
| фаза | *Pilm* | *Ol* | *Px* | *Pilm* | *Ol* | *Px* | *Ilm* |
| $SiO_2$ | 0,00 | 39,16 | 56,69 | 0,00 | 39,94 | 54,77 | 0,00 |
| $TiO_2$ | 55,19 | 2,27 | 0,89 | 54,57 | 0,00 | 2,36 | 52,65 |
| FeO | 29,85 | 45,80 | 7,48 | 35,81 | 18,55 | 11,31 | 43,53 |
| MgO | 14,97 | 12,77 | 34,94 | 9,62 | 41,50 | 31,56 | 3,82 |
| Сумма | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Рассчитанные коэффициенты (ф.е.) | | | | | | | |
| O | 3 | 4 | 6 | 3 | 4 | 6 | 3 |
| Si | 0,00 | 0,97 | 1,97 | 0,00 | 1,02 | 1,94 | 0,00 |
| Ti | 0,96 | 0,04 | 0,02 | 0,97 | 0,00 | 0,06 | 0,98 |
| Fe | 0,57 | 0,27 | 0,22 | 0,71 | 0,39 | 0,33 | 0,90 |
| Mg | 0,51 | 1,70 | 1,81 | 0,34 | 1,57 | 1,66 | 0,14 |
| Сумма катионов | 2,04 | 2,98 | 4,01 | 2,03 | 2,98 | 4,00 | 2,02 |

По результатам микрозондового анализа, оливин и пироксен имеют значительные содержания железистого компонента FeO (до 18,55 мол % и 11,31 мол % соответственно) (Табл. 2). В качестве примеси в данных фазах присутствует титан. КР-спектры трех полученных фаз представлены на рис. 3.

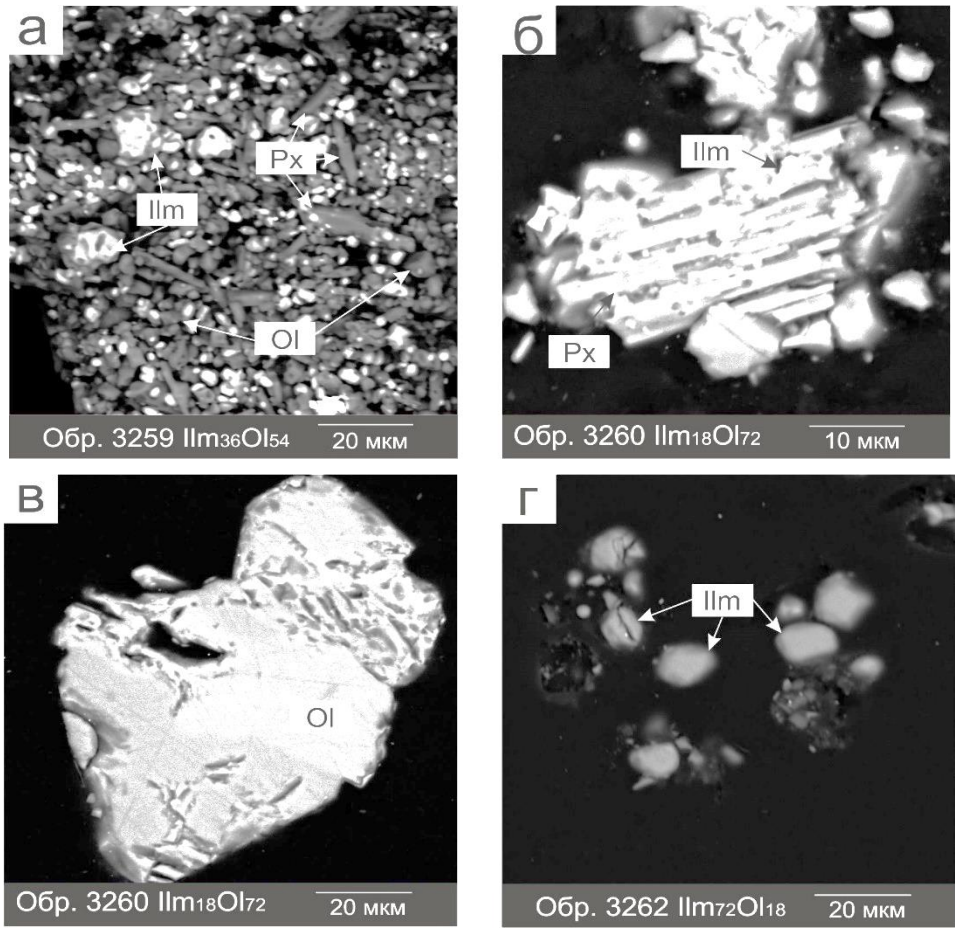



**Рис. 2.** SEM изображения продуктов опытов по изучению фазовых отношений в системах: а – $Ilm_{36}$-$Ol_{54}$-$H_2O$; б, в – $Ilm_{18}$-$Ol_{72}$-$H_2O$; г – $Ilm_{72}$-$Ol_{18}$-$H_2O$.

В образцах с максимальным содержанием оливиновой составляющей $Mg_2SiO_4$ (72 мол %) пироксен (рис. 2б) образует удлиненные зерна размером до 40 мкм. Оливин представлен в виде крупных кристаллов до 100-150 мкм, неправильной формы. Данные силикатные фазы становятся более железистыми по сравнению с продуктами опытов в системах с меньшим содержанием $Mg_2SiO_4$.

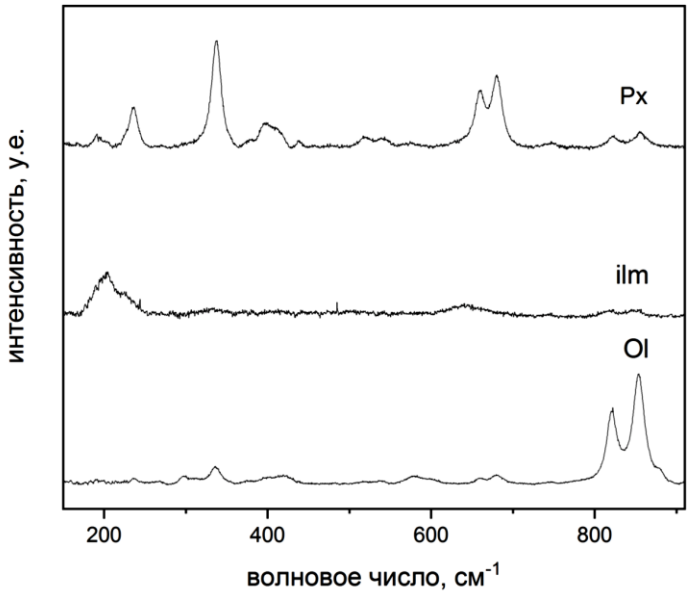



**Рис. 3.** КР-спектры кристаллов пироксена, ильменита и оливина полученных в системе $Ilm_{36}$-$Ol_{54}$-$H_2O$

В результате проведенных экспериментальных исследований показано, что в системе без $Mg_2SiO_4$ составляющей реакции воды с ильменитом не обнаруживается, однако при увеличении содержания оливиновой составляющей происходит фазовая реакция с образованием пироксена. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы при построении моделей кристаллизации, роста и захвата алмазом $H_2O$-содержащих включений в условиях высоких давлений и температур.

*Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-77-00079) и частично в рамках государственного задания АААА-А18-118020590140-7 Института экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН.*

**Литература**

Pearson, D., Brenker, F., Nestola, F. et al. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. Nature 507, 221–224 (2014). https://doi.org/10.1038/nature13080

Tschauner O., Huang S., Greenberg E., Prakapenka, V.B., Ma C., Rossman G.R., Shen A.H., Zhang D., Newville M., Lanzirotti, A., Tait K. (2018). Ice-VII inclusions in diamonds: Evidence for aqueous fluid in Earth’s deep mantle. Science. 359. 1136–1139. 10.1126/science. aao3030.

УДК 550.4.02

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ ХРОМИТ-РУТИЛ/ИЛЬМЕНИТ-$K_2CO_3$-$H_2O$-$CO_2$ ПРИ 2.0 ГПА: ПРИЛОЖЕНИЕ К МАНТИЙНОМУ МЕТАСОМАТОЗУ**

**Бутвина В.Г.[1], Косова С.А.[1], Сафонов О.Г.[1,2]**
[1]*ИЭМ РАН, Черноголовка,* [2] *Геол. ф-т МГУ, Москва (butvina@iem.ac.r,)*

**EXPERIMENTAL STUDY OF THE CHROMITE-RUTYLE / ILMENITE-K2CO3-H20-CO2 SYSTEM AT 2 GPA: AN APPLICATION TO THE MANTLE METASOMATISM**

**Butvina V.G.[1], Kosova S.A.[1], Safonov O.G.[1,2]**
[1]*IEM RAS, Chernogolovka,* [2] *Geol. faculty MSU, Moscow* **(***butvina@iem.ac.ru***)**

**Abstract.** The formation of K-Na phases as a result of mantle metasomatism, where alkalis are associated with such components as Cr, Ti, Fe3 +, in the upper mantle peridotites usually correspond to metasomatic alterations at later stages (Safonov and Butvina, 2016). These phases are various K-Na-Ba containing titanates with a high chromium content, such as minerals of the mathiasite-lindsleyite andhawthorneite-yimengite groups and priderite. Experimental data on the stability of K-Ba-titanates are presented by a few works on their synthesis from mixtures of simple oxides and only limit the range of P-T conditions for their possible formation (Foley et al., 1994; Konzett et al., 2005). Our experiments (Butvina et al., 2019; Butvina et al., 2020) presented the fundamental possibility of the formation of these titanates as a result of the reactions of chromite with water-carbonate potassium fluids at 3.5 and 5 GPa and confirmed a wide range of existence of various titanates with respect to fluid composition. Experiments at 2 GPa and 1000-1200$^0$C showed that K-Cr priderite can crystallize in a wide range of temperatures and pressures (1.8-5 GPa) together with mathiasite, however, in a system rich in Fe (chromite-ilmenite-$K_2CO_3$-$H_2O$-$CO_2$), at pressures above 3.5 GPa, crystallization of yimengite and mathiasite is preferable (Butvina et al., 2021; Butvina et al., 2020).

*Keywords: priderite, yimengite, rutile, chromite, ilmenite, aqueous carbonate fluid, potassium-carbonate, titanate, high pressure experiment, modal mantle metasomatism*

Модальный метасоматоз является важнейшим процессом в верхней мантии, определяющий не только многообразие парагенезисов самих мантийных пород, но и образование при их частичном плавлении специфических по составу магм (Harte, 1983 и др.). Усиление метасоматоза, обычно сопровождающееся ростом активности щелочных компонентов, приводит к реакциям пироксенов без участия богатых Al фаз, ведущее, например, к образованию калиевого рихтерита: 8En + Di + [1/2$K_2O$ + 1/2$Na_2O$ + $H_2O$] = KRich + 2Fo. Образование других K-Na фаз, где щелочи связаны с такими компонентами как Cr, Ti, $Fe^{3+}$, в верхнемантийных перидотитах обычно соответствуют еще более продвинутым метасоматическим изменениям (Сафонов, Бутвина, 2016). Таковыми являются разнообразные K-Na-Ba содержащие титанаты с высоким содержанием хрома, такие как минералы матиасит-линдслеитовой и хоторнеит-имэнгитовой групп и прайдерит. Они встречены в основном в метасоматизированных обогащенных хромом перидотитах в ассоциациях с флогопитом, калиевым рихтеритом, низкоглиноземистым клинопироксеном, где отсутствует гранат (см. табл. 1 в работе Бутвина и др., 2021), а шпинель отличается высокой магнезиальностью и хромистостью. Экспериментальные данные по стабильности K-Ba-титанатов (Рис. 1) представлены немногочисленными работами по их синтезу из смесей простых оксидов и лишь ограничивают область P-T условий их возможного образования (Foley et al., 1994; Konzett et al., 2005). Они не воспроизводят реальные реакции образования этих минералов в мантийных ассоциациях, обусловленные воздействием богатых щелочами флюидов/расплавов на Cr и Ti-содержащие минералы перидотитов. Наши эксперименты (Бутвина и др., 2019; Butvina et al., 2020) показали принципиальную возможность образования указанных титанатов в результате реакций хромита с водно-карбонатными калиевыми флюидами при 5 ГПа и подтвердили широкую область существования различных титанатов в отношении состава флюида.

Таким образом, флогопит и титанаты представляют собой минералы, индикаторные для крайних проявлений мантийного метасоматоза на его начальных и наиболее продвинутых стадиях. Цель данной статьи - обобщить ранее полученные нами и новые экспериментальные данные по изучению метасоматических реакций образования хромсодержащих калиевых титанатов групп кричтонита, магнетоплюмбита и голландита с участием флюидов $H_2O$-($CO_2$)-KCl и $H_2O$-($CO_2$)-

$K_2CO_3$ при более низких ТР параметрах: 1.8-2.0 ГПа и 900-1200$^0$С. Эксперименты проведены в лаборатории метаморфизма, магматизма и геодинамики литосферы на установке высокого давления «цилиндр-поршень» ЦП-40 в ИЭМ РАН г. Черноголовка, Московская область.

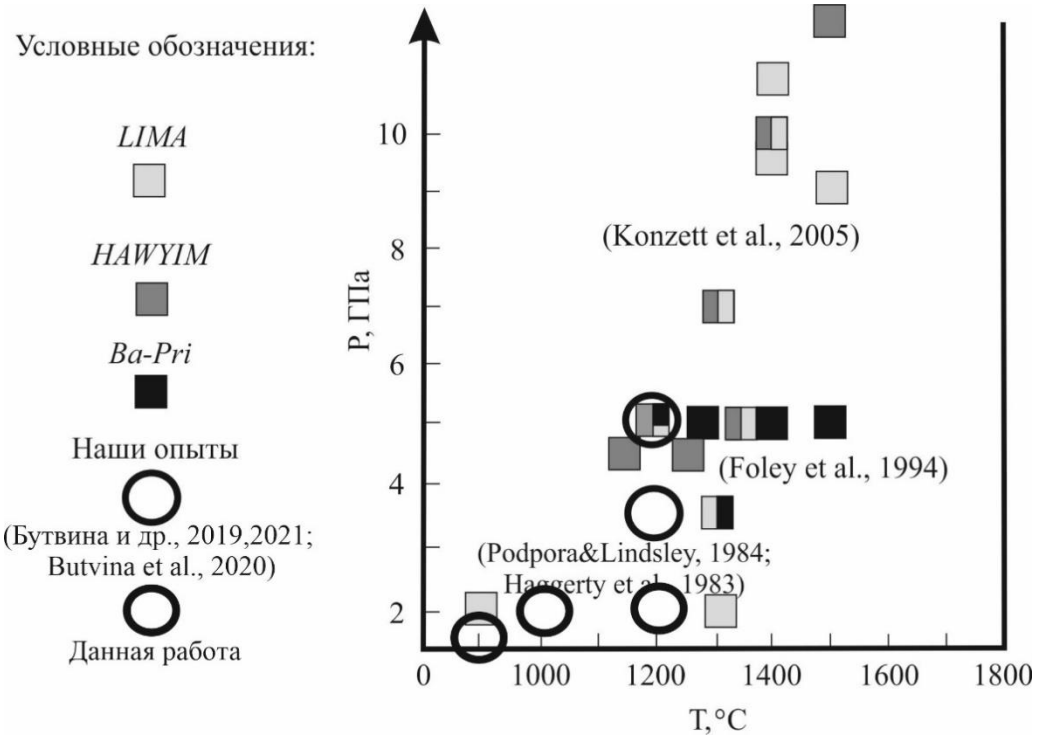



**Рис. 1.** Известные синтезы из оксидов К титанатов при различных *PT* условиях.

**Стартовые вещества**

В экспериментах по изучению реакций образования калиевых титанатов в качестве исходного компонента использовался природный хромит (Бутвина и др., 2021), который смешивался с порошком синтетического $TiO_2$ или природного ильменита в соотношениях 1:1 или 2:1:1 по массе. Хромит состава $(Mg_{0.49\text{-}0.54}Fe_{0.50\text{-}0.54}Mn_{0.01\text{-}0.02}Zn_{0.01\text{-}0.02})(Al_{0.17\text{-}0.20}Cr_{1.55\text{-}1.61}Fe_{0.10\text{-}0.22}Ti_{0.03\text{-}0.07})O_4$ был отобран из ксенолита гранатового лерцолита из кимберлитовой трубки Пионерская, Архангельская провинция. Ильменит состава $Fe_{0.98}Mg_{0.01}Mn_{0.06}Ti_{0.93}Al_{0.01}Nb_{0.01}O_3$, представляет ксенокристалл из кимберлита трубки Удачная, Якутия. В качестве флюидной составляющей использовалась смесь $K_2CO_3$ (+-KCl) и щавелевой кислоты в соотношениях 9:1по массе. Смеси хромит + $TiO_2$ смешивались с «флюидной» смесью в соотношении 9:1 по массе. Условия и результаты экспериментов см. Табл.1.

**Обсуждение результатов**

Присутствие прайдерита и матиасита было подтверждено с помощью КР-спектроскопии. КР спектры не отличимы от полученных ранее (см. Бутвина и др., 2019, 2021; Butvina et al., 2020).

Проведенные эксперименты показывают, что ассоциации калиевых титанатов могут быть индикаторами не только активности калия в процессах мантийного метасоматоза, но и индикаторами Fe, а также и давления при этом процессе. Cr-содержащий прайдерит не был обнаружен в системе хромит-**ильменит**-$K_2CO_3$-$H_2O$-$CO_2$ при 3.5 ГПа, но он активно кристаллизуется в системе хромит-**рутил**-$K_2CO_3$-$H_2O$-$CO_2$ при 5 ГПа, совместно с матиаситом. При давлении 1.8-2.0 ГПа наблюдается следующая картина: во всех системах интенсивно образуется прайдерит, его синтез совместно с матиаситом происходит только в богатой железом системе (при наличии ильменита). Имэнгит при таких давлениях не образуется, образование прайдерита и матиасита является предпочительней. На рис. 1. показано, что синтез имэнгита не проводился ниже 5.0 ГПа, однако в наших более ранних работах показано, что при 3.5 ГПа имэнгит интенсивно образуется в системе хромит-**ильменит**-$K_2CO_3$-$H_2O$-$CO_2$, составляя более 25 % полученного образца (Бутвина и др., 2021). Известно, что прайдерит (в отличие от минералов групп кричтонита и магнетоплюмбита) является как типичным минералом основной массы лейцитовых лампроитов (Prider, 1939; Jaques et al., 1989; Jaques, 2016), так и встречен в виде включений в алмазах (Jaques et

al., 1989). Это указывает на широкий барический интервал кристаллизации прайдерита. На это же указывают экспериментов С. Фоли с соавторами (Foley et al., 1994), где прайдерит кристаллизовался как при 5 ГПа, так и 3.5 ГПа (Рис. 1). Однако в экспериментах исследовалась кристаллизация $Fe^{3+}$ и $Fe^{2+}$-прайдерита без хрома, характерного для лампроитов. Хромдоминантная разновидность прайдерита образуется исключительно в метасоматизированных перидотитовых ксенолитах (Haggerty 1991; Konzett et al., 2014; Giuliani et al., 2012). А.Л. Джейкс с соавторами (Jaques et al., 1989) специально отмечают, что богатый хромом (до 8 мас. % $Cr_2O_3$) прайдерит выявлен лишь в тяжелой фракции лампроитов, отражающей минеральный состав дезинтегрированных ксенолитов. Нами был впервые кристаллизован K-Cr прайдерит (Бутвина и др., 2019), дальнейшие же работы, как и данная статья показывает, что K-Cr прайдерит может кристаллизоваться в широком диапазоне температур и давлений (1.8-5 ГПа) совместно с матиаситом, однако в системе богатой железом (хромит-**ильменит**-$K_2CO_3$-$H_2O$-$CO_2$), при давлении свыше 3.5 ГПа кристаллизация имэнгита и матиасита предпочительней (Бутвина и др., 2021; Butvina et al., 2020).

**Таблица 1.** Условия и результаты экспериментов по синтезу K-Cr титанатов при 1.8-2.0 ГПа.

| №№ | Минеральный состав, (мас %) | Флюид, (мас %) | Содержание флюида в системе, % | Выдержка, час. | T, ˚C; P, ГПа | Синтез прайдерита, имэнгита, матиасита; флогопита; подробности |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ма-1 | Шпинель: рутил (1:1) | $K_2CO_3$:щ.к. (9:1) | 10 | 48 | 1200; 2.0 | -,-,-,-; Наличие исходного материала |
| Ма-2 | Шпинель: ильменит (1:1) | $K_2CO_3$:щ.к. (9:1) | 10 | 48 | 1200; 2.0 | +,-,-,+ |
| Ма-3 | Шпинель: рутил (1:1) | $K_2CO_3$:щ.к. (9:1) | 10 | 48 | 1000; 2.0 | выброс |
| Ма-4 | Шпинель: ильменит (1:1) | $K_2CO_3$:щ.к. (9:1) | 10 | 48 | 1000; 2.0 | +,-,+,- |
| Ма-5 | Шпинель: рутил (1:1) | KCl:$K_2CO_3$:щ.к. (4.5:4.5:1) | 10 | 96 | 1000; 2.0 | +,-,-,- |
| Ма-6 | Шпинель: ильменит (1:1) | KCl:$K_2CO_3$:щ.к. (4.5:4.5:1) | 10 | 96 | 1000; 2.0 | +,-,+,- |
| Ма-7 | Шпинель: ильменит: рутил (2:1:1) | $K_2CO_3$:щ.к. (9:1) | 10 | 96 | 900; 1.8 | +,-,+,- |

**Выводы.** Представленные в данной статье результаты экспериментов представляют собой моделирование реакций, представляющих различные стадии калиевого метасоматоза перидотитов в условиях субконтинентальной литосферной мантии. Начальные стадии этого процесса выражаются в модификации составов минералов изначальных перидотитов в ходе реакций образования флогопита. Прогресс дальнейших преобразований ведет к образованию иных калиевых минералов. Таковыми являются, в частности, калиевых титанаты. Эксперименты по образованию имэнгита, матиасита и прайдерита в системе хромит – рутил/ильменит - $K_2CO_3$ – $H_2O$-$CO_2$ при 1.8, 2.0, 3.5 и 5 ГПа доказали принципиальную возможность образования этих минералов в ходе реакций хромита с калиевым водно-карбонатным флюидом. Образование этих минералов следует за образованием флогопита, а также требует дополнительного источника титана, в качестве которого выступают рутил и ильменит, которые сами по себе обычно являются продуктами модального метасоматоза перидотитов. Ассоциации титанатов с флогопитом характеризуются более высокой активностью калиевого компонента во флюиде/расплаве, чем образование одного только флогопита. Такие условия могут сформироваться на наиболее прогрессивных стадиях мантийного метасоматоза. Так что эксперименты подтверждают вывод, что образование титанатов связано с повторяющимися стадиями метасоматоза в мантийных перидотитах с усиливающимся эффектом. Отношение между титанатами также является функцией активности калиевого компонента в

метасоматизирующих флюидах/расплавах и, возможно, давления. примеры из природных ассоциаций метасоматизированных перидотитов хорошо иллюстрируют выводы из экспериментов. Они также ставят перед экспериментальными исследованиями новую задачу, заключающуюся в подборе физико-химических условий и воспроизведении описанных реакций в единой серии экспериментов, моделирующих преобразование природных гранатовых перидотитов от начальных реакций флогопитизации до образования дополнительных калиевых фаз, в том числе, калиевых титанатов.

*Работа выполнена в рамках тем АААА-А18-118020590140-7 и АААА-А18-118020590148-3 государственного задания ИЭМ РАН на 2021–2023 гг.*

**Литература**

Бутвина В.Г., Воробей С.С., Сафонов О.Г., Варламов Д.А., Бондаренко Г.В., Шаповалов Ю.Б. (2019) Экспериментальное изучение образования хромистого прайдерита и имэнгита - продуктов модального мантийного метасоматоза. *ДАН* 486 (6), 709-713.

Бутвина В.Г., Сафонов О.Г., Воробей С.С., Лиманов Е.В., Ван К.В., Бондаренко Г.В., Гаранин В.К. Экспериментальное изучение реакций образования флогопита и калиевых титанатов – индикаторных минералов метасоматоза в верхней мантии. Геохимия 66(8):709-730

Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. (2016) Реакции – индикаторы активности K и Na в верхней мантии: природные и экспериментальные данные, термодинамическое моделирование. *Геохимия* 10, 893-908.

Butvina V.G., Vorobey S.S., Safonov O.G., Bondarenko G.V. (2020) Formation of K-Cr titanates from reactions of chromite and ilmanite/rutile with potassic aqueous-carbonic fluid: experiment at 5 GPa and applications to the mantle metasomatism. *Springer Nature* 9, 201-222.

Foley S., Hofer H., Brey G. (1994). High-pressure synthesis of priderite and members of lindsleyite-mathiasite and hawthorneite-yimengite series. *Contrib. Mineral. Petrol*. 117, 164-174.

Giuliani A., Kamenetsky V.S., Phillips D., Kendrick M.A., Wyatt B.A., Goemann K. (2012) Nature of alkali-carbonate fluids in the sub-continental lithospheric mantle. *Geology* 40 (11), 967-970.

Haggerty S.E., Smyth J.R., Erlank A.J., Rickard R.S., Danchin R.V. (1983) Lindsleyite (Ba) and mathiasite (K): two new chromium-titanates in the crichtonite series from the upper mantle. *Am Mineral*, 68, 494-505.

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.

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.

Jaques A.L., Hall A.E., Sheraton J.W., Smith C.B., Sun S.S., Drew R.M., Foudoulis C., Ellingsen K. (1989) Composition of crystalline inclusions and C-isotopic com-. position of Argyle and Ellendale diamonds. In: Kimberlites and related rocks 2: their crust/mantle setting, diamonds, and diamond exploration. (Eds. Jaques A.L., F'erguson J., Green D.H.) Blackwells, Melbourne, 966-989.

Jaques A.L. (2016) Major and trace element variations in oxide and titanate minerals in the West Kimberley lamproites, Western Australia. *Mineral Petrol*, 110, 159–197.

Konzett J., Yang H., Frost D.J. (2005) Phase relations and stability of magnetoplumbite- and crichtoniteseries phases under upper-mantle P-T conditions: an experimental study to 15GPa with implications for LILE metasomatism in the lithospheric mantle. *J. Petrol.* 46 (4), 749-781.

Konzett J., Krenn K., Rubatto D., Hauzenberger C., and Stalder R. (2014) The formation of saline mantle fluids by open-system crystallization of hydrous silicate–rich vein assemblages—Evidence from fluid inclusions and their host phases in MARID xenoliths from the central Kaapvaal Craton, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 147, 1–25.

Podpora, C., Lindsley, D.H. 1984. Lindsleyite and mathiasite: synthesis of chromium-titanates in the crichtonite (A1M21O38) series. EOS Transactions, *American Geophysical Union* 65, 293.

Prider R.T. (1939) Some minerals from the leucite-rich rocks of the west Kimberley area, Western Australia. *Min. Mag*. 25, 373-387.

УДК 552.11

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ БРАЙИТА В АЛМАЗАХ.**

**Гирнис А.В.[1,3], Булатов В.К.[2,3], Вудланд А.[3], Брай Г.П.[3], Хёфер Х.[3]**
[1]*ИГЕМ РАН, Москва* [2]*ГЕОХИ РАН, Москва,* [3]*Университет Гете, Франкфурт на Майне, Германия.* (*girnis@igem.ru, v.bulatov@bk.ru*)

**EXPERIMENTAL EVIDENCE FOR ORIGIN OF BREYITE INCLUSIONS IN DIAMOND.**

**Girnis A.V.[1, 3], Bulatov V.K.[2,3], Brey G.P.[3], Woodland A.3, Höfer H.[3]**
[1]*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry RAS, Moscow* [2]*V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow* [3]*Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Germany,* (*girnis@igem.ru, v.bulatov@bk.ru, woodland@em.uni-frankfurt.de, brey@em.uni-frankfurt.de, hoefer@em.uni-frankfurt.de)*

**Abstract.** Inclusions of breyite (walstromite-structured $CaSiO_3$) in diamond are usually interpreted as retrogressed $CaSiO_3$-perovskite trapped in the transition zone or the lower mantle. However, the thermodynamic stability field of breyite does not preclude its crystallization together with diamond under upper mantle conditions (6–10 GPa). The possibility of breyite forming in subducted sedimentary material was experimentally evaluated in the $CaO–SiO_2–C–O_2±H_2O$ system at 6–10 GPa, 900–1500 °C and oxygen fugacity 0.5–1.0 log units below the Fe–FeO (IW) buffer. One experimental series was conducted in the anhydrous subsystem and aimed at determining the melting temperature of the aragonite–coesite (or stishovite) assemblage. It was found that melting occurs at a lower temperature (~1500 °C) than the decarbonation reaction, which indicates that breyite cannot be formed from aragonite and silica under anhydrous conditions and an oxygen fugacity above IW – 1. The melting temperature in the presence of water decreased strongly (to 900–1200 °C), and the melt had a hydrous silicate composition. The reduction of melt resulted in graphite crystallization in equilibrium with titanite-structured $CaSi_2O_5$ and breyite at ~1000 °C. The maximum pressure of possible breyite formation is limited by the reaction $CaSiO_3+SiO_2=CaSi_2O_5$ at ~8 GPa. Based on the experimental results, it is concluded that breyite inclusions found in natural diamond may be formed from an aragonite–coesite assemblage or carbonate melt at 6–8 GPa via reduction at high water activity.

*Keywords*: *inclusions, breyite, diamond, melting, aragonite, coesite*

Включения мономинерального $CaSiO_3$ и $CaSiO_3$, сосуществующего с ларнитом, $CaSi_2O_5$ со структурой титанита, кальцитом (арагонитом), перовскитом и других минералами были описаны в алмазах из провинции Канкан в Гвинее (Joswig et al., 1999; Stachel et al., 2000) и Жуина в Бразилии (Brenker et al., 2007; Pearson et al., 2014; Anzolini et al., 2016; Kaminsky et al., 2016). $CaSiO_3$ был также обнаружен среди дочерних минералов многофазных включений в алмазе, который предположительно образовался при кристаллизации карбонатитового расплава (Kaminsky et al., 2009). В настоящее время наиболее распространенная точка зрения на образование включений брайита ($CaSiO_3$ со структурой вальстромита; Brenker et al., 2018) в алмазе предполагает захват $CaSiO_3$ со структурой перовскита в переходной зоне или нижней мантии и переход в брайит при декомпрессии (Joswig et al., 1999; Brenker et al., 2007; Kaminsky, 2012). Однако такая интерпретация вызывает вопросы в связи с большим объемным эффектом перехода перовскита в брайит (~38 %) (Akaogi et al., 2004). Anzolini et al. (2016) оценили минимальное давление при захвате брайита алмазом из провинции Жуина как 5.7 ГПа при 1500 K и пришли к выводу, что включение не могло возникнуть из $CaSiO_3$ со структурой перовскита. В результате высокого объемного эффекта алмаз должен растрескиваться (Anzolini et al., 2018) или претерпеть существенные пластические деформации, не обнаруженные в работе Anzolini et al. (2016). В то же время, пластические деформации вблизи включений $CaSiO_3$ были описаны в некоторых работах (Zedgenizov et al., 2015; Cayzer et al., 2008), что указывает на возможность двойственного происхождения включений брайита в алмазах. В этой работе мы исследуем возможность непосредственного захвата брайита алмазом на основании экспериментов при высоких давлениях в системе $CaO–SiO_2–C–O_2±H_2O$.

$CaSiO_3$ со структурой перовскита является одной из основных фаз перидотитовой нижней мантии (Irifune et al., 2007). Брайит не стабилен в перидотитовой ассоциации вследствие реакции с ортопироксеном. Ассоциация кальцита и кремнезема распространена в океанических осадках (Li,

Schoonmaker, 2003) и может служить исходным материалом для образования брайита в результате реакции декарбонатизации:

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + C + O_2 \quad (1)$$

Наше исследование было направлено на оценку возможности протекания реакции (1) в поле стабильности брайита и алмаза (при давлении 6–10 ГПа). В экспериментах использовались две конфигурации образцов в Pt капсулах. (1) Первая конфигурация представлена тремя слоями (снизу - вверх): Fe металлическое, $SiO_2$ и $CaCO_3$. В этих экспериментах мы моделировали взаимодействие $CaCO_3$ (арагонит) и $SiO_2$ (коэсит или стишовит) в безводных условиях с одновременным восстановлением карбоната при $f_{O2}$ вблизи буфера железо-вюстит (IW). (2) Вторая конфигурация включала два слоя – смесь металлического Fe и $Mg(OH)_2$ в нижней части образца и смесь $SiO_2$ и $CaCO_3$ в верхней части, разделенных Pt диском. В этих экспериментах мы моделировали взаимодействие $CaCO_3$ и $SiO_2$ с флюидом, образующимся при взаимодействии графита с $H_2O$ и $H_2$, образующихся в результате реакции

$$Fe + Mg(OH)_2 \rightarrow (Fe,Mg)O + H_2 + H_2O \quad (2)$$

Эксперименты проведены на многопуансонной установке, описанной в наших прошлых публикациях (Brey et al., 2008). Продукты экспериментов анализировали на электронном микрозонде Jeol Superprobe 8900 в волновом режиме и электронном микроскопе Jeol JSM-6490 с аналитической приставкой INCA.

Во всех безводных экспериментах (тип 1) металлическое железо сосуществует с вюститом (FeO), что задает $f_{O2}$ вблизи реакции IW:

$$2FeO = 2Fe + O_2 \quad (3)$$

Детальное исследование продуктов показывает, что реальные значения $f_{O2}$ были на 0.5–1.0 логарифмической единицы ниже IW. Для уменьшения активности FeO и, соответственно, $f_{O2}$ в эксперименте M753 к железному слою был прибавлен природный оливин (Mg# ~ 0.9). В субсолидусных экспериментах при температурах ≤1300 °C, наблюдалось взаимодействие между металлическим Fe и $SiO_2$, дающим ферросилит и фаялит, без взаимодействия между арагонитом и $SiO_2$. При более высоких температурах на контакте арагонита и коэсита обнаружен закаленный расплав (Рис. 1).

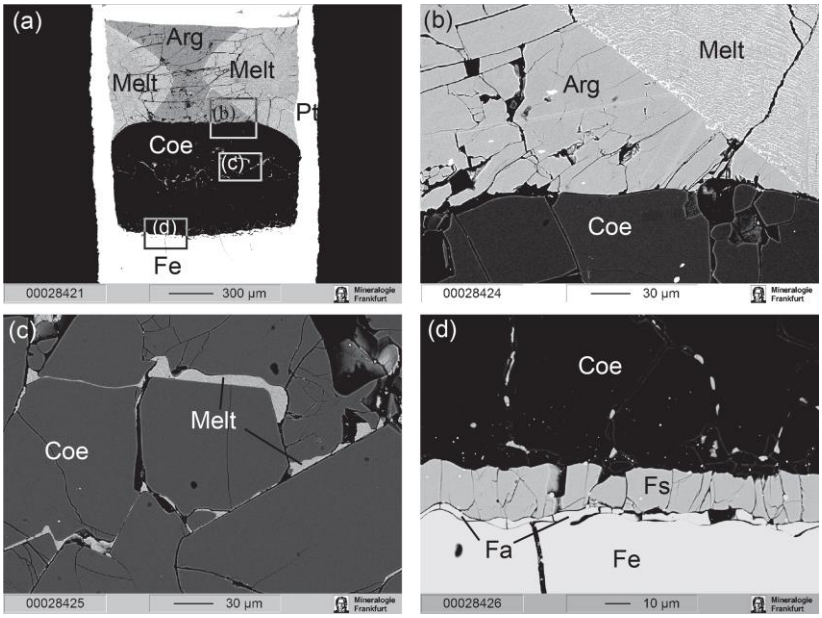



**Рис. 1.** Изобoражение в отраженных электронах (BSE) продуктов эксперимента по безводному плавлению (8 ГПа, 1500° C). (a) Общий вид образца. Черный материал снаружи платиновой капсулы-эпоксидная смола. (b–d) Увеличенные изображения участков образца, отмеченных прямоугольниками на первом снимке (a). Символы минералов: Arg, арагонит; Coe, коэсит; Fa, фаялит; и Fs, ферросилит.

Количество расплава быстро возрастает между 1400 и 1500 °C. В более восстановительном эксперименте с оливином в Fe зоне (M753 при 8 ГПа, 1300 °C и $\log f_{O2}$ ~ IW – 1), наблюдалось особенно интенсивное образование графита (Рис. 2). Графит образует непрерывный слой мелких

кристаллов вблизи контакта коэсита и арагонита. Несмотря на значительное количество графита, брайит в этих опытах отсутствовал. Таким образом, реакция (1) в данных условиях остается метастабильной.

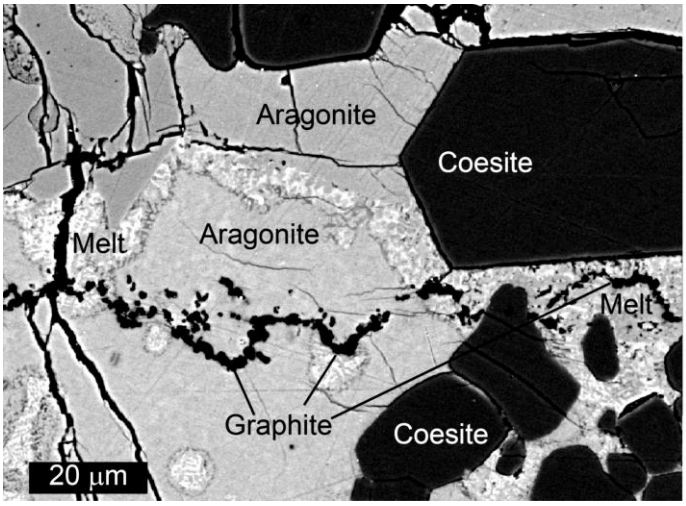
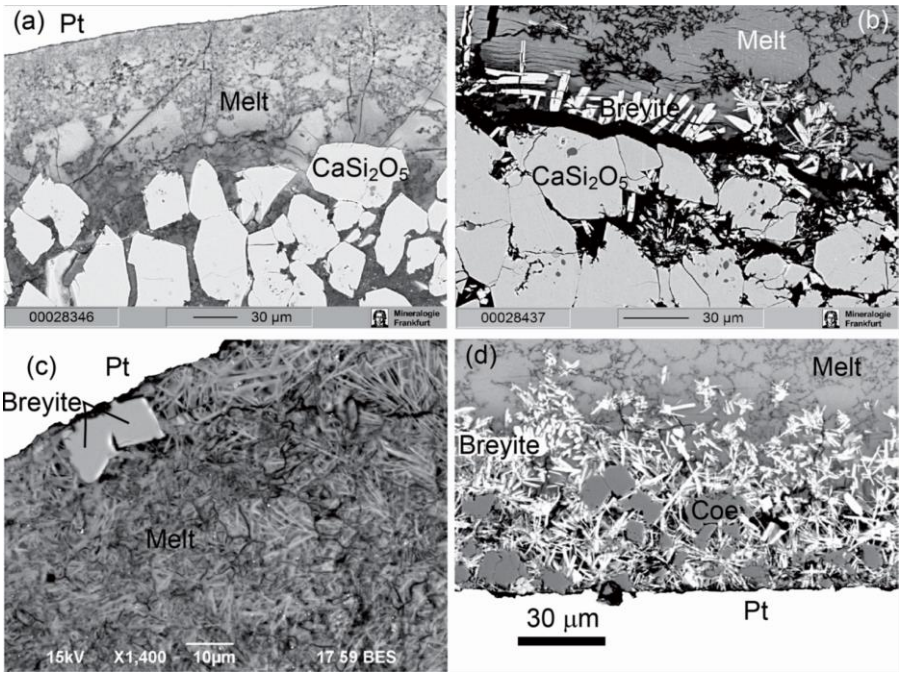



**Рис. 2.** BSE изображение продуктов опыта M-753. Наблюдается обильное образование графита и отсутствие брайита.

В водосодержащих экспериментах расплав всегда присутствовал в качестве главной фазы. Закалочная структура сильно отличалась от наблюдаемой в безводных экспериментах и представлена очень тонкозернистой или стекловатой матрицей и кристаллами стишовита или коэсита (Рис. 3). $CaSi_2O_5$ наблюдался в виде больших идиоморфных кристаллов размером до 30–50 µm (Рис. 3a, 3b). Стишовит кристаллизовался в виде удлиненных призматических кристаллов, которые легко отличаются от изометричных зерен коэсита. Призматические зерна брайита размером до 20 µm присутствовали в небольших количествах в продуктах опытов при 6–8 ГПа (Рис. 3b–3d). Графит присутствовал во всех экспериментах, как в расплаве, так и в виде включений в кристаллах силикатов.




..

**Рис. 3.** BSE изображения продуктов экспериментов в присутствии воды: (a) Опыт M745 (10 ГПа, $1000^0$ C). Идиоморфные кристаллы $CaSi_2O_5$ в нижней части образца под зоной чистого расплава. (b) Опыт M747 (8 ГПа, $1000^0$C). Кристаллизация брайита между слоем зерен $CaSi_2O_5$ и расплавом. Черная полоса между брайитом и $CaSi_2O_5$ – трещина, заполненная эпоксидной смолой. (c) Опыт M775 (6 ГПа, $1000^0$C). Кристаллы брайита вблизи стенки Pt капсулы в закаленном расплаве. (d) Опыт M778 (6 ГПа, $900^0$C). Зерна коэсита и удлиненные призматические кристаллы брайита на дне капсулы.

Таким образом, наши эксперименты показали, что одновременная кристаллизация брайита и алмаза возможна в результате взаимодействия между $CaCO_3$ и $SiO_2$ в метаосадочном материале в присутствии восстановленного $H_2O$-содержащего флюида или расплава. Хотя эксперименты проводились в сильно упрощенной системе по сравнению с реальными породами, они применимы к взаимодействиям в естественной среде, поскольку влияние дополнительных компонентов на реакцию (1) должно быть незначительным. Арагонит и коэсит/стишовит являются практически чистыми фазами в метаосадках в условиях высокого давления и высокой температуры (например, Brey et al., 2015). Природный брайит содержит до 0.2 мас % FeO и значительно меньшие количества других компонентов (Joswig et al., 1999). Кроме того, плавление в природных метаосадках происходит при более низких температурах по сравнению с экспериментальной системой $CaO$–$SiO_2$–$CO_2$ из-за флюсующего влияния щелочей, что должно усиливать метастабильность реакции декарбонизации (1).

**Литература**


Akaogi, M., Yano, M., Tejima, Y., Iijima, M., and Kojitani, H. High-pressure transitions of diopside and wollastonite: phase equilibria and thermochemistry of $CaMgSi_2O_6$, $CaSiO_3$ and $CaSi_2O_5$–$CaTiSiO_5$ system, Phys. Earth Planet. Int., 143–144, 145–156, 2004.

Anzolini, C., Angel, R.J., Merlini, M., Derzsi, M., Tokár, K., Milani, S., Krebs, M.Y., Brenker, F.E., Nestola, F., and Harris, J.W. Depth of formation of $CaSiO_3$-walstromite included in super-deep diamonds, Lithos, 265, 138–147, 2016.

Anzolini, C., Prencipe, M., Alvaro, M., Romano, C., Vona, A., Lorenzon, S., Smith, E.M., Brenker, F.E., and Nestola, F. Depth of formation of super-deep diamonds: Raman barometry of $CaSiO_3$-walstromite inclusions, Am. Mineral., 103, 69–74, 2018.

Brenker, F.E., Vollmer, C., Vincze, L., Vekemans, B., Szymanski, A., Janssens, K., Szaloki, I., Nasdala, L., Joswig, W., and Kaminsky, F. Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle, Earth Planet. Sci. Lett., 260, 1–9, 2007.

Brenker, F., Nestola, F., Brenker, L., Peruzzo, L., Secco, L., and Harris, J.W.: Breyite, IMA 2018-062, CNMNC Newsletter No 45, October 2018, Mineral. Mag., 82, 1225–1232, 2018.

Brey, G.P., Bulatov, V.K., Girnis, A.V., and Lahaye, Y.: Experimental melting of carbonated peridotite at 6–10 GPa, J. Petrol., 49, 797–821, 2008.

Brey, G.P., Girnis, A.V., Bulatov, V.K., Hofer, H.E., Gerdes, A., and Woodland, A.B.: Reduced sediment melting at 7.5–12 GPa: phase relations, geochemical signals and diamond nucleation, Contrib. Mineral. Petr., 170, 18, https://doi.org/10.1007/s00410-015-1166-z, 2015

Cayzer, N.J., Odake, S., Harte, B., and Kagi, H. Plastic deformation of lower mantle diamonds by inclusion phase transformations, Eur. J. Mineral., 20, 333–339, 2008.

Irifune, T. and Tsuchiya, T. Mineralogy of the Earth – phase transitions and mineralogy of the lower mantle, Treatise on Geophysics, 2, 33–62, 2007.

Joswig, W., Stachel, T., Harris, J.W., Baur, W.H., and Brey, G.P. New Ca-silicate inclusions in diamonds – tracers from the lower mantle, Earth Planet. Sci. Lett., 173, 1–6, 1999.

Kaminsky, F.: Mineralogy of the lower mantle: a review of “superdeep” mineral inclusions in diamond, Earth-Sci. Rev., 110, 127–147, 2012.

Kaminsky, F., Wirth, R., Matsyuk, S., Schreiber, A., and Thomas R. Nyerereite and nahcolite inclusions in diamond: evidence for lower-mantle carbonatitic magmas, Mineral. Mag., 73, 797–816, 2009.

Kaminsky, F., Matzel, J., Jacobsen, B., Hutcheon, I., and Wirth, R.: Isotopic fractionation of oxygen and carbon in decomposed lower-mantle inclusions in diamond, Miner. Petrol., 110, 379–385, 2016.

Li, Y.-H. and Schoonmaker, J.E. Chemical composition and mineralogy of marine sediments, Treatise on Geochemistry, 7, 1–35, 2003.

Pearson, D.G., Brenker, F.E., Nestola, F., McNeill, J., Nasdala, L., Hutchison, M.T., Matveev, S., Mather, K., Silversmit, G., Schmitz, S., Vekemans, B., and Vincze, L.: Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond, Nature, 507, 221–224, 2014.

Stachel, T., Harris, J.W., Brey, G.P., and Joswig, W.: Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses, Contrib. Mineral. Petr., 140, 16–27, 2000.

Zedgenizov, D.A., Shatsky, V.S., Ragozin, A.L., Panin, A.V., Evtushenko, O.V., and Kagi, H.: Evidence for phase transitions in mineral inclusions in superdeep diamonds of the Sao Luiz deposit (Brazil), Rus. Geol. Geophys., 56, 296–305, 2015.

УДК 550.4.02

**ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ FE–S–C.**

**Горбачев Н.С., Костюк А.В., Горбачев П.Н., Некрасов А.Н., Султанов Д.М.**
*ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская область* (*gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru)*

**PHASE RELATIONS AND DISTRIBUTION OF ELEMENTS IN THE FE–S–C SYSTEM.**

**Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Gorbachev P.N., Nekrasov A.N., Sultanov D.M.**
*IEM RAS, Chernogolovka, Moscow district* (*gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru)*

**Abstract.** The phase relationships and distribution of siderophilic elements (SE) in the Fe–S–C system with an excess of carbon at P=4.0 GPa, T=1500 °C were studied. The silicate melt contains inclusions of Fe-metal-sulfide melt with signs of immiscibility between Fe–C (Fm) and Fe–S (Fs) melts. Fm melt content Fe-Ni inclusions enriched with SE in the Pt – Os – Re sequence. Fractionation of Pt-Os-Re during the formation of inclusions in the Fe-S-C system can change the 190Pt → 186Os and 187Re → 187Os isotopic systems.

*Keywords: experiment, immiscibility, melt, sulfide, silicate, metal, element distribution*

**Введение**. Равновесия простых или бинарных Fe-содержащих расплавов силикатными расплавами имеют важное значение для понимания проблем, связанных с процессами ранней дифференциации космических тел на стадии магматического океана (МО). С дифференциацией МО связано отделение от силикатного расплава Fe-металлического расплава (FM), которое послужило началом ранней дифференциации космических тел с образованием Fe–Ni ядра и силикатной мантии. Однако оказалось, что при сепарации металлической компоненты, например, при образовании ядра Земли, содержания сильно сидерофильных элементов HSE в земной мантии существенно выше, чем оно должно было бы быть, исходя из экспериментальных коэффициентов разделения HSE между металлическим и силикатным расплавами (Ringwood, 1996; Хаин, 1995; Li, Agee, 1996, 2001). Существуют различные гипотезы, объясняющие этот парадокс: модель «поздней хондритовой оболочки» (O'Neil, Palme, 1998), модель «неэффективного образования ядра» при неполной отсадке металлической фазы (Jones, Drake, 1986), периодический захват вещества внешнего ядра суперплюмами и смешение его с мантийным материалом (Snow, Schmidt, 1998).

В качестве модели Fe-металлической компоненты в процессе дифференциации МО больший интерес представляет тройная система Fe–S–C. В этой системе существует область несмесимости между Fe–C и Fe–S расплавами (Wang et al., 1991). Учитывая различную феррофильность и халькофильность HSE можно ожидать их фракционирования в результате перераспределения между металлическим, сульфидным и силикатным расплавами, которое может оказать влияние на составы сосуществующих фаз. Хотя в ряде экспериментальных работ несмесимость Fe–C металлического и Fe-сульфидного расплавов уже использовалась при исследовании процессов акреции, ранней дифференциации планет и их спутников (Горбачев, Осадчий, 1980; Gorbachev et al., 1980; Маракушев и др., 1995; Dasgupta et al., 2009; Hayden et all., 2011; Buono et al., 2011), однако фазовые соотношения в системе Fe–S–C–силикат все еще недостаточно изучены. Ниже рассмотрены некоторые особенности фазовых соотношений в системе перидотит-базальт-Fe-S-C при *P-T* верхней мантии при 4 ГПа, 1400 °C.

**Методика эксперимента.** Эксперименты проводились в ИЭМ РАН на установке НЛ-40 (Литвин, 1991) по многоампульной закалочной методике. Исходная навеска состояла из тонких порошков силикатной (Gr перидотит, амфиболит) и рудной (смесь пирротина, металлического Fe и углерода в виде реактива сажа) компонент, которые послойно, в последовательности перидотит-амфиболит-перидотит-FeS-Fe-C смесь загружались в графитовую ампулу. Для выяснения поведения HSE элементов в навеску добавляли Re, Os, Pt – важнейшие металлы метал-сульфидной компоненты хондритов, Fe метеоритов и магматических сульфидных руд. Графитовая ампула помещалась в Pt ампулу, которая герметически заваривалась.

**Результаты.** Матрица закалочного образца состоит из силикатного стекла Gl пикрибазальтового состава с включениями реститового Opx и сульфидных глобуль Ms диаметром до 100 мкм. Выделяется два типа сульфидных глобуль, 1-с Fe-сульфидной матрицей с включениями изометричной формы, обогащенной Fe фазы m1; 2-с Fe-сульфидной матрицей с включения Fe-

металлических фаз: m1- изометричной формы, закалочного типа, m2-глобули без включений, m3-глобули с тугоплавкими включениями Fe-Ni-Re-Os-Pt состава m4 (рис. 1 а-в). Критерием несмесимости расплавов служили структура закалочных образцов – сульфидные глобули в стекле силикатной матриц – несмесимость сульфидного и силикатного расплавов, каплевидные выделения Fe-металлической фазы в Fe-сульфидной матрице овальной формы - несмесимость Fe-металлического и Fe-сульфидного расплавов.

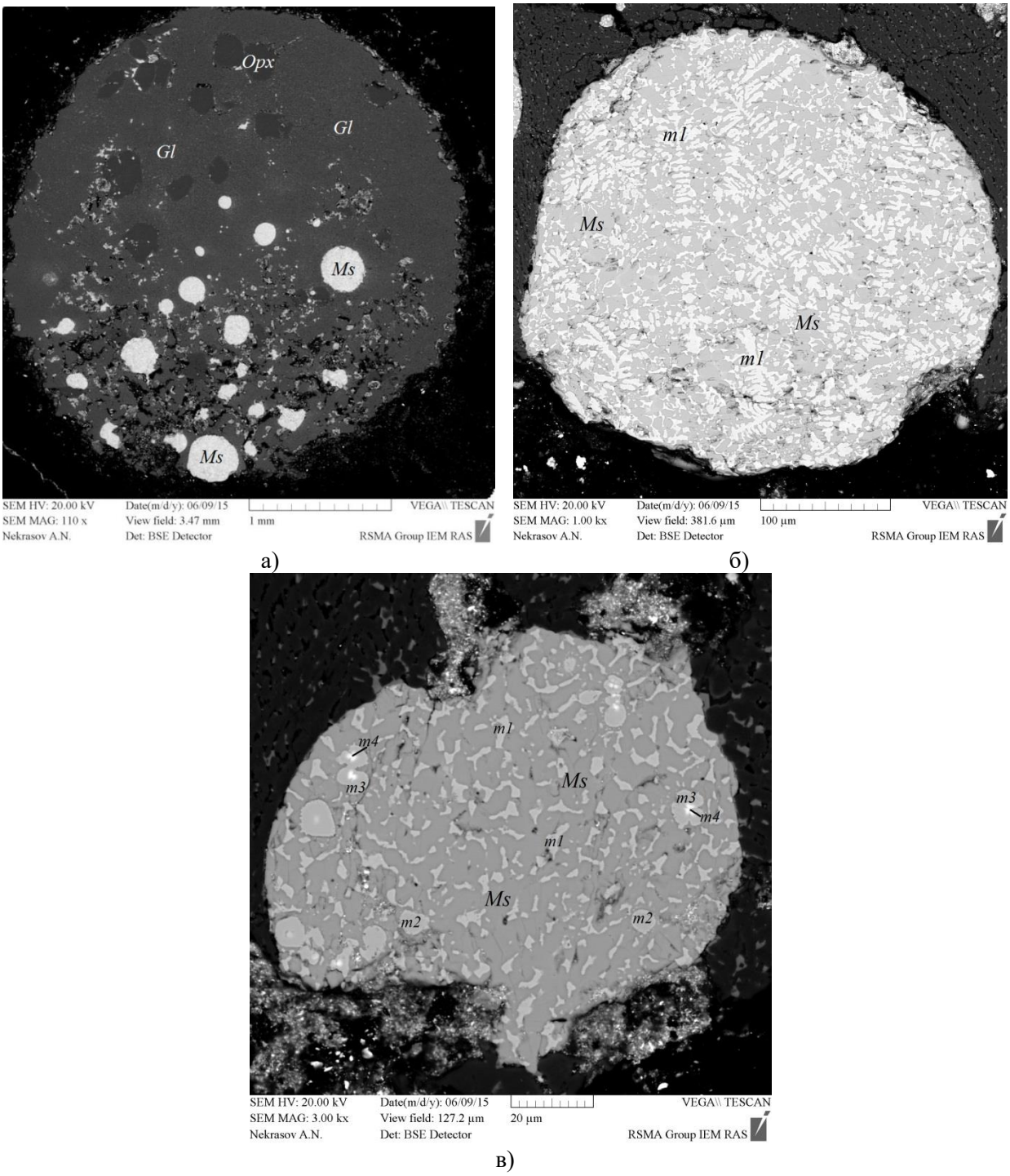



**Рис. 1.** Микрофотографии закаленного образца: а) силикатное стекло Gl пикрит базальтового состава с включениями реститового Opx, сульфидных глобуль Ms; б) сульфидная глобуля ms с включениями металлических фаз типа закалочных структур распада m1; в) сульфидная глобуля с включениями металлических фаз m1 типа; m2 - металлическая глобуля без включений, m3 - металлическая глобуля с тугоплавкими включениями Fe-Ni-Re-Os-Pt состава m4.

Представительные составы, в пересчете на 100 ат.% сосуществующих фаз: Fe-сульфидный расплав [матрица] Fe = 46.0 Ni = 3.5, Cu = 0.8, S = 49.7; Fe-металлический расплав, глобуля в сульфидной матрице без включения Fe = 84.5, Ni = 15.0, S = 0.5. Fe-металлический расплав с включениями Fe = 85.5, Ni = 14.0, S = 0.5; включение состава: Fe = 76.0, Ni = 11.1, Re = 10.9, Pt = 0.6, Os = 1.4 (Рис. 2).

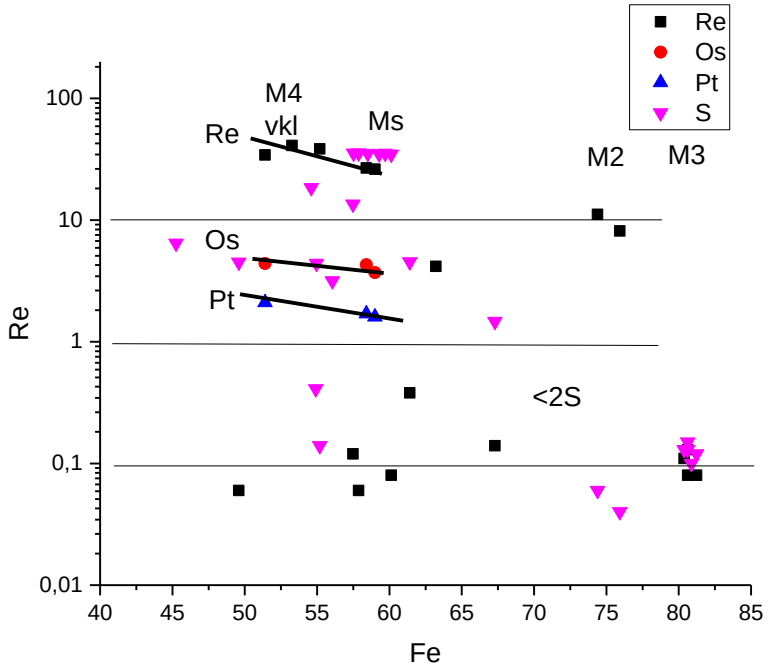



**Рис. 2.** Распределение сидерофильных элементов в сосуществующих металлических и сульфидной фазах. Линии показывают концентрации Re, Os, Pt во включениях.

**Обсуждение.** Формировании тугоплавких включений при насыщении металлического расплава сопровождалось фракционированием HSE элементов, с обогащением включений Re относительно Os и Pt, а Pt – относительно Os с коффициентами разделения Fe и Ni между металлическим расплавом и включением Fe ~2, Ni ~ 3 и отношениями во включениях Re/Os~7,8, Pt/Os~0,43. Эти отношения отличаются от отношений в хондрите и примитивной мантии: хондрит - Re/Os=0,08, Pt/Os=2,06, ПМ - Re/Os=0,08, Pt/Os=2,09, которые, несмотря на различные концентрации в хондрите и ПМ по данным McDonough, Sun, 1995, сходны. Таким образом, образование включений сопровождается фракционированием сидерофильных элементов с увеличением их концентраций в последовательности: Pt–Os–Re. Фракционирование Pt–Os–Re при образовании включений в системе Fe-S-C может изменять $^{190}Pt \rightarrow {}^{186}Os$ и $^{187}Re \rightarrow {}^{187}Os$ изотопные системы.

*Работа выполнена в ИЭМ РАН по теме НИР АААА-А18-118020590140-7.*

**Литература**

Горбачев Н.С., Осадчий Е.Г. Несмесимомть в силикатных расплавах как фактор ранней дифференциации метеоритов и планет. ДАН СССР. 1980. 7. С.

Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука. 1991. 312 с.

Маракушев А.А. Экспериментальное исследование процессов образования хондритов // ДАН. 1995. т 345, № 6, с. 797-801.

Хаин В.Е. Основные проблемы современной геологии (геология на пороге XXI века). М. Наука. 1995. С. 190

Buono A.S., R. Dasgupta, Cin-Ty A. Lee, D. Walker. Siderophile element partitioning between cohenite and liquid in the Fe–Ni–S–C system and implications for geochemistry of planetary cores and mantles //Geochimica et Cosmochimica Acta. 2013. 120, 239–250

Dasgupta R., A. Buono, G. Whelan, D. Walker. High-pressure melting relations in Fe–C–S systems: Implications for formation, evolution, and structure of metallic cores in planetary bodies // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009. V.73, P. 6678–6691

Gorbachev N.S. Early differentiation of meteorites and planets. Lunar and Planetary Science, Houston, Texas. 1980 XI. P. 181

Hayden L.A., James A. Van Orman, William F. McDonough, Richard D. Ash, Cyrena A. Goodrich. Trace element partitioning in the Fe–S–C system and its implications for planetary differentiation and the thermal history of ureilites // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2011. 75, 6570–6583

Jones J.H., Drake M.J. Geochemical constraints on core formation in the Earth // Nature, 1986. V. 322, P. 221-228.

Li J., Agee C.B. Geochemistry of mantle–core differentiation at high pressure // Nature, 1996. V. 381, P. 686-689.

Li, J., Agee, C.B. Element partitioning constraints on the light element composition of the Earth's core // Geophys. Res. Lett. 2001. 28, 81–84.

McDonough W.F., Sun S.S. The composition of the Earth // Chem. Geol., 120, 223-253, 1995.

O'Neil H. St. C., Palme H. Composition of silicate Earth: implications for accretion and core formation // The Earth's Mantle: Composition, Structure and Evolution. University Press, Cambridge. 1998. pp. 3-126.

Ringwood A.E. Composition of the core and implications for origin of the Earth // Geochem. J., 1996, 11, 111-135.

Snow J.E., Schmidt G. Constraints on Earth accretion deduced from noble metals in oceanic mantle // Nature, 1998. V. 391, P. 166-169.

Wang C., Hirama J., Nagasaka T. and Ban-ya S. Phase equilibria of liquid Fe–S–C ternary system // ISIJ Int. 1991. 31, 1292–1299.

УДК 549.02

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОСТШПИНЕЛЕВЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ Ca-Al-O И Mg-Al-Cr-O В УСЛОВИЯХ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ И НИЖНЕЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ.**

**Искрина А.В.[1,2], Бобров А.В.[1,2,3], Спивак А.В.[2], Кузьмин А.В.[4], Чаритон С.[5], Федотенко Т.[6], Дубровинский Л.С.[7]**

*[1]МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, [2]ИЭМ РАН, Черноголовка, [3]ГЕОХИ РАН, Москва, [4]ИФТТ РАН, Черноголовка, [5]Центр передовых источников излучения, Университет Чикаго, [6]Институт физики материалов при экстремальных условиях, г. Байройт, [7]Баварский Геоинститут, Байройт, Германия (iskrina@iem.ac.ru)*

**EXPERIMENTAL STUDY OF POSTSPINEL PHASES IN THE SYSTEM Ca-Al-O AND Mg-Al-Cr-O AT THE CONDITIONS OF THE EARTH'S TRANSITION ZONE AND LOWER MANTLE**

**Iskrina A.V.[1,2], Bobrov A.V.[1,2,3], Spivak A.V.[2], Kuzmin A.V.[4], Chariton S.[5], Fedotenko T.[6] Dubrovinsky L.S.[7]**

*[1]Lomonosov Moscow State University, Moscow, [2]Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, [3]Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, [4]Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, [5]Center for Advanced Radiations Sources, University of Chicago, Chicago, [6]Material Physics and Technology at Extreme Conditions, Laboratory of Crystallography, Universität Bayreuth, Germany, [7]Bayerisches Geoinstitut, Bayreuth, Germany (iskrina@iem.ac.ru)*

**Abstract.** Phases with the structures of calcium ferrite, calcium titanate, and marokite are considered as post-spinel phases and can concentrate various elements (for example, Al, Fe, Mg, Na, Cr, etc.) at the conditions of the transition zone and the lower mantle of the Earth. In the Ca-Al±Fe-O system, the compressibility of the $Ca(Fe,Al)_2O_4$ phase was studied up to 61 GPa, and the equation of state was obtained. No phase transition was detected, but a spin transition was registered. The $Mg_2(Al,Cr)_2O_5$ and $Mg(Cr,Al)_2O_4$ phases were formed in the Mg-Al-Cr-O system. The $Mg(Al,Cr)_2O_4$ phase was studied using *in situ* Raman spectroscopy up to 30 GPa. At 12-16 GPa the color of the sample changed from green to redA gradual evolution in the Raman spectra was observed at high pressure. According to the data of Raman spectroscopy, it was revealed that the structure of $Mg(Al,Cr)_2O_4$ phase does not undergo serious changes up to 30 GPa. The obtained data confirm the possibility of the existence studied phases at high pressures and suggest their active role as the concentrator phases of elements at deep shells.

*Keywords: phase relations, postspinel phases, transition zone, lower mantle, HP-HT experiment, spin transition, equation of state*

Шпинель – широко распространённый минерал, встречающийся в различных геологических обстановках. Однако, область его стабильности ограничена, и на больших глубинах происходит трансформация в так называемые постшпинелевые фазы (Akaogi et al., 1999). Фазы со структурами кальциоферрита (CF), кальциотитаната (CT) и марокита рассматриваются в качестве главных претендентов на роль постшпинелевых фаз (Decker and Kasper, 1957, Rogge et al., 1998, Giesber et al., 2001).

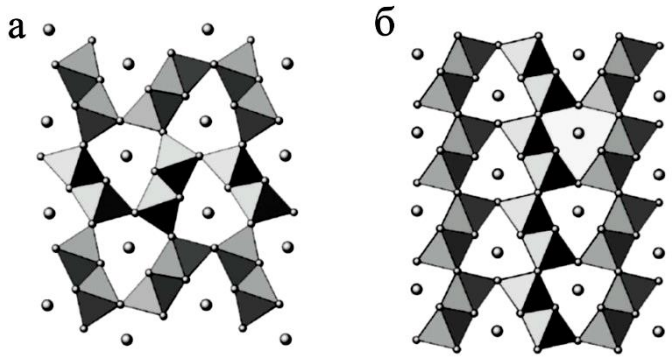



**Рис. 1**. Изображение структур: **а** - кальциоферрита *Pnma*; **б –** кальциотитаната *Bbmm* (по данным Eremin et al., (2016)).

Структура постшпинелевых фаз образована краевыми и угловыми октаэдрами с полыми каналами, параллельными оси *b* (структура CF) и оси *a* (структура CT), соответственно. Эти две структуры содержат додекаэдрические и октаэдрические позиции. Внутри этого семейства родственных по топологии структур с «марокитовым» каналом, образованным шестью октаэдрами, выделяются структуры с центрированной *Cmcm (Bbmm)* и с примитивными *Pnma (Pmcn), Pbcm (Pmab)* ячейками. В первой структуре с центрированной ячейкой позиция катиона $A^{2+}$ в туннеле расположена строго прямо (рис. 1б), в то время как во второй структуре позиция $A^{2+}$ немного «повернута» (к близлежащим туннелям) (Рис. 1а) (Eremin et al., 2016).
В структуры с «марокитовым» каналом могут входить различные катионы, например, Cr, Al, Mg, Fe, Ca, Ti, Fe, Na, образуя при этом ряды твердых растворов. Это является основной причиной того, что природные постшпинелевые фазы не являются однородными по составу (Kaminsky, 2017). На сегодняшний день известно несколько конечных членов рядов твердых растворов - $NaAlSiO_4$, $MgAl_2O_4$, $CaCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$ (Liu, 1977; Irifune et al., 1991; Chen et al. 2008). В данной работе проводилось изучение условий формирования и структурных особенностей высокобарных фаз в системах Ca-Al-O и Mg-Al-Cr-O.

**Методы исследования**

Эксперименты проводились на установках высокого давления с прессами усилиями 1200 тонн (фирма Sumitomo) в Баварском Геоинституте, г. Байройт, Германия. Для проведения экспериментов были подготовлены стартовые материалы, представляющие собой смеси, состоящие из чистых отожженных CaO, $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ оксидов для системы Ca-Al-O и MgO, $Al_2O_3$ и $Cr_2O_3$ оксидов для системы Mg-Al-Cr-O в стехиометрических соотношениях. Порошки гомогенизировали в агатовой ступке, а затем отжигали в платиновых тиглях в течение суток при 1000 °C. Полученную смесь закладывали в ампулу из платиновой фольги толщиной 0,25 мм. Опыты на многопуансонных прессах проводились с использованием сборки 7/3, Контроль за изменением температуры осуществлялся по калибровке T-W. Эксперименты по синтезу фаз в системе Ca-Al-O с добавлением Fe проводились при 24 ГПа, T=1600 °C, а в системе Mg-Al-Cr-O при давлениях 18 и 24 ГПа и температуре 1600˚C с выдержкой от 1 до 5 часов. Состав фаз был определен с помощью сканирующего электронного микроскопа CamScanM2300 (VEGA TS 5130MM) со спектральным анализатором Link INCA в Институте экспериментальной минералогии РАН (Черноголовка). Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ. Ток зонда ~10нА. Состав фаз был определён как среднее из 8 анализов в разных точках.

Оптическая микроскопия позволила отобрать монокристаллы нужного размера для расшифровки структуры методом монокристальной рентгеновской дифракции. Для проведения исследований использовался дифрактометр Bruker SMART APEX CCD с Rigaku rotating anode (Rotor Flex FR-D, Mo-Kα radiation) и Osmic focusing X-ray optics в Баварском Геоинституте (г. Байройт, Германия) и дифрактометр Gemini R от Rigaku Oxford Diffraction, оснащенном четырёхкружным гониометром, двухкоординатным CCD детектором и графитовым монохроматором ($MoK_\alpha$ - излучение, λ=0.71073 Å) в ИФТТ РАН (Черноголовка).

КР-спектры исследованных образцов были получены на спектрографе Acton SpectraPro-2500i с детектором охлаждения до -70C CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с мономерным лазером с длиной волны 532 нм в Институте экспериментальной минералогии РАН (Черноголовка).

Расчеты электронной структуры *S = 1/2, 3/2* и *5/2* спиновых состояний аква-кластеров Fe(III) для фазы $Ca(Fe,Al)_2O_4$ проводились с использованием теории DFT, функционала B3LYP (Becke, 1988) и программного обеспечения ORCA (Neese, 2012).

**Результаты и обсуждение**

В системе Ca-Al-O(+Fe) в экспериментах при давлении 24 ГПа была синтезирована фаза $Ca(Fe,Al)_2O_4$. Были получены рыжеватые полупрозрачные кристаллы размером 40-110 мкм. Реальный химический состав для фазы $Ca(Fe,Al)_2O_4$ (мас.%): 20,98 $Al_2O_3$, 45,41 $Fe_2O_3$, 32,40 CaO, Σ95,19. Методом монокристальной рентгеновской дифракции определено, что изучаемая фаза имеет структуру кальциоферрита и пространственную группу *Pnma*.
Сжимаемость фазы $Ca(Fe,Al)_2O_4$ была изучена с использованием источника синхротронного излучения в ESRF (Гренобль) до ~61 ГПа. В этом диапазоне давлений фазовых превращений не обнаружено, но зарегистрирован спиновый переход для железа. Также удалось получить уравнение состояния для фазы $Ca(Fe,Al)_2O_4$ (рис. 2).

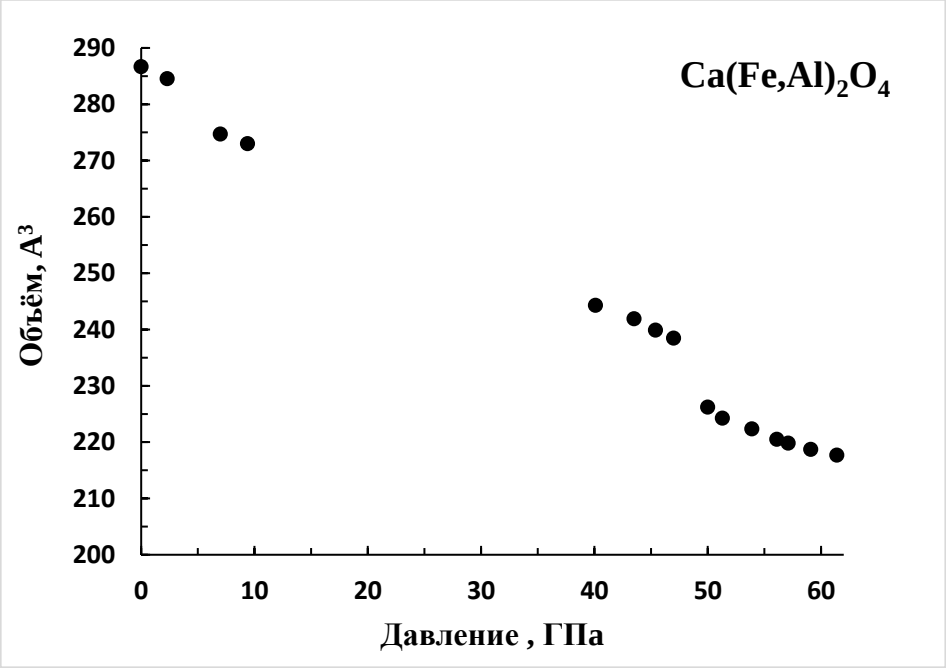



**Рис. 2.** Уравнение состояния для фазы $Ca(Fe,Al)_2O_4$.

Квантово-химическими методами проанализирована устойчивость различных спиновых состояний атома железа (III) в искаженных октаэдрах "$FeO_6$" при низком и высоком давлении. Для упрощения расчетов были построены новые аква-комплексы $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ на основе октаэдров $FeO_6$ при давлениях 2,3 ГПа и 53,9 ГПа. Основное различие между октаэдрами $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ при низких и высоких давлениях заключается в относительном изменении энергии ($\Delta E$) для различных спиновых состояний: *S=5/2* состояние комплекса Fe(III) является наиболее благоприятным при низких давлениях, в то время как самое низкое *S=1/2* спиновое состояние более стабильно при высоких давлениях. Это подтверждает изменение спинового состояния Fe (III) в исследуемом диапазоне давлений.

В экспериментах при давлениях 18 и 24 ГПа были синтезированы фазы состава $Mg_2(Al,Cr)_2O_5$ и $Mg(Cr,Al)_2O_4$. Они представляют собой зеленые кристаллы размером от 30 до 60 мкм. Для дальнейшего исследования были отобраны монокристаллы.

Фаза $Mg_2(Al,Cr)_2O_5$ имеет модифицированную структуру людвигита (mLd) (пространственная группа *Pbam*), которая также наблюдалась для соединений $Mg_2Al_2O_5$ и $Fe_2Cr_2O_5$ (Enomoto et al., 2009). Возможно, данная структура является «промежуточной», исключая возможность прямого перехода от кальциоферритовой к кальциотитанатовой структуре в некотором диапазоне давлений. Однако, это предположение требует дальнейших уточнений.

Фаза $Mg(Cr,Al)_2O_4$ имеет структуру кальциотитаната и кристаллизуется в пространственной группе *Cmcm*. Она была изучена до 30 ГПа в ячейке с алмазными наковальнями (DAC). В результате было установлено, что при достижении 12-16 ГПа происходит смена цвета кристалла с зеленого на красный, что сохраняется и при дальнейшем повышении давления. Это изменение не является стабильным, и при снижении давления кристалл снова становится зеленым. Данный эффект связан с вкладом тригонального поля в октаэдрическую структуру $(Cr,Al)O_6$, в результате чего меняется параметр -3/2K. Ниже давления 6 ГПа сжатие в основном изотропно, но выше этой величины тригональное искажение быстро увеличивается с давлением (Sugano et al., 1958). По итогам уже проведённых исследований можно сделать вывод, что в системе Ca-Al-O фаза $Ca(Fe,Al)_2O_4$ стабильна в широкой области давлений и температур вплоть до нижнемантийных; и является одним из конечных членов ряда твердых растворов постшпинелевых фаз, кристаллизующихся в структурном типе CF; в то же время в системе Mg-Al-Cr-O наблюдается присутствие фазы со структурой CT и фазы со структурой mLd. Вышеописанные фазы, несомненно, стабильны в мантийных условиях, могут рассматриваться в качестве постшпинелевых фаз и являться концентраторами алюминия и других элементов в глубинных оболочках Земли.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 20-35-90095/20. Работа выполнялась в рамках научного плана Лаборатории глубинных геосфер МГУ им. М.В. Ломоносова и в рамках Научно-исследовательской программы ИЭМ РАН (АААА-А18-118020590140-7).*

**Литература**

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.

Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys Rev A. 1988. Vol. 38, № 6. P. 3098–3100.

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.

Decker B.F. and Kasper J.S. (1957) The structure of calcium ferrite. *Acta Crystallogr.* 10, 332–337.

Enomoto, A., Kojitani, H., Akaogi, M., and Yusa, H. High-pressure transitons in $MgAl_2O_4$ and a new high-pressure phase of $Mg_2Al_2O_5$. Journal of Solid State Chemistry, 182. 2009. P. 389–395

Eremin N.N., Grechanovsky A.E., Marchenko E.I. Atomistic and ab initio modeling of $CaAl_2O_4$ high-pressure polymorphs under Earth's mantle conditions // Crystallography Reports. 2016. 61(3). P. 432–442.

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.

Irifune, T., Fujino, K., & Ohtani, E. A new high-pressure form of $MgAl_2O_4$// Nature. 1991. 349 (6308), P. 409–411.

Kaminsky F.V. The Earth's Lower Mantle: Composition and Structure // Springer Geology. 2017. P. 340.

Liu L. High pressure $NaAlSiO_4$: The first silicate calcium ferrite isotype // Geophysical Reseach Letters. 1977. 4(5). P. 183–186.

Neese F. The ORCA program system // Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci. 2012. Vol. 2, № 1. P. 73–78.

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.

Sugano S., Tanabe Y., Tsujikawa I. (1958) Absorption spectra of $Cr^{3+}$ in $Al_2O_3$. *J. Phys. Soc. Japan,* 13, 880-899.

УДК 550.4.02

**ПЛАВЛЕНИЕ ГРАНАТ-СОДЕРЖАЩЕГО КАРБОНАТИТА ПРИ ПАРАМЕТРАХ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ (T=950-1400 °C, P=4 ГПА)**

**Костюк А.В., Горбачев Н.С., Некрасов А.Н., Султанов Д.М.**
*ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская область* (*nastya@iem.ac.ru, gor@iem.ac.ru*)

**MELTING OF GARNET-BEARING CARBONATITE AT THE PARAMETERS OF THE UPPER MANTLE (T=950-1400 °C, P=4 GPA).**

**Kostyuk A.V., Gorbachev N.S., Nekrasov A.N., Soultanov D.M.**
*IEM RAS, Chernogolovka, Moscow district* (*nastya@iem.ac.ru, gor@iem.ac.ru*)

**Abstract.** Melting of garnet-bearing carbonatite from the Tromsø Nappe, Norway has been experimentally studied in a «dry» and $H_2O$+$CO_2$-containing system at T = 950–1400ºC, P = 4.0 GPa. The experiments were carried out on an anvil-with-hole apparatus using a multi-ampoule quenching technique at the IEM RAS. The melting of the carbonatite at *T* = 950–1400 °C, *P* = 4.0 GPa showed that the "dry" solidus temperature is 1150 °C, and the liquidus temperature is >1300 °C. In the experiment with $H_2O$ + $CO_2$ fluid, the solidus and liquidus temperatures are ≤950 °C and 1250 °C, respectively. The subsolidus association is calcite, garnet, clinopyroxene, biotite, and accessory minerals: apatite, ilmenite, rutile, and titanite. The garnet and carbonatite melt occur in reaction relationships, as is evident from the garnet zoning with a decrease in the FeO and increase in the MgO, CaO, $TiO_2$, and LREE concentrations. Experimental data indicate that the garnet-bearing carbonatites in the Tromsø area were formed in relation to the carbonatization and melting of upper mantle material at high pressures with subsequent intrusion and crystallization of silicate–carbonate magmas.

*Keywords: garnet-bearing carbonatite, experiment, high T–P conditions, melting, upper mantle*

**Введение**. Для характеристики первичных мантийных карбонатитов и их генезиса, большой интерес представляют карбонатиты, содержащие включения высокобарических минералов. К их числу относятся гранат-содержащие карбонатиты района Тромсе, Норвегия (Ravna et al., 2006, 2017; Janák et al., 2012). Дайки палеозойских карбонатитов совместно с карбонат-биотитовыми пироксенитами и эклогитами локализованы в каледонидах метаморфического покрова Тромсе (Ravna et al., 2006; Broska et al., 2014). Эти породы претерпели ультравысокобарный метаморфизм алмазной фации глубинности во время коллизии плит Балтика (Baltica) и Лавренция (Laurentia) в ходе Каледонского орогенеза (Janák et al., 2012; Ravna and Roux, 2006). Для выяснения физико-химических условий формирования гранат-содержащего карбонатита изучено его плавление при *T* = 950–1400ºC, *P* = 4.0 ГПа в «сухих» условиях и с $H_2O$+$CO_2$ флюидом.

**Методика.** Эксперименты проводили в ИЭМ РАН на аппаратуре типа наковальня с лункой (НЛ-40) с использованием многоампульной методики с Au, Au-Pd и Pt ампулами (Gorbachev, 1990). Исходным материалом служили тонкие порошки гранат-содержащего карбонатита Тромсе, источником $H_2O$ + $CO_2$ (15 мас %) – дигидрат щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Температура измерялась Pt30Rh/Pt6/Rh термопарой, давление при высоких температурах калибровалось по кривой равновесия кварц–коэсит. Точность определения температуры и давления оценивается в ± 10ºC и ± 1 кбар (Литвин, 1991). Длительность экспериментов составляла 8–16 часов. Полированные препараты закалочных образцов изучались и анализировались на цифровом электронном сканирующем микроскопе VEGA TS 5130MM, оснащенным детекторами вторичных и отраженных электронов на YAG-кристаллах и энергодисперсионным рентгеновским (Energy Dispersive X-ray) микроанализатором с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA Energy 350 в ИЭМ РАН.

**Результаты. Плавление карбонатита в «сухой» системе.** Экспериментальные исследования плавления карбонатита в сухой системе проводились при 950–1300 °C, 4 ГПа. Температура "сухого" солидуса ~ 1150ºC. Состав субсолидусной ассоциации при 950 и 1050 °C – карбонат, гранат, клинопироксен, биотит + акцессорные минералы: апатит, ильменит, титанит. Карбонат преимущественно кальцитового состава (содержит FeO + MgO около 5–6 мас %) характеризуется низкими (до 0,1 мас. %) концентрациями петрогенных оксидов – $SiO_2$, $Al_2O_3$, $TiO_2$, $Na_2O$, $K_2O$. Гранат представлен крупными зернами от 50 до 100 μm с неправильными, оплавленными границами, имеет $pyr_{10}$-$gros_{30}$-$alm_{60}$ состав. Клинопироксены представлены выделениями

таблитчатой формы диопсид-геденбергитового состава $(Ca_{0,7}Mg_{0,5}Fe_{0,3})(Al_{0,1}Na_{0,1})Si_2O_6$ размером от 20 (при 950 °C) до 100 μm (при 1050 °C) (рис. 1 а, б).

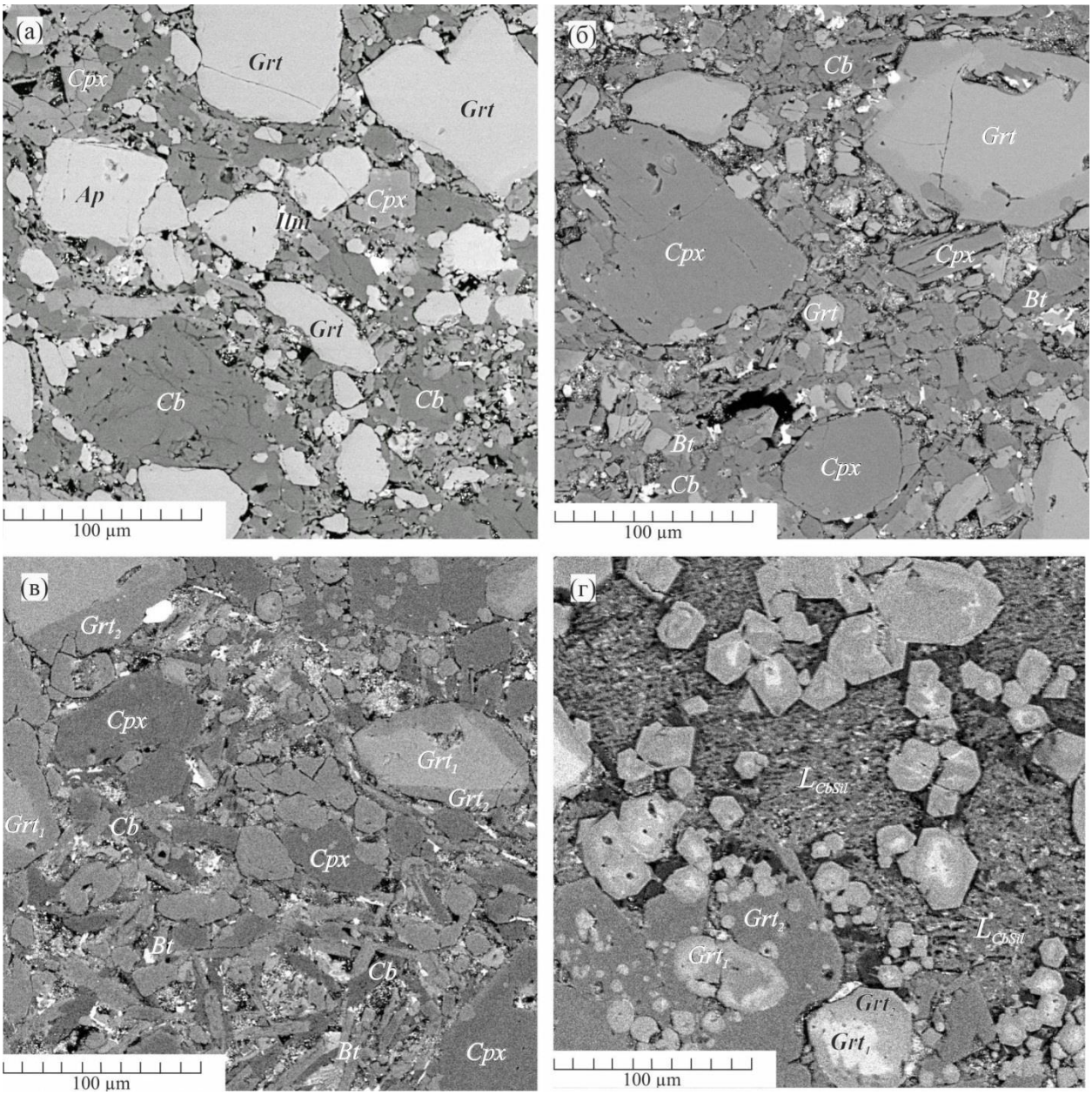



**Рис. 1.** Микрофотографии в отраженных электронах закаленных образцов после плавления карбонатита в «сухой» системе при: а) 950 °C, б) 1050 °C, в) 1150 °C, г) 1300 °C.

Надсолидусная ассоциация при 1150ºC представлена закаленным карбонатитовым расплавом, кальцитом, гранатом, клинопироксеном, биотитом и акцессорными минералами – апатитом, ильменитом, рутилом (рис. 1 в). Крупные (до 100 микрон) зерна кинопироксена $(Ca_{0,8}Mg_{0,5}Fe_{0,3})(Al_{0,1}Na_{0,1})Si_2O_6$ и такие же крупные зерна граната окружены карбонатной матрицей ($L_{Cb}$) с множеством мелких зерен акцессорных минералов и силикатных фаз (*Bt, Cpx, Ap, Ilm*). Присутствие в карбонатной матрице значимых концентраций петрогенных оксидов (более 7 мас % FeO + MgO и до 5 мас. % в сумме $SiO_2$, $Al_2O_3$, $TiO_2$, $Na_2O$, $K_2O$), свидетельствует о существовании карбонатитового расплава. Гранаты зональны, центральная часть имеет состав такой же, как в субсолидусе $pyr_{10}$-$gros_{30}$-$alm_{60}$, краевая область отличается более высоким содержанием $TiO_2$, CaO и MgO и имеет состав $pyr_{20}$-$gros_{40}$-$alm_{40}$.

При 1300 °C зональные гранаты сосуществуют с карбонатитовой матрицей. На рис. 1 г отчетливо видна центральная (*Grt-1*), обогащенная FeO часть гранатов $pyr_{15}$-$gros_{30}$-$alm_{55}$ состава и краевая (*Grt-2*) часть, реакционная, обогащенная MgO и CaO $pyr_{25}$-$gros_{50}$-$alm_{25}$ состава. При закалке

карбонатитового расплава образуется смесь микролитов переменного состава от карбонатно-силикатного до силикатно-карбонатного.

**Плавление карбонатита в системе с $H_2O$+$CO_2$ флюидом.** При плавлении гранат-содержащего карбонатита с участием $H_2O$ + $CO_2$ флюида солидус понижается до *T* □ 950ºC. Карбонатитовый расплав сосуществует с кальцитом, гранатом, клинопироксеном, апатитом, биотитом. Образец плохо сцементирован. Отдельные крупные (до 100 μm) выделения граната $pyr_{10}$-$gros_{30}$-$alm_{60}$ состава, окружены смесью мелких иголок, кристаллов и плохо сохранившихся зерен клинопироксена, биотита, кальцита и апатита (рис. 2 а).

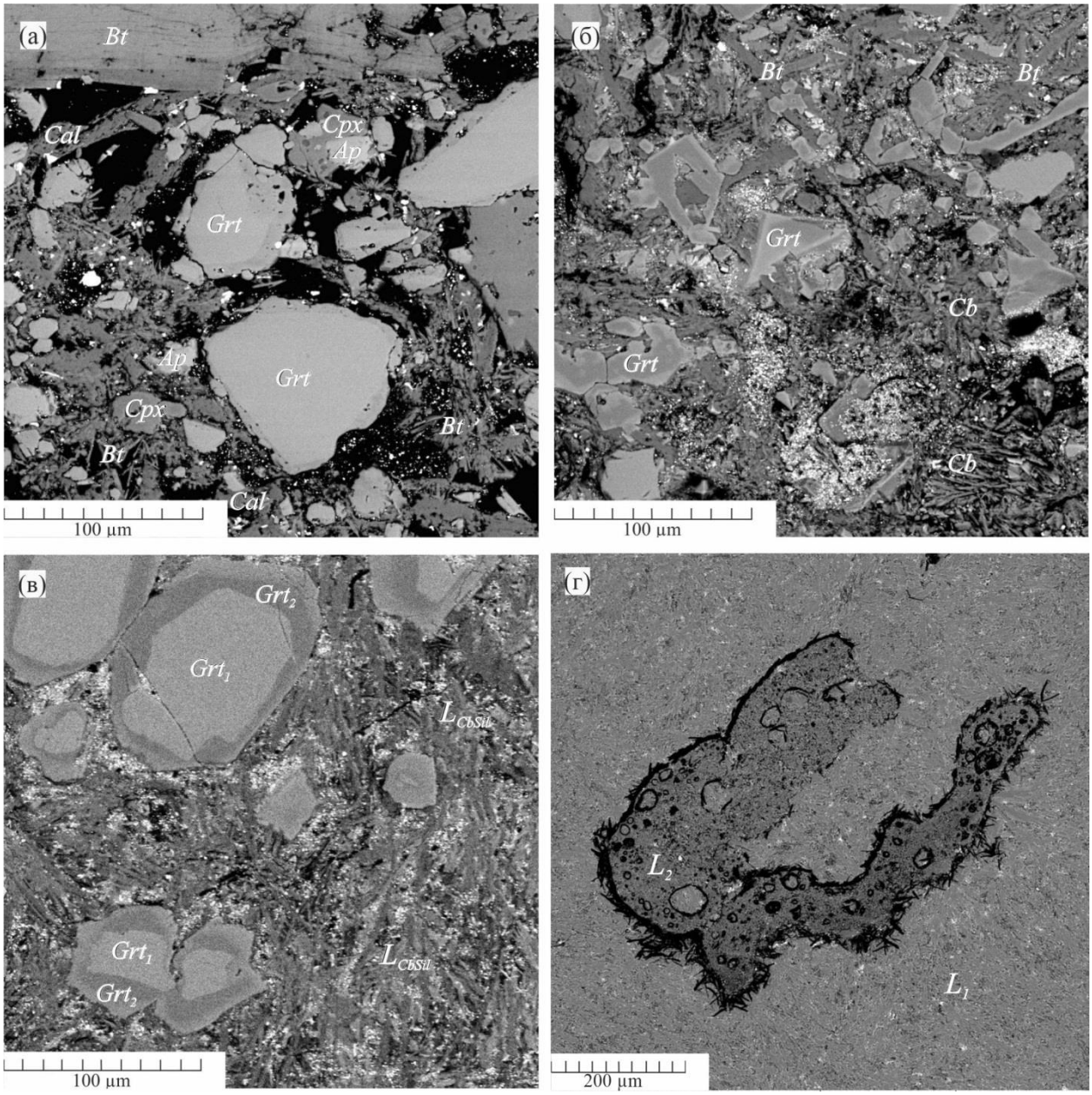



**Рис. 2.** Микрофотографии в отраженных электронах закаленных образцов после плавления карбонатита с $H_2O$+$CO_2$ флюидом при: а) 950 °C, б) 1050 °C, в) 1150 °C, г) 1400 °C.

При повышении *T* до 1050ºC увеличивается доля карбонатитового расплава, присутствуют кальцит, гранат, биотит, исчезает клинопироксен (рис. 2 б). Закаленный карбонатитовый расплав из смеси микролитов карбонатов заполняет пространство между обломками зерен граната $pyr_{15}$-$gros_{50}$-$alm_{35}$ состава и длинными столбчатыми выделениями биотита.

В интервале 1150–1250ºC с карбонатитовым расплавом ($L_{CbSil}$) сосуществует зональный гранат, реакционная кайма которого (*Grt-2*) по сравнению с центральной его частью (*Grt-1*) обеднена FeO, MnO, обогащена MgO, CaO, $TiO_2$ (рис. 2 в). Температура ликвидуса равна 1250ºC.

В надликвидусной области при 1300 и 1400 °С наблюдается полная смесимость между силикатным и карбонатным расплавами. При 1400 °С наблюдается расслоение карбонатизированного силикатного расплава на карбонатно-силикатные жидкости ($L_1$ и $L_2$) с выделением графита (рис. 2 г). При пересчете на 100 мас. % химические составы $L_1$ и $L_2$ незначительно отличаются друг от друга. Вариации оксидов основных петрогенных элементов изменяются в пределах 1–2 мас %.

Сравнительный анализ химического состава гранатов до эксперимента и после показал, что центральная зона экспериментальных гранатов (Grt-1) соответствует реликтовым гранатам ($Grt_1$) карбонатита Тромсе (Табл.1). Концентрации CaO, FeO, MgO и $TiO_2$ идентичны, в отличие от краевой, реакционной части. Содержания CaO и FeO в реакционной кайме экспериментальных гранатов (Grt-2) и в гранатах второй генерации ($Grt_2$) близки, а концентрации MgO и $TiO_2$ на порядок выше в экспериментальных образцах.

**Таблица 1.** Химический состав гранатов в природном карбонатите и эксперименте (1150 °С, 4 ГПа)

| | **$SiO_2$** | **$TiO_2$** | **$Al_2O_3$** | **FeO** | **MnO** | **MgO** | **CaO** | **$Na_2O$** | **$K_2O$** | **$P_2O_5$** | **$Cr_2O_3$** | **Сумма** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Гранаты природного карбонатита | | | | | | | | | | | | |
| *$Grt_1$* | 37.77 | 0.13 | 21.00 | 23.00 | 0.32 | 5.92 | 10.67 | 0.22 | < п/о | < п/о | < п/о | 99.03 |
| *$Grt_2$* | 36.30 | 0.18 | 23.09 | 9.31 | 0.07 | 0.82 | 18.78 | 0.11 | < п/о | 0.09 | 0.07 | 89.45 |
| Экспериментальные гранаты в сухой системе | | | | | | | | | | | | |
| *Grt-1* | 36.88 | 0.19 | 20.08 | 24.53 | 0.89 | 4.15 | 10.76 | 0.08 | 0.01 | 0.07 | 0.00 | 97.63 |
| *Grt-2* | 37.91 | 1.00 | 21.03 | 14.80 | 0.42 | 6.50 | 16.09 | 0.04 | 0.02 | 0.03 | 0.16 | 97.98 |
| Экспериментальные гранаты в системе с $H_2O$+$CO_2$ флюидом | | | | | | | | | | | | |
| *Grt-1* | 37.16 | 1.52 | 19.49 | 20.41 | 0.76 | 4.92 | 13.50 | 0.09 | 0.05 | 0.16 | 0.06 | 97.91 |
| *Grt-2* | 37.16 | 3.27 | 19.49 | 12.43 | 0.49 | 6.80 | 18.46 | 0.16 | 0.08 | 0.75 | 0.09 | 97.46 |

*Примечание: $Grt_1$*- реликтовые гранаты, *$Grt_2$* – гранаты второй генерации в природном карбонатите; *Grt-1* – центр, *Grt-2* – кайма зонального граната после опыта.

**Обсуждение результатов и выводы**. Плавление гранат-содержащего карбонатита показало, что температура “сухого” солидуса равна 1150ºС, ликвидуса> 1300ºС. В интервале Т от 950 до 1150ºС субсолидусная ассоциация представлена кальцитом, гранатом, клинопироксеном, биотитом и акцессорными минералами. Зональность граната свидетельствует о его взаимодействии с карбонатитовым расплавом. В сухой системе формирование ассоциации карбонатитовый расплав–гранат, характерной для природного карбонатита происходит в интервале 1150–1300ºС. В экспериментах с $H_2O$+$CO_2$ флюидом температура солидуса ≤950ºС, ликвидуса ≥ 1250ºС. Формирование характерной для карбонатита района Тромсе ассоциации карбонатитовый расплав–гранат происходит в интервале 950–1250ºС.

Результаты проведенных исследований показали, что зональные гранаты экспериментальных образцов схожи по химическому составу с гранатами природного карбонатита. Центральная зона экспериментальных гранатов соответствует реликтовым природным гранатам (*$Grt_1$*), а краевая зона характеризуется повышенными концентрациями MgO и $TiO_2$ по сравнению с реакционными гранатами второй генерации (*$Grt_2$*) природных гранатов. Обогащения легкими РЗЭ реакционных гранатов в эксперименте, как в природных образцах, не наблюдалось.

*Работа выполнена в ИЭМ РАН по теме НИР АААА-А18-118020590140-7.*

**Литература**

Литвин Ю.А. (1991) Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука. 312 с.

Broska, I., Ravna, E.J.K., Vojtko, P., Jana´ k, M., Konecny, P., Pentrak, M., Bacik, P., Luptakova, J. & Kullerud, K. (2014) Oriented inclusions in apatite in a post-UHP fluid-mediatedregime (Tromsø Nappe, Norway). *Europ J. Mineralogy.* 26, 623–634.

Gorbachev N.S. (1990) Fluid-magma interaction in sulfide-silicate systems. *Intern Geol Review*. 32 (8), 749-831.

Janák M., Ravna E.J.K., Kullerud K. (2012) Constraining peak P-T conditions in UHP eclogites: Calculated phase equilibria in kyanite- and phengite-bearing eclogite of the Tromsø Nappe, Norway. *J Metamorphic Geol.* 30, 377–396.

Ravna E.J.K., Kullerud K., Ellingsen E. (2006) Prograde garnet-bearing ultramafic rocks from the Tromsø Nappe, northern Scandinavian Caledonides. *Lithos*. 92, 336–356.

Ravna E.J.K., Roux M.R.M. (2006) Metamorphic evolution of the Tønsvika eclogite, Tromsø Nappe - Evidence for a new UHPM province in the Scandinavian Caledonides. *Intern Geol Review*. 48, 861–881.

УДК 552.11

# ПЕРИТЕКТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОЛИВИНА В СИСТЕМЕ ОЛИВИН–ЖАДЕИТ–ДИОПСИД–ГРАНАТ±(C-O-H) КАК КЛЮЧЕВОЙ МЕХАНИЗМ УЛЬТРАБАЗИТ-БАЗИТОВОЙ ЭВОЛЮЦИИ ВЕРХНЕ-МАНТИЙНОГО МАГМАТИЗМА (ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ 6 ГПА).

**Кузюра А.В., Литвин Ю.А.**
*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (shushkanova@iem.ac.ru)*

# PERITECTIC REACTION OF OLIVINE IN SYSTEM OLIVINE-JADEITE-DIOPSIDE-GARNET ±(C-O-H) AS A CLUE MECHANISM OF ULTRABASIC TO BASIC EVOLUTION OF THE UPPER MANTLE MAGMATISM (EXPERIMENT AT 6.0 GPa).

**Kuzyura A.V., Litvin Yu.A.**
*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (shushkanova@iem.ac.ru)*

**Abstract.** Experimental researches at 6.0 GPa and 1200–1650 °C of phase relations at melting of systems Ol – Jd – Di - Grt and Ol – Jd – Di – Grt – (C-O-H) were carried out with using of polythermal sections Ol - Omph и $Ol_{95}(C\text{-}O\text{-}H)_5$ – $Omph_{95}(C\text{-}O\text{-}H)_5$. A peritectic reaction of olivine and a melt enriched in Jd-component with a formation of garnet were found out. Fractional magmatic evolution takes place at ultrabasic to basic compositions, it is controlled by a set: cotectic L+Ol+Cpx+Grt → peritectic Ol+Jd-L with a formation of a garnet Grt → cotectic L+Omph+Grt. Peritectic L+Ol+Cpx/Omph+Grt is like “a physico-chemical bridge” providing a transformation from ultrabasic magmas to basic ones, from peridotite/pyroxenite rocks to eclogite ones. C-O-H-fluids don’t change phase relations of ultrabasic-basic system Ol – Jd – Di – Grt - (C-O-H), reducing solidus and liquidus temperature on 120 and ~60-80 °C and raising a composition of the peritectic reaction concerning Mg- и Fe-components on ~10 wt %.
*Keywords: eclogite, peridotite, fractional crystallization, ultrabasic to basic evolution, peritectic reaction, olivine, garnetization, C-O-H-fluid*

Минералогические и петрологические исследования ксенолитов в кимберлитах свидетельствуют о физико-химически единых процессах образования перидотит-пироксенит-эклогитовых серий магматических пород гранат-перидотитовой фации верхней мантии. Так, петрохимические тренды возрастания концентраций Ca и Fe компонентов в гранатах, Fe и Na - в клинопироксенах и омфацитах (Соболев, 1974), Ca и Al - в сосуществующих гранатах и клинопироксенах как оливин-нормативных гранатовых перидотитов, так и гранатах и омфацитах кремнезем-нормативных эклогитов (MacGregor, Carter, 1970), а также Al и Fe - в перидотитовых и эклогитовых породах (рис. 1) демонстрируют непрерывные, без скачков переходы между перидотит-пироксенитовыми и эклогитовыми породами. Кроме того, составы минералов алмазообразующих пород демонстрируют повышенное содержание Cr в перидотитовых гранатах и жадеитового компонента в эклогитовых клинопироксенах. Большой объем минералогических и физико-химических экспериментальных данных приводит исследователей к выводу о существовании определенного механизма генезиса эклогитов, когда минералы перидотитовых и эклогитовых парагенезисов формировались последовательно в результате ультрабазит-базитовой эволюции материнских расплавов с переходом от перидотитовых пород к эклогитовым.

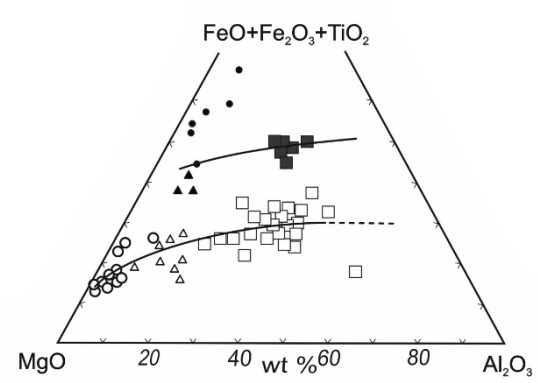



**Рис. 1**. Петрохимическая диаграмма для ультрабазитовых и базитовых пород верхнемантийных ксенолитов в кимберлитах по данным Маракушева (1984). Mg-Al породы (белые значки): кружки – гранатовые дуниты и перидотиты; треугольники - гранатовые пироксениты; квадраты – биминеральные эклогиты и Ky-эклогиты. Fe-Ti-породы (черные значки): кружки – флогопит-ильменитовые перидотиты; треугольники – флогопит-ильменитовые пироксениты; квадраты – рутиловые эклогиты.

Обобщение аналитических данных о химических и фазовых составах породообразующих минералов верхней мантии и парагенных включений в алмазах показывает, что они принадлежат к единой многокомпонентной системе-комплексу оливин – гранат – клинопироксен – корунд – коэсит (Литвин, 1991).

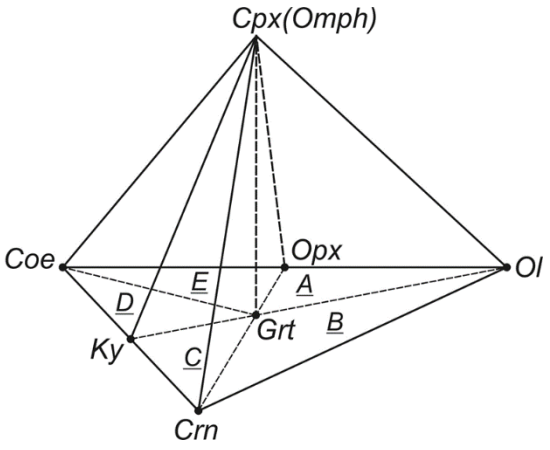



**Рис. 2.** Обобщающая диаграмма составов-комплекс. Состоит из ультрабазитовых симплексов: (A) перидотит-пироксенитовый Ol-Opx-Cpx-Grt; (B) Ol-Crn-эклогитовый Ol-Cpx/Omph-Grt-Crn и базитовых симплексов: (C) Crn-Ky-эклогитовый Crn-Omph-Grt-Ky, (D) Ky-Coe-эклогитовый Ky-Omph-Grt-Coe, (E) Coe-Opx-эклогитовый Coe-Omph-Grt-Opx

Диаграмма-комплекс составов гранат-перидотитовой фации верхней мантии (рис. 2, Литвин и др., 2016) позволяет исследовать ультрабазит-базитовые петрологические и минералогические объекты верхней мантии в рамках единой физико-химической системы.

Анализ равновесной структуры ликвидуса системы Ol – Cpx – Crn – Coe (Литвин и др., 2019) обнаруживает существование температурных максимумов в системе Ol – Cpx – Grt, включая «эклогитовый термальный барьер» (O'Hara,1968), разделяющий ультрабазитовые и базитовые составы. Поэтому в равновесных условиях ультрабазит-базитовая эволюция невозможна. Физико-химическую возможность такого парагенетического перидотит-эклогитового перехода дает фракционная кристаллизация вещества гранатового лерцолита верхней мантии, которая эффективна в природе. По мере кристаллизации ликвидусных силикатных фаз, остаточные расплавы и непрерывные твердые растворы (Cpx↔Omph) обогащаются жадеитовым компонентом, а общий состав системы переходит от оливин-насыщенных пород к кремнезём-насыщенным.

Исследование механизмов ультрабазит-базитовой эволюции мантийных систем осуществляется в физико-химическом эксперименте с использованием методов физической химии многокомпонентных многофазовых систем (Rhines, 1956; Палатник и Ландау, 1961).

Экспериментальные исследования фазовых равновесий при высоких давлениях многокомпонентной перидотит-пироксенитовой системы Ol – Opx – Cpx – Grt показали, что Opx исчезает в перитектической реакции Opx+L→Cpx (Litvin, 1991). В результате обнаружено, что инвариантная перитектическая ассоциация Ol+Opx+Cpx+Grt+L ультрабазитовой системы трансформируется в моновариантную котектическую ассоциацию Ol+Cpx+Grt+L. Экспериментальные исследования при давлении выше 4.5 ГПа раскрыли реакцию оливина и жадеита с образованием граната (Gasparik, Litvin, 1997).

Цель настоящей работы – определение физико-химических механизмов фракционной ультрабазит-базитовой магматической эволюции вещества гранат-перидотитовой фации с переходом от оливинсодержащих перидотит-пироксенитовых составов к кремнезем-насыщенным эклогит-гроспидитовым в сухой системе и в присутствии флюида.

Экспериментальные исследования фазовых отношений выполнены при 6 ГПа при плавлении «сухой» магматической системы Ol-(Di/Cpx)-(Jd/Omph)-Grt в ее политермическом сечении Ol–Omph (=$Di_{38}Jd_{62}$) (Литвин и др., 2019). Критически оценивались вторичные метастабильные фазы, которые были образованы при закалочном затвердевании тех же расплавов, что и ликвидусные фазы. При температурах не ниже 1650 °C в интервале содержаний от ~40 до ~50 мас. % Ol обнаруживается реакция компонентов оливина и жадеит-содержащего расплава с образованием граната и его ликвидусного поля Grt+L (рис. 3). При понижении температуры 1380–1420 °C и содержании ~ 30 ма с % Ol находится квази-нонвариантная перитектическая точка Ol+(Cpx/Omph)+Grt+L. В этой точке после полного реакционного исчезновения компонентов оливина («гранатизация оливина») возникает регрессивная моновариантная котектика Omph+Grt+L.

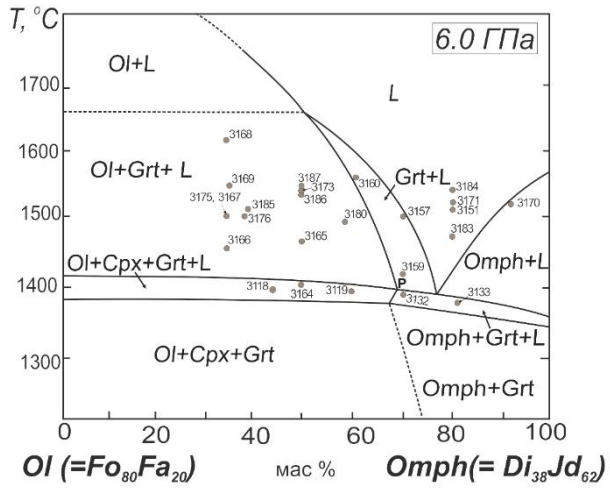



**Рис. 3.** Диаграмма фазовых отношений при плавлении ультрабазит-базитовой системы Ol-Di-Jd в ее политермическом сечении Ol-Omph

Для решения вопросов, связанных с процессами плавления и распределения вещества в мантии Земли необходимо экспериментальное изучение фазовых равновесий с летучими компонентами. Это позволяет изучить их влияние на фазовые соотношения в мантийных породах при высоких давлениях. В связи с этим фазовые отношения при плавлении системы оливин (Ol) – жадеит (Jd) – диопсид (Di)- гранат (Grt) – (летучие C-O-H) изучены в физико-химическом эксперименте при давлении 6 ГПа (условия верхней мантии) и температурах 1200–1650 °C. Исследования выполнены в политермическом сечении $Ol_{95}(C\text{-}O\text{-}H)_5$ – $Omph_{95}(C\text{-}O\text{-}H)_5$.

СЭМ фото образцов (рис. 4) указывают на эффективность перитектической реакции, в результате которой в системе происходит исчезновение Ol (точка “P” в плоскости граничной тройной системы Ol – Jd – Cpx-(C-O-H) (рис. 5)). Таким образом, в структуре ликвидуса моновариантная котектика L + Ol + Cpx/Omph +Grt ультрабазит-базитовой системы-симплекса Ol – Jd – Cpx – Grt –(C-O-H) (рис. 6) служит своего рода «физико-химическим мостиком», обеспечивающим эволюционный переход от ультрабазитовых магм к базитовым в условиях верхней мантии.

Фазовые реакции в присутствии летучих C-O-H отмечены метасоматической $CO_2$-карбонатизацией силикатов и растворением $H_2O$ в образующихся полностью смесимых силикат-карбонатных расплавах. При этом обнаружено влияние (C-O-H)-флюида (при его содержании 5 мас % с эквимолекулярными количествами $H_2O$ и $CO_2$) на состав и температуру квази-нонвариантной перитектической реакции оливина и жадеит-содержащего расплава с образованием граната.

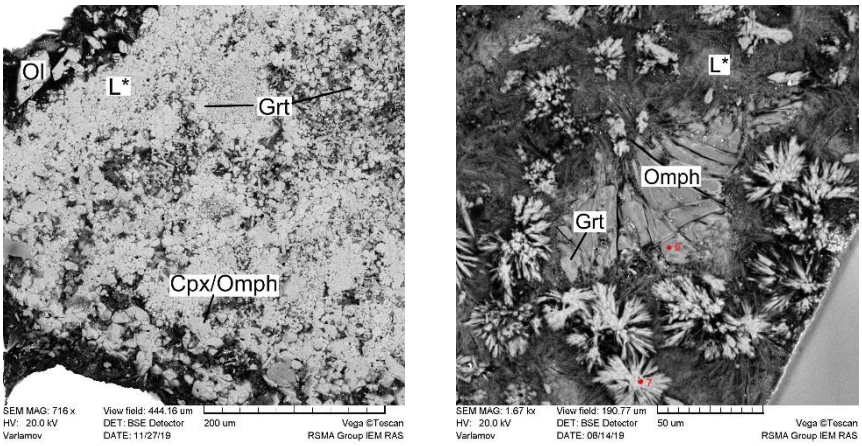



**Рис. 4.** Частично расплавленные при 6 ГПа экспериментальные образцы: (4а) – ультрабазитовая ассоциация L + Ol + Cpx/Omph + Grt с закалочными фазами расплава L*(образец 3233, 6 ГПа, 1300 °C); (4б) – базитовая минеральная ассоциация L + Omph + Grt с закалочным расплавом L*(образец 3223, 6 ГПа, 1290 °C).

Поскольку (C-O-H)-флюидные компоненты в использованных концентрациях не вносят радикальные качественные изменения в фазовые отношения в процессе плавления ультрабазит- базитовой системы оливин-жадеит-диопсид-гранат-(летучие C-O-H) при 6 ГПа, перитектическая реакция оливина сохраняет свое первостепенное значение. Она представляет собой главный элемент структуры ликвидуса магматических силикат-флюидных и алмазообразующих силикат-карбонат-углерод-флюидных систем. Значение этой реакции в ее контроле финальных стадий ультрабазит-базитовой эволюции магматических и алмазообразующих расплавов верхней мантии.

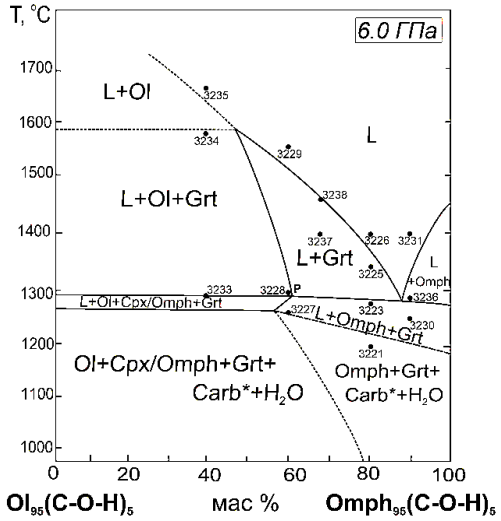



**Рис. 5**. Фазовые отношения при плавлении в политермическом сечении $Ol_{95}(C\text{-}O\text{-}H)_5$ – $Omph_{95}(C\text{-}O\text{-}H)_5$ ультрабазит-базитовой системы Ol-Jd-Di-Grt-(C-O-H) при 6.0 ГПа.

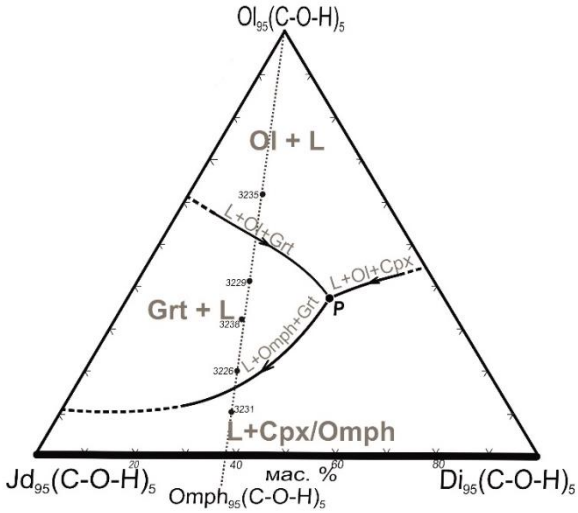



**Рис. 6.** Структура ликвидуса ультрабазит-базитовой системы Ol – Jd – Di – Grt – (C-O-H) с реакционным Grt.

Участие флюидов в составе системы Ol – Jd – Di – Grt - (C-O-H) ведет к количественным топологическим изменениям параметров ее структуры ликвидуса – понижению температур солидусных и ликвидусных границ, соответственно, на 120 и ~ 60-80 °C, а также сдвигу состава перитектической реакции оливина с повышением концентраций оливиновых Mg- и Fe-компонентов на ~ 10 мас %.

*Работа выполнена при финансовой поддержке по теме плана НИР ИЭМ РАН АААА-А18-118020590140-7.*

**Литература**

Литвин Ю.А. (1991). Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. Москва, Наука.

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.

Литвин Ю.А., Спивак А.В., Кузюра А.В. (2016). Основы мантийно-карбонатитовой концепции генезиса алмаза. Геохимия, № 10, с. 873-892.

Маракушев А.А. (1984) Нодули перидотитов в кимберлитах как показатели глубинного строения литосферы. В кн. Доклады советских геологов на XXVII сессии Международного геологического конгресса. Петрология, с. 153-160.

Палатник, Л.С., Ландау, А.И. (1961). Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Изд-во Харьковского гос. ун-та.

Соболев Н.В. (1974). Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука.

Gasparik T., Litvin Yu.A. (1997). Stability of $Na_2Mg_2Si_2O_7$ and melting relations on the forsterite-jadeite join at pressures up to 22 GPa. European Journal of Mineralogy, V. 9, № 2, p. 311-326.

MacGregor, Carter (1970). The chemistry of clinopyroxenes and garnets of eclogite and peridotite xenoliths from the Roberts Victor mine, South Africa. Physics of the Earth and Planetary Interiors. V. 3, P. 391-397.

O'Hara M. (1968). The bearing of phase equilibria in synthetic and natural systems on the origin and evolution of basic and ultrabasic rocks. Earth-Sci. Rev., V. 4, p. 69-133.

Rhines, F.N. (1956). Phase diagrams in metallurgy: their development and application. McGraw-Hill Companies.

УДК 552.4

**ОБРАЗОВАНИЕ K-РИХТЕРИТА В ПРИСУТСТВИИ ФЛЮИДА $K_2CO_3$-$NA_2CO_3$-$CO_2$-$H_2O$. ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ 3 ГПА**

**Лиманов Е.В., Бутвина В.Г., Сафонов О.Г., Ван К.В., Воробей С.С.**
*ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская обл. (limanov.ev@iem.ac.ru)*

**K-RICHTERITE FORMATION IN THE PRESENCE OF $K_2CO_3$-$Na_2CO_3$-$CO_2$-$H_2O$ FLUID. EXPERIMENT AT 3 GPA.**

**Limanov E.V., Butvina V.G., Safonov O.G., Van K.V., Vorobey S.S.**
*IEM RAS, Chernogolovka, Moscow region (limanov.ev@iem.ac.ru.*

**Abstract.** The reaction 8En + Di + [1/2$K_2O$ + 1/2$Na_2O$ + $H_2O$] = K-Rct + 2Fo was studied experimentally the presence of a $K_2CO_3$-$Na_2CO_3$-$CO_2$-$H_2O$ fluid a temperature of 1000 °C and a pressure of 3 GPa. The amphibole formation was possible at a weight ratio ($K_2CO_3$ + $Na_2CO_3$) / ($CO_2$ + $H_2O$) = 3/7, at $Na_2CO_3$/$K_2CO_3$ = 50/50 and 70/30. In a situation where potassium dominates over sodium, amphibole is formed only at ($K_2CO_3$ + $Na_2CO_3$) / ($CO_2$-$H_2O$) = 10/90. Amphibole becomes unstable with an increase in the amount of alkaline components in the fluid, a large amount of alkaline melt is present in the system. The regularities obtained in the work reproduce well the features of mineral associations and variations in component compositions in the upper mantle peridotites.

*Keywords. Mantle metasomatism, experiment, fluid, upper mantle, K-Richterite*

Исследования ксенолитов из щелочных кимберлитов и базальтоидов свидетельствуют о присутствии в мантии многостандийного процесса изменения мантийных пород в ходе их взаимодействия с флюидами и расплавами различного состава и происхождения, именуемого мантийный метасоматоз (O'Reilly & Griffin, 2013). В ходе данного процесса происходит изменение минерального состава пород, компонентного состава первичных минералов, а также генерация новых минералов, таких как ильменит, титанит, карбонаты, сульфиды и др., не характерных для первичного парагенезиса. Типичным минеральным индикатором модального мантийного метасоматоза является флогопит, формирование которого сопровождается разложением глинозём содержащих минералов, таких как гранат и шпинель. Дальнейшее увеличение активности щелочных компонентов во флюиде приводит к разложению пироксенов и формированию K-рихтерита (Aoki, 1975; Erlank et al., 1986) – специфического низкоглиноземистого щелочного амфибола, стабильного в широком интервале температур и давлений (Trønnes, 2002). Его генерация происходит в ходе реакции

$$8En + Di + [1/2K_2O + 1/2Na_2O + H_2O] = K\text{-}Rct + 2Fo \qquad (1)$$

с участием водно-углекислых флюидов, содержащих солевые компоненты. Нами было проведено экспериментальное исследование в системе энстатит-диопсид в присутствии флюида $K_2CO_3$-$Na_2CO_3$-$CO_2$-$H_2O$, при температуре 1000 °C и давлении 3 ГПа. Проведено 3 серии опытов, отличающихся соотношением $Na_2CO_3$ и $K_2CO_3$ по массе: I – 50:50; II – 70:30, III – 30:70 и общим содержанием щелочных компонентов к флюиду $H_2O$-$CO_2$. Работа выполнена в институте экспериментальной минералогии ИЭМ РАН с использованием пресса высокого давления наковальня с лункой НЛ-40.

В первой серии экспериментов образование амфибола оказалось возможным при соотношении ($K_2CO_3$ + $Na_2CO_3$)/($H_2O$+$CO_2$) = 30/70 по массе. Наряду с новообразованным амфиболом среди продуктов опыта присутствует оливин, побочный продукт реакции (1). Рост активности щелочей во флюиде приводит к снижению тремолитовой составляющей в амфиболе, что сопровождается изменением кальциевости обоих пироксенов (рис. 1 а). Состав амфибола смещается в сторону K-рихтерита. Высокая активность щелочных компонентов во флюиде приводит к сохранению клинопироксена преимущественно в виде включений в оливине.

Во второй, натровой серии опытов ($Na_2CO_3$/$K_2CO_3$ = 70/30), амфибол также образуется при соотношении ($K_2CO_3$ + $Na_2CO_3$)/($H_2O$+$CO_2$) = 30/70 по массе (рис. 2 а). Его появление аналогично первой серии сопровождается изменением кальциевости обоих пироксенов, а также образованием оливина. С увеличением щелочных компонентов во флюиде состав амфибола смещается в сторону рихтерита, что сопровождается увеличением его кальциевости, и уменьшением количества калия (рис. 1 б). При высоких содержаниях щелочных компонентов, ($K_2CO_3$ + $Na_2CO_3$) = 60/40, амфибол

оказывается нестабилен, его место занимает щелочной расплав. Состав единственного крупного закалочного зерна амфибола, обнаруженного при данных условиях, приведён на графике (рис. 2б).

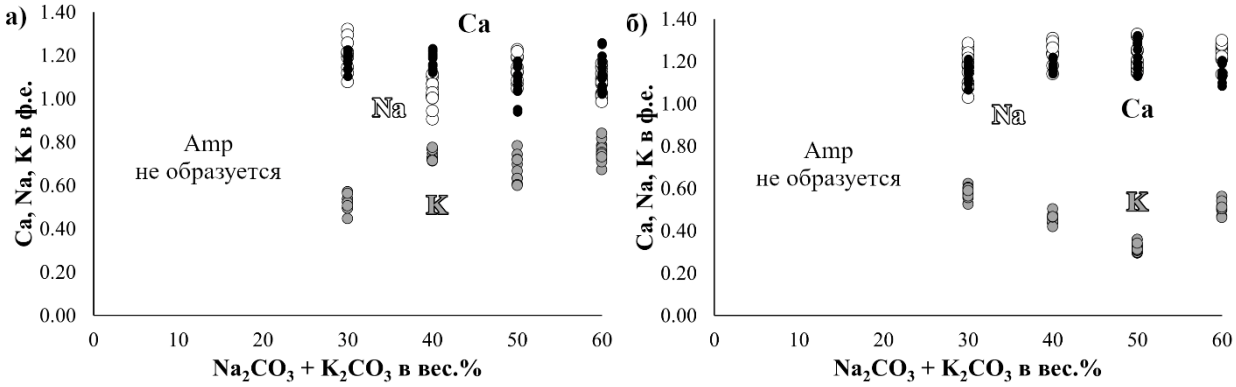



**Рис. 1.** Состав амфибола в зависимости от содержания $Na_2CO_3$+$K_2CO_3$ во флюиде: а) в I серии опытов ($K_2CO_3/Na_2CO_3$ = 50/50); б) во II серии ($K_2CO_3/Na_2CO_3$ = 30/70).

При $K_2CO_3/Na_2CO_3$ = 70/30 образование амфибола оказалось возможным только при соотношении ($K_2CO_3$ +$Na_2CO_3$)/($CO_2$-$H_2O$) = 10/90. С увеличением щелочности флюида амфибол встречается исключительно в виде игл размером до 2 мкн, что характеризует его как закалочную фазу (рис. 2 б). Нестабильность K-рихтерита может обуславливаться осложненным вхождением крупного иона калия в структуру амфибола. Среди продуктов опытов стабильной оказывается ассоциация пироксенов с оливином.

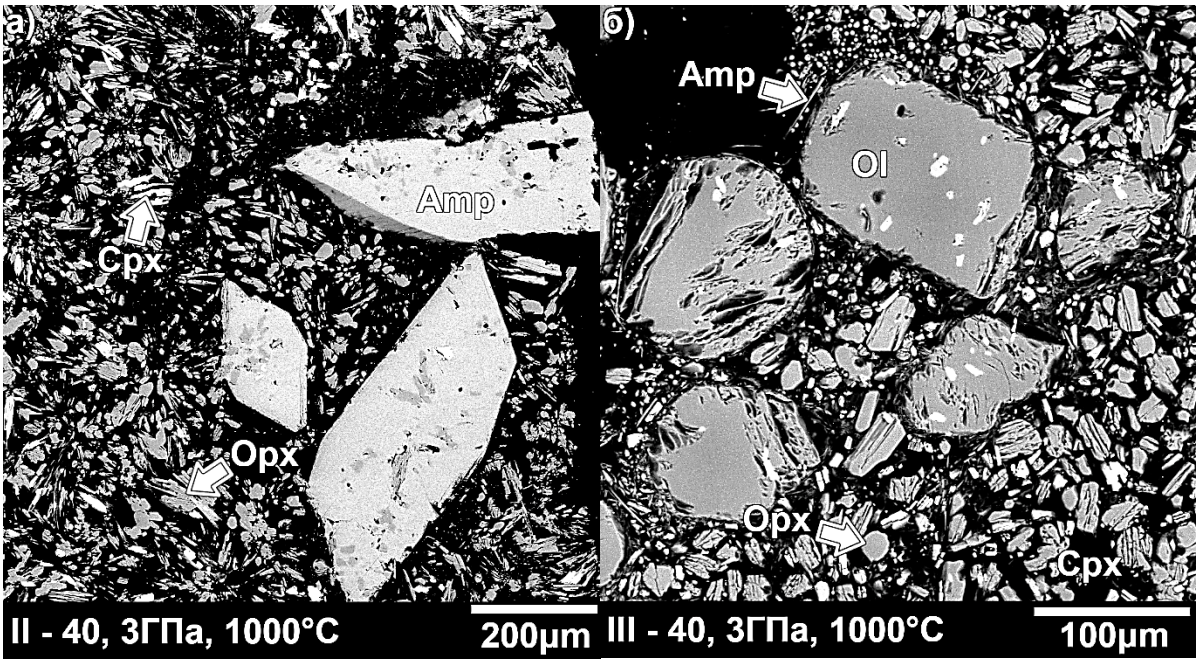



**Рис. 2.** Изображения экспериментальных образцов в отражённых электронах с соотношением ($K_2CO_3$ + $Na_2CO_3$)/($H_2O$+$CO_2$ ) = 40/60 во флюиде: а) образец из II серии опытов, б) образец из III серии. Тёмные призматические включения в амфиболе – ортопироксен, светлые включения в оливине и амфиболе – клинопироксен.

Экстремальные количества $K_2O$ и $Na_2O$ во флюиде приводят к генерации щелочного расплава, а не амфибола. Наиболее благоприятной обстановкой для образования K-рихтерита оказалась ситуация, при которой $K_2O$ сосуществует во флюиде с $Na_2O$ в равном соотношении. Сложность образования K-рихтерита в эксперименте, косвенно обуславливает его редкую встречаемость в природных ксенолитах. Полученные закономерности хорошо воспроизводят особенности минеральных ассоциаций и вариации компонентных составов в перидотитах верхней мантии.

Изучение подобных изменений имеет важное значение для оценки активности щелочных компонентов во флюиде и давления в ходе модального мантийного метасоматоза.

**Литература**

Aoki, K. (1975). Origin of phlogopite and potassic richterite bearing peridotite xenoliths from South Africa. Contributions to Mineralogy and Petrology, 53(3), 145–156. https://doi.org/10.1007/bf00372601

Erlank, A.J., Waters, F.G., Haggerty, S.E., & Hawkesworth, C.J. (1986). Characterisation of metasomatic processes in peridotite nodules contained in kimberlite. International Kimberlite Conference: Extended Abstracts, 4(1), 232-234. https://doi.org/10.29173/ikc1127

O'Reilly S.Y., & Griffin W.L. (2013) Metasomatism and the chemical transformation of rock. Springer: Berlin-Heidelberg, 471-533. https://doi.org/10.1007/978-3-642-28394-9_12

Trønnes, R.G. (2002). Stability range and decomposition of potassic richterite and phlogopite end members at 5-15 GPa. Mineralogy and Petrology, 74(2-4), 129–148. https://doi.org/10.1007/s007100200001

УДК 552.08

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ $MGAL_2O_4$–$MGCR_2O_4$: ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ**

**Матросова Е.А.[1], Бобров А.В.[1,2], Бинди Л.[3], Ирифуне Т.[4]**
[1]*ГЕОХИ РАН, Москва,* [2]*МГУ, Москва,* [3]*Университет Флоренции, Италия,* [4]*Университет Эхиме, Мацуяма, Япония.* (*ekaterina.a.sirotkina@gmail.com)*

**HIGH-PRESSURE TRANSITIONS IN THE SYSTEM $MgAl_2O_4$ – $MgCr_2O_4$ AT 10–24 GPa AND 1600 °C**

**Matrosova E.A.[1], Bobrov A.V.[1,2], Bindi L.[3], Irifune T.[4]**
[1]*GEOKHI RAS, Moscow, Russia* [2]*MSU, Moscow, Russia,* [3]*Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Firenze, Via La Pira 4, Florence, Italy,* [4]*Geodynamics Research Center, Ehime University, Matsuyama, Japan (ekaterina.a.sirotkina@gmail.com)*

**Abstract.** $MgCr_2O_4$ and $MgAl_2O_4$ are the most important end-members of chrome spinel inclusions in natural diamonds and mantle-derived peridotite. The $MgCr_2O_4$ and $MgAl_2O_4$ systems have been deeply studied experimentally. However, high-pressure and high-temperature phase relations in the $MgAl_2O_4$–$MgCr_2O_4$ join have not been studied yet. Our experiments were aimed on the study of phase relations, synthesis of post-spinel phases (with a calcium titanate- and calcium ferrite-type structures) and their solid solutions in the $MgAl_2O_4$–$MgCr_2O_4$ system at 10–24 GPa and 1600 °C.

*Keywords: chromium, aluminium, spinel, post-spinel phases, high-pressure experiment, phase relations, Earth's mantle*

$MgCr_2O_4$ и $MgAl_2O_4$ являются важнейшими миналами в составе шпинелей из включений в алмазах и мантийных ксенолитов. (Sobolev, 1974). Шпинель и Cr-шпинель также широко распространены в изверженных и метаморфических породах в качестве акцессорных минералов.

К настоящему времени накоплен большой объем информации по экспериментальному изучению систем $MgCr_2O_4$ (Ishii et al., 2015) и $MgAl_2O_4$ (Irifune et al., 1991; Akaogi et al., 1999) в широком диапазоне температур и давлений. Однако фазовые отношения в системе $MgCr_2O_4$–$MgAl_2O_4$ до сих пор не изучались. В связи с этим с использованием многопуансонного аппарата высокого давления будет решаться задача экспериментального изучения модельной системы $Mg(Al,Cr)_2O_4$ в широком диапазоне давлений. За основу взята значимая мантийная реакция с участием постшпинелевых фаз: $Mg(Al,Cr)_2O_4$ со структурой шпинели = $MgAl_2O_4$ со структурой кальциоферрита ($CaFe_2O_4$) + $MgCr_2O_4$ со структурой титаната кальция ($CaTi_2O_4$).

Эксперименты по исследованию системы $MgCr_2O_4$–$MgAl_2O_4$ проводились на многопуансонных аппаратах типа Каваи в Геодинамическом исследовательском центре Университета Эхиме (Япония). В опытах использовались кубические пуансоны, изготовленные из WC с треугольной рабочей поверхностью, размер которой составлял 3,0−4,0 мм. Трубчатый $LaCrO_3$ нагреватель помещался в (Mg,Co)O октаэдр с длиной ребра 8−10 мм. Образцы (по два в каждой ячейке) размещали в платиновых капсулах, изолированных от нагревателя втулкой из MgO. Температура в опытах контролировалась с использованием $W_{97}Re_3$−$W_{75}Re_{25}$ термопары. Вариации температуры в ходе опыта находились в пределах ±10 °C. Нагрузку пресса выбирали с учетом калибровки. Для оценки давления использовался метод калибровки при комнатной температуре, основанный на использовании реперных фазовых переходов Bi, ZnS и GaAs (Irifune et al., 2004). Влияние температуры дополнительно корректировалось при использовании фазовых переходов α–β и β–γ оливина (Katsura, Ito, 1989). Вариации давления составляют ~0.5 ГПа (Irifune et al., 1991).

При 10−24 ГПа и 1600 °C был изучен полный диапазон стартовых составов в ряду $MgCr_2O_4$ (MChr)−$MgAl_2O_4$ (Sp) с шагом 10−20 мол. % MChr и 3 ГПа, что позволило синтезировать постшпинелевые фазы широкого разнообразия составов. Основными фазовыми ассоциациями, полученными в опытах, являются $Mg(Al,Cr)_2O_4$ со структурой шпинели (при 10–16 ГПа); $Mg_2Cr_2O_5$ с модифицированной структурой людвигита (mLd) в ассоциации с $(Cr,Al)_2O_3$ эсколаитом/корундом и фазой $Mg(Cr,Al)_2O_4$ со структурой типа титаната кальция (при 14–23 ГПа); $Mg(Cr,Al)_2O_4$ со структурой типа титаната кальция (при давлении более 17 ГПа).

На рис. 1 показана типичная структура полученных образцов. При давлении 12 ГПа стабильна $Mg(Al,Cr)_2O_4$ шпинель, которая представляет собой сплошной массивный агрегат с размерами

отдельных зерен до 200 мкм (рис. 1а). Увеличение давления до 15 ГПа приводит к образованию ассоциации фаз $Mg_2(Al,Cr)_2O_5$ (mLd) и корунда (Cor)/эсколаита (Esk) в результате следующей реакции:

$$2Mg(Cr,Al)_2O_4(MChr/Sp)=Mg_2(Cr,Al)_2O_5(mLd)+(Cr,Al)_2O_3(Esk/Cor) \quad (1)$$

При давлении более 17 ГПа образуется фаза $MgCr_2O_4$ со структурой титаната кальция (Ct) в результате реакции (1). При умеренном содержании хрома в стартовом составе (> 40 мол. % $MgCr_2O_4$) Ct находится в ассоциации с mLd и Esk/Cor. Типичная структура полученных образцов показана на рис. 1б: крупные кристаллы корунда размером >30 мкм в мелкозернистой массе удлиненных зерен Ct и mLd. Увеличение давления в области системы богатой хромом, приводит к образованию монофазового поля $Mg(Cr,Al)_2O_4$ (Ct). $Mg(Cr,Al)_2O_4$ представляют собой крупные кристаллы с размерами отдельных зерен до 150 мкм (рис. 1в).

Для четырех кристаллов шпинели относительно крупного размера и высокого качества с различным содержанием хрома методом монокристальной рентгеновской дифракции были определены структурные особенности. Для всех минералов установлена кубическая сингония с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ и постепенное увеличение параметров элементарной ячейки при вхождении в состав шпинели магнезиохромитового комонен та ($MgCr_2O_4$). Параметры всех гранатов попадают на единый линейный тренд (рис. 1г), в основании которого точка для шпинели ($MgAl_2O_4$) (Petrova et al., 1997), а на окончании точка для чистого магнезиохромита (O'Neill, Dollase, 2014). Установлены следующие структурные формулы и параметры элементарных ячеек шпинелей: $Mg(Al_{1,58}Cr_{0,42})O_4$, $a$ = 8,122(2) Å (обр. 2113-20); $Mg(Al_{1,1}Cr_{0,9})O_4$, $a$ = 8,155(1) Å (обр. 2112-50); $Mg(Al_{0,75}Cr_{1,25})O_4$, $a$ = 8,225(1) Å (обр. 2113-80); $Mg(Al_{0,44}Cr_{1,56})O_4$, $a$ = 8,245(1) Å (обр. 1917-80).

Также методом монокристальной рентгеновской дифракции был изучен один кристалл титаната кальция (Ct) следующего состава: $Mg(Al_{0.35}Cr_{1.65})O_4$. Была установлена ромбическая сингония с пространственной группой *Bbmm* и параметрами ячейки $a$ = 9,458(3), $b$ = 9,662(4), $c$ = 2,843(1) Å, $V$ = 259,80(2) Å$^3$. Вхождение алюминия в состав Ct уменьшает объем элементарной ячейки данной фазы (рис. 1д) по сравнению с чистым $MgCr_2O_4$-Ct (Bindi et al., 2014).

Результаты наших опытов имеют прямое приложение к происхождению хромититов офиолитового комплекса района Luobusa (Ю.Тибет, Китай). Для пород этого комплекса в целом ряде публикаций устанавливаются признаки ультравысокобарической природы, не характерные для большинства подиформных хромититов. К их числу относятся: присутствие алмаза (Robinson et al., 2004; Yang et al., 2007), коэсита (Yang et al., 2007; Yamamoto et al., 2009), стишовита (Yang et al., 2007), рингвудита (Robinson et al., 2004). В последнее время для иллюстрации высокобарической природы хромититов Luobusa привлекаются данные по особенностям состава и взаимоотношений хромсодержащих фаз. P-T параметры образовани хромититов Luobusa обсуждаются петрологами в течение длительного времени. Для хромшпинели из подиформных хромититов в офиолитах Тибета характерно наличие структур распада коэсита, моноклинного и ромбического пироксенов (Yamamoto et al., 2009).

Наличие этих пластинок наряду с микровключениями моноклинного пироксена требуют высокой растворимости $SiO_2$ и CaO в протофазе хромита в виде $CaCr_2O_4$(Kaminskiy et al., 2014), $CaAl_2O_4$ и $Mg_2SiO_4$. По мнению авторов работ, (Yamamoto et al., 2009; Yang et al., 2007), структуры распада силикатных фаз в хромитах являются результатом декомпрессионного разложения более высокобарической фазы со стуктурой кальциоферрита ($CaFe_2O_4$) стабильной при давлении более 12,5 ГПа, обогащенной кремнием и кальцием.

В результате изучения простых систем $MgCr_2O_4$ и $FeCr_2O_4$, Ishii et al. (2015) сделали вывод о максимальном давлении образования хромититов Luobusa. Авторы цитируемой работы считают, что отсутствие в хромититах Лобозы фазовой ассоциации $(Mg,Fe)_2Cr_2O_5$ + $Cr_2O_3$, устойчивой при 12–18 ГПа, указывает на более низкие давления их образования (< 12 ГПа).

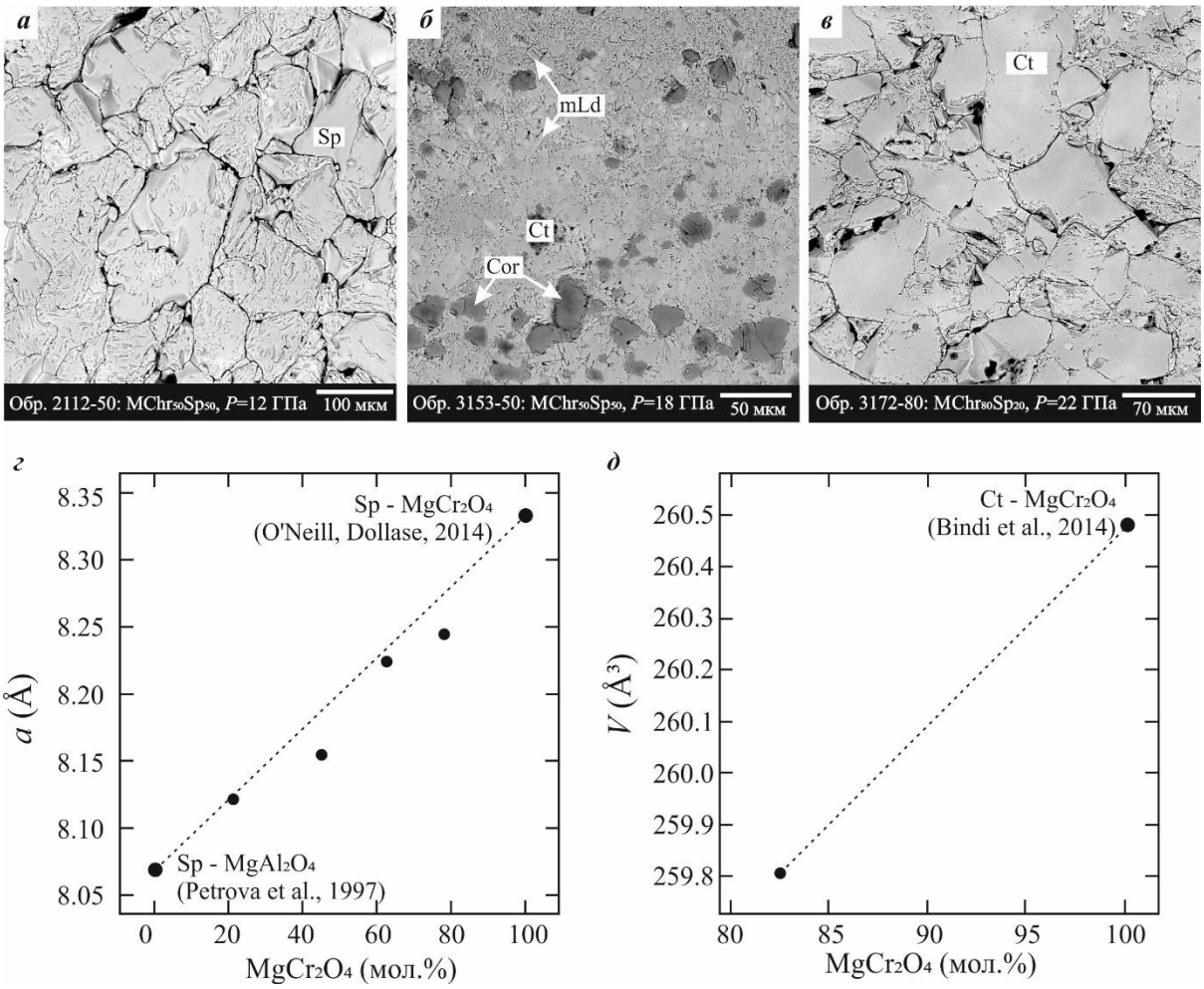



**Рис. 1.** (а-в) - Результаты изучения фазовых отношений в системе $MgAl_2O_4$–$MgCr_2O_4$ при 10–24 ГПа; (г) - Линейный тренд изменения параметра элементарной ячейки минералов группы шпинели ряда $MgAl_2O_4$–$MgCr_2O_4$ в зависимости от состава. Для сопоставления показаны параметры для чистого $MgAl_2O_4$ (Petrova et al., 1997) и $MgCr_2O_4$ (O'Neil, Dollase, 2014); (д) - Линейный тренд изменения объема элементарной ячейки фазы со структурой титаната кальция в ряду $MgAl_2O_4$–$MgCr_2O_4$ в зависимости от состава. Для сопоставления показан объем для чистого $MgCr_2O_4$ - Ct (Bindi et al., 2014);

В этой дискуссии важное значение имеет успешно проведенный Sirotkina et al. (2018) синтез новой фазы $Mg(Mg,Cr,Si)_2O_4$ с искаженной структурой титаната кальция в простой модельной системе *Fo–MChr*. Данная фаза присутствует в широком интервале давлений (12–18 ГПа) и охватывает широкий диапазон стартовых составов, однако имеет узкий диапазон изменения составов (58–63 мол. % *Fo*). Обнаружение данной фазы ставит под сомнение вывод японских исследователей (Yamamoto et al., 2009) и, в свою очередь, ограничивает максимальные давления образования хромититов Luobusa уровнем ~12 ГПа, выше которого располагается поле стабильности *mCt*. Однако, авторы рассматривали системы без алюминия. Добавление Al к стартовым составам позволило нам более точно смоделировать состав подиформных хромититов в офиолитовых комплексах. В связи с этим, становятся необходимыми дальнейшие экспериментальные исследования для оценки конкурирующей реакции между Al и Cr, для изучения структурных особенностей постшпинелевых фаз и P-T параметров их стабильности.

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

**Литература**

Akaogi M., Hamada Y., Suzuki T., Kobayashi M., Okada M. 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. 1999. V. 115(1). P. 67-77.

Bindi L., Sirotkina E., Bobrov A.V., Irifune T. X-ray single-crystal structural characterization of $MgCr_2O_4$, a post-spinel phase synthesized at 23 GPa and 1600 C. // J Phys Chem Solids. 2014. V. 75(5). P. 638-641.

Irifune T., Fujino K., Ohtani E. A new high- pressure form of $MgAl_2O_4$. // Nature. 1991. V. 349. P. 409–411.

Irifune T., Kurio A., Sakamoto S., Inoue T., Sumiya H., Funakoshi K. Formation of pure polycrystalline diamond by direct conversion of graphite at high pressure and high temperature. // Phys. Earth Planet. Inter. 2004. V. 143. P. 593–600.

Ishii T., Kojitani H., Fujino K., Yusa H., Mori D., Inaguma Y., Matsushita Y., Yamaura K., Akaogi M. High-pressure high-temperature transitions in $MgCr_2O_4$ and crystal structures of new $Mg_2Cr_2O_5$ and post-spinel $MgCr_2O_4$ phases with implications for ultra-high pressure chromitites in ophiolites. // Am. Mineral. 2015. V. 100. P. 59–65.

Kaminsky F., Wirth R. Microinclusion of lower-mantle rock in diamond // Geophysical Research Abstracts. 2014. V. 16. EGU2014-preview.

Katsura T., Ito E. The system $Mg_2SiO_4$–$Fe_2SiO_4$ at high pressure and temperatures: precise determination of stabilities of olivine, modified spinel and spinel. // J. Geophys. Res. 1989. V. 94. P. 15663–15670.

O'Neill HStC; Dollase W.A. Crystal structures and cation distributions in simple spinels from powder XRD structural refinements: $MgCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$, $Fe_3O_4$ and the temperature dependence of the cation distribution in $ZnAl_2O_4$ // Phys Chem Mineral. 1994. V. 20. P. 541-555.

Petrova M.A., Mikirticheva G.A., Novikova A.S., Popova V.F. Spinel solid solutions in the systems $MgAl_2O_4$–$ZnAl_2O_4$ and $MgAl_2O_4$–$Mg_2TiO_4$. // J Material Res. 1997. V. 12(10). P. 2584–2588.

Robinson P.T., Bai W.-J., Malpas J., Yang J.-S., Zhou M.-F., Fang Q.-S., Hu X.-F., Cameron S., Standigel H. Ultra-high pressure minerals in the Luobusa Ophiolite, Tibet, and their tectonic implications. // In: Malpas, J., Fletcher, C.J.N., Ali, J.R., Aitchison, J.C. (Eds.), Aspects of the Tectonic Evolution of China. Geological Society of London. 2004. P. 247–271.

Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Irifune T. 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 Mineral 2018. V. 103(1). P. 151-160.

Sobolev N.V. Deep-seated inclusions in kimberlites and the problem of the Upper Mantle composition. 1974.

Yamamoto S., Komiya T., Hirose K., Maruyama S. Coesite and clinopyroxene exsolution lamellae in chromites: In-situ ultrahigh-pressure evidence from podiform chromitites in the Luobusa ophiolite, southern Tibet. // Lithos. 2009. V. 109. P. 314-322.

Yang J.-S., Dobrzhinetskaya L., Bai W.-J., Fang Q.-S., Robinson P.T., Zhang J., Green H.W. Diamond- and coesite-bearing chromitites from the Luobusa ophiolite, Tibet. // Geology. 2007. V. 35. P. 875–878.

УДК 552.112

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ.**

**Сокол А.Г.[1], Заикин П.А.[2], Заикина О.О.[3], Сокол И.А.[1 1]**
*ИГМ СО РАН, Новосибирск,[2] НИОХ СОРАН, Новосибирск, [3] ИК СО РАН, Новосибирск, (sokola@igm.nsc.ru)*

**FORMATION OF ORGANIC MOLECULES AT HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES: EXPERIMENTAL CONSTRAINTS.**

**Sokol A.G.[1], Zaikin P.A.[2], Zaikina O.O.[3], Sokol I.A. [1 1]**
*IGM SB RAS, Novosibirsk, [2]NIOCH SB RAS, Novosibirsk, [3]BIC SB RAS,(sokola@igm.nsc.ru)*

**Abstract.** Experiments at high pressures and temperatures make it possible to reproduce the processes that determine the formation of organic molecules under the conditions of the Earth's mantle. In a first approximation, we reconstructed the chemical processes associated with the formation of hydrocarbons at P-T-$fO_2$ parameters close to the conditions in the mantles of terrestrial planets. The available data unambiguously confirm the formation of hydrocarbons by hydrogenation of various carbon sources under conditions with low oxygen fugacity. Carbonates, carbon dioxide, elemental carbon in the form of diamond, graphite or amorphous carbon, and finally metal carbides can act as sources for the formation of hydrocarbons. Under low $fO_2$ and high $fH_2$ conditions, the formation of light linear alkanes predominates. With an increase in $fO_2$, the condensation of light alkanes into heavier ones begins. The presence of metal oxides stimulates isomerization and dehydrocyclization, leading to the formation of branched alkanes and arenes. In nitrogen-bearing systems, methanimine is formed, an aza-analog of formaldehyde, which can participate in the formation of amino acids, alternatively to the formaldehyde pathway.

*Keywords: mantle, subduction, fluid, hydrocarbons, slab-mantle interaction, water, carbon dioxides*

В последнее время существенно возрос интерес к реконструкции процессов глубинного фазообразования с участием углеводородов. Это связано с тем, что в ряде работ, в том числе в работах Н.В. Соболева с соавторами (Sobolev et al., 2019a, 2019b; Tomilenko et al., 2018) углеводороды обнаружены во включениях в алмазах и в глубинных минералах из кимберлитов Якутии, а также в алмазах из рассыпных месторождений Урала. Кроме того, они зафиксированы в сверхглубинных алмазах (Smith et al., 2016). Термодинамические расчеты и эксперименты с органическими веществами подтверждают стабильность углеводородов в мантийном флюиде при $fO_2$ ниже углероднасыщенного «водного максимума» (Sokol et al., 2017a, 2017b; Stachel and Luth, 2015). Модель, разработанная в работе (Stachel and Luth, 2015) связывает генезис алмаза с взаимодействием деплетированных перидотитов субкратонной мантии с восходящими углеводородными флюидами.

В этой статье обобщены данные экспериментов при давлении 5,5-7,8 ГПа и температуре 1000–1400 ºС, проведенных нами на многопуансонном аппарате БАРС. В первой серии экспериментов в качестве исходных веществ использовали природный графит (99.99 % C), который по данным ИСП-МС содержит 53 ppm Fe, 9 ppm Mo, и следовые количества других элементов (Sokol et al., 2019a). Графит был высушен при температуре 110 °C в течение как минимум 30 дней. Кроме того, в экспериментах использован аморфный углерод $^{13}C$ (99 %, Cambridge Isotope Laboratories, Inc.), перед использованием отожженный в токе гелия при 1000 °C в течение 10 часов. Синтетический алмаз (АСМ-20/14, 14–20 мкм) был прокаленна воздухе при температуре 700 °C в течение 1 часа. Исходные вещества помещались в Pt или Au ампулы диаметром 2 мм.

Во второй серии экспериментов были использованы смеси Fe, Ni, или $Fe_3C$ с графитом (все реагенты чистотой> 99.99 %). Порошки железа и никеля (10–50 мкм) были предварительно очищены отжигом в токе водорода при 600 °C в течение 1 часа. $Fe_3C$ был синтезирован при 6,3 ГПа и 1400 °C. Образцы с пониженным содержанием углерода помещались в $Al_2O_3$ контейнер, а богатые углеродом образцы – в графитовый контейнер. Контейнеры помещались в Pt или Au ампулы диаметром 2 мм. Все ампулы герметично заваривались высокочастотной импульсной дуговой сваркой с использованием аппарата PUK-4U (Lampert Werktechnik GmbH, Germany). Важно отметить, что в наших экспериментах не применялись органические вещества. Для контроля фугитивности водорода ($fH_2$) в образцах использовали двухампульную методику. Во внешние

толстостенные ампулы из Fe или Mo в качестве источника воды помещали тальк. Реакция воды с материалом ампул из Fe или Mo обеспечивала генерацию водорода на уровне буферов IW+$H_2O$ (железо-оксид железа(II)) или MMO+$H_2O$ (молибден-оксид молибдена (IV)). Анализ закаленных флюидов проводили методом хромато-масс-спектрометрии с использованием прибора Thermo Scientific Focus GS/DSQ II Series Single Quadrupole MS (ИГМ СО РАН). Для специальных задач (определение молекулярной формулы компонентов флюида) использовали масс-спектроскопию высокого разрешения Thermo Fisher Scientific Double Focusing System (DFS) (НИОХ СО РАН).

В рамках первой серии выполнены эксперименты с $^{13}C$ аморфным углеродом и флюидом при 6,3 ГПа, 1200 ºС и контролируемой $fH_2$. Впервые в экспериментах по синтезу углеводородов (УВ) получены изотопно-чистые $^{13}C$ алканы. Их появление в образцах доказывает прямой синтез углеводородов из неорганических веществ и исключает даже локальное загрязнение образцов органическими соединениями. После первого эксперимента при 2 ГПа и комнатной температуре из ампулы выделилось лишь незначительное количество адсорбированных газов. После второго эксперимента, выполненного при 6,3 ГПа, 1200 ºС длительностью 1 минута, зафиксирована

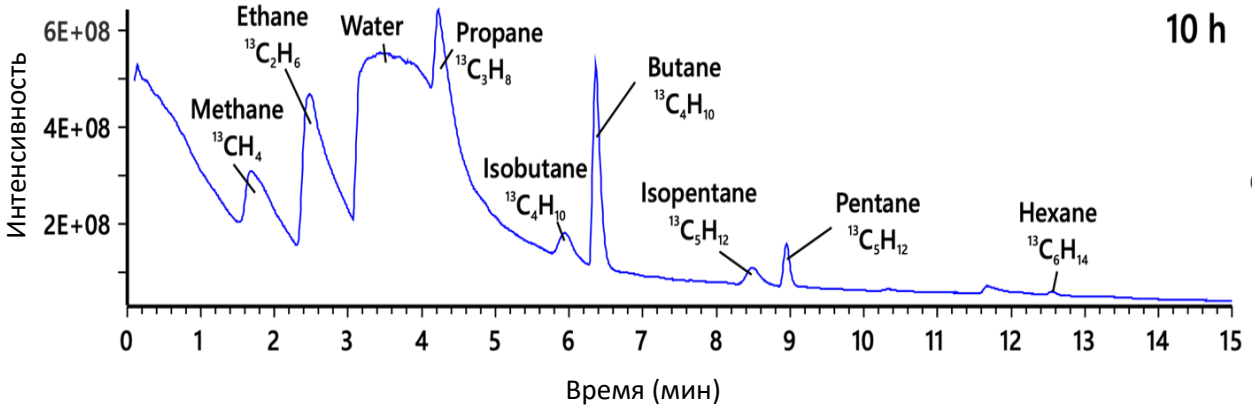



**Рис. 1**. Фрагмент хроматограммы (TIC) для закаленного флюида, полученного в эксперименте длительностью 10 часов.

массовая десорбция $CO_2$ и $H_2O$, а также начало синтеза углеводородов. После третьего эксперимента длительностью 10 часов образовалось большое количество $^{13}C$ алканов и изо-алканов, а также значительный объем воды, по-видимому, за счет восстановления $CO_2$ (Рис. 1). На Рис. 2 приведен состав флюидов, полученных при гидрогенизации графита при 6,3 ГПа и 1200–1400 ºС. Во флюидах, полученных в Pt ампулах при 1200–1400 ºС, преобладают легкие алканы ($C_2>C_1>C_3>C_4$). Отношение $CH_4/C_2H_6>1$ наблюдается во флюидах, полученных в Au ампулах при 1200ºС. Согласно нашим оценкам, Pt, по-видимому, катализирует конденсацию метана на стенках ампул при его высоком парциальном давлении в образце.

Кинетика образования углеводородов за счет реакции гидрогенизации графита и алмаза изучена с использованием метода контроля степени разбавления атмосферного (захваченного при сборке ампул) азота. Установлено, что в реакции с графитом при 1200 и 1400 ºС фиксируется лавинообразное увеличение количества легких алканов с ростом длительности экспериментов. Увеличение давления приводит к заметному росту отношение $CH_4/C_2H_6$ в продуктах гидрогенизации графита. В тоже время образование углеводородов в реакции с алмазом идет с заметно меньшей скоростью, чем с графитом. Добавки $H_2O$, $H_2{}^{18}O$ позволили нам продемонстрировать, что при использованных P-T-$fH_2$ параметрах вода не участвует в образовании УВ.

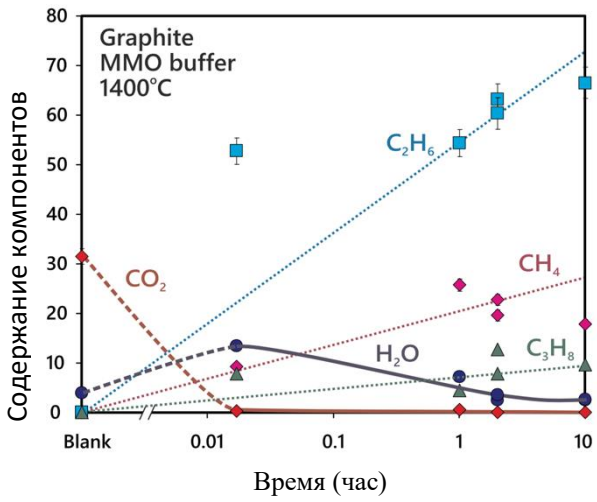



**Рис. 2.** Состав закаленных флюидов из Pt ампул

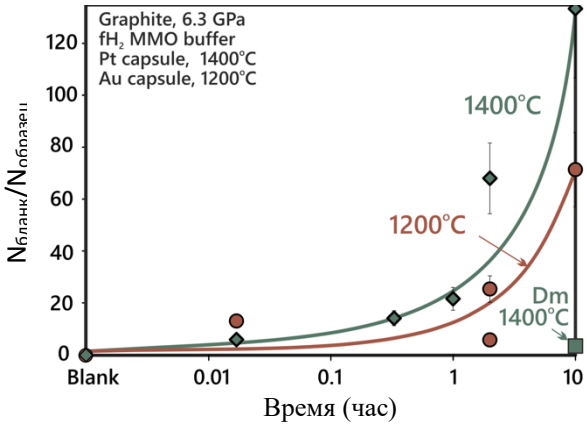



**Рис. 3.** Состав закаленных флюидов из Pt ампул

Образование углеводородов за счет взаимодействия флюида с железом и карбидом железа выполнено при 6,3 ГПа и 1000–1400 ºС. В экспериментах второй серии установлено, что реакции железа или карбида железа с водным флюидом обеспечивают $fH_2$ необходимую и достаточную для синтеза углеводородов при мантийных параметрах. При 6,3 ГПа и 1200 ºС отношение $CH_4/C_2H_6$ в закаленном флюиде снижается с увеличением концентрации углерода и уменьшением содержания железа в системе. При этом растет общее количество флюида.

В настоящее время процессы образования УВ активно исследуются также с использованием алмазных наковален. Сопоставление использованных методик на различных установках высокого давления показывает, что каждый из подходов имеет свои сильные и слабые стороны. В частности, проведение эксперимента в алмазных наковальнях позволяет проводить анализ состава флюида *in situ*, но при этом отсутствует возможность буферировать $fH_2$.Образование малого количества флюида затрудняет анализ его состава традиционными аналитическими методами, например, хроматографическими. Основным недостатком экспериментов на многопуансонных аппаратах является необходимость закалки флюидов перед анализом. Обобщение данных показывает, что высокая $fH_2$ в наших экспериментах способствует синтезу легких линейных углеводородов $C_1$-$C_6$ при мантийных P-T параметрах. В алмазных наковальнях из-за диффузии водорода за пределы образца с повышением $fO_2$ наблюдается конденсация легких алканов в более тяжелые. Присутствие оксидов металлов стимулирует изомеризацию и дегидроциклизацию, приводящую к образованию разветвленных алканов и аренов.

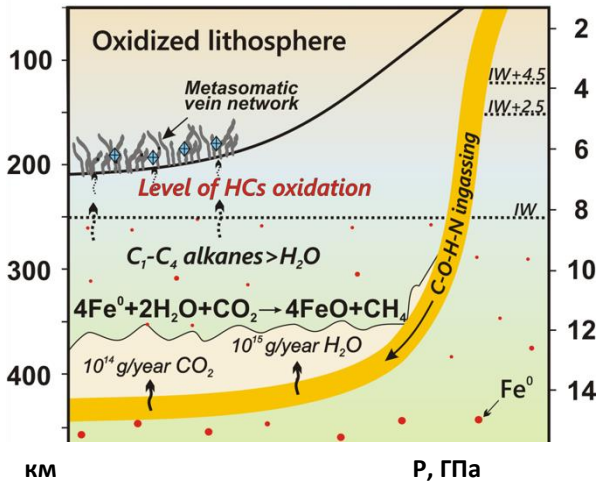



**Рис. 4.** Модель образования углеводородов при взаимодействии субдукционных флюидов с металлсодержащей мантией.

В связи с разработкой глубинного цикла азота актуальным становится изучение стабильности азотсодержащих компонентов мантийных флюидов. Как было показано ранее в нашей работе (Sokol et al., 2017b), при мантийных *P*- *T* параметрах $N_2$ оказывается стабилен в окислённых богатых азотом флюидах, а $NH_3$ – в резко восстановленных, при редокс условиях буфера IW. При этом в бедном азотом C-O-H-N флюиде, полученном при 6,3 ГПа, и 1000–1200□С и высокой $fH_2$, впервые с помощью ГХ-МС и масс-спектроскопии высокого разрешения обнаружен метанимин ($CH_3N$) – аза-аналог формальдегида (Sokol et al., 2019b). Экспериментально зафиксированная масса молекулярного иона ($M^+$ m/z: 29,0250) близка к расчетной ($M^+$ m/z: 29,0260).

В работе обобщены важные для реконструкции процессов образования углеводородов в мантии экспериментальные

данные (Рис. 4). Реакция $H_2O$-содержащих субдукционных флюидов с металл-насыщенной мантией обеспечивает достаточную для образования углеводородов $fH_2$. Графит, алмаз и карбид железа, необходимые для синтеза углеводородов, могут появляться за счет взаимодействия самородного железа с карбонатами или $CO_2$. Гидрогенизация графита, алмаза и карбида железа может обеспечивать синтез углеводородов при мантийных *P-T* параметрах. Соотношение количеств субдуцируемых в мантию $H_2O$+$CO_2$, а также металлического Fe в зонах взаимодействия слэб-мантия могли определять масштаб и длительность генерации углеводородов по этому механизму. По-видимому, он мог функционировать относительно короткое время, сразу после начала субдуцирования океанической коры на мантийные глубины. Полученные данные позволили сформулировать нам следующие выводы. Реакции флюида с фазами, моделирующими состав самородного железа, и источниками углерода (графитом, аморфным углеродом, алмазом и др.) при P–T–$fH_2$ условиях восстановленной мантии могут обеспечивать генерацию сложных углеводородных систем, преимущественно состоящих из легких алканов. Концентрация углерода и металлического железа в модельных системах существенно влияют на состав образующихся алканов. Условия, благоприятные для образования УВ, существуют в зонах, в которых $H_2O$-, $CO_2$-содержащие субдукционные флюиды взаимодействуют с металл-насыщенной мантией. Метанимин ($CH_3N$) может быть важным компонентом бедных азотом мантийных флюидов.

*Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН. Авторы благодарны А.А. Томиленко, Т.А. Бульбаку и А.А. Нефедову за сотрудничество.*

**Литература**

Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Логвинова А.М., Сонин В.М., Соболев Н.В. Особенности состава летучих компонентов в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии). Доклады Академии наук. 2018 а. Т. 481. № 3. С. 310-314.

Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Richardson S.H. and Wang W. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle. Science, 2016, 354, 1403–1405.

Sobolev N.V., Logvinova A.M., Tomilenko A.A., Wirth R., Bul'bak T.A., Luk'yanova L.I., Fedorova E.N., Reutsky V.N., Efimova E.S. Mineral and fluid inclusions in diamonds from the Urals placers, Russia: Evidence for solid molecular $N_2$ and hydrocarbons in fluid inclusions. Geochim. Cosmochim. Acta, 2019a, 266, 197–219.

Sobolev N.V., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Logvinova A.M. Composition of hydrocarbons in diamonds, garnet, and olivine from diamondiferous peridotites from the Udachnaya pipe in Yakutia, Russia. Engineering, 2019b, 5, 471–478

Sokol A.G., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Palyanova G.A., Sokol I.A., Palyanov Y.N. Carbon and Nitrogen Speciation in N-poor C-O-H-N Fluids at 6.3 GPa and 1100–1400 °C. Sci. Rep., 2017a, 7, 1-19.

Sokol A.G., Palyanov Y.N., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Palyanova G.A. Carbon and nitrogen speciation in nitrogen-rich C-O-H-N fluids at 5.5-7.8 GPa. Earth Planet. Sci. Lett., 2017b, 460, 234-243.

Sokol, A.G., Tomilenko, A.A., Bul'bak, T.A., Sokol, I.A., Zaikin, P.A., Palyanova, G.A., & Palyanov, Y.N. Hydrogenation of carbon at 5.5–7.8 GPa and 1100–1400 C: Implications to formation of hydrocarbons in reduced mantles of terrestrial planets. Phys. Earth Planet. Int. 2019, 291, 12-23.

Sokol, A., Tomilenko, A., Sokol, I., Zaikin, P., Bul'bak, T. Formation of hydrocarbons in the presence of native iron under upper mantle conditions: Experimental constraints. Minerals 2020, 10(2), 88.

Sokol, I., Sokol, A., Bul'bak, T., Nefyodov, A., Zaikin, P., Tomilenko, A. C-and N-bearing species in reduced fluids in the simplified C–O–H–N system and in natural pelite at upper mantle P–T conditions //Minerals, 2019, 9(11), 712.

Stachel, T., Luth, R.W. Diamond formation -Where, when and how? // Lithos, 2015, 220, 200-220.

УДК543.42

**КР-СПЕКТРОСКОПИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО БРУНОГАЙЕРИТА ($FE_2GEO_4$) ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 30 ГПА.**

**Спивак А.В.[1], Боровикова Е.Ю.[2], Сеткова Т.В.[1], Захарченко Е.С.[1].**
*[1]ИЭМ РАН (Черноголовка), [2]МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва) (spivak@iem.ac.ru)*

**RAMAN SPECTROSCOPY OF SYNTHETIC BRUNOGEIERITE ($Fe_2GeO_4$) AT PRESSURE UP TO 30 GPa.**

**SpivakA.V.[1], Borovikova E. Yu.[2], Setkova T.V.[1], Zakharchenko E.S.[1].**
*[1]IEM RAS (Chernogolovka), [2]Lomonosov MSU (Moscow) (spivak@iem.ac.ru)*

**Abstract.** For synthetic brunogeierite, Raman spectroscopic study was carried out at pressures up to 30 GPa using a diamond anvil cell. The Raman spectra of $Fe_2GeO_4$ crystal consist of an intense main band at 756 $cm^{-1}$ and three less intense bands at ~ 644, 302, and ~ 205 $cm^{-1}$ at normal conditions. All five bands inherent in the spectrum of cubic spinel could be traced in high pressure spectra. A gradual change in the Raman spectra is observed at high pressure. This allows us to conclude that there is no sharp rearrangement of the structural type under pressure up to 30 GPa.

*Keywords - spinel, germanium, germinate, Raman spectroscopy, high pressure, lattice dynamic calculations, phase transition*

Бруногайерит редкий минерал, германат железа, со структурным типом шпинели. На основе расчетов валентности связей, выполненных с использованием структурной модели бруногайерита, полученной с использованием данных рентгеновской дифракции монокристаллов (Welch et al., 2001), идеальная формула конечного члена бруногайерита была переопределена как $(Fe^{2+})_2Ge^{4+}O_4$ (Cempírek, Groat 2013).

Геохимическое сходство кремния с германием позволяет использовать германиевые аналоги силикатных минералов в качестве моделей высокого давления для изучения фазовых соотношений. Химические деформации, которые могут возникать в структурах силикатных фаз при входе бóльшего катиона Ge, эквивалентны изменениям в структурах под высоким давлением. Поскольку шпинель $Mg_2GeO_4$ является аналогом рингвудита $\gamma$-$Mg_2SiO_4$. Бруногайерит $Fe_2GeO_4$ также является аналогом аренсита $\gamma$-$Fe_2SiO_4$ и может использоваться для моделирования поведения последнего при высоком давлении.

Задачи данной работы – *in situ* КР-спектроскопическое исследование синтетического бруногайерита при давлениях до 30 ГПа, определение возможных фазовых переходов с использованием экспериментальных данных, фактор-группового анализа колебаний и моделирования динамики решетки на основе структурных данных бруногайерита.

Синтетические кристаллы бруногайерита были получены размером до 500 мкм в автоклаве в результате взаимодействия раствора борной кислоты на металлическую железную проволоку в присутствии оксида германия ($GeO_2$) при температуре 600 °C и давлении 100 МПа в ИЭМ РАН.

Синтезированные кристаллы изучались на сканирующем электронном микроскопе CamScanM2300 (VEGA TS 5130MM) со спектральным анализатором Link INCA Energy-350 в ИЭМ РАН. Для изучения структурных особенностей бруногайерита при нормальных условиях и под давлением использовался метод спектроскопии комбинационного рассеяния. КР-спектры образцов снимались на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70ºC детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с непрерывным твердотельным одномодовым лазером с длиной волны излучения 532 нм. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 50´ в пятно диаметром ~5 μm. Интенсивность возбуждения непосредственно перед образцом составляла ~0.7 мВт. Время накопления сигнала составляло 540 сек (3x180 сек). КР-спекрты бруногайерита в ячейке с алмазными наковальнями были получены при давлениях до 30 ГПа с шагом 1-2 ГПа. В качестве среды, передающей давление, использовался NaCl. Полученные спектры обработаны в программе Fytik 1.3.1.

Синтетический бруногайерит $(Fe^{2+})_2Ge^{4+}O_4$ кристаллизуется в пространственной группе (*Fd3m*), имеет структуру шпинели. Фактор-групповой анализ предлагает пять допустимых полос колебаний в КР-спектре: $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$. Полученные КР-спектры при нормальных условиях синтетического кристалла бруногайерита состоят из основной интенсивной полосы при 756 $см^{-1}$ и трех менее

интенсивных полос ~ 644, 302 и ~ 205 см$^{-1}$. Полосы ~ 756 см$^{-1}$ ($A_{1g}$) и ~ 644 см$^{-1}$ ($F_{2g}$) соответствуют симметричным и асимметричным валентным колебаниям тетраэдров $GeO_4$, и аналогичны полосам колебаний $SiO_4$ тетраэдра при ~840 и ~790 см$^{-1}$ в спектре рингвудита γ-$Mg_2SiO_4$. Полоса 302 см$^{-1}$ отнесена к деформационным симметричным колебаниям ($E_g$) $GeO_4$.

На рисунке 1 представлены КР-спектры для природного и синтетического бруногайерита в сравнении с аренситом и Ge-рингвудитом при нормальных условиях.

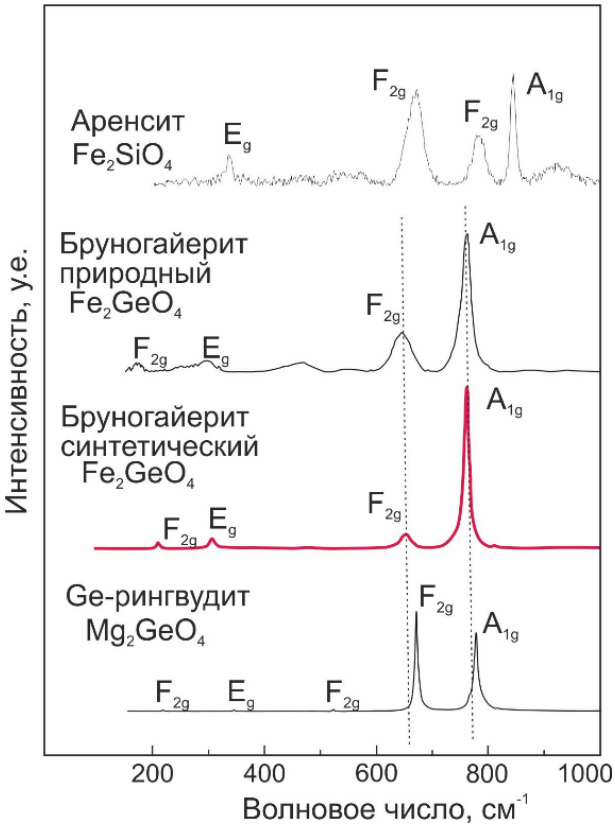



**Рис. 1.** КР-спектры $Fe^{2+}$ и / или $Ge^{4+}$ $A^{2+}{}_2B^{4+}O_4$ шпинелей. Аренсит γ-$Fe_2SiO_4$ (https://rruff.info/X050109); природный бруногайерит $Fe_2GeO_4$ (https://rruff.info/%20R090012); синтетический бруногайерит $Fe_2GeO_4$ (данная работа); Ge-рингвудит γ-$Mg_2GeO_4$ (Thomas et al., 2008).

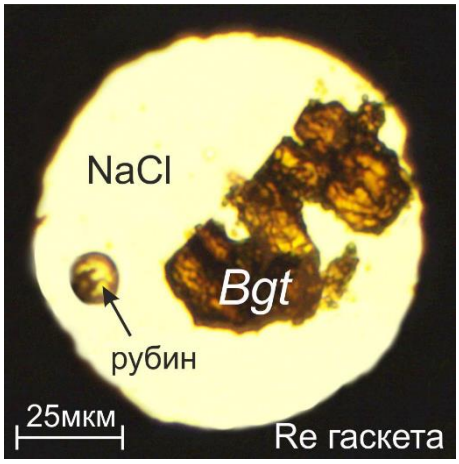



**Рис. 2.** Микрофотография рабочего объема в рениевой гаскете с образцом бруногайрита (*Bgt*), датчиком давления при 4,2 ГПа.

Ранее шпинель $Fe_2GeO_4$ в условиях высокого давления не исследовалась. Возможное структурное искажение бруногайерита $Fe_2GeO_4$ изучалось при низких температурах. Структурные переходы не обнаружены вплоть до T ~ 8 K (Barton et al., 2014). Другие шпинели германия демонстрируют иное поведение в условиях высокого давления (Yamanaka et al., 2008). Шпинели $Co_2GeO_4$ и $Ni_2GeO_4$ распадаются на изохимические оксидные смеси при 250 кбар и температуре 1400–1800 °C. $Mg_2GeO_4$ при атмосферном давлении находится в двух полиморфных модификациях: оливин и рингвудит со структурой кубической шпинели. Ожидаются постшпинелевые превращения $Mg_2GeO_4$ (ильменит $MgGeO_3$ + MgO или/и перовскит + MgO).

Аренсит γ-$Fe_2SiO_4$ является химически наиболее близким к соединению бруногейерита. Показан возможный фазовый переход γ-$Fe_2SiO_4$ примерно при 30 ГПа в ромбоэдрическое искажение кубической структуры (Greenberg et al., 2011), при этом другими исследователями была идентифицирована ромбическая кристаллическая структура (пространственная группа *Imma*) примерно при 34 ГПа, характеризующуюся изменением координации количество атомов кремния от 4 до 6 (Yamanaka et al., 2015).

КР-спектроскопия может быть мощным инструментом для исследования структурных искажений. Спектры комбинационного рассеяния синтетического монокристалла бруногайерита при давлениях до 30 ГПа представлены на Рис. 3. При низких давлениях (1-2 ГПа) полоса деформационных асимметричных колебаний тетраэдра GeO4 проявляется при ~ 475 см$^{-1}$. Все пять полос, присущих спектру кубической шпинели, прослеживаются в спектрах высокого давления.

Четыре из них смещаются в сторону более высоких волновых чисел, отражая уменьшение межатомных расстояний. Полоса ~ 220 см$^{-1}$ очень стабильна по частоте. Наблюдается постепенное изменение спектров КР, что позволяет сделать вывод об отсутствии резкой перестройки структурного типа. Ge очевидно остается тетраэдрически координированным до 30 ГПа. При этом появляются некоторые дополнительные полосы спектрах, полученных при высоком давлении (рис. 3).

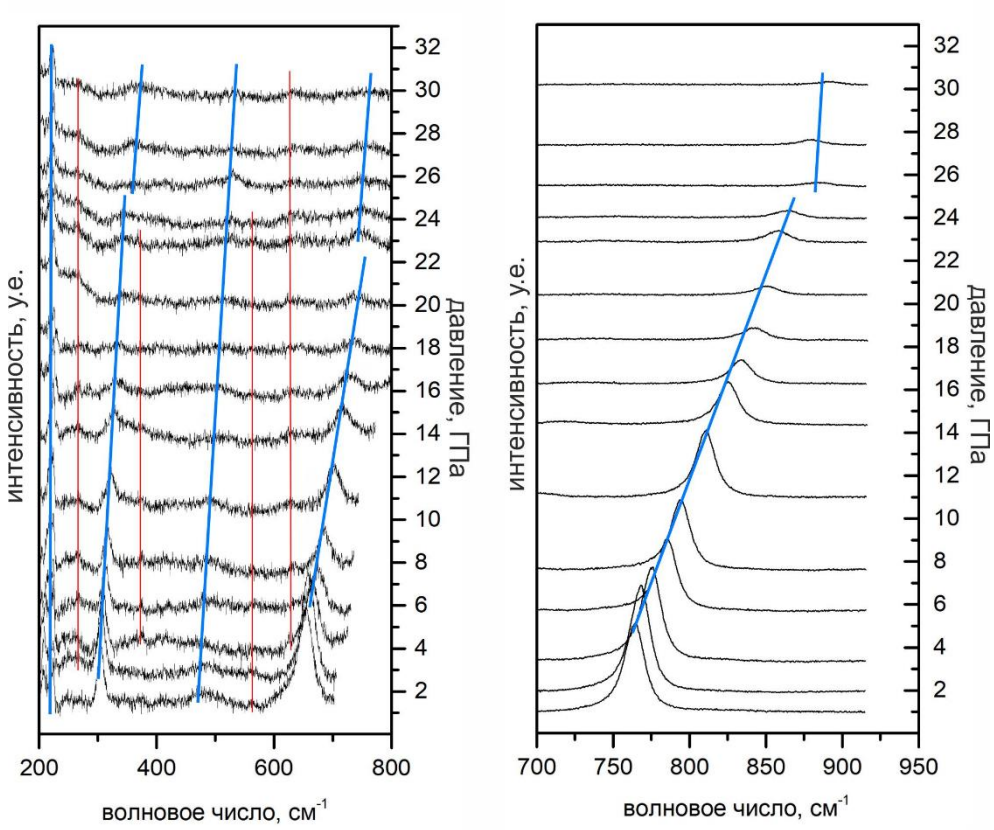



**Рис. 3.** Изменение КР-спектров синтетического бруногайерита при барическом воздействии. Голубые линии – тренды изменения положения основных пяти полос, присущих спектру кубической шпинели, красные – изменение положения дополнительных полос.

Исследования различных шпинелей методом КР-спектроскопии при высоком давлении показали, что при переходе от одной модификации к другой или разложении две фазы или исходная фаза и продукты разложения могут сосуществовать в широком диапазоне давлений (до Δ = 16 ГПа) (Wang et al., 2020; Wang et al., 2002, 2003). Этот процесс наблюдается в КР-спектре по постепенному уменьшению интенсивности полос начальной фазы и увеличению интенсивности полос преобразованной фазы или фаз распада. В спектрах $Fe_2GeO_4$ мы наблюдали наличие дополнительных полос в более широком диапазоне давлений (от 1,5 до 30 ГПа). Дополнительно было проведено моделирование динамики решетки на основе структурных данных бруногайерита и анализ возможных искажений спектра при понижении кубической симметрии структуры до тетрагональной или ромбоэдрической.

*Работа выполнена в рамках государственных заданий АААА-А18-118020590140-7 и АААА-А18-118020590140-6 Института экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН.*

**Литература**

Cempírek J., L.A. Groat, Note on the formula of brunogeierite and the first bond-valence parameters for Ge2+, J. Geosci. 58 (2013) 71–74.

Greenberg E., L.S. Dubrovinsky, C. McCammon, J. Rouquette, I. Kantor, V. Prakapenka, G.K. Rozenberg, M.P. Pasternak, Pressure-induced structural phase transition of the iron end-member of ringwoodite (γ-Fe2SiO4) investigated by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy, Am. Mineral. 96 (2011) 833–840. https://doi.org/10.2138/am.2011.3647.

Thomas S.M., M. Koch-Müller, V. Kahlenberg, R. Thomas, D. Rhede, R. Wirth, B. Wunder, Protonation in germanium equivalents of ringwoodite, anhydrous phase B, and superhydrous phase B, Am. Mineral. 93 (2008) 1282–1294.

Wang C.P., S.R. Shieh, A.C. Withers, X. Liu, D. Zhang, S.N. Tkachev, A.E. Djirar, T. Xie, J.D. Rumney, Raman and X-ray diffraction study of pressure-induced phase transition in synthetic Mg2TiO4, Sci. Rep. 10 (2020) 1–12.

Wang Z., H.S.C. O'Neillb, P. Lazorc, S.K. Saxena, High pressure Raman spectroscopic study of spinel MgCr2O4, J. Phys. Chem. Solids. 63 (2002) 2057–2061.

Wang Z., S.K. Saxena, P. Lazor, H.S.C. O'Neill, An in situ Raman spectroscopic study of pressure induced dissociation of spinel NiCr2O4, J. Phys. Chem. Solids. 64 (2003) 425–431.

Welch M.D., M.A. Cooper, F.C. Hawthorne, The crystal structure of brunogeierite, Fe2GeO4 spinel, Mineral. Mag. 65 (2001) 441–444.

Yamanaka T., A. Kyono, Y. Nakamoto, S. Kharlamova, V.V. Struzhkin, S.A. Gramsch, H.K. Mao, R.J. Hemley, New structure of high-pressure body-centered orthorhombic Fe2SiO4, Am. Mineral. 100 (2015) 1736–1743. https://doi.org/10.2138/am-2015-4744.

УДК 549.01

**ФОРМИРОВАНИЕ И СТАБИЛЬНОСТЬ АРЕНСИТА Г-$FE_2SIO_4$ ПРИ 15-20 ГПА**

**Спивак А.В., Литвин Ю.А., Захарченко Е.С.**
*ИЭМ РАН, Черноголовка, (spivak@iem.ac.ru)*

**FORMATION AND STABILITY OF AHRENSITE γ-$Fe_2SiO_4$ AT 15-20 GPa**

**Spivak A.V., Litvin Yu.A., Zakharchenko E.S.**
*IEM RAS, Chernogolovka (spivak@iem.ac.ru)*

**Abstract.** A series of experiments was carried out to study phase relations within the polythermal section $(Mg_2SiO_4)_{70}$(Carb*)$_{30}$ - $(Fe_2SiO_4)_{70}$(Carb*)$_{30}$ of the $Mg_2SiO_4$ – $Fe_2SiO_4$ – $CaCO_3$ – $Na_2CO_3$ – $K_2CO_3$ system at 15-20 GPa. Experimental data were obtained on the conditions of formation and stability of ahrensite, as well as on phase reactions in a diamond-forming system enriched with an iron component Fe2SiO4.

*Keywords: transition zone, diamond-forming systems, melting relations, HPHT experiment, high pressures, ahrensite, ringwoodite*

Определение фазового и химического состава переходной зоны и нижней мантии Земли является фундаментальной проблемой в науке о Земле. По экспериментальным и теоретическим данным, Fe-содержащие вадслеит, рингвудит (Mg, Fe)$_2SiO_4$ и бриджманит (Mg,Fe)(Si,Al)$O_3$ являются основными минералами глубинных горизонтов Земли. Эти минералы также обнаружены среди включений в глубинных алмазах совместно с ферропериклазом, стишовитом и другими высокобарными минералами. Аренсит – железистая (#Mg<50) разновидность твердого раствора γ-(Fe,Mg)$_2SiO_4$, обнаружен в метеорите (Tissint Martian) (Ma et al., 2016). Среди включений в глубинных алмазах также обнаружены богатые железом фазы (Fe,Mg)$_2SiO_4$ (Каминский, 2017). Эти зерна в алмазе из россыпных месторождений района Juina в Бразилии имеют широкие вариации состава, включая низкомагнезиальные разновидности # Mg = 88–97. Более богатая железом минеральная фаза # Mg=79 (Fe,Mg)$_2SiO_4$ была идентифицирована как единичное включение в алмазе из южноафриканской трубки Jagersfontein (Chinn et al., 1998). Кроме того, рингвудит (# Mg=75) с оливином и Ca-уолстромитом был обнаружен в виде включения в алмазе из Juina, Бразилия (Pearson et al., 2014). Подобные находки богатого железом рингвудита предполагают, что железистые разновидности могут образовываться в условиях мантии Земли. Получение новой экспериментальной информации о влиянии состава на устойчивость мантийных фаз позволит подойти к решению проблемы физико-химической эволюции глубинного вещества. Кристаллохимия и стабильность обогащенных железистым компонентом силикатных, оксидных и карбонатных фаз имеют решающее значение для понимания структуры, динамики и эволюции магматизма нашей планеты. В связи с этим возникает необходимость экспериментального изучения стабильности и реакционного взаимодействия аренсита, железистой разновидности рингвудита, с карбонатсодержащими расплавами для понимания процессов мантийного генезиса пород и минералов, и, в частности, алмазообразования в условиях переходной зоны Земли.

Проведен цикл экспериментов по изучению фазовых отношений в рамках политермического сечения $(Mg_2SiO_4)_{70}$(*Carb**)$_{30}$ – $(Fe_2SiO_4)_{70}$(*Carb**)$_{30}$ системы $Mg_2SiO_4$–$Fe_2SiO_4$–$CaCO_3$–$Na_2CO_3$–$K_2CO_3$ при 15-20 ГПа. Получены экспериментальные данные по условиям формирования и стабильности аренсита, по фазовым реакциям в алмазообразующей системе, обогащенной железистым компонентом $Fe_2SiO_4$.

Экспериментальные исследования фазовых отношений при плавлении выполнялись при 15, 17 и 20 ГПа и 800 – 1900 $^oC$. Эксперименты выполнены с использованием многопуансонного кубического аппарата высоких давлений и температур в Баварском Геоинституте (БГИ), Университет в Байройте, Германия. При этом использовались стандартные ячейки 10/5, 10/4 и 7/3 с нагревателем из хромита лантана $LaCrO_3$ и капсулой из Pt или Re фольги для исследуемых веществ. Применен способ высокоскоростной закалки образцов при *PT*-условиях экспериментов. Погрешности при определении значений давления и температуры оценены как ± 0.5 ГПа и ± 50$^oC$, соответственно. Стартовые материалы составлялись из гелей составов $Mg_2SiO_4$ и $Fe_2SiO_4$, карбонатов (Carb*) $CaCO_3$, $Na_2CO_3$ и $K_2CO_3$. (A) $[(Mg_2SiO_4)_{40}(Fe_2SiO_4)_{60}]_{70}$(*Carb**)$_{30}$; (B) $[(Mg_2SiO_4)_{80}(Fe_2SiO_4)_{20}]_{70}$(*Carb**)$_{30}$; (C) $[(Mg_2SiO_4)_{95}(Fe_2SiO_4)_5]_{70}$(*Carb**)$_{30}$, где *Carb** - $CaCO_3$ – 34, $Na_2CO_3$ – 33, $K_2CO_3$ – 33 (вес. %).

Состав экспериментальных фаз определен с помощью сканирующего электронного микроскопа CamScanM2300 (VEGA TS 5130MM) со спектральным анализатором Link INCA в Институте экспериментальной минералогии РАН (Черноголовка). Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ. Ток зонда ~10нА. Состав фаз был определён как среднее из 7-10 анализов в разных точках.

КР-спектры образцов были получены на спектрографе Acton SpectraPro-2500i с детектором охлаждения до -70С CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с мономерным лазером с длиной волны 532 нм в Институте экспериментальной минералогии РАН (Черноголовка).

В экспериментальных образцах при 15, 17 и 20 ГПа и температурах 800-1900ºС установлены следующие фазы: оливин, вадслеит, рингвудит (аренсит - железистая разновидность рингвудита), энстатит, клинопироксены (авгит, пижонит), Ca-перовскит, магнезиовюстит, карбонаты (магнезит, Ca- и Fe- магнезит, Ca,Na,K-карбонаты), расплав. Структуры и степень раскристаллизованности продуктов опытов зависят от температуры и стартового состава. Формирование кристаллической фазы аренсита произошло при 17 ГПа, 1500 ºС с использованием стартового состава (B) $[(Mg_2SiO_4)_{80}(Fe_2SiO_4)_{20}]_{70}(Carb^*)_{30}$ и закалочной фазы для состава (C) $[(Mg_2SiO_4)_{95}(Fe_2SiO_4)_5]_{70}(Carb^*)_{30}$ (Табл. 1, рис. 1,2). При 15 ГПа аренсит кристаллизуется только в качестве закалочной фазы. При 20 ГПа аренсит не был обнаружен, происходит формирование рингвудита (соств B), а с последующим возрастанием железистого компонента в системе (состава C) рингвудит распадается на магнезиовюстит и стишовит. В тестовых опытах при 15 и 17 ГПа с составом $(Mg_2SiO_4)_{95}(Fe_2SiO_4)_5$ фаза состава $(Mg,Fe)_2SiO_4$ не образуется, происходит формирование ассоциации «магнезиовюстит + стишовит» (Рис. 2).

**Таблица 1.** Составы представительных экспериментальных фаз рингвудита и аренсита

| фаза | Rwd | Ahr* | Rwd | Ahr* | Ahr | Ahr* | Rwd | Rwd* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Старт.сост. | A | | | B | B | C | B | |
| P, ГПа | 15 | | | | 17 | | 20 | |
| T, ºC | 1400 | 1400 | 1500 | 1600 | 1500 | 1600 | 1500 | 1600 |
| SiO2 | 34,19 | 31,05 | 34,91 | 30,21 | 30,48 | 23,99 | 34,78 | 34,42 |
| FeO | 35,00 | 45,32 | 37,32 | 48,20 | 54,90 | 72,18 | 33,02 | 34,73 |
| MgO | 29,76 | 22,63 | 28,09 | 19,46 | 14,16 | 3,80 | 31,40 | 27,02 |
| CaO | н.о. | 0,42 | н.о. | 0,40 | 0,06 | н.о. | 0,49 | 1,55 |
| Na2O | 0,17 | 0,33 | н.о. | 0,45 | 0,28 | н.о. | 0,23 | 0,95 |
| K2O | н.о. | 0,21 | н.о. | 0,98 | 0,10 | н.о. | 0,36 | 1,32 |
| Sum | 99,11 | 99,97 | 100,32 | 99,70 | 99,92 | 99,98 | 100,28 | 99,99 |
| #Mg | 60,21 | 47,15 | 57,29 | 41,89 | 31,56 | 8,55 | 62,83 | 58,24 |
| Формульные единицы, рассчитанные на 4 атома кислорода | | | | | | | | |
| Si | 0,89 | 0,86 | 0,91 | 0,86 | 0,92 | 0,79 | 0,89 | 0,90 |
| Fe | 0,77 | 1,05 | 0,81 | 1,15 | 1,33 | 2,00 | 0,71 | 0,76 |
| Mg | 1,16 | 0,94 | 1,09 | 0,83 | 0,61 | 0,19 | 1,20 | 1,06 |
| Ca | - | 0,01 | - | 0,01 | - | - | 0,01 | 0,04 |
| Na | 0,01 | 0,02 | - | 0,02 | 0,02 | - | 0,01 | 0,05 |
| K | - | 0,01 | - | 0,04 | - | - | 0,01 | 0,04 |
| Sum | 2,83 | 2,88 | 2,80 | 2,91 | 2,89 | 2,98 | 2,83 | 2,85 |

* - закалочная фаза

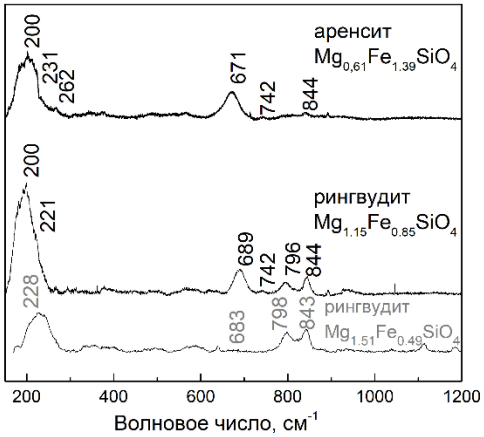



**Рис. 1.** КР-спектры экспериментальных образцов рингвудита и аренсита (черные линии) в сравнении с КР-спектром рингвудита из базы данных rruff#070079 (серая линия).

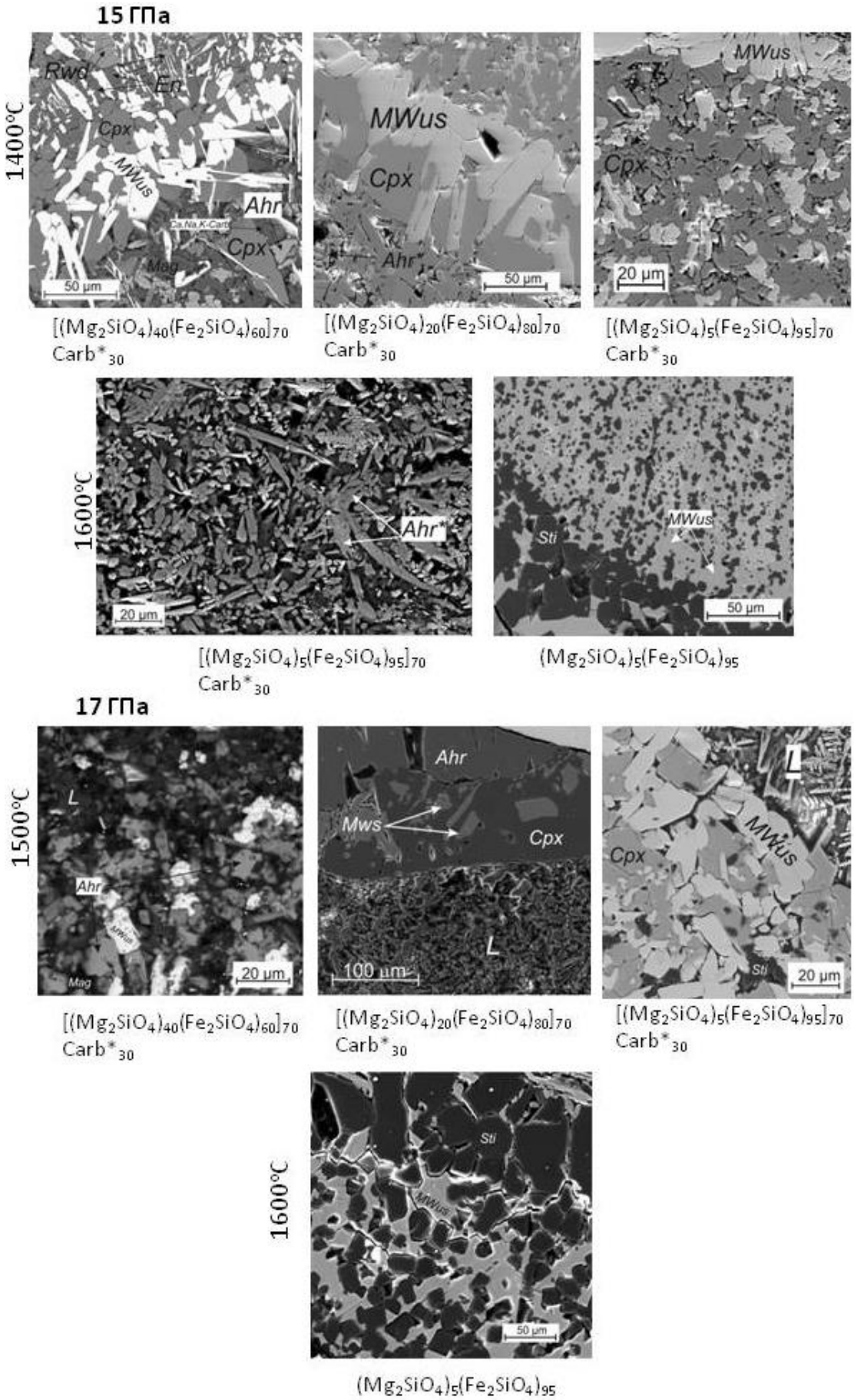



**Рис. 2.** СЭМ изображения экспериментальных образцов по изучению фазовых отношений в карбонат-силикатной и силикатной системах при 15, 17 Гпа.

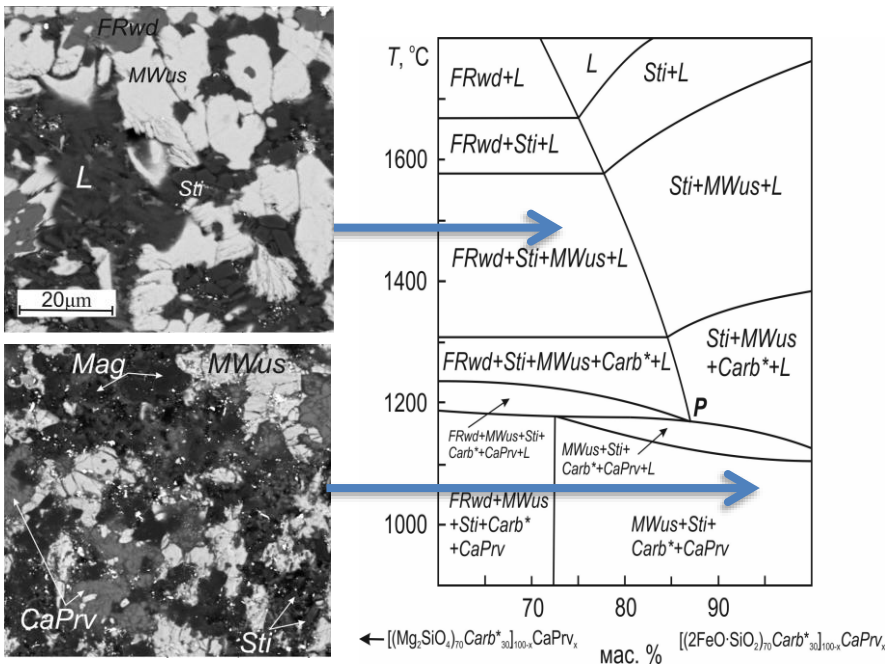



**Рис. 3.** Фазовые отношения при плавлении в политермическом сечении $[(Mg_2SiO_4)_{70}Carb^*_{30}]_{100-x}CaPrv_x$ – $[(2FeO{\cdot}SiO_2)_{70}Carb^*_{30}]_{100-x}CaPrv_x$ при 20 ГПа.

Экспериментально при 15, 17 и 20 ГПа и 1100–1700 °С изучены фазовые отношения при плавлении многокомпонентной силикат-карбонатной системы в ее двухмерном политермическом сечении $[(Mg,Fe)_2SiO_4+Carb^*]$–$[(Fe_2SiO_4)+Carb^*]$. Появление в системе клинопироксена при 15 и 17 ГПа и Са-перовскита $CaSiO_3$ при 20 ГПа как самостоятельных граничных фаз связано с сопутствующим метасоматическим взаимодействием Са-карбонатного компонента исследуемой системы с аренситом $Fe_2SiO_4$. Обогащенные железистым компонентом стартовые составы влияют на магнезиальность аренсита/рингвудита, которая колеблется в пределах 0,39 - 0,66. При 20 ГПа установлена перитектическая реакция рингвудита $(Mg,Fe)_2SiO_4$ и расплава с образованием ассоциации магнезиовюстита (Mg,Fe)O и стишовита $SiO_2$ (Spivak et al., 2019). Этим раскрывается физико-химический механизм, который в сочетании с режимом фракционной кристаллизации контролирует ультрабазит-базитовую эволюцию как коренных магматических, так и алмазообразующих систем переходной зоны.

*Исследование выполнено в рамках государственного задания АААА-А18-118020590140-7 Института экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук.*

**Литература**

Kaminsky F. (2012) Mineralogy of the lower mantle: A review of “super-deep” mineral inclusions in diamond. *Earth-Science Rev.* **110**, 127–147.

Ma C., Tschauner O., Beckett J.R., Liu Y., Rossman G.R., Sinogeikin S. V, Smith J.S. and Taylor L.A. (2016) Ahrensite, γ-Fe2SiO4, a new shock-metamorphic mineral from the Tissint meteorite: Implications for the Tissint shock event on Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* **184**, 240–256. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2016.04.042.

Pearson D.G., Brenker F.E., Nestola F., McNeill J., Nasdala L., Hutchison M.T., Matveev S., Mather K., Silversmit G., Schmitz S., Vekemans B. and Vincze L. (2014) Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. *Nature*, **507**, 221–224.

Chinn, I.T., Milledge, H.J. & Gurney, J.J. (1998): Diamond and inclusions from the Jagersfontein kimberlite. In Seventh Int. Kimberlite Conf. (Cape Town), Extended Abstr., 156-157.

Spivak A.V., Litvin Yu A., Zakharchenko E.S., Simonova D.A., Dubrovinsky L.S. (2019) Evolution of Diamond-Forming Systems of the Mantle Transition Zone: Ringwoodite Peritectic Reaction $(Mg,Fe)_2SiO_4$ (Experiment at 20 GPa). Geochemistry International 57, № 9, 1000–1007.

УДК 549.057

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЫ НА СУЛЬФИДИЗАЦИЮ ОЛИВИНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ.**

**Фурман О.В.[1,2], Баталева Ю.В.[1], Борздов Ю.М.[1], Пальянов Ю.Н.[1,2].**
*[1]ИГМ СО РАН, Новосибирск, [2]НГУ, Новосибирск (furmano@igm.nsc.ru)*

**EXPERIMENTAL STUDY OF THE INFLUENCE OF SULFUR CONCENTRATION ON THE OLIVINE SULFIDATION AT HIGH PRESSURE AND TEMPERATURE.**

**Furman O.V.[1,2], Bataleva Yu.V.[1], Borzdov Yu.M.[1], Palyanov Yu.N.[1,2].**
*[1]IGM SB RAS, Novosibirsk, [2]NSU, Novosibirsk (furmano@igm.nsc.ru)*

**Abstract.** Experimental studies aimed at the modeling of the interaction processes of sulfur metasomatic agents with mantle silicates and estimation the effect of sulfur content on the sulfidation of olivine were carried out in the system Fe, Ni-olivine + sulfur on multi-anvil high-pressure apparatus of a split sphere type (BARS) (1050 and 1450 °C, 6.3 GPa, 40-60 hours, sulfur concentration in the system (Xs) 0.1, 2, and 6 mol %). It was found that as a result of recrystallization of Fe, Ni-olivine in the sulfur melt, Fe and Ni are extracted from olivine into this melt and crystallization of Fe, Ni-sulfides and low-iron silicates as independent phases is realized. With an increase in Xs, a regular increase in the amount of newly formed sulfides and silicates occurs, accompanied by a decrease in the contents of FeO and NiO in olivine and the newly formed orthopyroxene. A new mechanism for sulfidation of iron-bearing silicates in the mantle under the influence of sulfur as a component of reduced deep fluid is disclosed. It has been experimentally demonstrated that reducing agents of sulfur metasomatism, even at minimal concentrations, are able to dissolve and transport mantle silicates and sulfides, as well as play one of the key roles in ore-forming processes involving mantle sulfur fluids.

*Keywords: mantle metasomatism, mantle fluid, olivine sulfidation, reduced sulfur fluid, high-pressure experiments*

**Введение.** В настоящее время исследование процессов мантийного метасоматоза является одним из наиболее актуальных направлений мантийной петрологии. В качестве потенциальных агентов восстановительного мантийного метасоматоза рассматривают серные флюиды, сульфидные расплавы, а также восстановленные компоненты C-O-H флюида, например, $CH_4$ (O'Reilly, Griffin, 2013). При этом, основными источниками серосодержащих расплавов и флюидов в мантии являются коровый материал, погружаемый в зоне субдукции, флюидные потоки от границы ядра и мантии, а также вещество мантийных плюмов (Evans, 2012; Tomkins, Evans, 2015). При воздействии этих серных флюидов или расплавов на железо- и никельсодержащие силикаты мантийных пород происходят так называемые реакции сульфидизации. Большинство имеющихся на данный момент экспериментальных исследований, связанных с сульфидизацией оливина, были проведены при атмосферном давлении, а также с применением железистого оливина – фаялита:

(1) $2FeMgSiO_4 + 3S \rightarrow 2FeS + 2MgSiO_3 + SO_2$ [1974 атм, 800 °C] (Kullerud, Yoder, 1963)

(2) $Mg_2SiO_4 + 0{,}5S_2 + C \rightarrow MgSiO_3 + MgS + CO$ [1 атм, 1200 °C] (Fleet, MacRae, 1987)

(3) $Fe_2SiO_4 + S_2 \rightarrow 2FeS + O_2 + SiO_2$ [изучение ахондрита Лодран] (Papike et al., 1995)

(4) $(Mg, Fe, Ni)_2SiO_4 + S_{расплав} \rightarrow MgSiO_3 + Mg_2SiO_4 + (Fe, Ni)S_2 + (S\text{-}Fe\text{-}Ni\text{-}O\text{-}Si\text{-}Mg)_{расплав}$ [6,3 ГПа, 1050–1450 °C] (Bataleva et al., 2016)

В работе Ю.В. Баталевой с соавторами (2016) проведено исследование процессов взаимодействия в системе Fe,Ni-содержащий оливин – сера, при этом концентрация серы была постоянной и относительно высокой (10 мол.%). Настоящее экспериментальное исследование является логическим продолжением работы (Bataleva et al., 2016), и направлено на исследование влияния различных концентраций серы на сульфидизацию оливина.

Эксперименты проведены при давлении 6,3 ГПа, температурах 1050 и 1450 °C, длительностях 40 и 60 часов, на беспрессовых многопуансонных аппаратах высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС). Концентрации серы в системах составляли 0,1, 2, и 6 мол. %. В качестве исходных веществ использовали форстерит из ксенолита шпинелевого лерцолита из трубки Удачная и элементарную серу (ОСЧ). Состав исходного оливина – $Mg_{1,8}Fe_{0,19}Ni_{0,01}SiO_4$. Содержание MgO – 49,34 масс. %, FeO – 9,28 масс. %, NiO – 0,51 масс. %, $SiO_2$ – 40,87 масс. %.

**Результаты относительно низкотемпературных экспериментов (1050 ºС).** Комплексом аналитических методов установлено, что при концентрациях серы 0,1 мол. % происходит формирование поликристаллического агрегата оливина, с единичными кристаллами новообразованных сульфида никеля и ортопироксена (Рис. 1а). Состав оливина практически не отличается от исходного (Рис. 2, Табл. 1). При 2 мол. % серы получена ассоциация перекристаллизованного оливина с зональным строением и включениями сульфидов, при этом в интерстициях установлены многочисленные мелкие кристаллы сульфидов и ортопироксена (Рис. 1б). Профили зональных кристаллов оливина демонстрируют снижение концентраций FeO в каймах до 5 масс. % (Рис. 2). При наиболее высоких концентрациях серы установлено образование ассоциации перекристаллизованного оливина, новообразованных ортопироксена и пирита, сосуществующих с преимущественно серным расплавом (Рис. 1в, Табл. 1).

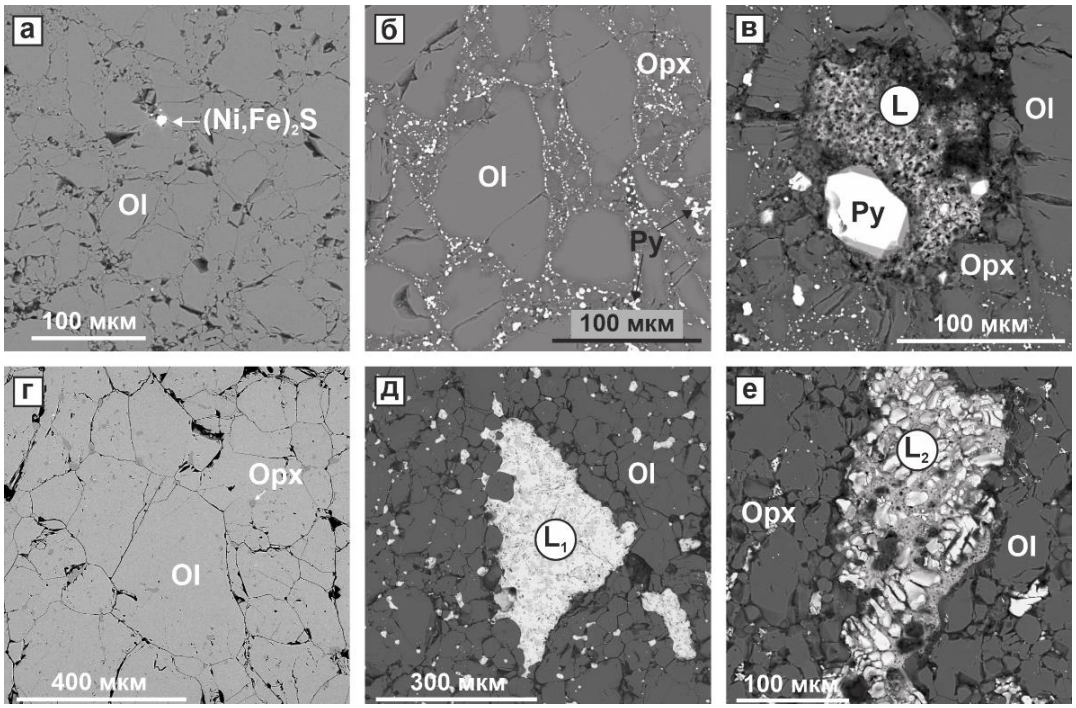



***Рис. 1.*** *РЭМ-микрофотографии приполированных поверхностей образцов:*
*а – поликристаллический агрегат оливина (T = 1050 ºС, Xs = 0,1 мол. %); б – поликристаллический агрегат перекристаллизованного оливина, новообразованных сульфидов и ортопироксена (T = 1050 ºС, Xs = 2 мол. %); в – поликристаллический агрегат оливина и ортопироксена с закаленным расплавом серы (T = 1050 ºС; Xs = 6 мол. %); г – поликристаллический агрегат оливина и новообразованного ортопироксена (T = 1450 ºС, Xs = 0,1 мол. %); д – поликристаллический агрегат перекристаллизованного оливина с сульфидными включениями и закаленного сульфидного расплава (T = 1450 ºС, Xs = 2 мол. %); е – поликристаллический агрегат оливина и ортопироксена с закаленным серно-сульфидным расплавом (T = 1450 ºС; Xs = 6 мол). Ol – оливин, Opx – ортопироксен, Py – пирит, L – серный расплав, L$_1$ – сульфидный расплав, L$_2$ – серно-сульфидный расплав.*

В результате реконструкции процессов сульфидизации оливина, установлено, что при относительно низкой температуре (1050 ºС) происходит: (1) перекристаллизация оливина в расплаве серы; (2) частичная экстракция Fe и Ni из оливина в расплав серы; (3) формирование сульфидных включений в оливине; (4) кристаллизация новообразованных сульфидов; (5) формирование новообразованного ортопироксена; (6) снижение железистости оливина.

**Результаты относительно высокотемпературных экспериментов (1450 ºС).** Экспериментально установлено, что при концентрациях серы 0,1 мол. % формируется поликристаллический агрегат оливина, с единичными кристаллами новообразованного Ni-пирротина и достаточно большим количеством новообразованного ортопироксена, как продемонстрировано на рисунке 1г. При 2 мол. % серы установлено образование ассоциации перекристаллизованного оливина с включениями сульфидов, ортопироксена и сульфидного расплава (Рис. 1д). В отличие от относительно низкотемпературных экспериментов, кристаллы

оливина не характеризуются зональным строением, однако, демонстрируют резкое снижение концентраций FeO до 3 масс. % (Рис. 2, Табл. 1). При наиболее высоких концентрациях серы установлено образование ассоциации перекристаллизованного оливина – практически безжелезистого, безникелевого, а также новообразованного ортопироксена и серно-сульфидного расплава (Рис. 1е, Табл. 1).

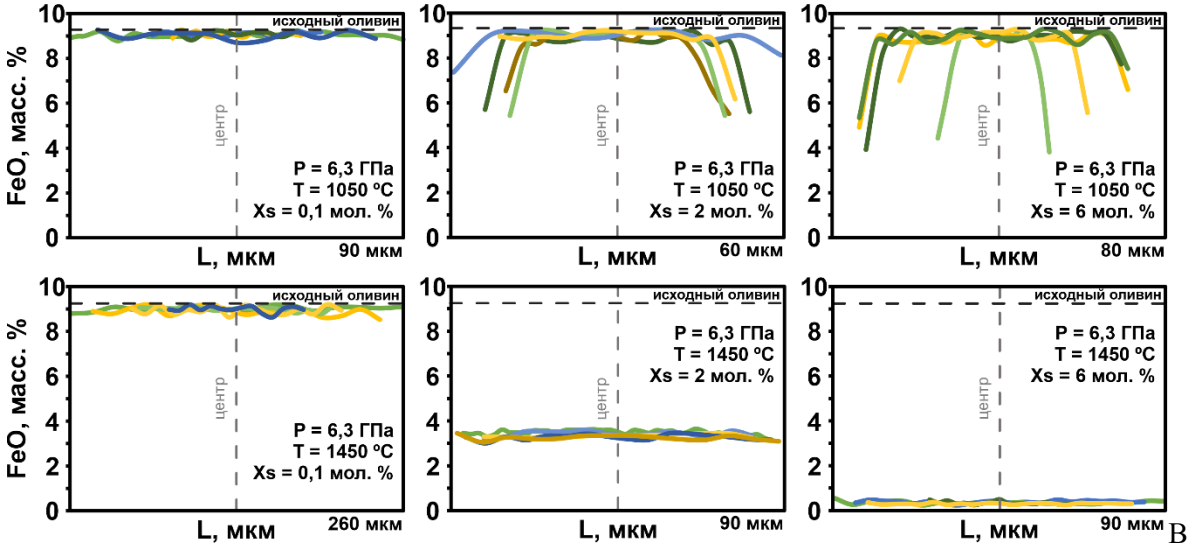



***Рис. 2.*** *Профили составов оливина после экспериментов в зависимости от концентрации серы.*

В результате реконструкции процессов сульфидизации оливина, установлено, что при относительно высокой температуре (1450 ºС) происходит: (1) перекристаллизация оливина в расплаве серы; (2) полная экстракция Fe и Ni из оливина в расплав серы; (3) образование сульфидного или серно-сульфидного расплавов; (4) формирование включений сульфидного расплава в оливине; (5) кристаллизация новообразованного ортопироксена; (6) снижение содержаний Fe и Ni в оливине до 0.

**Таблица 1.** Составы полученных силикатов.

| № эксп. | T, ºC | Xs, мол % | фаза | Состав, вес % | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $SiO_2$ | FeO | MgO | NiO | Total |
| 930/7-A1 | 1050 | 0,1 | Ol | 40,7 | 9,2 | 49,5 | 0,5 | 99,9 |
| | | | Opx | $58,3_{(6)}$ | $6,3_{(2)}$ | $34,8_{(4)}$ | - | 99,4 |
| 930/7-A2 | 1050 | 2 | Ol | 41,2 | 6,7 | 51,7 | 0,2 | 99,9 |
| | | | Opx | $58,6_{(8)}$ | $3_{(2)}$ | $37_{(2)}$ | - | 99,5 |
| 930/7-A3 | 1050 | 6 | Ol | 43,2 | 4,2 | 52,1 | 0,4 | 99,9 |
| | | | Opx | $58,4_{(8)}$ | $5_{(2)}$ | $36_{(1)}$ | - | 99,7 |
| 929/7-A1 | 1450 | 0,1 | Ol | 40,7 | 8,6 | 50,1 | 0,5 | 99,9 |
| | | | Opx | $57,8_{(6)}$ | $6,0_{(1)}$ | $35,0_{(3)}$ | - | 98,8 |
| 929/7-A2 | 1450 | 2 | Ol | 42,4 | 2,9 | 54,7 | - | 100,0 |
| | | | Opx | $58,8_{(5)}$ | $2,0_{(3)}$ | $38,2_{(3)}$ | - | 99,0 |
| 929/7-A3 | 1450 | 6 | Ol | 43,0 | 0,4 | 56,5 | - | 99,1 |
| | | | Opx | $59,3_{(5)}$ | $0,3_{(3)}$ | $39,4_{(3)}$ | - | 99,0 |

*Примечание: в круглых скобках указана величина стандартного отклонения для последнего знака. Для оливина приведены составы, максимально отличающиеся от исходного.*

**Заключение.** Экспериментально установлено, что при температуре 1050 °C увеличение концентрации серы в системе приводит к образованию зональных кристаллов оливина с железистым центром и магнезиальной периферией, закономерному понижению железистости оливина (в каймах), а также увеличению количества и размерности новообразованных сульфидов.

При относительно высокой температуре (1450 °C) увеличение концентрации серы в системе приводит к резкому снижению содержаний FeO и NiO в оливине, повышению количества новообразованного сульфидного расплава, при этом образования зональных кристаллов не наблюдается.

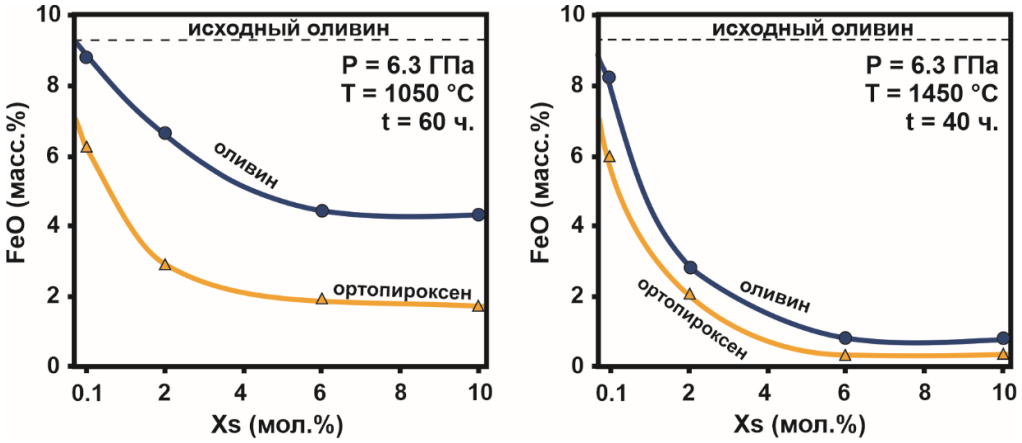



***Рис. 3.*** *Графики зависимости составов минеральных фаз, полученных в системе оливин – сера, от концентрации серы в системе (Xs). Составы оливинов, полученных в экспериментах с концентрацией серы 10 мол. % взяты из статьи Ю.В. Баталевой с соавторами (2016).*

Установленные основные закономерности вынесены графически на диаграммы рисунка 3. Как повышение концентрации серы, так и температуры экспериментов существенно увеличивают интенсивность сульфидизации оливина. Суммируя полученные данные применительно к процессам сульфидизации ультраосновных пород в природе, можно сказать, что восстановительные агенты серного метасоматоза даже в минимальных концентрациях способны растворять и транспортировать мантийные силикаты и сульфиды, а также играть одну из ключевых ролей в рудообразующих процессах с участием мантийных серных флюидов.

*Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН.*

**Литература**

Bataleva Yu.V., Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Sobolev N.V. (2016) Sulfidation of silicate mantle by reduced S-bearing metasomatic fluids and melts. Geology, 44 (4), 271-274.

Evans K.A. (2012) The redox budget of subduction zones. Earth–Science Reviews, 113, 11-32.

Fleet M.E., MacRae N.D. (1987) Sulfidation of Mg-rich olivine and the stability of niningerite in enstatite chondrites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51, 1511–1521.

Kullerud G., Yoder H.S., Jr. (1963) Sulfide-silicate relations. Carnegie Institution of Washington Year Book, 62, 215-218.

O'Reilly S.Y., Griffin W.L. (2013) Mantle metasomatism. in DE Harlov & H Austrheim (eds), Metasomatism and the chemical transformation of rock: the role of fluids in terrestrial and extraterrestrial processes. Lecture notes in earth system sciences. Springer, Springer Nature, 471-533.

Papike J.J., Spilde M.N., Fowler G.W., Layne G.D., Shearer C.K. (1995) The Lodran primitive achondrite: Petrogenetic insights from electron and ion microprobe analysis of olivine and orthopyroxene. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59, 3061-3070.

Tomkins A., Evans K. (2015) Separate zones of sulfate and sulfide release from subducted mafic oceanic crust. Earth and Planetary Science Letters, 428, 73-83.

ОБРАЗОВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГМ

УДК 54.027, 552.313

# ИЗОТОПИЯ УГЛЕРОДА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД И ГАЗОВ КАМЧАТКИ

**Воропаев С.А.[1], Малик Н.А.[2], Севастьянов В.С.[1], Душенко Н.В.[1]**
*ГЕОХИ РАН, г. Москва, [2]ИВиС ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский* (*Voropaev@geokhi.ru, maliknataliya@mail.ru)*

# CARBON ISOTOPY FOR SOME VOLCANIC ROCKS AND GASES OF KAMCHATKA

**Voropaev S.A.[1], Malik N.A.[2], Sevastyanov V.S.[1], Dushenko N.V.[1]**
*[1]GEOKHI RAS, Moscow, Kosygina str. 19, [2]IVS FE RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky,*
(*Voropaev@geokhi.ru, maliknataliya@mail.ru)*

**Abstract.** Permeable zones of the earth's crust in areas of active volcanism are convenient objects for studying the composition of deep mantle and crustal gases. These zones are characterized by the inflow to the earth's surface of huge amounts of magma and gases associated with modern geotectonic processes, a large number of cracks at different depths and high seismic activity. Important for understanding the nature of hydrothermal systems, usually ore-bearing and containing hydrocarbons, are geochemical studies that reveal the contribution of the mantle component. For this purpose, the study of the carbon isotope composition ($\delta^{13}C_{VPDB}$) of the released fumarolic gases and lava within the south-eastern and central Kamchatka was initiated and compared with the known data on the isotopic composition of volcanic diamonds.

*Keywords: Carbon, volcanoes, lava, gases, fumaroles, isotopes*

Как известно, метан обладает самой низкой концентрацией изотопа $^{13}C$ среди всех соединений углерода. Но, метан разного происхождения заметно отличается по величине изотопного состава $\delta^{13}C$. Среди известных трех генотипов метана - вулканогенный отличается наибольшими величинами $\delta^{13}C$ по сравнению с двумя другими, связанными с разложением биогенного органического вещества. Глубинный метан – абиогенный, имеет величину $\delta^{13}C$ больше -15 ‰. Образование такого метана было показано в лабораторных условиях – в каталитическом синтезе Фишера-Тропша (FTT). В синтезе FTT метан получается при восстановлении CO или $CO_2$ избытком водорода, а водород для реакции дает серпентинизация оливина. При этом, изотопия углерода позволяет не только распознать метан FTT, но и понять был ли процесс синтеза равновесным или происходил слишком быстро, поскольку изотопный эффект зависит от степени полноты преобразования угарного газа (Taran et al., 2007). В стационарном процессе (конверсия CO более 90 %) наблюдался сильный кинетический изотопный эффект разделения между CO и CO2 (-10 ‰), а также между CO и легкими углеводородами (+38 ‰). При низкой конверсии наблюдался явный обратный изотопный тренд - обеднение тяжелым изотопом $^{13}C$ растущих цепочек углеводородов. В среднем, величина $\Delta = \delta^{13}C\ (CH_4) - \delta^{13}C\ (C_2H_6)$ хорошо коррелирует со степенью конверсии CO: этан $C_2H_6$ является более легким на ~6 ‰ чем метан $CH_4$ при низкой конверсии и на ~2 ‰ тяжелее в стационарном режиме. При этом, в случае полной конверсии почти нет разницы в изотопном составе между метаном, этаном и последующими членами гомологического ряда алканов. Дополнительную ценную информацию здесь можно получить, анализируя кристаллическую структуру отложений углерода в лаве и газовых возгонах методами Рамановской и ИК спектрометрии, а также элементный и изотопный состав минералов.

В целом, изотопная геохимия широко используется для анализа вулканогенных продуктов (Sevastyanov, 2014). С помощью региональной томографии (масштаб — первые тысячи километров) была получена информация о форме погружающегося слэба вблизи Камчатки. Под Курило-Камчатской дугой наблюдаются существенные изменения угла погружения и толщины тихоокеанской плиты, что может быть связано с различным балансом движущих сил субдукции (Chebrov et al., 2013). Глубина промежуточных очагов Ключевской группы вулканов колеблется от 30 до 60 км и по мере подъема магмы меняются физико-химические параметры системы, в первую очередь P и T, а, следовательно, и газонасыщенность магмы, ее флюидный режим. Выделяющиеся на поверхности газы производят распыление свежей лавы и образование вулканического пепла.

Ценнейшую информацию для понимания Камчатских магматических систем дало изучение вулканических газов, выделенных из лавы и активных фумарол. Показано, что среди них преобладает водяной пар (более 70 %), установлены также $CO_2$, CO, $CH_4$, $H_2$, $N_2$, $NH_3$, $S_2$, $H_2S$, $SO_2$, COS, $CH_3SCH_3$, HCl, HF, инертные газы, в том числе мантийный $^3He$, борная и мышьяковистая кислота, хлориды и фториды металлов (Taran et al., 1997). В наших исследованиях вулканические газы определялись непосредственно из фумарол методом отбора газа «через водяной затвор»: в емкость с водой опускали вакутейнеры (вода вытесняла весь воздух), шланг погружали в воду и после многократной продувки набирали газ в вакутейнеры, там же под водой их закрывали (Малик и др., 2017).

В частности, был исследован Налычевский вулканический центр, поверхность мелового фундамента которого имеет купольную структуру. По кругу расположены действующие (Авачинский, Корякский, Жупановский) и потухшие вулканы (Козельский, Дзендзур, Ааг, Арик и др.). На их склонах и в центре Налычевской долины находятся многочисленные гидротермальные источники. На внешнем к этой структуре подножии Корякского вулкана расположены также Кеткинские выходы (скважины), они интересны тем, что в составе их газа до 70-80 % метана. Таловские источники находятся в 35 км от Авачи, в 8 км от Налычевских источников, макс температура 70 °С, координаты N53 34’ 28.8’’ E158 50’ 18.3’’. Типичный химический состав газа, % об: He – 0.02836, $H_2$ - 0.001084, $O_2$ - 9.752, $N_2$ - 39.26, Ar - 0.4873, $CO_2$ - 49.91, $CH_4$ - 0.5479.

Также был исследован интересный район, расположенный на сочленении Щапинского грабена на ЮВ окраине Центральной Камчатской депрессии с горстом хребта Тумрок. Тут расположен действующий вулкан Кизимен (извергавшийся в 2010–2013 гг.), приуроченный к системе крупно амплитудных сбросов северо-восточного простирания зоны сочленения Щапинского грабена с горстом хребта Тумрок. Тумрокские источники расположены в 7 км от вулкана на дне Щапинского грабена, температура 52 °С, координаты № 55°08’09.9” E 160°05’43.3”. Типичный химический состав газа, % об: He – <0.003, $H_2$ - 0.003, $O_2$ - 3.33, $N_2$ - 19.45, Ar - 0.22, $CO_2$ - 76.08, $CH_4$ - 0.0026224.

Изотопный анализ газов проводился на масс-спектрометре Delta Plus с предварительным разделением смеси на газовом хроматографе HP 6890. Данные представлены в виде значений $\delta^{13}C$ – отклонений в ‰ относительно стандарта VPDB. Погрешность измерения не превышает 0.05 ‰. Изотопные данные по углероду метана и углекислого газа для двух из 10 источников этого уникального района приводятся ниже в таблице 1.

**Таблица 1.** Изотопный состав газа Таловских и Тумрокских источников.

| **Источник** | $\delta^{13}C_{VPDB}$ **($CH_4$)** | $\delta^{13}C_{VPDB}$ **($CO_2$)** | $\Delta C = \delta^{13}C_{CO2} - \delta^{13}C_{CH4}$ |
|---|---|---|---|
| Таловский 1 | - 25.91 | - 1.84 | 24.07 |
| Таловский 3 | - 27.61 | - 4. 32 | 23.29 |
| Тумрокский 1 | | - 9.56 | |
| Тумрокский 2 | | - 11.43 | |

В предположении термодинамического равновесия для реакции изотопного обмена $^{13}C$ и $^{12}C$ метана и углекислого газа, коэффициенту разделения Таловских газов соответствует температура магматического очага ~ 300-320 °С (Bottinga, 1969). Известно, что, если для углекислого газа $\delta^{13}C$ ($CO_2$) меньше–10 ‰, то он органического происхождения; если же $\delta^{13}C$ ($CO_2$) больше, чем –8 ‰, то неорганического (Галимов, 1967). Мантийный $CO_2$ обычно имеет изотопный состав $\delta^{13}C$ между –5 ‰ и -9 ‰; при этом $\delta^{13}C$ ($CO_2$) при тепловом разложении органики находится между –25 ‰ и –5 ‰. По-видимому, углекислый газ Тумрокских источников в основном мантийного происхождения с небольшой добавкой от теплового разложения глубинной органики.

Также, получены данные по изотопному составу различных форм углерода из лав Толбачика. Учитывая вышеприведенные соотношения для изотопного фракционирования углерода между $CO_2$, CO и $CH_4$, необходимо знать точные соотношения количеств анализируемых соединений углерода. Для этого была разработана экспериментальная установка с контролем температуры, состоящая из

кварцевого реактора, термопары и панели управления (см. Рис. 1). При проведении дегазации исследуемый образец помещали в реактор, при температуре 100 °С в течение 2-х часов выполнялась продувка гелием для освобождения от адсорбированных газов и воздушных примесей. Затем устанавливали температуру дегазации 500 °С (±1 °С), удерживали при данной температуре 10 минут для максимального выхода удержанных газов, после отбирали пробу и проводили анализ состава и количества на газовом хроматографе «КристалЛюкс-4000М».

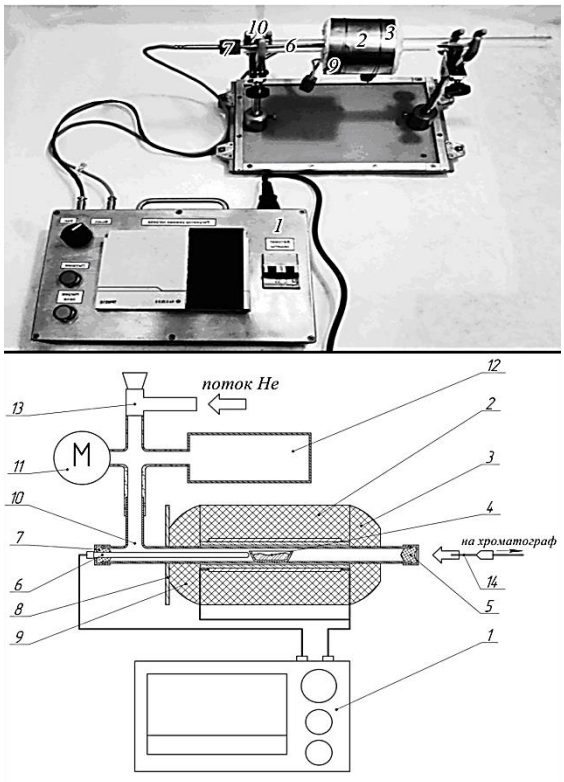



**Рис. 1.** (верх) Общий вид прибора;
(низ) принципиальная схема работы.

1 – электронный блок управления;
2 – индукционный нагреватель (печь);
3,9 – защитный диск из теплоизоляционной ваты МКРР;
4 – кварцевая лодочка с загружаемым образцом;
5,7 – вакуумная пробка из резины со стопором для отбора газа;
6 – термопара (сплав Nicrobell D);
8 – теплоотражающий экран;
10 – основное тело кварцевого реактора;
11 – манометр;
12 – резервуар для выравнивания давления в замкнутом контуре с поршнем;
13 – вакуумный натекатель;
14 – игла газоплотного шприца.

Полученные данные приведены в таблице 2, где использованы образцы из разных точек лавового поля трещинного извержения в 2013 г. Места отбора 2 и 3 находились на разном удалении от места прорыва лавы. Пепел представлял собой мелкую пирокластику, собранную в непосредственной близости от прорыва Набоко.

Изотопный состав углерода вулканогенных алмазов Толбачика заключён в пределах от -22 ‰ до - 27 ‰ $\delta^{13}C_{VPDB}$ при среднем значении -25.4 ± 1.2 ‰ $\delta^{13}C_{VPDB}$. Такие составы встречаются в алмазах эклогитовой ассоциации из кимберлитов и лампроитов, однако в данном случае более интересно сопоставление с изотопным составом рассеянного углерода в лавах Толбачинского извержения 2012–2013 гг., в продуктах которого обнаружены исследованные алмазы. Для лав среднее значение $\delta^{13}C_{VPDB}$ = -26.81 ± 1.1 ‰, т. е. статистически изотопный состав углерода алмазов и лав одинаков (Галимов и др., 2020).

**Таблица 2.** Содержание летучих компонентов в объектах вулкана Толбачик.

| Образец | Определяемый компонент (мкг/г) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H_2$ | $N_2$ | $CH_4$ | CO | $CO_2$ | $H_2O$ | $H_2S$ | $CH_3$-S-$CH_3$ |
| пепел | 0.06015 | 1.05801 | 0.04627 | 0.22194 | 9.77964 | 10.22870 | - | $1.98*10^{-5}$ |
| Lp 2/1 | 0.05229 | 2.52382 | 0.01724 | 0.12161 | 2.19183 | 13.85770 | - | - |
| Lp 3/1 | 0.15491 | 2.16087 | 0.02145 | 0.15310 | 2.46919 | 4.16930 | 0.04857 | - |

Обращает на себя внимание, что среднее значение $\delta^{13}C_{VPDB}$ = -26.81 ‰ для углерода лавового поля Толбачика близко к значениям изотопного состава метана. Но, напрямую увязать эти два значения было бы преждевременно. Известно, что при осаждении углерода из газовой фазы существует значительный кинетический изотопный эффе4кт. Представляется более правильным вначале выделить формы углерода из лавы в явном виде и проанализировать их изотопный состав раздельно. Это является темой дальнейших исследований.

*Работа поддержана грантом РФФИ (проект 19-05-00554).*

**Литература**

Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода, М., Наука, 1967.

Галимов Э.М., Каминский Ф.В., Карпов Г.А., Шилобреева С.Н., Севастьянов В.С., Воропаев С.А., Аникин Л.П., Wirth R. n., Хачатрян Г.К., Сарайкин В.В. (2020) Особенности состава и происхождения вулканогенных алмазов // Геология и Геофизика, 61(10), 1065–1074.

Малик Н.А., Зеленский М.Е., Округин В.М. (2017) Температура и состав газа фумарол вулкана Авачинский (Камчатка) в 2013−2016 гг. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 1(33), 21-33.

Bottinga Y. (1969) Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon-dioxide-graphite-m ethane-hydrogen-water vapor // Geochim. Cosmochim. Acta 33, 49-64.

Chebrov V.N., Droznin D.V., Kugaenko Y.A., Levina V.I., Senyukov S.L., Sergeev V.A., Shevchenko Y.V., Yashchuk V.V. (2013) The system of detailed seismological observations in Kamchatka in 2011 // J. Volcanol. Seismol. 5 (3), 161–170.Sevastyanov V.S. Isotope ratio mass spectrometry of light gas-forming elements. CRC Press. Taylor & Francis Group. 2014. 231 p. ISBN-13: 978-1-4665-9408-1

Taran Y., Connor C., Shapar V., Ovsyannikov A., Bilichenko A. (1997) Fumarolic activity of Avachinsky and Koryaksky volcanoes, Kamchatka, from 1993 to 1994 // Bull Volcanol., 58,:441 - 448.

Taran Y., Kliger G., Sevastianov V. (2007) Carbon isotope effects in the open-system Fischer–Tropsch synthesis // Geochimica et Cosmochimica Acta, 71, 4474 - 4487.

УДК 550.843(543.559)

**РЕДОКС СОСТОЯНИЕ МИНЕРАЛОВ ШПИНЕЛЕВЫХ ЛЕРЦОЛИТОВ – МАНТИЙНЫХ КСЕНОЛИТОВ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ БАЗАЛЬТОВ РАЗЛИЧНЫХ РЕГИОНОВ**

**Жаркова Е.В., Луканин О.А.**
*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (zharkova@geokhi.ru)*

**REDOX STATE OF MINERALS OF SPINEL LERZOLITES - MANTLE XENOLITES FROM ALKALINE BASALTS OF VARIOUS REGIONS**

**Zharkova E.V., Lukanin O.A.**
*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (zharkova@geokhi.ru)*

**Abstract.** The data of electrochemical determinations of intrinsic oxygen fugacity ($fO_2$) of minerals (olivines, pyroxenes and spinels) from spinel lherzolites - xenoliths in alkaline basalt-basaltoids of Mongolia, the Baikal rift zone and the Middle Tien Shan are generalized. For all studied samples, the $fO_2$ values measured in the temperature range 800 - 1100° C are located between the WM-IW buffer equilibria, varying within 1.5-2.5 log units. $fO_2$ depending on temperature, type of mineral, area of sampling. The difference in $fO_2$ at a constant temperature close to the solidus of 1050° C between different samples is 2 log units. The highest $fO_2$ values were determined for the minerals of spinel lherzolites of the Baikal rift zone, and the lowest for the minerals of the Tien Shan. Assuming that the system is closed to oxygen as magmas rise from depth, the data obtained characterize possible variations in redox conditions within the spinel facies of ultrabasic rocks in the upper mantle. Oxythermobarometry measurements, indicate that the intrinsic oxygen fugacity recorded by spinel-bearing peridotite rocks, which originate at a depth of 30–50 km in the mantle, ranges from approximately 3 log units below to 2 log units above the fayalite–magnetite–quartz oxygen buffer (that is, the log($fO_2$) value determined relative to the buffering equilibrium $3Fe_2SiO_4$ $1O_2$ 5 $2Fe_3O_4$ $3SiO_2$; we denote this value ΔFMQ)

*Keywords: intrinsic oxygen fugacity* ($fO_2$), *olivine* (*Ol*), *orthopyroxene* (*Opx*), *clinopyroxene* (*Cpx*), *spinel* (*Spl*), *buffers equilibrium, spinel lherzolites*. *oxythermobarometry measuremen.*

Химический потенциал кислорода является одной из важнейших характеристик термодинамического состояния верхней мантии, с величиной которого связаны особенности поведения летучих компонентов и элементов переменной валентности в процессе дифференциации ее вещества. Оценка величин собственной летучести кислорода ($fO_2$), свойственных глубинным окислительно-восстановительным реакциям, представляет собой важную задачу, решение которой осуществляется либо с помощью термодинамического анализа минеральных равновесий ультраосновных ксенолитов верхней мантии, либо путем непосредственного экспериментального определения $fO_2$ (intrinsic oxygen fugacity) минералов глубинного происхождения с использованием твердых электрохимических ячеек. Оба способа оценок осложняются недостаточностью данных по термодинамическим свойствам минеральных фаз при высоких давлениях, неопределенностью моделей твердых растворов и степенью сохранности минеральных равновесий при выносе ксенолитов верхней мантии к поверхности Земли. В целом оценка потенциала кислорода для нодулей верхней мантии носит весьма ограниченный характер.

В работе приведены результаты электрохимических определений собственной летучести кислорода минералов из ксенолитов шпинелевых лерцолитов из различных регионов: Монголии (вулкан Шаварын-Царам), Байкальской рифтовой зоны (БРЗ, Удаканское базальтовое плато) и Среднего Тянь-Шаня (Кураминская зона, трубка Качик). Они осуществлены экспериментальным путем на высокотемпературной установке с двумя твердыми электролитами на основе окиси циркония, стабилизированной окисью иттрия в нитервале температур от 800 до 1100˚С при нормальном атмосферном давлении. Использование двух ячеек создает возможность для определения $fO_2$ минералов с маленькой буферной емкостью в отношении к кислороду (Sato M., 1972). Для экспериментов были подобраны такие образцы шпинелевых лерцолитов, которые позволили произвести измерения собственной летучести кислорода всех минеральных составляющих этих пород: оливина (*Ol*), ортопироксена (*Opx*), клинопироксена (*Cpx*) и шпинели (*Spl*). Это должно способствовать повышению достоверности получаемых данных и установлению

степени сохранности равновесия между минералами шпинелевых лерцолитов в отношении химического потенциала кислорода.

**Краткое описание образцов:** *ШЦ 3-1* - ксенолит шпинелевого лерцолита из вулкана Шаварын-Царам на севере Хангайского нагорья, относительно богат пироксенами, может быть отнесен к примитивным лерцолитам. Представляет собой слабо сцементированную породу салатово-зеленого цвета. Вторичные изменения минералов не отмечаются.

*Л 121-2* - ксенолит шпинелевого лерцолита из Удаканского базальтового плато Байкальской рифтовой зоны (БРЗ) - характеризуется невысокой степенью деплетирования и не несет следов метасоматических преобразований, вынесен к поверхности кайназойскими базальтоидами в пределах Байкальской рифтовой зоны (БРЗ).

*Кч 9* - ксенолит шпинелевого лерцолита из Среднего Тянь-Шаня, Кураминской зоны, трубка Качик – калий натриевые титанистые базальты. Одной из особенностей глубинного вещества Тянь-Шаня является низкая степень окисленности пород.

Химический и минеральный состав образцов приведен в таблицах 1а и 1б.

**Таблица 1а.** Химический и минеральный состав оливинов и шпинелей.

| Окисел | ШЦ 3-1 *Ol* | К 121-2 *Ol* | Кч 9 *Ol* | ШЦ 3-1 *Spl* | К 121-2 *Spl* | Кч 9 *Spl* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 41,01 | 40,25 | 41,73 | 0,05 | - | - |
| MgO | 49,00 | 48,09 | 50,76 | 21,01 | 20,73 | 20,63 |
| $Al_2O_3$ | - | - | 0,01 | 60,71 | 57,17 | 56,3 |
| $Na_2O$ | - | - | 0,01 | - | - | - |
| $K_2O$ | - | - | 0,02 | - | - | - |
| CaO | 0,06 | 0,07 | 0,00 | - | - | - |
| $TiO_2$ | 0,00 | 0,01 | 0,04 | 0,15 | 0,19 | 0,36 |
| $FeO+Fe_2O_3$ | 11,00 | 10,05 | 6,95 | 10,88 | 11,82 | 11,33 |
| MnO | 0,16 | 0,09 | 0,10 | 0,15 | 0,10 | 0,11 |
| $Cr_2O_3$ | 0,00 | 0,08 | 0,00 | 7,20 | 10,83 | 10,10 |
| $V_2O_5$ | 0,00 | 0,00 | 0,10 | 0,15 | 0,05 | 0,11 |
| NiO | 0,28 | 0,34 | 0,35 | 0,40 | 0,32 | 0,45 |
| CoO | - | - | 0,03 | - | - | - |
| Сумма | 101,51 | 98,98 | 100,10 | 100,70 | 101,21 | 99,37 |
| FM | 11,34 | 10,58 | 7,23 | - | 16,51 | 20,18 |
| Fo | 88,42 | 89,12 | 92,45 | - | - | - |
| Fa | 11,58 | 10,88 | 7,55 | - | - | - |

**Таблица 1б**. Химический и минеральный состав орто и клинопироксенов.

| Окисел | ШЦ 3-1 *Opx* | К 121-2 *Opx* | Кч 9 *Opx* | ШЦ 3-1 *Cpx* | К 121-2 *Cpx* | Кч 9 *Cpx* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Na_2O$ | 0,11 | 0,19 | 0,09 | 2,06 | 1,65 | 0,41 |
| $SiO_2$ | 55,33 | 54,71 | 55,85 | 52,12 | 52,00 | 52,76 |
| MgO | 31,72 | 31,37 | 30,47 | 14,02 | 15,21 | 16,99 |
| $Al_2O_3$ | 4,81 | 5,51 | 5,55 | 7,73 | 6,90 | 3,05 |
| $TiO_2$ | 0,17 | 0,14 | 0,97 | 0,73 | 0,60 | 0,16 |
| CaO | 0,56 | 1,04 | 0,13 | 20,49 | 18,96 | 22,14 |
| $FeO+Fe_2O_3$ | 7,01 | 6,56 | 6,41 | 2,97 | 3,31 | 3,27 |
| MnO | 0,15 | 0,14 | 0,21 | 0,1 | 0,10 | 0,03 |
| $Cr_2O_3$ | 0,17 | 0,45 | 0,39 | - | 0,75 | 0,96 |
| $V_2O_5$ | - | 0,02 | 0,00 | - | 0,00 | 0,07 |
| NiO | - | 0,02 | 0,15 | - | 0,01 | 0,04 |
| CoO | - | - | - | - | - | 0,05 |
| Сумма | 100,02 | 100,15 | 100,2 | 100,22 | 99,49 | 99,93 |
| FM | 11,24 | 10,7 | 10,86 | 10,92 | 11,16 | 9,85 |
| Wo | 1,11 | 2,09 | 1,99 | 48,35 | 44,32 | 45,79 |
| En | 87,77 | 87,44 | 87,37 | 46,02 | 49,46 | 48,87 |
| Fs | 11,12 | 14,47 | 10,64 | 5,64 | 6,22 | 5,34 |

Результаты экспериментальных определений для минералов шпинелевых лерцолитов приведены в табл. 2. Для всех фаз характерна линейная зависимость между log $fO_2$ и 1/$T$°K, которая имеет вид:

$$\log fO_2 = A - (B/T°K)$$

Она сохраняется как при прямом (повышение температуры), так и при обратном (понижение температуры) ходе эксперимента, что свидетельствует о равновесном характере измеренных величин собственной летучести кислорода для каждого измеренного минерала.

Рассмотрим полученные значения $fO_2$ для каждого образца шпинелевого лерцолита.

*ШЦ 3-1* измеренные значения собственной летучести кислорода *Ol, Opx, Cpx* и *Spl* каждого образца шпинелевого лерцолита близки друг к другу в плане log $fO_2$ – (1/$T$°K) и располагаются между буферными равновесиями WM и IW. Величины $fO_2$ минералов свидетельствуют о равновесном характере фаз шпинелевых лерцолитов в отношении химического потенциала кислорода.

*К 121-2* - измеренные значения собственной летучести кислорода *Ol, Opx, Cpx* и *Spl* каждого образца шпинелевого лерцолита располагаются между буферными равновесиями WM и IW при низких температурах (800-850 °C) и практически полностью ложатся на буферную прямую WM при температуре 1050 °C и выше.

*Кч 9* - измеренные значения собственной летучести кислорода *Ol, Opx, Cpx* и *Spl* каждого образца шпинелевого лерцолита располагаются между буферными равновесиями QFI и IW при низких температурах (800-850 °C) и примерно на 1-1,5 порядка выше IW при $t \geq 1100$ °C.

**Таблица 2.** Коэффициенты «А» и «В» в эмпирической зависимости log $fO_2$ = A-(B/$T$°K) для измеренных минералов шпинелевых лерцолитов из различных регионов.

| Образец | Минерал | A | B | r | n | lg $fO_2$ (1050°C) | Δ(lg $fO_{2обр.}$- lg $fO_{2QFM}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ШЦ 3-1, вулкан Шаварын-Царам | Ol | 10,804 | 30887 | 0,991 | 10 | -12,54 | -2,36 |
| | Opx | 13,421 | 33982 | 0,996 | 11 | -12,26 | -2,08 |
| | Cpx | 12,481 | 33190 | 0,992 | 10 | -12,61 | -2,43 |
| | Spl | 12,468 | 32913 | 0,998 | 11 | -12,41 | -2,23 |
| К 121-2 Удаканское базальтовое плато (БРЗ) | Ol | 13,444 | 33232 | 0,991 | 9 | -11,67 | -1,49 |
| | Opx | 16,550 | 37277 | 0,996 | 9 | -11,63 | -1,45 |
| | CrDi | 16,495 | 37411 | 0,991 | 9 | -11,78 | -1,60 |
| | Spl | 18,230 | 39911 | 0,993 | 9 | -11,94 | -1,76 |
| Кч 9, тр.Качик, Кураминская зона, средний Тянь-Шань | Ol | 15,260 | 37832 | 0,994 | 7 | -13,34 | -3,16 |
| | Opx | 13,777 | 36050 | 0,990 | 9 | -13,47 | -3,29 |
| | Cpx | 11,045 | 32285 | 0,991 | 9 | -13,36 | -3,18 |
| | CrSpl | 11,226 | 33086 | 0,980 | 8 | -13,78 | -3,6 |

r – коэффицент корреляции; n – колличество экспериментальных точек

Зависимость log $fO_2$ – (1/$T$°K) для исследованных минералов отражает специфику химического состава каждого из них, концентрацию элементов переменной валентности и дефектов в структуре. Вместе с этим при температурах, которые соответствуют равновесному сосуществованию кристаллов, должно быть соблюдено равенство химического потенциала кислорода в них. Это необходимое условие и может быть использовано в качестве одного из геотермометров, как это впервые было предложено Сато М. (Sato M., 1972). Основываясь на необходимости равенства $fO_2$ равновесно сосуществующих фаз, можно показать, что максимальная температура минеральных ассоциаций, изученных шпинелевых лерцолитов соответствует 1100 °C, минимальная 900 °C. Результаты расчетов по экспериментальным данным приведены в табл. 3. Эти значения температур хорошо совпадают с теми, которые были получены по пироксеновым термометрам (Рябчиков и др. 1983).

**Таблица 3.** Температура равновесия минералов (°C).

| | ШЦ 3-1 | К 121-2 | Кч 9 |
|---|---|---|---|
| *Ol/Opx* | 910˚C | 1029 | 929 |
| *Ol/Cpx* | 1100 | 1096 | 1043 |
| *Ol/Spl* | 945 | 1123 | 904 |

В результате проведенных измерений собственной летучести кислорода для минералов шпинелевых лерцолитов наиболее низкой $fO_2$, если сравнивать при температуре 1050 °C обладает образец Кч 9 (Средний ТяньШань, таблица 2) и лежит в области буферного равновесия IW, далее с $fO_2$ на 1,5-2 lg ед. выше располагается образец ШЦ 3-1из вулкана Шаварын-Царам. Если сравнивать окислительно-восстановительное состояние образца из Среднего Тянь-Шаня со шпинелевым лерцолитом Байкальской рифтовой зоны то, значения $fO_2$ последних характеризуются более высокими величинами и лежат в области буферного равновесия WM при температуре 1050 °C. Полученные данные подтверждают представления о гетерогенности верхней мантии, ее литосферных и астеносферных слоев в отношении окислительно-восстановительного режима (Kadik A.A. 1990; Balthaus C. et al., 1990; Frost D.J., McCammon C.A., 2008; Foley S.F., 2011; Stagno V. et al., 2013).

Измерения окситермобарометрии показывают, что собственная летучесть кислорода, регистрируемая шпинелесодержащими перидотитовыми породами, которые находятся на глубине 30–50 км в мантии (Woodland A.B. and Koch M. 2003), колеблется от примерно 3 log ед. ниже и до 2 log ед. выше FMQ кварцевого кислородного буфера (то есть значение log ($fO_2$) образца, определенное относительно буферного равновесия $3Fe_2SiO_4$ 1 $O_2$ 5 $2Fe_3O_4$ $3SiO_2$; обозначим это значение ΔQFM (O'Neill H. St C. and Wall V.J. 1987; Wood B.J. 1991)

*Работа выполнена по государственному заданию ГЕОХИ РАН № 0137-2019-0017.*

**Литература**

Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. 1990. Oxygen fugacity controls in the Earth's upper mantle. *Letters to Nature.* V. 348. P. 437-440

Foley, S.F., 2011. A reappraisal of redox melting in the Earth's mantle as a function of tectonic setting and time. J. Petrol. V. 52. No 7. P. 1363–1391.

Frost, D.J., McCammon, C.A., 2008. The redox state of Earth's mantle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci*. V. 36. P. 389–420.

Kadik A.A. 1990. Redox state of the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Let*. V. 99. No 1. P. 141-152

O'Neill H. St C. and Wall V.J. 1987. The olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer, the nickel precipitation curve, and the oxygen fugacity of the Earth's upper mantle. *J. Petrol.* V. 28. P. 1169–1191.

Sato M. 1972. Intrinsic oxygen fugacity of iron bearing oxide and silicate minerals under low total pressure. *Geol. Soc. Amer. Mem*. V.135. P. 289-307.

Stagno V., Ojwang D.O., McCammon C.A., Frost, D.J. 2013. The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior. *Nature*. V. 493, P. 84–88.

Wood, B.J. 1991. Oxygen barometry of spinel peridotites. *Rev. Mineral. Geochem*. V. 25. P. 417–432.

Woodland, A.B. and Koch, M. 2003. Variation in oxygen fugacity with depth in the upper mantle beneath Kaapvaal craton, South Africa. *Earth Planet. Sci. Lett.* V. 214. P. 295–310.

Рябчиков И.Д., Коваленко В.И. и др. 1983. Термодинамические параметры минеральных равновесий в гранатшпинелевых лерцолитах Монголии. *Геохимия.* № 7. С. 967-980.

УДК 550.4, 552

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ МОДЕЛЬНОГО СОСТАВА $SIO_2$-MGO-FEO, В ПРИСУТСТВИИ ГРАФИТА И КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ, ПРИ ВЫСОКИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ**

**Русак А.А., Луканин О.А., Кононкова Н.Н., Каргальцев А.А.**
*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН), Москва (aleks7975@yandex.ru, lukanin@geokhi.ru)*

**EXPERIMENTAL STUDY OF THE MELTING OF THE $SiO_2$-MgO-FeO MODEL COMPOSITION, IN THE PRESENCE OF GRAPHITE AND CALCIUM CARBONATE, AT HIGH THERMODYNAMIC PARAMETERS**

**Rusak A.A., Lukanin O.A., Kononkova N.N., Kargaltsev A.A.**
*Vernadsky Institute of Geochemistry and analytical chemistry RAS (GEOKHI RAS), Moscow (aleks7975@yandex.ru, lukanin@geokhi.ru)*

**Abstract.** The first experiments were carried out in the $SiO_2$-MgO-FeO system in the presence of calcium carbonate and graphite phases at a temperature of 1500–1600 °C and pressures of 2,5 – 3,5 GPa. The experiments were carried out on a high-pressure unit NL-13T with a toroidal seal of the "anvil with a hole" type with an exposure time of 40 minutes. The zonal structure of the samples was found in the experimental products. The central zone is composed of basic glass and small quartz crystals, and the marginal zone is composed of calcium pyroxene crystals and rounded graphite crystals. At a higher pressure, the central part is depleted of quartz crystals. There is a direct dependence of the $SiO_2$ –FeO concentrations at T = 1600 °C and P = 3 GPa. In glass without quartz, the FeO content is less than in glass with small quartz crystals. No separate metallic iron droplets were formed in the system, since the oxygen volatility was higher than the iron-wustite buffer ($fO_2$ > IW). This result is a case of crystallization in the region of instability of the metal phase.

*Keywords: basic composition glass, quartz, pyroxene, graphite, reducing system, iron, redox conditions, buffer, graphite buffer, iron-wustite buffer*

***Введение.*** Во многих гипотезах происхождения Земли предполагается, что формирование Земли происходило в результате аккреции смеси силикатных и металлических частиц, подобных хондритовым метеоритам (Виноградов, 1961, Birch, 1965, Elsasser, 1963, Urey, 1962 и др.). Существуют две гипотезы образования ранней Земли: гомогенная и гетерогенная. Согласно ***гомогенной гипотезе,*** образовавшаяся Земля в процессе аккреции была сложена однородным веществом, которое представляло собой смесь металлической и силикатной фаз. Аккреция Земли продолжалась довольно длительное время ($10^7$-$10^8$ лет) (Рингвуд, 1982). Внутри Земли происходило постепенное нагревание, за счет энергии распада долгоживущих радиоактивных изотопов, что постепенно привело к плавлению металлической фазы железа и постепенной сегрегации её в ядро. Согласно ***гетерогенной гипотезе,*** предполагается, что металлическое ядро формировалось в процессе аккреции первым, потом при понижении температуры начала формироваться силикатная оболочка.

Остаются вопросы о судьбе *летучих компонентов*. А.Е. Рингвуд (1978) считал, что часть летучих диссипировало еще в процессе аккреции, потом на более позднем этапе летучие выделялись из пород, подобных углистым хондритам. Одним из предположений является медленная аккреция в «холодных» условиях, в процессе которой летучие сохранялись в Земле. Летучие соединения ($H_2O$, $CO_2$, $N_2$ и др.) накапливались и постепенно образовывали гидросферу и атмосферу Земли.

Независимо от гомогенного или гетерогенного сценария аккреции Земли, на заключительных этапах большую роль в формировании планетного вещества играли импактные события. Под действием импактной бомбардировки мантийное вещество плавилось, что привело к образованию магматического океана.

Проблемы, связанные с *дифференциацией исходного планетного вещества* в условиях ранней Земли при формировании магматического океана, последующей его кристаллизации, в настоящее время остаются предметом активного обсуждения. Одним из путей их решения является экспериментальное изучение процессов плавления и кристаллизации модельных силикатных

систем в широкой области PT параметров при различных окислительно-восстановительных условиях.

Изучение влияния летучих компонентов (C-O-H летучие) остается весьма актуальной темой для экспериментального исследования. За последнее время было сделано много экспериментов в окислительной области при летучести кислорода «современной мантии» ($fO_2$> IW). Мало исследований, касающихся процессов дифференциации магм в восстановительных условиях, характерных для ранних этапов формирования Земли, с образованием металлической фазы ($fO_2$<IW-1).

В этой работе получены данные по влиянию углерода на фазовые равновесия при плавлении и кристаллизации состава, отвечающего составу ранней Земли до отделения ядра (McDonough, 2017) с упрощенным составом $SiO_2$-MgO-FeO, в окислительной области при летучести кислорода $fO_2$ > IW.

В работе ставились следующие ***цели:*** изучить плавления и кристаллизации в системе $SiO_2$-MgO-FeO состава в присутствии графитовой фазы (графитовая капсула) и фазы карбоната кальция («тороид») при высоких температурах и давлениях. Для реализации целей ставились следующие ***задачи***: провести серии экспериментов при температурах 1600 °C и 1500 °C и давлении 2,5 ГПа и при температуре 1600 °C и давлении 3 и 3,5 ГПа.

***Методика экспериментов.*** Исходная смесь по содержанию главных петрогенных компонентов состояла из измельченного в порошок кварца ($SiO_2$), оксида магния (MgO) и оксалата железа ($FeC_2O_4$), из которого потом при нагревании выделился углекислый газ и остался оксид железа (II). Тщательно перемешанная смесь в виде порошка засыпалась в кварцевые ампулы. При температуре 1505 °C и атмосферном давлении плавилась в высокотемпературной вертикальной трубчатой печи Nabertherm RHTV 1700 в ГЕОХИ РАН. Отобранное стекло (без налипшего кварца) перетиралось в яшмовой ступке до однородного состояния в атмосфере этилового спирта. Готовая смесь засыпалась в графитовую капсулу (нагреватель), уплотнялась, прикрывалась сверху графитовой крышкой и вставлялась в «тороид» из карбоната кальция, который служил средой, передающей давление. Собранный ансамбль помещался внутрь наковален установки высокого давления «наковальня с лункой» (НЛ-13Т) с тороидальным уплотнением (рис. 1), и в течение 40 минут проводился эксперимент.

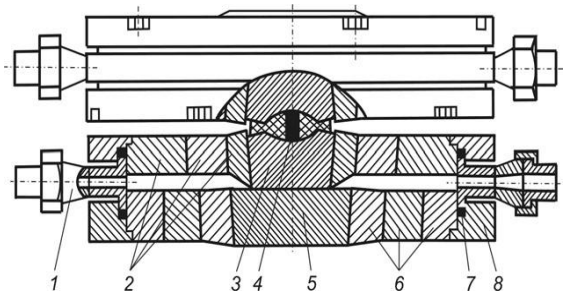



**Рис. 1.** Твердофазовый аппарат типа «наковальня с лункой» – тороид. 1 – штуцер системы охлаждения; 2 – кольца, поддерживающие наковальню; 3 – наковальня; 4 – реакционный объем; 5 – подставка; 6 – система поддержки подставки; 7 – уплотнение; 8 – корпус.

Для определения химического состава твердых продуктов опытов использовался микроанализатор Cameca SX 100 с пятью волновыми спектрометрами и энерго-дисперсионной приставкой Bruker XFlash 6 в ГЕОХИ РАН. Для настройки прибора и анализа фаз использовались международные стандарты Смитсоновского института (Glass XF2), соответствующие стеклу основного состава. Электронные изображения получены в режиме отраженных электронов (BSE): ускоряющее напряжение – 15 кВ и ток – 30 нА. Для изучения фазовых отношений и химического состава использовался аналитический сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) 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.*** Полученные фазы в хорошо воспроизводимых опытах характеризовались структурно-текстурной и химической однородностью (T = 1600 ºC и P = 2,5 и 3 ГПа), что говорит о достижении равновесия в проведенных опытах. Продукты опытов представлены закаленным стеклом светло-серого цвета с кавернами цилиндрической формы (~1,5x1,5 мм) темно-серого цвета. Некоторые серии опытов, проведенные при 1500 ºC и 2,5 ГПа и 1600 ºC и 3,5 ГПа, не сформировали положенный цилиндр, а закристаллизовались в виде белого минерального агрегата внутри графитовой капсулы. Продукты экспериментов представлены

зональным строением. В центральной зоне образца при температуре 1600 °С и давлении 2,5 ГПа образуется закаленное стекло основного состава, внутри которого округлые кристаллы кварца (~15-20 мкм) (рис. 2а). Краевая зона представлена кальциевым силикатом, пироксеном, который образует удлиненные игольчатые и шестоватые кристаллы, а также по краям образца кристаллизуется графит округлой и овальной формы (~30 мкм) (рис. 2б).

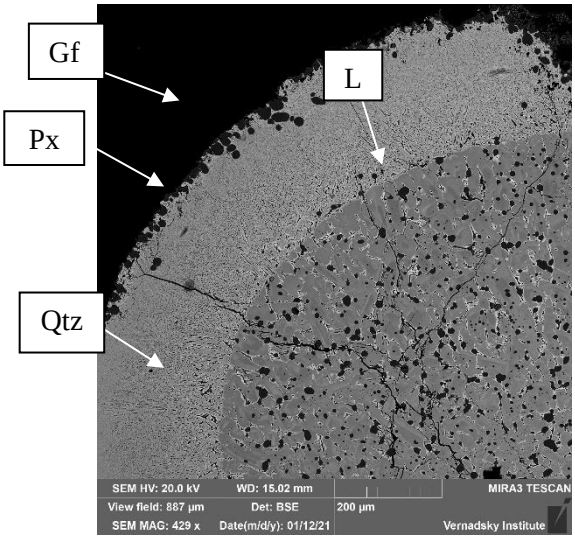



**Рис. 2а.** Контакт краевой и центральной зон образца (Т=1600 °С, Р=2,5 ГПа). Центральная зона: L – стекло основного состава, Qtz – кварц; краевая зона: Px – пироксен, Gf – графит.

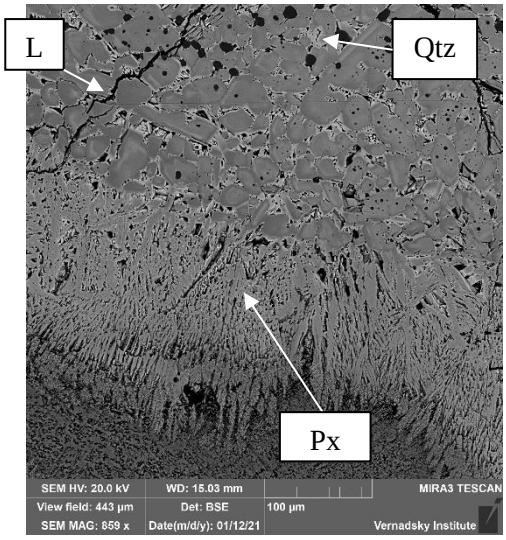



**Рис. 2б.** Краевая зона образца (Т=1600 °С, Р=2,5 ГПа). Удлиненные кристаллы пироксена (Px).

В экспериментах при 1600 °С и 3 ГПа фазовые отношения остались прежними, но в центральной зоне кварц не превышает 10 мкм. Кальциевый пироксен, по-видимому, мог образоваться в процессе диффузии между «тороидом» и образцом. Графитовые округлые кристаллы (до 30 мкм в диаметре) могли захватиться от графитового нагревателя. Средние значения и стандартные отклонения $SiO_2$, MgO и FeO по исходному стеклу, полученному в вертикальной трубчатой печи, и по продуктам опытов указаны в таблице 1. При изучении химического состава образцов (Т = 1600 °С и Р = 3ГПа) обнаружена прямая зависимость содержания оксида железа от оксида кремния (II): чем меньше $SiO_2$ в стекле основного состава, тем меньше концентрация FeO (Табл. 2). На микроанализаторе Cameca SX 100 с пятью волновыми спектрометрами и энерго-дисперсионной приставкой Bruker XFlash 6 были получены изображения, на которых отображены концентрации главных породообразующих элементов (Si, Mg, Fe и Ca) в центральной и краевой частях образца (Т = 1600 °С и Р = 3 ГПа).

**Таблица 1.** Средние составы стекол, полученных при 1 атм, в трубчатой печи и средние составы стекол, полученные в экспериментах при Т = 1600 °С и Р = 2,5 и 3 ГПа.

| № оп. | Состав | $SiO_2$ | MgO | FeO | Сумма |
|---|---|---|---|---|---|
| Исх. стекло (a) | X (10) | 51,36 | 15,48 | 33,17 | 100 |
| | S (10) | 2,50 | 0,91 | 1,59 | |
| 138 (b) | X (4) | 52,08 | 20,40 | 27,47 | 100 |
| | S (4) | 0,60 | 1,58 | 2,14 | |
| 159 (c) | X (3) | 54,24 | 16,12 | 29,64 | 100 |
| | S (3) | 0,14 | 0,15 | 0,01 | |

Показано обеднение железа на контакте краевой и центральной зон, и обогащение центральной зоны магнием, в отличие от краевой зоны. Кремний равномерно распределен в обеих зонах образца, а кальций преимущественно встраивается в структуру пироксена, т. е. преимущественно находится в краевой зоне. Условные обозначения: a) Средние составы исходных стекол; b) Средние составы стекла в центральной зоне образца (оп. 138); c) Средние составы стекла в центральной зоне образца (оп. 159). Т эксп. =1600 °С, Р = 2,5 и 3 ГПа. Данные значения указаны в мас.%. X – средние значения, S – стандартные отклонения. Данные, указанные в скобках, обозначают количество анализов.

**Таблица 2.** Зависимость концентраций $SiO_2$ – FeO для эксперимента, поставленного при T = 1600 °C и P = 3 ГПа.

| Фазы | Состав | MgO | SiO2 | FeO | Total |
|---|---|---|---|---|---|
| **L по S** | X (3) | 16.12 | **54.24** | **29.64** | 100 |
| | S (3) | 0.14 | 0.15 | 0.01 | |
| **L по S без Q** | X (2) | 21.22 | **52.85** | **25.93** | 100 |
| | S (2) | 0.26 | 0.90 | 0.63 | |

Условные обозначения. В таблице указаны средние содержания главных породообразующих элементов для оп. 159 в стеклах основного состава с кварцем и без кварца. Данные указаны в мас. %. X – средние значения, S – стандартные отклонения. Данные, указанные в скобках, обозначают количество анализов.

***Выводы.*** Проведенные первые эксперименты в системе $SiO_2$-MgO-FeO в присутствии графита и карбоната кальция показали, что при данных параметрах экспериментов обнаружено три фазы: стекло, кристаллы кварца <10-30 мкм и кальциевый силикат по стехиометрии похожий на Ca-пироксен. Отдельные капли металлической фазы железа отсутствуют, летучесть кислорода, скорее всего, контролировалась графитовым буфером C-CO-$CO_2$-$CO_3^{2-}$, т. е. выше буфера IW (Fe-FeO). Данный результат является случаем кристаллизации в области нестабильности металлической фазы.

*Работа выполнена по государственному заданию ГЕОХИ РАН № 0137-2019-0017.*

**Литература**

Виноградов А.П. О происхождении вещества земной коры // Геохимия. – 1961. – Т. 1. – С. 3-29.

Рингвуд А.Е. Синтез серии твердых растворов пироп-кноррингит // Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии. Новосибирск: Наука. – 1978. – С. 139-145.

Рингвуд А.Е. Происхождение Земли и Луны: Пер. с англ. – Недра, 1982.

Birch F. Speculations on the earth's thermal history // Geological Society of America Bulletin. – 1965. – Т. 76. – №. 2. – С. 133-154.

Elsasser W.M. Early history of the Earth // Earth science and meteorites. – 1963.

McDonough W.F. Earth’s core. Springer International Publishing. AG 2017. W.M. White (ed.), Encyclopedia of Geochemistry, p. 1-13.

Urey H.C., MacDonald G.J.F. Origin and History of the Moon // Physics and Astronomy of the Moon. – 1962. – Т. 1. – С. 481.

УДК 552.11

# ОСОБЕННОСТИ СУБЛИКВИДУСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ВЫСОКОФТОРИСТОЙ МОДЕЛЬНОЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ)

**Русак А.А.[1], Щекина Т.И.[2], Зиновьева Н.Г.[2], Хвостиков В.А.[3]**
*[1]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва, [2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ), Геологический факультет, Москва, [3]Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (ИПТМ РАН), Черноголовка. (aleks7975@yandex.ru, t-shchekina@mail.ru)*

# FEATURES OF SUBLIQUIDUS CRYSTALLIZATION IN A HIGH-FLUORIDE MODEL GRANITE SYSTEM (EXPERIMENTAL STUDY)

**Rusak A.A.[1], Shchekina T.I.[2], Zinovieva N.G.[2], Khvostikov V.A.[3]**
*[1]Vernadsky Institute of Geochemistry and analytical chemistry RAS (GEOKHI RAS), Moscow, [2]Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, [3]Institute of problems of technology of microelectronics and special-purity materials RAS (IPTM RAS), Chernogolovka. (aleks7975@yandex.ru, t-shchekina@mail.ru)*

**Abstract.** In the model high-fluoride lithium-containing granite system Si-Al-Na-K-Li-F-O-H, when the temperature decreases from 1250 °C to 400 °C at 1 kbar, a certain order of crystallization of mineral phases from coexisting aluminosilicate (L) and salt alkali-aluminofluoride (LF) melts is observed. At 1250 °C and $C_{H_2O}$ = 0-50 wt. % silicate melt is homogeneous. In experiments at 1000 °C at a water content of ~ 10 wt. % there are signs of silicate-salt immiscibility in the form of spherical secretions of aluminofluoride composition. Starting from 800 °C and $CH_2O$ = 2-15 wt. % liquid immiscibility is stably present in the system, and at 700 °C and $C_{H2O}$ = 2-50 wt. % partial crystallization of the salt melt begins with the formation of K-Na cryolite (Crl). In the silicate melt, quartz is the first to crystallize in the temperature range from 700 to 600 °C. With a further decrease in temperature, the crystallization of Li-mica of the polylithionite type occurs (at $C_{H2O}$ = 15 wt. % in the system) at the boundary of the silicate and salt melt. The cryolite continues to crystallize in the salt melt, but there is also a melt saturated with REE, Y, and Sc, which were introduced into the system. In the range between 600 and 500 °C, orthoclase and Na - and Na-K cryolite crystallize in the system along with quartz in the form of separate phases. The silicate melt remains in the system up to 400 °C, being in a metastable, supercooled state. In salt globules, the residual melt is present at 500 °C, and at 400 °C it completely crystallizes. The observed Na - and Na-K cryolite secretions inside large quartz grains (~200 microns) are similar to those found in cryolite-containing granites (for example, the Madeira deposit). The simultaneous crystallization of two compositions of Na-and Na-K-cryolite indicates the decomposition of a homogeneous solid solution of cryolite and the coexistence of two phases – cryolite and elpasolite, starting from 600-500 °C.

*Keywords: aluminosilicate melt, aluminofluoride melt, lithium-containing granite, lithium, fluorine, crystallization, cryolite, orthoclase, quartz, rare-earth elements*

***Целью*** данной работы являлось изучить порядок кристаллизации фаз из двух равновесных расплавов (алюмосиликатный (L) и алюмофторидный солевой (LF)); сравнить фазовые отношения, полученные в нашем эксперименте с полученными ранее и сравнить данные с природными объектами.

В исследовании была поставлена ***задача*** провести эксперименты от высоких ликвидусных температур до температур кристаллизации гранитного расплава. Выбраны параметры эксперимента: температура от 1250 °C до 400 °C, давление от 1 до 2 кбар и концентрация воды для некоторых экспериментов составляла от 0 до 50 мас. %. Было важно понять, при каком содержании воды во фторсодержащей системе происходит насыщение расплава водным флюидом и происходит его отделение от расплава. Ранее в проведенных экспериментах содержание воды не превышало 4-7 мас. % (Алферьева, 2012, Граменицкий и др., 2004).

***Методика экспериментов.*** Для исследования была выбрана модельная гранитная система с добавлением оксида лития (II), в которой задаваемый состав алюмосиликатного расплава соответствовал составу гранитной эвтектики кварц-альбит-ортоклаз при T = 690 °C и $P_{H_2O}$ = 1 кбар при содержании 1 мас. % F (Manning, 1981) и 1,5 мас. % Li. В качестве солевой составляющей системы использовался состав, близкий по стехиометрии криолиту-Crl ($(Li,Na,K)_3AlF_6$), которого

добавлялось в количестве, достаточном для насыщения им алюмосиликатного расплава. Ранее изучалась, главным образом, Na часть системы, затем Li-Na часть (Алферьева, 2012). В данной работе рассматриваются фазовые отношения в Li-Na-K, наиболее близкой к природным составам гранитов. Исходный состав силикатно-солевой смеси указан в таблице 1.
В качестве исходной шихты использовались следующие реактивы: высушенный гель $SiO_2$, LiF, $K_2SiF_6$, NaF, $AlF_3$, $Al_2SiO_5$, $Al_2O_3$ и дистиллированная вода.

**Таблица 1.** *Исходный состав* силикатно-солевой смеси (на 100 %) – опорного состава А-40/11 для всех серий опытов (ат. %).

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

В серии экспериментов добавлен весь ряд редкоземельных элементов (РЗЭ) от La до Lu, включая Sc, Y в виде оксидов по 0,5-2 мас. % элемента. Для опытов, проведенных при температурах 600-400 °C, РЗЭ вводились следующими парами ((1) $Y_2O_3$, $La_2O_3$; (2) $Sm_2O_3$, $Gd_2O_3$, $Tb_2O_3$; (3) $CeO_2$, $Eu_2O_3$ и $Ho_2O_3$; (4) $Dy_2O_3$; (5) $Pr_2O_3$, $Lu_2O_3$, $Sc_2O_3$; (6) $Er_2O_3$, $Yb_2O_3$; (7) $Nd_2O_3$, $Tm_2O_3$; (8) $Sc_2O_3$, $Gd_2O_3$), чтобы не происходило перекрытия рентгеновских линий при электронно-зондовом микроанализе. В опыты добавлялось от 0 до 50 мас. % дистиллированной воды от массы навески. Соотношения реактивов были подобраны таким образом, чтобы ожидаемый в продуктах опытов алюмосиликатный расплав, был близок к составам высокоэволюционированных Li-F и криолитсодержащих гранитов. Тщательно перемешанные в яшмовой ступке исходные вещества помещались в платиновые ампулы (внешний диаметр – 3 мм, толщина стенок – 0,2 мм, длина – 25 мм), в которые дозатором вводилась дистиллированная вода.

***Установка.*** Эксперименты проводились на *установке высокого газового давления с внутренним нагревом* («газовая бомба») в ИЭМ РАН при температурах от 1250 до 400 °C и давлении 1 кбар (при T = 700-800 °C в экспериментах задавались параметры давления от 1 до 2 кбар). Длительность опытов составляла до 7 суток. Эксперименты от 400 до 600 °C проводились в два этапа, использовался метод подхода к равновесию «сверху». Ампулы с веществом нагревались до T = 800 °C при P = 1 кбар, выдерживались 3 суток, в течение 8 часов медленно охлаждались до заданных температур. Затем они выдерживались 3 суток при 400-600 °C и закаливались. Скорость закалки на «газовой бомбе» составляла 150-200 градусов в минуту. Были проведены также опыты при 500 и 600 °C с подходом к равновесию «снизу», т. е. без перегрева.

***Оборудование для исследования продуктов опытов.*** Исследование вещества проводили с помощью ***методов*** *электронной микроскопии* (Jeol JSM-6480LV (Япония) с энерго-дисперсионным INCA Energy-350 и кристалл-дифракционным INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания)) *и электронно-зондового микроанализа (*Superprobe JXA-8230 (Япония)) в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии Геологического факультета МГУ; *лазерной абляции* (квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой X Series II (Thermo Scientific, США) с приставкой для лазерной абляции UP266 MACRO (New Wave Research, США)) в Аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (АСИЦ ИПТМ РАН). Анализ флюидной фазы производился методом *ICP-MS (из раствора)* в лаборатории экспериментальной геохимии кафедры геохимии Геологического факультета МГУ.

***Результаты экспериментов.*** Экспериментально получен порядок кристаллизации фаз в модельной Li-содержащей системе с предельными концентрациями фтора при понижении температуры от 1250 до 400 °C и с разным количеством воды (при насыщении водным флюидом от 10 мас. %). Фазовые отношения можно охарактеризовать с помощью схематической диаграммы системы «силикат–соль–летучие (водный флюид)» (рис. 1). Центральная часть диаграммы является рабочей областью исследования. В экспериментах, проведенных при 1250 °C и $C_{H_2O}$ = 0-50 мас. %, алюмосиликатный расплав является гомогенным. В нем содержатся мелкие глобули (<10 мкм) щелочно-алюмофторидного состава, которые авторами трактуются, как закалочные фазы. При анализе закалочного алюмофторидного расплава по площади без закалочных фаз и с их захватом, изменения по главным породообразующим элементам не превышали больше 0,01-0,1 ат.%. Все закалочные фазы равномерно распределялись по образцу. В опытах при 1000 °C при содержании воды ~ 10 мас % появляются признаки силикатно-солевой несмесимости (ликвации) в

виде шарообразных и удлиненных овальных выделений алюмофторидного состава, размер которых колебался от 20 до 80 мкм в диаметре. Начиная с 800 °C и $C_{H2O}$ = 2-15 мас % жидкостная несмесимость стабильно присутствует в системе.

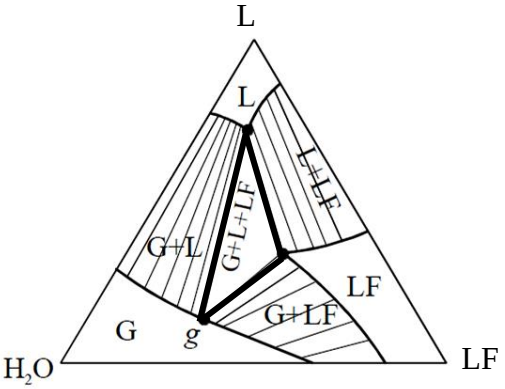



**Рис. 1.** Схема изобаро-изотермического сечения диаграммы силикат-соль-летучий компонент при параметрах эксперимента. Содержание воды показано в увеличенном масштабе (Русак, 2019).

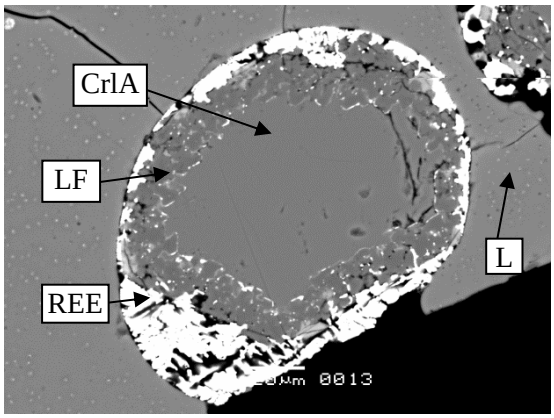



**Рис. 2.** Солевой глобуль (d~150 мкм), в центре которого кристаллизовался криолит, окруженный закаленным солевым расплавом с фторидами РЗЭ, расположенными в краевой части глобуля на границе с алюмосиликатным расплавом.

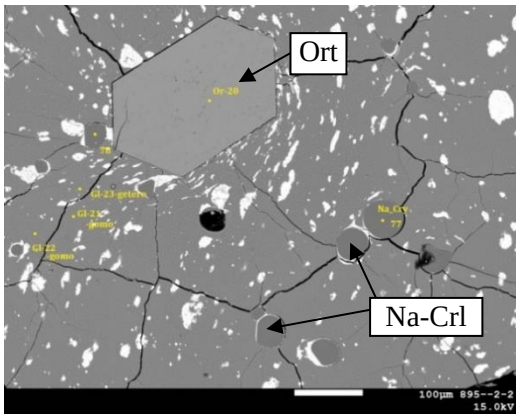



**Рис. 3.** Кристаллизация ортоклаза из алюмосиликатного расплава и округлых кристаллов Na-Crl из солевого расплава. Изображение в BSE.

Она представлена закаленным силикатным расплавом, в матрице которого находятся крупные округлые глобули алюмофторидного расплава, насыщенные фторидами лития (грайситом), натрия и калия (криолитом, криолитионитом), а также РЗЭ (аналоги флюоцерита и гагаринитом и др. (Щекина и др., 2021)). В экспериментах при 700 °C и концентрации воды от 2 до 50 мас % начинается частичная кристаллизация солевого расплава с образованием крупных кристаллов K-Na криолита до 120 мкм в диаметре. Криолит не концентрирует фториды РЗЭ, а так как он занимает больше половины объема всего глобуля, остаточный солевой расплав, насыщенный редкими землями, оттесняются в краевую часть глобулей. Редкоземельные элементы в виде фторидов нередко образуют свои собственные фазы на границе глобуля (рис. 2). В силикатном расплаве кристаллизуется кварц в интервале температур от 700 до 600 °C. При данных параметрах эксперимента по диаграмме (Hemley et al., 1994) в системе кристаллизуется β-кварц. При 500 °C из алюмосиликатного расплава кристаллизуются крупные кристаллы кварца, которые можно считать аналогами горошковидного кварца в редкометальных гранитах.

Новой фазой в эксперименте стала Li-слюда ($KLi_2(Al, Sc)(Al, Si)_4O_{10}(F, OH)_2$) типа полилитионита (при $C_{H2O}$ = 15 мас. % в системе), которая кристаллизуется на границе силикатного и солевого расплавов. В ней скандий частично замещает алюминий в октаэдрической позиции. В солевом расплаве продолжает кристаллизоваться криолит, но остается еще и расплав, насыщенный РЗЭ, Li, Y и Sc. При изучении методом подхода к равновесию системы «снизу» в интервале температур от 600 до 500 °C в системе наряду с кварцем кристаллизуется ортоклаз и Na- и Na-K криолит (последний вплоть до 400 °C) в виде отдельных фаз (рис. 3). Также в этих экспериментах наблюдаются выделения натриевого и натрий-калиевого криолита внутри крупных зерен кварца (до 200 мкм в поперечнике). Подобные выделения находят в криолитсодержащих гранитах плутона Мадейра и др. (Щекина, 2013). Этот факт подтверждает магматическую природу криолита.

Силикатный расплав остается в системе вплоть до 400 °С, находясь в метастабильном, переохлажденном состоянии. В солевых глобулях остаточный расплав присутствует при 500 °С, а при 400 °С полностью кристаллизуется. Формируются крупные идиоморфные кристаллы фторидов щелочей и РЗЭ (Рис. 4).

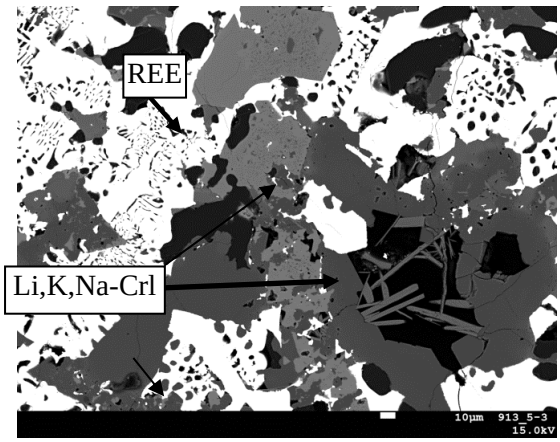



**Рис. 4.** Крупные кристаллы фторидов щелочей и РЗЭ. Изображение в BSE.

***Обсуждение результатов и выводы.*** Показано, что равновесие: алюмосиликатный и алюмофторидный солевой расплав воспроизводится и сохраняется от температуры 800 °С и вплоть до 500 °С при 1 и 2 кбар. При снижении температуры в модельной гранитной системе наблюдается определенный порядок кристаллизации фаз. Силикатный расплав существует вплоть до 500 °С, из него кристаллизуется литиевая слюда (которая является типичной для литий-фтористых редкометальных гранитов), криолит, кварц, из солевого расплава – криолит, фториды РЗЭ, Sc, Y и Li. Остаточный алюмофторидный расплав (закаленный) сохраняется вплоть до 500 °С. При 400 °С силикатный расплав находится в метастабильном, закаленном состоянии, а фториды РЗЭ, Sc, Y, Li и алюмофториды щелочей образуют крупные кристаллы, заполняя все интерстиции (идиоморфная структура). Обнаружена равновесная кристаллизация двух составов криолита, Na- и Na-K, что говорит о невозможности кристаллизации гомогенного твердого раствора Na-K криолита, начиная с ~ 600 °С, подобно природным онгонитам, в которых кристаллизуется не Na-K полевой шпат, а отдельно альбит и калиевый полевой шпат. А также, одновременная кристаллизация двух составов Na- и Na-K-криолита, говорит о распаде гомогенного твердого раствора криолита и сосуществовании двух фаз – криолита и эльпасолита, начиная с 600-500 °С.

Полученные данные обосновывают идею формирования крупных тел криолита на редкометальных рудных месторождениях Ивигтут, Питинга, Зашиха, Улуг-Танзек и др. из солевых, насыщенных фтором расплавов (Щекина и др., 2013), отделяющихся от богатых фтором и литием алюмосиликатных магм на поздних стадиях дифференциации.

**Литература**

Алферьева Я.О. Явление силикатно-солевой жидкостной несмесимости в модельной гранитной и нефелин-сиенитовой системе Si-Al-Na-K-Li-H-F-O. Автореферат дисс. Изд-во МГУ им. Ломоносова. 2012. - 23 с.

Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Поведение редкоземельных элементов и иттрия на заключительных этапах дифференциации фторсодержащих магм. Геохимия. № 11. 2004. 1-15 с.

Русак А.А. Фазовые отношения в модельной гранитной системе с водой и фтором и распределение редкоземельных элементов между силикатным и солевым расплавами и флюидом. Магистерская работа. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 2019, с. 102.

Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О. Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения. Петрология, 2013, том 21, № 5, с. 499-516.

Щекина Т.И., Русак А.А., Алферьева Я.О., Зиновьева Н.Г., Хвостиков В.А. Поведение редкоземельных элементов при кристаллизации модельной гранитной системы с водой и фтором // Тезисы докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2021), Т.1, 2021, с. 141.

Hemley R.J., Prewitt C.T., Kingma K.J. (1994) High-pressure behavior of silica. Reviews in Mineralogy, 29, 41–81.

Manning D. The effect of Fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb. Contrib. Mineral. Petr. V. 76., 1981, pp. 206-215.

УДК 552.11

# ИССЛЕДОВАНИЕ СРАВНИТЕЛЬНОГО ВЛИЯНИЯ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ $H_2$ И AR (ДО 400 МПА) НА ВЯЗКОСТЬ АЛЬБИТОВОГО И АНДЕЗИТОВОГО РАСПЛАВОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 1200–1400$^{O}$C

**Бухтияров П.Г., Персиков Э.С.**
*ИЭМ РАН, Черноголовка, (pavel@iem.ac.ru)*

# STUDY OF THE COMPARATIVE EFFECT OF HIGH PRESSURES $H_2$ and Ar (up to 400 MPa) on THE VISCOSITY of ALBITE and ANDESITE MELTS at TEMPERATURES of 1200–1400 ºC

**Bukhtiyarov P.G., Persikov E.S.**
*IEM RAS, Chernogolovka. (pavel@iem.ac.ru)*

**Abstract.** Experimental data on the effect of high hydrogen pressures on the viscosity of magmatic melts are practically absent. This paper presents the results of studying the temperature and pressure dependences of the viscosity of albite and andesite melts at hydrogen and argon pressures of 400 MPa in the temperature range of 1200–1400 ºC. It is established that the temperature dependence of the viscosity of albite and andesite melts under the pressure of hydrogen and argon is quite correctly described by the well—known theoretical Arrhenius-Frenkel-Eyring equation. For the first time, reliable values of the activation energies of the viscous flow of albite and andesite melts at high pressures of hydrogen were obtained. It is shown that the viscosity of the studied melts decreases linearly under isothermal conditions with an increase the pressure of argon and hydrogen.

*Keywords: viscosity, albite, andesite melts, hydrogen, argon, pressures, temperature*

Экспериментальные данные по влиянию высоких давлений водорода на вязкость магматических расплавов практически отсутствуют. В настоящей работе приведены результаты изучения температурной и барической зависимостям вязкости альбитовых и андезитовых расплавов при давлениях водорода и аргона 400 МПа в температурном диапазоне 1200–1400 ºC, с учетом ранее полученных данных по вязкости альбитовых и андезитовых расплавов при атмосферном давлении (Бухтияров и др., 1987; Persikov et al., 1990; Persikov, 1998;). Эксперименты проведены с использованием установки высокого газового давления, содержащей уникальное внутреннее устройство, которое позволяет проводить эксперименты по вязкости расплавов при высоких температурах и давлениях аргона или водорода без изменения геометрии ампулы с расплавом в процессе опытов. В качестве образцов для измерений вязкости использованы природный альбит (месторождение Калба, Казахстан) и андезит вулкана Авача на Камчатке. Стекла, необходимые для последующего измерения вязкости расплавов, были синтезированы плавлением порошков альбита и андезита в открытых платиновых ампулах при T = 1400 оС и атмосферном давлении. Химические составы альбитового и андезитового расплавов (стекол) приведены в таблице 1, наряду с их степенью деполимеризации (100NBO/T). Составы этих стекол и их гомогенность определяли с помощью цифрового электронного рентгеновского микроскопа Vega TS 5130MM (CamScan MV2300) с приставкой для энерго-дисперсионного микроанализа INCA Energy 200. Вязкость альбитовых и андезитовых расплавов при высоких давлениях аргона и водорода измеряли закалочным методом падающего шарика с использованием платина – родиевых шариков (Pt60Rh40) диаметром (200 – 300) мкм, а скорость их падения в расплавах определялась по времени прохождения каждым шариком определенного расстояния в расплаве при необходимых значениях температуры и давления в опыте. Время измерялось с момента выхода на нужные T, P - параметры до момента изобарической закалки расплава, а расстояние, пройденное шариком в расплаве за это время, определялось в закаленных образцах под микроскопом.

**Таблица 1.** Составы расплавов (стекол, мас. %) и их структурно-химический параметр (100NBO/T).

| **Компоненты** | **Андезит** | **Андезит + $H_2$** | **Ab** | **Ab + $H_2$** |
|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 58.56 | 58.43 | 68.73 | 68.7 |
| $TiO_2$ | 0.64 | 0.63 | - | - |
| $Al_2O_3$ | 18.08 | 18.08 | 19.45 | 19.44 |
| $Fe_2O_3$ | 1.06 | 1.06 | - | - |
| FeO | 6.8 | 6.8 | - | - |
| MnO | 0.15 | 0.13 | - | - |
| MgO | 3.48 | 3.48 | - | - |
| CaO | 6.32 | 6.32 | - | - |
| $Na_2O$ | 3.54 | 3.54 | 11.82 | 11.81 |
| $K_2O$ | 0.92 | 0/92 | - | - |
| $P_2O_5$ | - | - | - | - |
| $OH^-$ | - | 0.8 | - | 0.05 |
| ∑ | 99.4 | 100.2 | 100 | 100 |
| 100NBO/T | 26.1 | 33.4 | 0.02 | 0.4 |

Вязкость расплавов при заданных T, P - параметрах опыта рассчитывалась по известному закону Стокса с поправкой Факсена на пристеночный эффект (Persikov, 1998):

$$\eta = 2g\, r^2\Delta\rho/9V(1+3.3r/h) \times [1-2.104r/r_a+2.09(r/r_a)^3 - 0.95(r/r_a)^5] \qquad (1)$$

где: r – радиус шарика; $r_a$ – внутренний радиус платиновой ампулы с расплавом; h – высота ампулы; g – ускорение земного притяжения; Δρ - разность плотностей, шарика и расплава; V – скорость падения шарика в расплаве; η - вязкость расплава при T, P – параметрах опыта, Па с.

Плотность расплавов принималась равной плотностям закаленных в изобарических условиях расплавов – стекол, плотности которых получены методом гидростатического взвешивания после экспериментов. Рассчитанная суммарная погрешность измерений вязкости расплавов не превышала ± 30 отн.%.

Экспериментально установлено, что температурная зависимость вязкости альбитовых и андезитовых расплавов под давлением водорода и аргона (Рис. 1) достаточно корректно описывается известным теоретическим уравнением Аррениуса—Френкеля—Эйринга (например, Персиков, Бухтияров, 2004):

$$\eta = \eta_o \exp (E/RT) \qquad (2)$$

с постоянным значением пред-экспоненциального множителя $\eta_o = (10^{-4.5} \pm 10^{-0.1})$ Па с, что позволило впервые получить достоверные и сопоставимые значения энергии активации вязкого течения (E, уравнение 2) таких расплавов (Таблица 2), имеющая ясный физический смысл, как потенциальный барьер или изменение свободной энергии системы в процессе вязкого течения.

Зависимость вязкости альбитовых и андезитовых расплавов от давления водорода и аргона представлена на Рис. 2. Из анализа этих результатов следует, что вязкость изученных расплавов линейно снижается в изотермических условиях с ростом давления аргона и водорода (T = 1300 ºC). При этом установлено, что в пределах ошибки эксперимента (± 30 отн. %) вязкость альбитовых расплавов (без элементов переменной валентности) под давлением водорода в 400 МПа соизмерима с их вязкостью под давлением аргона в полном диапазоне температур опытов.

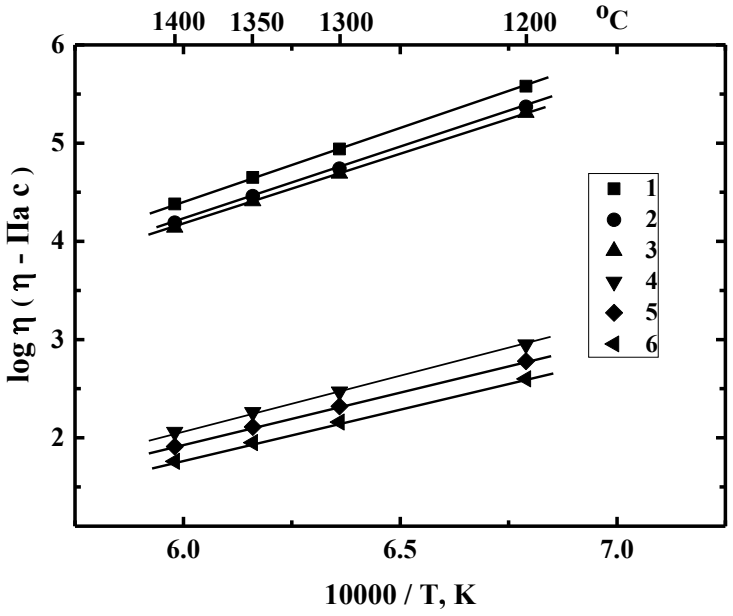



**Рис. 1.** Температурная зависимость вязкости расплавов альбита и андезита:1 – расплав альбита, P = 1 атм; 2 – расплав альбита, P(Ar) = 400 МПа; 3 - расплав альбита, P($H_2$) = 400 МПа; 4 - расплав андезита, P = 1 атм; 5 - расплав андезита, P(Ar) = 400 МПа; 6 - расплав андезита, P($H_2$) = 400 МПа.

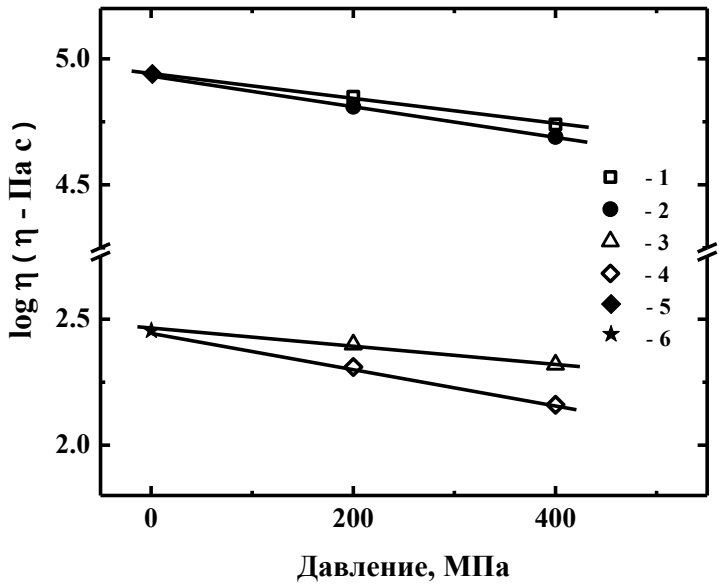



**Рис. 2.** Изотермическая (1300 °C) зависимость вязкости расплавов альбита и андезита от давления. 1 - расплав альбита, P(Ar); 2 - расплав альбита, P($H_2$); 3 - расплав андезита, P(Ar); 4 - расплав андезита, P($H_2$); 5 - расплав альбита, P = 1 атм; 6 - расплав андезита, P = 1 атм.

Тогда как вязкость андезитовых расплавов (с элементами переменной валентности (Fe) под давлением водорода в 400 МПа снижается в значительно большей степени по сравнению с их вязкостью под давлением аргона (Рис. 1, 2). Это обусловлено водой (Таблица 1), которая образуется в андезитовых расплавах при их взаимодействии с водородом за счет восстановления окислов переменной валентности. Впервые получены достоверные значения энергий активации вязкого течения альбитовых и андезитовых расплавов при высоких давлениях водорода и аргона (Табл. 2).

**Таблица 2.** Параметры и результаты опытов

| Расплав | P [МПа] | T [°C] | Log η [η, Па с] | E [kДж/моль] |
|---|---|---|---|---|
| Альбит | 0.1 | 1200 | 5.58 ± 0.14 | 283.8 ± 2.8 |
| Альбит | 0.1 | 1300 | 4.94 ± 0.13 | 283.8 ± 2.8 |
| Альбит | 0.1 | 1350 | 4.65 ± 0.12 | 283.8 ± 2.8 |
| Альбит | 0.1 | 1400 | 4.38 ± 0.11 | 283.8 ± 2.8 |
| Альбит + Ar | 400 | 1200 | 5.37 ± 0.15 | 277.8 ± 2.7 |
| Альбит + Ar | 400 | 1300 | 4.74 ± 0.14 | 277.8 ± 2.7 |
| Альбит + Ar | 400 | 1350 | 4.46 ± 0.11 | 277.8 ± 2.7 |
| Альбит + Ar | 400 | 1400 | 4.19 ± 0.13 | 277.8 ± 2.7 |
| Альбит + $H_2$ | 400 | 1200 | 5.31± 0.15 | 276.2 ± 2.7 |
| Альбит + $H_2$ | 400 | 1300 | 4.69 ± 0.13 | 276.2 ± 2.7 |
| Альбит + $H_2$ | 400 | 1350 | 4.41 ± 0.12 | 276.2 ± 2.7 |
| Альбит + $H_2$ | 400 | 1400 | 4.14 ± 0.11 | 276.2 ± 2.7 |
| Андезит | 0.1 | 1200 | 2.95 ± 0.14 | 210 ± 2.1 |
| Андезит | 0.1 | 1300 | 2.47 ± 0.13 | 210 ± 2.1 |
| Андезит | 0.1 | 1350 | 2.26 ± 0.13 | 210 ± 2.1 |
| Андезит | 0.1 | 1400 | 2.06 ± 0.12 | 210 ± 2.1 |
| Андезит + Ar | 400 | 1200 | 2.78± 0.15 | 205 ± 2.0 |
| Андезит + Ar | 400 | 1300 | 2.32 ± 0.14 | 205 ± 2.0 |
| Андезит + Ar | 400 | 1350 | 2.11 ± 0.13 | 205 ± 2.0 |
| Андезит + Ar | 400 | 1400 | 1.91 ± 0.12 | 205 ± 2.0 |
| Андезит + $H_2$ | 400 | 1200 | 2.6 ± 0.14 | 200 ± 2.0 |
| Андезит + $H_2$ | 400 | 1300 | 2.16 ± 0.13 | 200 ± 2.0 |
| Андезит + $H_2$ | 400 | 1350 | 1.95 ± 0.13 | 200 ± 2.0 |
| Андезит + $H_2$ | 400 | 1400 | 1.76± 0.12 | 200 ± 2.0 |

**Литература**

Бухтияров П.Г., Персиков Э.С., Калиничева Т.Н. (1987) Вязкость андезитовых расплавов. Вулканология и Сейсмология, № 5, с. 45-53.

E.S. Persikov, V.A. Zharikov, P.G. Bukhtiyarov, S.F. Pol'skoy (1990) The effect of volatiles on the properties of magmatic melts. Eur. J. Mineral. (2):621-642

Persikov E.S. (1998) Viscosity of model and magmatic melts at the pressures and temperatures of the Earth's crust and upper mantle. Russian Geology and Geophysics 39(11), 1780–1792.

Персиков Э.С., Бухтияров П.Г. (2004) Экспериментальное исследование влияния литостатического и водного давлений на вязкость силикатных и магматических расплавов. Новая структурно-химическая модель расчета и прогноза их вязкости // Экспериментальная минералогия, некоторые итоги на рубеже столетий. Под ред. В.А. Жарикова, В.В. Федькина. М., Наука, т. 1, с. 103-122.

**ВЛИЯНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ НА ЭВОЛЮЦИЮ БИОСФЕРЫ**

**Лебедев Е.Б.**
*ГЕОХИ РАН, Москва (eb-lebedev@yandex.ru)*

**INFLUENCE OF VOLATILE COMPONENTS ON THE EVOLUTION OF THE BIOSPHERE**

**Lebedev E.B.**
*GEOHI RAS, Moscow (eb-lebedev@yandex.ru)*

**Abstract.** Water stands apart in the history of our planet. There is no natural body that could compare with it in terms of its influence on the course of the most grandiose geological processes and the origin of the biosphere. V.I. Vernadsky wrote in the History of Natural Waters that water, the main volatile component contained in magmas, far exceeds other components in quantity and significantly affects the changes in the chemical and physical properties of rocks and melts. E.M. Galimov pointed out that the primary environment on Earth contained water minerals, H2O, CO2, CO, CH4, NH3, and water always stood out in the first place.The water content in various layers of the Earth's crust was estimated by many researchers, but their approach allowed us to judge only the presence of bound water in the rocks and did not indicate the content of free water. Experimental studies have made it possible to determine the water content in the rocks of the Earth's crust and upper mantle - in melts of albite, granite, basalt, to study the solubility, viscosity, electrical conductivity, elastic wave velocity and other physico-chemical properties of rock melts under water pressure. Experimental studies have shown that water and various solutions strongly affect the physical and chemical properties of melts and rocks as a result of mineral reactions and changes in the structure of magmatic melts and rocks. The obtained results of the study of the role of volatile components in geochemical and geophysical processes will contribute to the deepening of the petrophysical and geochemical interpretation of geophysical observations, as well as the problems of the evolution of the biosphere.

*Keywords*: *Water, the main volatile component, experimental studies, water content in rocks, albite, granite, basalt, physical and chemical properties of rock melts, viscosity, electrical conductivity, elastic wave velocity, interpretation of geophysical observations*

Вода стоит особняком в истории нашей планеты. Нет природного тела, которое могло бы сравниться с ней по влиянию на ход основных самых грандиозных геологических процессов и зарождение биосферы.

В.И. Вернадский в «Истории природных вод» писал, что вода – главный летучий компонент, содержащийся в магмах, намного превосходит по количеству другие компоненты и в значительной степени влияет на изменяет химических и физические свойства пород и расплавов (В.И. Вернадский, 2003).

Директор и основатель нашего Института ГЕОХИ РАН академик А.П. Виноградов пригласил в Институт Н.И. Хитарова, который занимался экспериментальными работами с автоклавами в Ленинграде.

Н.И. Хитаров создал в Институте экспериментальную лабораторию, которая сначала называлась Лаборатория магматогенных процессов, теперь называется Лаборатория геохимии мантии Земли. Одна из основных задач состояла в изучении влияния воды на физико-химические свойства геологических пород и магматических расплавов при высоких давлениях и высоких температурах. Н.И. Хитаров организовал проведение первого совещания «по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии», которое теперь называется «Хатариадой».

В монографии «Проблемы и зарождения и эволюции Биосферы» (ред. Галимов, 2008), в разделе «Что такое жизнь», на схеме Начальной стадии эволюции жизни указывалось, что первичная среда на Земле содержала минералы, $H_2O$, $CO_2$, CO, $CH_4$, $NH_3$. Вода всегда выделялась на первое место.

В книге «Флюиды в Земной Коре» (Киссин, 2009) приводит литературные данные о содержании воды в различных слоях Земной коры. В Земной коре количество воды до глубины 20 км не ниже 8 %, не уменьшения количества воды до 60 км (Вернадский, 2003).

В более поздних исследованиях количество воды в "гранитном" слое 0,5-1,5 %, в "базальтовом" - 0,1-0,7 %, (Е.С. Гавриленко и В.Ф. Дерпгольц, 1971) средние содержания воды в породах подкорового слоя верхней мантии и нижней части земной коры 0,3-0,5 %. Подобный подход

позволяет судить только о наличии связанной воды в породах и не указывает на содержание свободной воды (Киссин, 2009).

Экспериментальному изучению содержания воды при высоких давлениях и высокой температуре в породах земной коры и верхней мантии посвящено много работ.

Мы определили содержание вода в расплавах альбита, гранита, базальта. Изучили физико-химические свойства расплавов пород под давлением воды: растворимость, вязкость, электропроводность, скорость упругих волн и другие в расплавах. Глубина бурения составляет 12,5 км, поэтому для представления и содержании воды на больших глубинах необходимо изучение и сопоставление содержание воды в породах и расплавах с электропроводностью и скоростью волн при экспериментах при высоких давлениях и температурах.

По этой теме проведено много исследований, вот некоторые из них,

## Рисунки

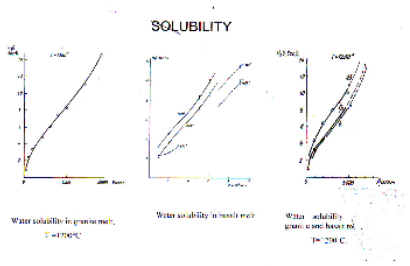



Рис. 1

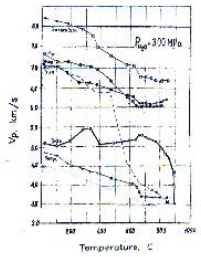


Рис. 2

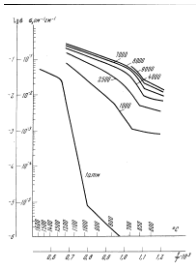


Рис. 3

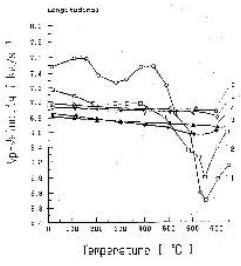


Рис. 4

**Рис. 1.** Растворимость воды в расплавах альбита, гранита и базальта, при P и T.

Главный результат экспериментальных данных. Определено, какое количество воды могут содержать и растворять магматические расплавы при высоких T и P.

**Рис. 2.** Скорость упругих волн пород под давлением воды, при высоких P и T.

Сравнение экспериментальных данных, полученных в породах с водой при высоких P и T, и природных, позволяет решать физико-химические условия протекающих глубинных процессов.

**Рис. 3.** Электропроводность гранита под давлением воды, при высоких P и T.

Изучение и сопоставление содержание воды в породах и расплавах с электропроводностью, позволяет определять содержание воды в породах на больших глубинах.

**Рис. 4.** Скорость упругих волн амфиболита в сухих условиях (прямые линии), изломы (под давлением воды). Сравнение экспериментальных данных, полученных в сухих условиях и под давлением воды, показывают резкое различие, связанное с протеканием химических реакций в амфиболите в присутствии воды.

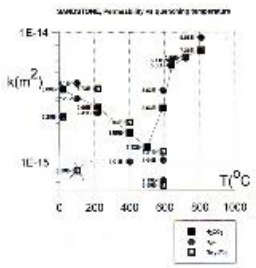


Рис. 5

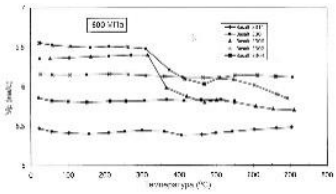


Рис. 6

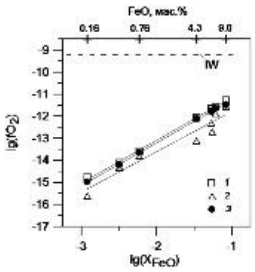


Рис. 7

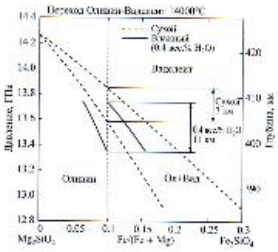


Рис. 8

**Рис. 5**. Песчаник, проницаемость закаленного образца с флюидами, при P и T.

Проницаемость песчаника зависит от микротрещиноватости. Она отличается при разных флюидах: $H_2O$, $H_2CO_3$, $Na_2CO_3$.

**Рис. 6.** Карерские базальты, выделение воды при T=300°C и P-600 МПа.

Даже в сухих условиях до T=300°C содержат воду.

**Рис. 7.** Летучесть кислорода при осаждении железа lg f $O_2$ = - 15, T=1400°C.

Изучение образования ядра Луны. Возможно, не хватает немного воды.

**Рис. 8.** Вадслеит (Мао и др., 2011). Более глубокие условия.

На глубине 300-400 км оливин превращается в вадслеит, который содержит в своем составе 0.4 вес % $H_2O$. Это большое количество воды в целом слое вадслеита.

**Обсуждение**

Выполнены при высоких давлениях экспериментальные исследования физико-химических свойств различных пород (скорость упругих свойств, электропроводность, плотность, проницаемость и другие) и под давлением воды (Лебедев и др.) и в сухих условиях (Керн и др.)

В амфиболитах проведены систематические измерения и получены зависимости Vp и Vs от давления и температуры как в "сухих" условиях, так и под давлением воды. Полученные значения Vp и Vs под давлением воды значительно отличаются от аналогичных данных для "сухих" условий.

В амфиболите на участке снижения скорости (до 650 °C) определяющую роль может играть процесс раскрытия микротрещин, связанный: с проникновением воды как поверхностно-активного вещества в межзерновое пространство и возможным ее расклинивающим действием [4]; возможным действием термической дилатансии, вызванной отличием в коэффициентах термического расширения минералов; частичной дегидратацией амфибола, а также α-β переходом в кварце.

Наиболее резкое и значительное снижение происходит при серпентинизации дунита, что может соответствовать понижению скорости в области пониженных скоростей в области литосферы (70-100 км). Пироксены при амфиболизации влияют в меньшей степени.

Интерес представляет также тройная система MgO — FeO — $Si0_2$ (Bowen, 1949), в которой магнезиально-железистые оливины кристаллизуются из жидкостей с весьма широкими пределами колебаний составов. Для некоторых составов этой системы первым начинает кристаллизоваться, резко фракционируясь, оливин, вслед за которым выпадает некоторое время один лишь моноклинный пироксен, а затем происходит совместное осаждение моноклинного пироксена и вновь оливина. Этот последний значительно богаче железом, чем оливин первого этапа кристаллизации.

Огромный "резервуар" воды, в три раза превышающий объём всех океанов Земли, обнаружен глубоко под поверхностью Земли. Вода, находится не в жидком состоянии.

Она заключена внутри минерала рингвудита, который находится на глубине в 700 километров в мантии в слое раскалённых пород между поверхностью Земли и её ядром.

Рингвудит и вадслеит образуют поверхностный слой мантии Земли, который обладает примечательной способностью абсорбировать воду. Рингвудит может образоваться исключительно в условиях крайне высокого давления, например, в недрах земли (525—660 км глубины

**Заключение**

Экспериментальные исследования показали, что вода и различные растворы сильно влияют на физико-химические свойства расплавов и пород в результате минеральных реакций и происходящих изменений структуры магматических расплавов и пород.

Существенное и различное влияние на физико-химические свойства (сейсмические, электрические и др.) пород и расплавов оказывают кислые, нейтральные и щелочные флюиды.

Полученные результаты исследования роли летучих компонентов в геохимических и геофизических процессах будут способствовать углублению петрофизической и геохимической интерпретации геофизических наблюдений, а также проблем эволюции биосферы.

Ниже приведен список работ, относящиеся к исследованиям содержания воды в расплавах и влияния воды на физико-химические свойства пород и расплавов

*Работа выполнена по государственному заданию ГЕОХИ РАН № 0137-2019-0017.*

**Литература**

В.И. Вернадский. Истории природных вод. М.: Наука, 2003.

Галимов Э.М. Проблемы зарождения и эволюции биосферы. (Под редакцией Э.М. Галимова). М. 2008. 552.

Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И., 1971. Вода в магматических расплавах. М., «Наука», 254 стр.

Гавриленко Е.С., В.Ф. Дерпгольц В.Ф., 1971)

Киссин И.Г. Флюиды в Земной Коре» (2009). Наука, Москва, 328 стр.

Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод.

Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М. ЦЛНГ 2012 г., 672 стр.

Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И., 1964. Начало плавления гранита и электропроводность его расплава в зависимости от высокого давления. Геохимия, 3, 195-201.

Кадик А.А., Зебрин С.Р., Дорфман А.М.,1989. Экспериментальное изучение влияния воды на скорости упругих волн глубинных пород. ДАН СССР, том 309, № 5, 1090–1093).

Лебедев Е.Б., Луканин О.А.2019 18 Межд. Конф. ФХПФСЗ Летучесть кислорода при осаждении железа lg f $O_2$ = - 15, T=1400ºC. Изучение образования ядра Луны.

Хитаров Н.И., Лебедев Е.Б., Дорфман А.М., 1976. Физические свойства системы кремнезем-вода при высоких параметрах. Геохимия, 2, 217-222.

Bowen N.L., Tuttle O.F. The system MgO-$SiO_2$-$H_2O$. Geol. Soc. Amer. Bull., 1949, v. 60. p. 439-460.

Burnham C.W., Davis N.F.. The role of $H_2O$ in silicate melts P-V-T relations in the system $NaAlSi_30_8$-$H_2O$ to 10 kilobars and 1000 °C. 1971. The Pennsylvania State University.

Lebedev E.B., Dorfman A.M., Zebrin S.R., 1991. Study of the mechanism of the influence of water on elastic wave propagation in amphibolites and some metamorphic rocks at high pressures and temperatures. Phys. Earth Planet. Inter., 66, 313-319.

Lebedev E.B., Kern H. The effect of hydration and dehydration reactions on wave velocities in basalts. Tectonophysics, 1999, 308,

Zharikov A.V., Lebedev E.B., Dorfman A.M., Vitovtova V.M., 2000. Effect of Saturating Fluid Composition on the Rock Microstructure, Porosity, Permeability and Vp under High Pressure and Temperature. //Phys. Chem. Earth (A), Vol. 25, No. 2, pp. 215-218.

Mao Z., Jacobsen S.D., Frost D.J., McCammon C.A., Hauri E.H. and Duffy T.S. Effect of hydration on the single-crystal elasticity of Fe-bearing wadsleyite to 12 GPa //Amer. Mineral, 2011.V. 96. P.1606–1612.

УДК [550.4.02+549.057]; [549.621.9+549.742.1]

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАРБОНАТИЗАЦИИ ГРАНАТОВ ЭКЛОГИТОВОГО И ЛЕРЦОЛИТОВОГО ПАРАГЕНЕЗИСОВ В УГЛЕКИСЛОМ И ВОДНО-УГЛЕКИСЛОМ ФЛЮИДАХ ПРИ 6,3 ГПА И 950-1250 °С**

**Новоселов И.Д.[1,2], Пальянов Ю.Н.[1,2], Борздов Ю.М.[1]**
*[1]Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, [2]Новосибирский государственный университет, Новосибирск (novoselovid@igm.nsc.ru)*

**EXPERIMENTAL MODELING OF LHERZOLITIC AND ECLOGITIC GARNETS CARBONATION IN $CO_2$ AND $CO_2$-$H_2O$ FLUIDS AT 6.3 GPA AND 950-1250 °C**

**Novoselov I.D.[1,2], Palyanov Yu.N.[1,2], Borzdov Yu.M.[1]**
*[1]Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, [2]Novosibirsk State University, Novosibirsk* (*novoselovid@igm.nsc.ru*)

**Abstract.** $CO_2$ and $CO_2$-$H_2O$ fluids are potential metasomatic agents in Earth's mantle. Interaction of garnet group minerals, as an integral part of mantle lithology, with these fluids seems to be possible. Experimental modeling of lherzolitic and eclogitic garnets carbonation in $CO_2$ and $CO_2$-$H_2O$ fluids was carried out on the BARS equipment (6.3 GPa, 950-1250 °C, 60-100 h). During the interaction of garnets with $CO_2$ and $CO_2$-$H_2O$ fluids magnesium and calcium are extracted from garnets while Mg-carbonate, kyanite, coesite and silicate-carbonate melts are formed. It was demonstrated that the carbonation of lherzolitic and eclogitic garnets under upper mantle PT-parameters is fundamentally possible and leads to the decrease of pyrope and grossular components in garnets and to the formation of carbonate and/or silicate-carbonate melt as well as kyanite and coesite. Obtained results allow considering aforementioned changes in garnets composition as indicators of mantle $CO_2$-based metasomatism.

*Keywords: garnet, lithospheric mantle, mantle metasomatism, $CO_2$-fluids, carbonate, high-pressure experiment*

В настоящее время процессы мантийного метасоматоза являются предметом активных исследований. С ними тесно сопряжены флюидный режим областей субдукции и мантии в целом, мантийное минералообразование, эволюция состава глубинных пород. Изучение закономерностей изменения минеральных ассоциаций и химического состава отдельных минеральных фаз в результате метасоматического процесса представляет интерес для мантийной петрологии. Наиболее вероятными метасоматическими агентами в мантии являются $CO_2$- или $CO_2$-$H_2O$-флюиды. Известны находки флюидных включений в алмазах, содержащие значительные количества $CO_2$ (Schrauder and Navon, 1993). В ряде работ экспериментально смоделированы реакции карбонатизации и декарбонатизации в системах силикат-карбонат и определены соответствующие линии в PT-поле: проведено моделирование реакций декарбонатизации с образованием форстерита, диопсида, энстатита, ассоциации форстерит+диопсид (Wyllie et al., 1983; Luth, 1995; Koziol, Newton, 1998; Pal'yanov et al., 2005), гранатов (Knoche et al., 1999; Pal'yanov et al., 2005; Баталева и др., 2020). Процессы карбонатизации минералов сложной стехиометрии, однако, остаются неизученными. Целью настоящего исследования является экспериментальное моделирование карбонатизации гранатов мантийных парагенезисов (эклогитового и лерцолитового) в углекислом и водно-углекислом флюидах при PT-параметрах литосферной мантии.

Экспериментальные исследования выполнены на многопуансонной аппаратуре высокого давления «разрезная сфера», при давлении 6,3 ГПа, в интервале температур 950-1250 °С с шагом 100 °С, и длительностях 60-100 часов. Исходные вещества для экспериментов представлены гранатами из ксенолитов эклогита УД-45-02 (Колесниченко и др., 2018) и гранатового лерцолита УД-11-04 (Шацкий и др., 2020; Kolesnichenko et al. 2017) трубки Удачная составов $(Mg_{2,01}Fe_{0,63}Ca_{0,44}Mn_{0,02}(Al_{1,87}Cr_{0,03}Ti_{0,02})[SiO_4]_3$ и $(Mg_{2,19}Fe_{0,47}Ca_{0,45})(Al_{1,49}Cr_{0,38}Ti_{0,04})[SiO_4]_3$, соответственно. В качестве источников углекислого и водно-углекислого флюидов использованы оксалат серебра и щавелевая кислота. При PT-параметрах экспериментов указанные вещества разлагаются по схемам:

$$Ag_2C_2O_4 = 2Ag^0 + 2CO_2 \quad (1)$$
$$2H_2C_2O_4 = 2H_2O + C^0 + 3CO_2 \quad (2)$$

Эксперименты проведены в четырёх системах: $Grt_{EC}$-$CO_2$, $Grt_{LZ}$-$CO_2$, $Grt_{EC}$-$CO_2$-$H_2O$ и $Grt_{LZ}$-$CO_2$-$H_2O$ (таблица 1) ($Grt_{LZ}$ – гранат лерцолитового парагенезиса, $Grt_{EC}$ – гранат эклогитового парагенезиса).

**Таблица 1.** Навески исходных веществ для экспериментов по карбонатизации граната в системах гранат-$CO_2$ и гранат-$CO_2$-$H_2O$.

| Система | Масса, мг | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **Эклогитовый гранат** | **Лерцолитовый гранат** | **Оксалат серебра** | **Щавелевая кислота** |
| $Grt_{EC}$-$CO_2$ | 21.6 | - | 15.25 | - |
| $Grt_{LZ}$-$CO_2$ | - | 21.75 | 15.25 | - |
| $Grt_{EC}$-$CO_2$-$H_2O$ | 21.6 | - | - | 4.5 |
| $Grt_{LZ}$-$CO_2$-$H_2O$ | - | 21.75 | - | 4.5 |

Для проведения экспериментов исходные вещества помещались в платиновые ампулы с внутренними графитовыми капсулами. Платина позволяет эффективно удерживать флюид в реакционном объёме в процессе эксперимента, тогда как графит изолирует исходные вещества от платины, предотвращая экстракцию железа из образца. В экспериментах с безводным флюидом использована схема ячейки высокого давления с гематитовым оксилительно-восстановительным буфером, препятствующим диффузии водорода в ампулы.

В системе $Grt_{EC}$-$CO_2$ получены образцы, представляющие собой агрегаты перекристаллизованного граната, коэсита, карбоната и кианита (Рис. 1). Установлено, что образующийся в экспериментах карбонат существенно магнезиальный, а перекристаллизованный гранат обедняется магнием и обогащается железом и кальцием относительно исходного.

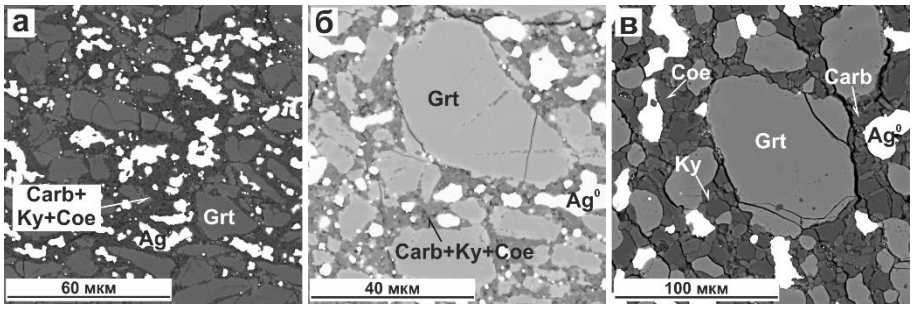



**Рис. 1.** РЭМ-изображения образцов, полученных в экспериментах в системе $Grt_{EC}$-$CO_2$ при P = 6,3 ГПа и T = 950 °C, t = 100 ч. (а), 1150 °C, t = 80 ч. (б), 1250 °C, t = 60 ч. (в). Grt – гранат, Carb – магнезиальный карбонат, Ky – кианит, Coe – коэсит, $Ag^0$ – серебро.

В системе $Grt_{LZ}$-$CO_2$ получены агрегаты перекристаллизованного граната, коэсита, карбоната и хромсодержащего кианита (Рис. 2). Анализ состава фаз показал, что в перекристаллизованном гранате повышается содержание кальция и понижается содержание магния относительно исходного, а образующийся карбонат имеет существенно магнезиальный состав.

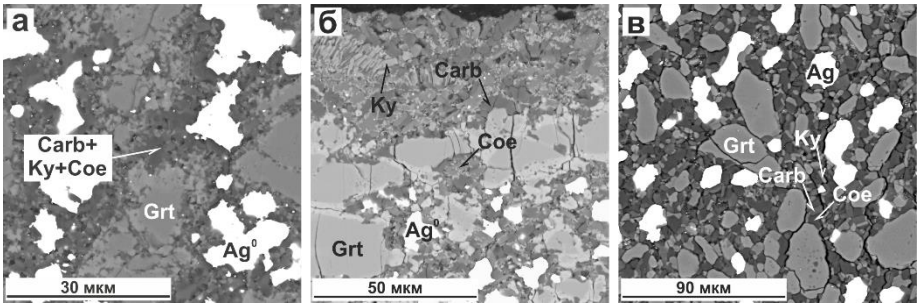



**Рис. 2.** РЭМ-изображения образцов, полученных в экспериментах в системе $Grt_{LZ}$-$CO_2$ при P = 6,3 ГПа и T = 950 °C, t = 100 ч. (а), 1150 °C, t = 80 ч. (б), 1250 °C, t = 60 ч. (в). Grt – гранат, Carb – магнезиальный карбонат, Ky – кианит, Coe – коэсит, $Ag^0$ – серебро.

В системе $Grt_{EC}$-$CO_2$-$H_2O$ при давлении 6,3 ГПа и температуре 950 °С получен образец, представляющий собой агрегат перекристаллизованного граната, коэсита, карбоната и кианита. В диапазоне температур 1050–1150 °С зафиксировано появление силикатно-карбонатного расплава, сосуществующего с магнезиальным карбонатом. При 1250 °С также фиксируется образование силикатно-карбонатного расплава, но при этом ликвидусного карбоната не наблюдается (Рис. 3).

В экспериментах без плавления гранат обедняется пироповым миналом, а карбонат имеет преимущественно магнезиальный состав. В экспериментах, где достигнуто частичное плавление, напротив, происходит обеднение граната гроссуляровым миналом, а силикатно-карбонатный расплав обогащается кальцием.

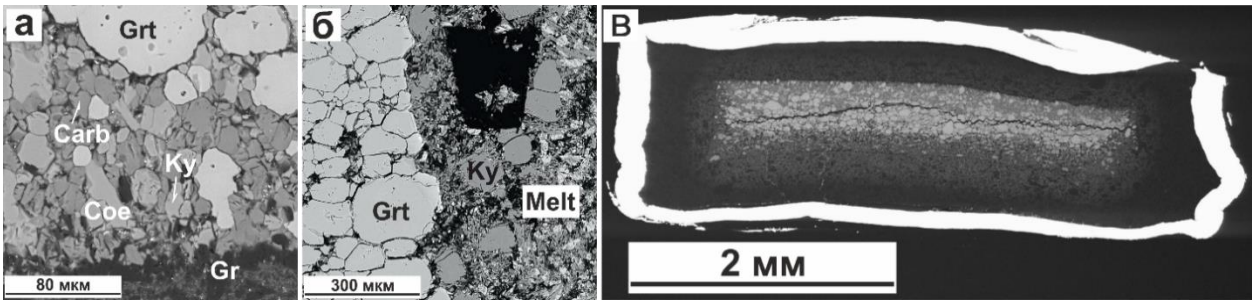



**Рис. 3.** РЭМ-изображения образцов, полученных в экспериментах в системе $Grt_{EC}$-$CO_2$-$H_2O$ при P = 6,3 ГПа и T = 1050 °С, t = 100 ч. (а, в), 1250 °С, t = 60 ч. (б). Grt – гранат, Carb – магнезиальный карбонат, Ky – кианит, Coe – коэсит, Melt – силикатно-карбонатный расплав.

В системе $Grt_{LZ}$-$CO_2$-$H_2O$ при давлении 6,3 ГПа и температуре 950 °С образец представляет собой агрегат перекристаллизованного граната, коэсита, карбоната и хромсодержащего кианита. Установлено, что при 1050–1150 °С в данной системе образуются силикатно-карбонатный расплав и магнезиальный карбонат. При 1250 °С фазовая ассоциация представлена перекристаллизованным гранатом, хромсодержащим кианитом и силикатно-карбонатным расплавом. Закономерности изменения состава перекристаллизованного граната и новообразованного карбоната в целом аналогичны таковым в системе $Grt_{EC}$+$CO_2$+$H_2O$. Следует отметить, что в системе $Grt_{LZ}$-$CO_2$-$H_2O$ кианит существенно обогащается хромом (до 0,6 формульных единиц). Отношение Cr/(Cr+Al) в кианите выше такового в гранате и повышается с ростом температуры.

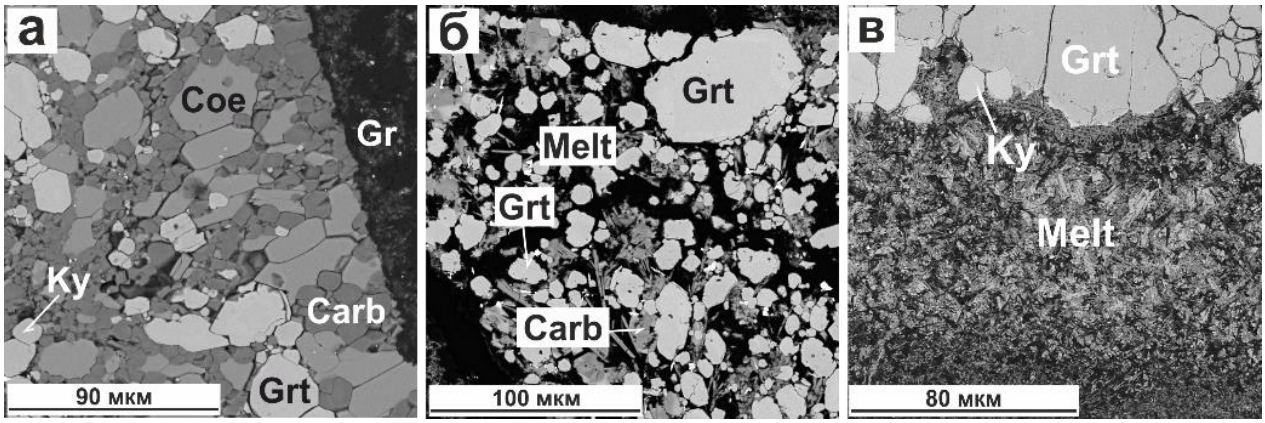



**Рис. 4.** РЭМ-изображения образцов, полученных в экспериментах в системе $Grt_{LZ}$-$CO_2$-$H_2O$ при P = 6,3 ГПа и T = 1150 °С, t = 80 ч. (а, б), 1250 °С, t = 60 ч. (в). Grt – гранат, Carb – магнезиальный карбонат, Ky – кианит, Coe – коэсит, Melt – силикатно-карбонатный расплав.

Таким образом, продемонстрировано, что лерцолитовые и эклогитовые гранаты при PT-параметрах экспериментов перекристаллизовываются во флюиде/расплаве и карбонатизируются по двум схемам:

$$Grt + 3CO_2 = 3Carb + Ky + 2Coe \quad (3)$$

$$Grt + CO_2 + H_2O = Ky + Melt \quad (4)$$

Схема (3) соответствует карбонатизации без плавления, схема (4) – карбонатизации, сопровождающейся частичным плавлением. При карбонатизации по схеме (3) перекристаллизованный гранат обедняется магнием, и отношения Mg/Fe и Mg/Ca снижаются. При карбонатизации по схеме (4) гранат значительно обедняется кальцием, и соотношение Mg/Ca растёт (Рис. 5). Отдельно стоит отметить поведение хрома: в системе $Grt_{LZ}$-$CO_2$-$H_2O$ отношение Cr/(Cr+Al) в кианите выше, чем в гранате, и повышется с ростом температуры и увеличением степени плавления. Данную закономерность можно связать, в первую очередь, с поведением хрома как когерентного элемента в исследованных системах.

Интерпретируя выявленные закономерности относительно природных систем, можно предположить следующее: (I) в областях мантии с низким тепловым потоком, недостаточным для частичного плавления карбонатизированных эклогитов и лерцолитов, карбонатизация будет приводить к понижению магнезиального номера граната и появлению в ассоциации магнезиальных карбонатов; (II) в областях мантии с тепловым потоком, достаточным для частичного плавления карбонатизированных эклогитов и лерцолитов, карбонатизация будет приводить к понижению кальциевого номера граната; (III) в лерцолитовых системах процессы водно-углекислого метасоматоза будут сопровождаться понижением содержания кноррингитового компонента в гранате, тогда как компоненты хромсодержащего кианита будут, вероятнее всего, растворяться в клинопироксенах, повышая в них содержание хрома и алюминия.

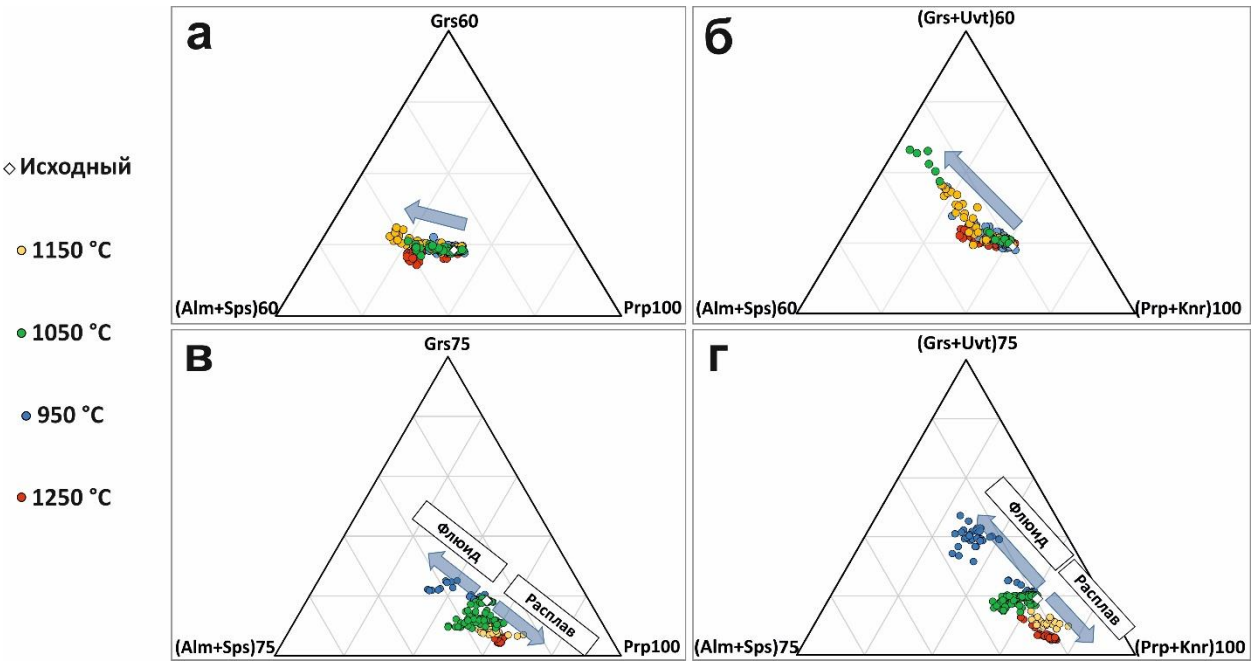



**Рис. 5.** Составы гранатов, полученных в системе $Grt_{EC}$-$CO_2$ (а), $Grt_{LZ}$-$CO_2$ (б), $Grt_{EC}$-$CO_2$-$H_2O$ (в) и $Grt_{LZ}$-$CO_2$-$H_2O$ (г) при давлении 6,3 ГПа в диапазоне температур 950-1250 °C. Миналы: Alm – альмандиновый, Sps – спессартиновый, Grs – гроссуляровый, Prp – пироповый, Uvt – уваровитовый, Knr – кноррингитовый.

*Исследование выполнено по государственному заданию ИГМ СО РАН.*

**Литература**

Баталева Ю.В., Новоселов И.Д., Крук А.Н., Фурман О.В., Реутский В.Н., Пальянов Ю.Н. Экспериментальное моделирование реакций декарбонатизации, сопряженных с образованием Mg, Fe-гранатов и $CO_2$-флюида при мантийных P, T-параметрах // Геология и геофизика, 2020, т. 61, № S5-6, с. 794-809

Колесниченко М.В., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Литасов К.Д., Шацкий В.С. Роль эклогитов в перераспределении воды в субконтинентальной мантии сибирского кратона: результаты

определения содержаний воды в минералах эклогитов трубки Удачная // Геология и геофизика, 2018, № 7, с. 951-971

Шацкий В.С., Рагозин А.Л., Козьменко О.А., Денисенко А.А. Геохимические свидетельства участия субдуцированной коры в процессах модификации субконтинентальной мантии якутской алмазоносной провинции // Доклады российской академии наук. Науки о Земле, 2020, т. 493, № 1, с. 37-42.

Knoche R., Sweeney R.J., Luth R.W. Carbonation and decarbonation of eclogites: the role of garnet // Contributions to Mineralogy and Petrology, 1999, vol. 135(4), pp. 332–339.

Kolesnichenko M.V., Zedgenizov D.A., Litasov K.D., Safonova I.Y., Ragozin A.L. Heterogeneous distribution of water in the mantle beneath the central Siberian Craton: Implications from the Udachnaya Kimberlite Pipe // Gondwana Research, 2017, vol. 47, pp. 249–266.

Koziol A.M., Newton RC. Experimental determination of the reaction; magnesite + enstatite = forsterite + $CO_2$ in the ranges 6-25 kbar and 700-1100 degrees C // American Mineralogist, 1998, vol. 83(3-4), pp. 213–219.

Luth RW. Experimental determination of the reaction dolomite + 2coesite = diopside + $2CO_2$ to 6 GPa // Contributions to Mineralogy and Petrology, 1995, vol. 122(1-2), pp. 152–158.

Palyanov Y.N., Sokol A.G., Tomilenko A.A., Sobolev N.V. Conditions of diamond formation through carbonate-silicate interaction // European Journal of Mineralogy, 2005, vol. 17(2), pp. 207–214.

Schrauder, M., Navon, O. Solid carbon dioxide in a natural diamond // Nature, 1993, vol. 365(6441), pp. 42–44.

Wyllie P.J., Huang W.-L., Otto J., Byrnes A.P. Carbonation of peridotites and decarbonation of siliceous dolomites represented in the system $CaO$-$MgO$-$SiO_2$-$CO_2$ to 30 kbar // Tectonophysics, 1983, vol. 100(1-3), pp. 359–388.

УДК 552.11

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБИДА ЖЕЛЕЗА (FE3C) С ВОДОРОДОМ ПРИ ТЕМПРАТУРАХ 1000–1150 $^{O}$C И ДАВЛЕНИЯХ 30 -100 МПА**

**Персиков Э.С.[1], Аранович Л.Я.[1,2], Бухтияров П.Г.[1], Некрасов А.Н.[1], Бондаренко Г.В.[1]**
*[1]ИЭМ РАН. Черноголовка, [2]ИГЕМ РАН, Москва (persikov@iem.ac.ru)*

**EXPERIMENTAL MODELING OF THE IRON CARBIDE (Fe3C) INTERACTION PROCESS WITH HYDROGEN AT TEMPERATURES OF 1000–1150 $^{O}$C AND PRESSURES OF 30 -100 MPa**

**Persikov E.S.[1], Aranovich L.Ya[1,2], Bukhtiyarov P.G.[1], Nekrasov A.N.[1], Bondarenko G.V.[1]**
*[1]IEM RAS, Chernogolovka, [2]IGEM RAS, Moscow (persikov@iem.ac.ru)*

**Abstract.** The important problem of the joint entry of hydrogen and carbon into metallic iron at high and ultrahigh pressures remains debatable. This paper presents the first results of experiments on the interaction of cementite Fe3C with hydrogen in sealed platinum ampoules and in open sapphire ampoules at a pressure of 30-100 MPa, created by pure $H_2$. A comparative analysis of the experimental results showed that at hydrogen pressures (30-100 MPa) and high temperatures (1000–1150 $^{o}$C), iron carbide actively interacts with hydrogen and almost completely decomposes to form iron and a fluid of the composition $H_2$+$CH_4$. The mass balance method in all experiments determined the concentration of volatile ($H_2$+$CH_4$) dissolved in quenching samples equal to ~ 0.70 wt. % (the average value of 4 measurements). The presence of $H_2$ in quenching iron samples is qualitatively confirmed on the basis of the results of Raman spectroscopy, according to which weak lines of hydrogen valence oscillation are observed in the high - frequency region (4000-4250 cm-1) of the Raman spectrum, which suggests an insignificant amount of $H_2$ in the sample. Gas chromatography was used to determine the composition of the fluid phase formed in experiments on the interaction of iron carbide (Fe3C) with hydrogen at high pressures.

*Keywords: iron carbide, hydrogen, pressures, high temperature, concentration of C and $H_2$, interaction*

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 цементита Fe3C с водородом в запаянных платиновых ампулах и в открытых сапфировых ампулах при давлении 30-100 МПа, создаваемым либо чистым $H_2$, либо Ar. Особое внимание уделялось тщательному анализу состава образующихся флюидной и металлической фаз в закалочных опытах. Эксперименты проводились на уникальной установке высокого газового давления. Этот аппарат оснащен оригинальным внутренним устройством, что позволило проводить длительные эксперименты при таких высоких температурах, несмотря на высокую проникающую способность водорода (Persikov et al., 2020). В начале эксперимента давление аргона в сосуде высокого давления, и соответственно, водорода во внутреннем устройстве поднимали в течение одного часа до необходимого значения – 30, 60 или 100 МПа. Далее поднимали температуру опыта до необходимой величины – 1000, 1100 или 1150 $^{o}$C. При указанных параметрах образцы выдерживались в автоматическом режиме в течение необходимого времени опытов (1 – 1.5 – 4 час, соответственно), после чего осуществлялась изобарическая закалка при выключенном внутреннем нагревателе установки. При этом достигалась достаточно высокая скорость закалки образца (~ 300 $^{o}$C/мин). Погрешность измерения температуры опыта составляла ± 5$^{o}$C, а давления водорода ± 0.1 % отн. После изобарической закалки, сброса давления в сосуде и полного охлаждения, внутреннее устройство извлекалось из сосуда высокого газового давления, ампула с образцом извлекалась из молибденового реактора для последующего анализа фаз, образовавшихся во время опыта. В качестве исходного образца использовали крупный порошок карбида железа (Fe3C), синтезированный в ИГМ СО РАН с использованием уникальной установки высокого давления типа “БАРС” (Пальянов Ю.Н., устное сообщение). Химические составы исходных образцов (Fe3C) и полученных в опытах фаз, 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 с. Содержание углерода в закаленных образцах после опытов (Табл. 1), определяли по разнице между суммами проанализированных элементов и стехиометрической. Это содержание С в образцах дополнительно контролировалось анализом результатов масс-баланса каждого опыта (табл. 1). Путем термической дегидратации при нагреве образца № 2103 после опыта при 1000°С определено содержание $H_2$ и $CH_4$ в образце, которое сохранилось после изобарической закалки. Состав флюидной фазы, образовавшейся в опытах в заваренных платиновых ампулах (Табл. 1), определялся по специальной методике хромато-масс-спектрометрического анализа на приборе Кристалллюкс-4000М в ГЕОХИ РАН (аналитик Наймушин С.Г.). Качественное подтверждение наличие $H_2$ и $CH_4$ в закаленном образце (опыт № 2103) выполнено с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (Рис. 1). Спектры комбинационного рассеяния были получены на спектрометре *RM1000* (Renishaw), оснащенном CCD камерой, краевым фильтром и микроскопом *Leica DMLM.*

**Таблица 1.** Параметры и результаты опытов.

| № опыта | P($H_2$), МПа | T, °C | Время опыта, час | Исходное вещество | Фазы после опыта | Состав закалочного флюида, об. % | Состав FexCy, атом. % | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **2103** | **100** | **1000** | **1** | **Fe3C** | **FexCy + $H_2$ + $CH_4$** | **$H_2$ + $CH_4$** | **X* = 98.96 У*= 1.04** | **Опыт в заваренной Pt ампуле** |
| **2109** | **100**** | **1000** | **1** | **Fe3C** | **Fe3C** | **Ar (100)** | **X*=75 У*= 25** | **Опыт в открытой сапфировой ампуле** |
| **2110** | **30** | **1000** | **1** | **Fe3C** | **FexCy + $H_2$ + $CH_4$** | **$H_2$ + $CH_4$** | **X* = 99.02 У*= 0.98** | **Опыт в открытой сапфировой ампуле** |
| **2111** | **60** | **1000** | **1.5** | **Fe3C** | **FexCy + $H_2$ + $CH_4$** | **$H_2$ + $CH_4$ X($CH_4$)= 0.21** | **X* = 99.2 У*= 0.8** | **Опыт в 2-х заваренных Pt ампулах** |
| **2113** | **60** | **1100** | **1.5** | **Fe3C** | **Fe+ $H_2$ +$CH_4$** | **$H_2$ + $CH_4$** | **X* = 100 У*= 0** | **Опыт в 2-х заваренных Pt ампулах** |
| **2117** | **60** | **1150** | **4** | **Fe3C** | **Fe + $H_2$ + $CH_4$** | **$H_2$ + $CH_4$** | **X* = 100 У*= 0** | **Опыт в 2-х заваренных Pt ампулах** |

Примечания: * - Средние значения из 7-ми анализов на микрозонде.
** - Сравнительный опыт под давлением Ar.

Сравнительный анализ результатов опытов 2109 и 2110 (табл. 1) в открытых ампулах показал, что при давлениях водорода (30 – 100 МПа) и высоких температурах (1000–1150 °С), карбид железа активно взаимодействует с водородом и практически полностью разлагается с образование железа и флюида состава $H_2$+$CH_4$. Тогда как под давлением Ar и температуре (1000°С) карбид железа остается устойчивым без каких- либо признаков разложения.

При температурах опытов 1000°С (Табл.1) С в небольших количествах остается в начальной фазе образца (~1 ат. %), независимо от давления водорода (30 – 100 МПа), а при более высоких температурах карбид железа разлается полностью и формируется практически чистое железо.

Методом баланса масс во всех опытах определена концентрация летучих ($H_2$+$CH_4$), растворенных в закалочных образцах, равное ~ 0.70 мас. % (среднее значение из 4-х измерений).

Качественно подтверждено наличие $H_2$ в закалочных образцах железа на основе результатов спектроскопии комбинационного рассеяния, согласно которым в высокочастотной области (4000-4250 см-1) спектра комбинационного рассеяния наблюдаются слабые линии валентного колебания водорода, что позволяет предполагать о незначительном количестве $H_2$ в образце. (Рис. 1). Наличие

таких линий в высокочастотной области СКР подтверждено в ряде работ (например, (Dalou et al., 2019).

С помощью хромато-масс-спектрометрического анализа определен состав флюидной фазы, формирующийся в опытах по взаимодействию карбида железа (Fe3C) с водородом при высоких давлениях, подтвержденный соответствующим термодинамическим анализом (Рис. 2).

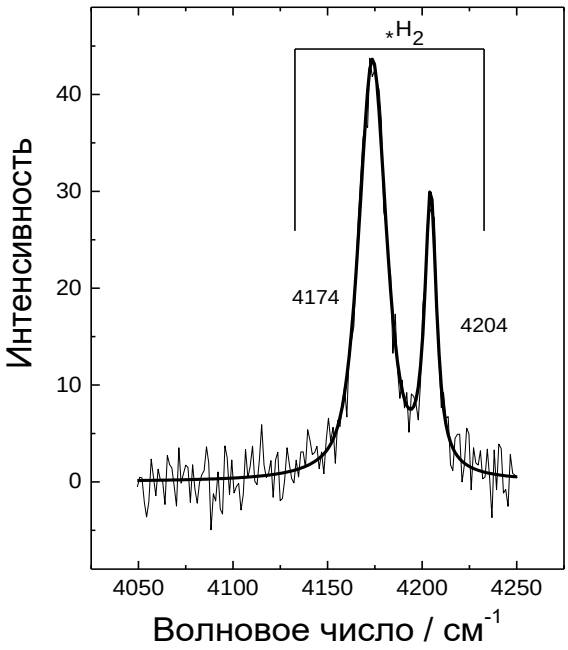



**Рис. 1.** Спектр комбинационного рассеяния образца № 2103 в области валентного колебания водорода.

Реакция, контролирующая взаимодействие $Fe_3C$ с водородом:

$$Fe_3C + 2H_2 \rightarrow Fe_xC_{1-x} + CH_4 \quad (1)$$

и константа равновесия этой реакции:

$$K(1) = f(CH_4)*a(C, metal)/f^2(H_2) \quad (2)$$

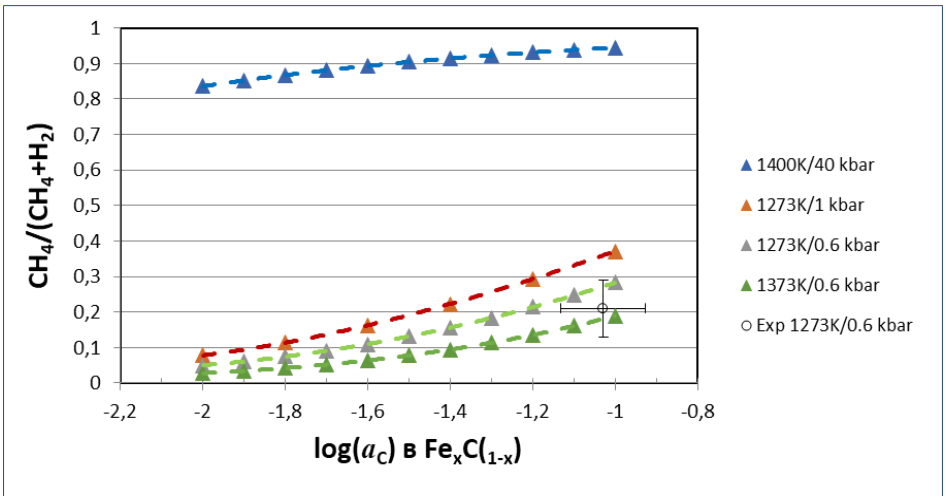



**Рис. 2**. Мольная доля метана во флюиде $CH_4$-$H_2$ в равновесии с металлической фазой Fe-C с переменным содержанием (и активностью) C.

Свойства флюида рассчитаны по работе (Aranovich, 2013). Активность C в экспериментальном образце рассчитана по уравнению из работы (Fei, Brosh (2014) для состава $Fe_{0.986}C_{0.014}$, измеренного на микрозонде. Состав флюида $X(CH_4) = 0.21$, по данным хромато-масс-спектрометрического анализа.

**Литература**

Aranovich L.Y. (2013). Fluid–Mineral Equilibria and Thermodynamic Mixing Properties of Fluid Systems. Petrology, 21, 539–549.

Dalou 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, V. 265, 32-47.

Litasov K.D., Shatskiy A.F., Ohtani E. (2016). Interaction of Fe and $Fe_3C$ with Hydrogen and Nitrogen at 6–20 GPa: a Study by in Situ X-Ray Diffraction. Geochem.Inter., 54, 914–921.

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.

Morard G., Andrault D., Antonangeli D., et al. (2017). Fe–FeO and Fe–Fe3C 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.

Narygina, O., Dubrovinsky, L.S., McCammon, C.A., et al. (2011). X-ray diffraction and Meossbauer 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.

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 $^{o}$C. Chemical Geol., v. 556, p. 5, December. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119829.

УДК 552.11

**ВЯЗКОСТЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА.**

**Персиков Э.С., Бухтияров П.Г.**
*ИЭМ РАН. Черноголовка (persikov@iem.ac.ru)*

**VISCOSITY OF HETEROGENEOUS BASALT MELTS UNDER HYDROGEN PRESSURE.**

**Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G.**
*IEM RAS. Chernogolovka (persikov@iem.ac.ru)*

**Abstract.** The viscosity of heterogeneous basalt melts was estimated using a new structural – chemical model for reliable calculations of the temperature, concentration, phase, and pressure dependences of magma viscosity (Persikov, Bukhtiyarov, 2020). It was made in the temperature range of 1100–1300 ºC, hydrogen pressures of 10-100 MPa, and metal phase concentrations up to 10 vol. %, crystal concentrations up to 30 vol. % and bubble concentrations up to 40 vol. %. It is found that the concentration of crystals, the metal phase, and bubbles in the melt has the greatest influence on the viscosity of such melts. For example, when their total concentration in the melt is equal to 80 vol. %, the viscosity of the basalt melt increases by almost an order of magnitude in the full range of the specified temperatures.

*Keywords: viscosity, basalt, hydrogen, pressures, temperature, crystals, babbles, metal phase*

В продолжение экспериментально - теоретических исследований процесса взаимодействия базальтовых магм с водородом (Persikov et al., 2019; 2020) выполнено изучение вязкости базальтовых расплавов, образующихся при таком взаимодействии. Установлено, что в результате водородно-магматического взаимодействия, исходно гомогенные базальтовые расплавы становятся гетерогенными (Persikov et al., 2019; 2020). В них образуются включения металлической фазы (Fe, сплавы FeNiCo), $H_2O$, кристаллы высокомагнезиальных оливинов и пироксенов, пузыри флюидной фазы. Вязкость таких расплавов оценена с использований новой структурно-химической модели достоверных расчетов температурной, концентрационной, фазовой и барической зависимостей вязкости магм (Persikov, Bukhtiyarov, 2020) в диапазоне температур 1100–1300 ºC, давлений водорода 10 -100 МПа, концентраций металлической фазы до 10 об. %, концентрации кристаллов до 30 об. % и концентрации пузырей до 40 об. %. Состав исходного расплава магнезиального базальта и его состав после опыта под давлением водорода, наряду со структурно- химическим показателем основности расплавов (100NBO/T) представлен в таблице 1. Полученные результаты расчетов вязкости гетерогенных базальтовых расплавов при их взаимодействии с водородом при давлении 100 МПа представлены в таблице 2 и на рис. 1. Установлено, что температурная зависимость таких расплавов достаточно корректно описывается известным теоретическим уравнением Аррениуса—Френкеля—Эйринга (например, Персиков, Бухтияров, 2004):

$$\eta = \eta_o \exp (E/RT) \qquad (1)$$

с постоянным значением предъэкспоненциального множителя $\eta_o = (10^{-4.5} \pm 10^{-0.1})$ Па с, что позволило впервые получить достоверное значение энергии активации вязкого течения (E = 160 кДж/моль) таких расплавов, имеющая ясный физический смысл, как потенциальный барьер или изменение свободной энергии системы в процессе течения. Установлено также, что наибольшее влияние на вязкость таких расплавов оказывает концентрация кристаллов, металлической фазы и пузырей в расплаве. Так, например, при их суммарной концентрации в расплаве равной 80 об. % вязкость базальтового расплава увеличивается почти на порядок величины в полном диапазоне температур (Табл. 2).

**Таблица 1.** Химические составы (мас. %) и структурно- химические параметры (100NBO/T) исходного магнезиального базальта и магнезиального базальта после его взаимодействия с водородом

| Компоненты | После опытов 2098–2100* | Исходный базальт** |
|---|---|---|
| $SiO_2$ | 53.49 | 49.5 |
| $Al_2O_3$ | 14.21 | 13.18 |
| $Fe_2O_3$ | 0.00 | 3.18 |
| FeO | 5.74 | 6.85 |
| MnO | 0.24 | 0.15 |
| MgO | 9.62 | 9.98 |
| CaO | 12.12 | 12.34 |
| $Na_2O$ | 2.56 | 2.18 |
| $K_2O$ | 0.92 | 0.93 |
| $TiO_2$ | 1.11 | 1.01 |
| $P_2O_5$ | н. о. | 0.25 |
| $H_2O+$ | н. о. | н. о. |
| $H_2O-$ | 0.95 | 0.29 |
| NiO | 0.09 | н. о. |
| $Co_3O_4$ | 0.11 | н. о. |
| Сумма | 101.2 | 99.84 |
| 100NBO/T | 84 | 83 |

Примечание

*- средний состав в опытах с расплавами исходного магнезиального базальта с добавками NiO и $Co_3O_4$, $P(H_2)$ = 100 МПа, T =1100–1300 °C.

** - магнезиальный базальт, северный прорыв (Большое трещинное Толбачинское извержение 1975–1976 г., Камчатка, 1984).

**Таблица 2.** Результаты расчетов вязкости гетерогенных базальтовых расплавов, взаимодействующих с водородом.

| 100NBO/T = 84 $OH^-$ = 0,8 мас. % | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $P(H_2)$, МПа | T, $^oC$ | $\log\eta_T^P$, $\eta_T^P$ - Па с | Vкр. + Vмет., об. % | Vп., об. % |
| 100 | 1100 | 2,6 | 30 + 10 | 40 |
| 100 | 1200 | 2,1 | | |
| 100 | 1300 | 1,8 | | |
| 100 | 1100 | 2,0 | 10 +10 | 20 |
| 100 | 1200 | 1,6 | | |
| 100 | 1300 | 1,2 | | |
| 100 | 1100 | 1,6 | 0 | 0 |
| 100 | 1200 | 1,2 | | |
| 100 | 1300 | 0,8 | | |

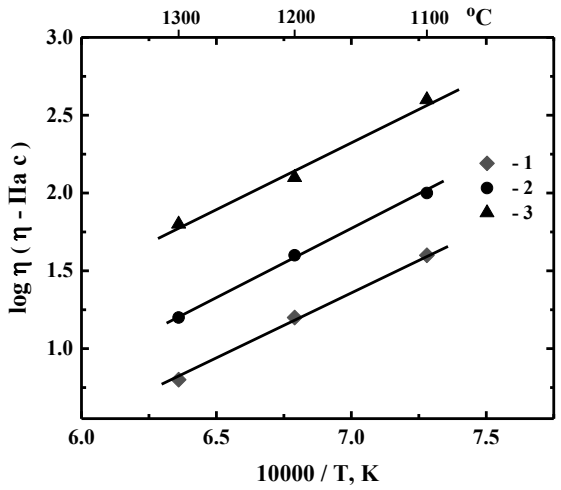



**Рис. 1.** Изобарическая температурная зависимость вязкости гетерогенных базальтовых расплавов при взаимодействии с водородом при давлении 100 МПа. 1- гомогенный расплав без кристаллов, металлических обособлений и пузырей в расплаве; 2 – суммарная концентрация кристаллов, металлических обособлений и пузырей в расплаве 40 об. %; 3 - суммарная концентрация кристаллов, металлических обособлений и пузырей в расплаве 80 об. %.

**Литература**

Большое трещинное Толбачинское извержение 1975–1976 гг., Камчатка (1984) М.: Наука, 637 с.

Персиков Э.С., Бухтияров П.Г. (2004) Экспериментальное исследование влияния литостатического и водного давлений на вязкость силикатных и магматических расплавов. Новая структурно-химическая модель расчета и прогноза их вязкости // Экспериментальная минералогия, некоторые итоги на рубеже столетий // Под ред. В.А. Жарикова, В.В. Федькина. М., Наука, т. 1, с. 103-122

Persikov E.S., P.G. Bukhtiyarov, L.Y. Aranovich, A.N. Nekrasov, O. Yu. Shaposhnikova (2019). Experimental modeling of the formation of native metals in the earth's crust in the interaction of hydrogen with basalt melts. Geochemistry International. v. 57, No 10, p. 1035–1044. DOI: 10.1134/S0016702919100082

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 - 1250oc. Chemical Geol., v. 556, p., 5 December. DOI: ttps://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119829.

Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G. (2020). Viscosity of magmatic melts: Improved structural - chemical model. Chemical Geol., v. 556, p. 5, December. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119820.

УДК 553.065.1

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АМФИБОЛА С $H_2O$-NACL-KCL ФЛЮИДОМ ПРИ 750$^{O}$C, 700 МПА: ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ И РАСПЛАВОВ**

**Ходоревская Л.И., Варламов Д.А.**
*(ИЭМ РАН), Черноголовка, Московская область. (khodorevskaya@mail.ru)*

**INTERACTION OF AMPHIBOL WITH $H_2O$-NaCl-KCl FLUID AT 750ºC, 700 MPa: FEATURES OF THE COMPOSITION OF MINERAL PHASES AND MELTS**

**Khodorevskaya L.I., Varlamov D.A.**
*IEM RAS, Chernogolovka, Moscow district. (khodorevskaya@mail.ru)*

**Abstract.** The interaction of amphibole with (K,Na)Cl-$H_2O$ solutions was studied experimentally at *T*=**750ºC,** *P*=700 MPa with high and varying salt concentrations. At low $X_{KCl}/(X_{KCl}+X_{NaCl})$ ratios, *Hbl+Ne+Sdl+Pl+Bt±Cpx* associations in fluid are stable. An increase in the ratio results in unstable *Ne, Sdl, Pl* and *Hbl*. At an $X_{KCl}/(X_{KCl}+X_{NaCl})$ ratio over 0.5, the association *Cpx+Bt+Kfs+Grt* (grossular-andradite) is stable. Thus, high sodium activity is indicated by nepheline and high potassium activity–by garnet of *Grs-Andr* composition. The appearance of *Grs-Andr* supports conclusions of the genesis of sviatonossites in which high-$a_K$ fluids were involved. As the bulk salinity of fluids decreases and $a_{H2O}$ ($a_{H2O}$>0.4) increases, melts, whose composition varies from trachytes to phonolites, are formed. As $X_{KCl}$ grows as part of a fluid phase, the alumina content of the melts decreases. As the total salinity of the fluid rises, the potassium content of the melt increases and its chlorine content decreases.

*Keywords: amphibole, NaCl, KCl, alkali alteration, fluid, grossular, andradite, nepheline*

Многочисленные исследования последних десятилетий свидетельствуют о том, что в процессах высокотемпературного метаморфизма и метасоматоза наряду с $H_2O$ и $CO_2$ участвуют хлориды солей. Среди них особое значение имеют хлориды K, Na и Ca (Newton, Manning, 2010 и ссылки в этой статье). Оценки содержания хлоридов в высокотемпературных флюидах сильно варьируют. Высокие концентрации хлоридов Na, K во флюидах значительно понижают активность $H_2O$ (Aranovich, Newton, 1996) при сохранении и даже усилении транспортных свойств по сравнению с флюидами систем $H_2O$–неполярные газы. Помимо общей солености большое значение имеет соотношение K/Na во флюиде. В условиях ($Na_2O+K_2O$) <$Al_2O_3$ (метаалюминиевый тип пород) вариации K/Na во флюиде будут определять либо гранитизацию пород с соответствующими минеральными ассоциациями, либо чарнокитизацию. В условиях ($Na_2O+K_2O$)> $Al_2O_3$ (пералюминиевый тип) изменение соотношения K/Na в магматическом флюиде вызывает формирование щелочных магматических пород от лейцитовых до нефелиновых фонолитов. В исследованиях (Aranovich et al., 2013) показано, что соотношение K/Na во флюиде является важнейшим фактором, определяющим начало плавления. Взаимодействие флюидов, содержащих повышенные концентрации солей K и Na, с породами выражается и в метасоматозе. Вариации активностей щелочей во флюидах определяют геохимические особенности переноса и переотложения редких и РЗЭ элементов.

Целью данной работы являлось определение и изучение составов фаз, образующихся в системе амфибол-NaCl-KCl-$H_2O$. Полученные данные позволят уточнить и расширить информацию об особенностях метасоматоза, вызываемого флюидами с высокими активностями щелочей.

Эксперименты проводились по ампульной методике на стандартных установках высокого газового давления при 750ºC, P = 7 кбар. В качестве исходного материала был использован природный амфибол – чермакит (Leake et al., 1997). Флюидная фаза задавалась различным соотношением NaCl/KCl/$H_2O$. Ампулы заваривались и выдерживались в режиме опытов 7-14 суток. Детальнее методика и особенности проведения опытов и анализа фаз после опытов представлены в (Ходоревская, Аранович, 2016).

Состояние полного химического равновесия в минералах после опытов достигалось не всегда. Об этом свидетельствует образование зональных зерен амфиболов и биотитов, обусловленное предпочтительным перераспределением Fe из минерала во флюид. Аналогичным образом наблюдалось неполное замещение плагиоклазов калиевым полевым шпатом (*Pl→Kfs*). Увеличение продолжительности экспериментов от семи до четырнадцати дней не приводило к получению однородных, незональных минералов. Мелкие, менее 50 мкм, зерна амфиболов были, в основном,

незональны и по составу соответствовали краевым зонам крупных зерен. В исследованиях (Helz, 1973 и др.) также установлено, что при температурах 700–900 °С и давлениях 3–7 кбар в системах метабазит – $H_2O$ при продолжительности экспериментов до семи суток не достигается полностью равновесное состояние системы.

В системе амфибол (Na, K)Cl–$H_2O$ при заданных *PT* параметрах образование тех или иных минеральных ассоциаций определяется как активностью воды $a_{H2O}$, ($X_{H2O}$), так и соотношением $X_{KCl}/(X_{KCl}+X_{NaCl})$ во флюиде.

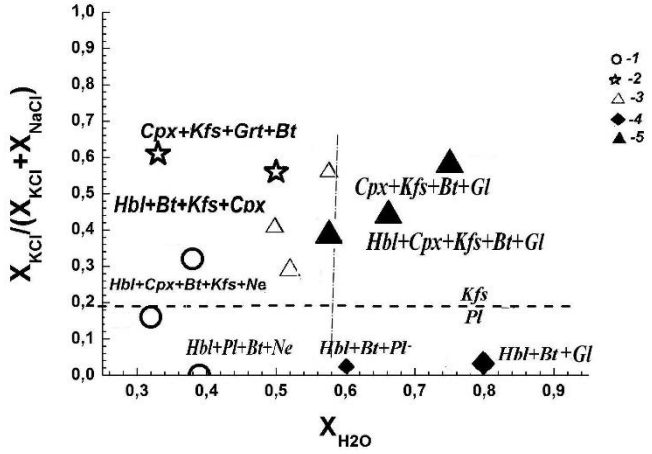



**Рис. 1.** Минеральные ассоциации после опытов при соотношениях $X_{H_2O}$ – ($X_{KCl}/(X_{KCl}+X_{NaCl})$), задаваемых в опытах.

1 – Ne+Hbl+Bt+Pl±Kfs±Cpx;
2 – Grt±Hbl+Bt+Kfs+Cpx;
3 – Hbl+Bt+Cpx+Kfs;
4 – Gl+Hbl+Bt+Pl;
5 – Gl+Hbl+Cpx+Bt+Kfs.

На рис. 1. обозначены основные минеральные ассоциации, образующиеся в опытах. Такие минералы, как *Hbl, Cpx, Bt, Kfs* характерны для большинства опытов, в то время как нефелин/содалит, гранат и закалочный расплав (*Gl*) стабильны при определенных соотношениях солевых компонентов. Поле стабильности *Pl* согласно данным (Aranovich et al., 2013) ограничено отношением $X_{KCl}/(X_{KCl}+X_{NaCl})$ <0.2 во флюидной фазе (горизонтальная пунктирная линия на рисунке). При более высоких отношениях хлоридов Na и K во флюиде плагиоклаз может сохраняться только как включения в *Kfs*. Аналогичным образом при высоких $X_{KCl}$ нестабилен *Hbl*. Высокая $a_{H2O}$ во флюиде ($X_{H_2O} \geq 0.6$) будет определять частичное плавление амфибола. Появление расплава в продуктах опытов показано вертикальной линией и затемненными значками на Рис. 1.

Клинопироксены образуются практически во всех опытах. По составу они относятся к Ca-Fe-Mg (*Quad*) группе. Железистость минерала, $f \leq 0.3$, в среднем 0.10-0.15. Отличительной особенностью *Cpx* является сильно варьирующее (от 1-3 до 7 мас. %) содержание $Al_2O_3$, которое может наблюдаться в одном и том же опыте. Видимо, высокое содержание $Al_2O_3$ в *Cpx* связано с изоморфизмом чермакового типа, протекающего по схеме $Mg^{2+}(Fe^{2+}) + Si^{4+} = 2Al^{3+}$ в высокосоленых растворах, что уже отмечалось в (Ходоревская, Аранович, 2016).

На рис. 2 показано соотношение $X_{Fe}$ – $Al_2O_3$ в *Cpx,* полученных в экспериментах (темные значки), и в *Cpx* из природных щелочных метасоматитов (светлые значки). Поле I характеризуется низкими значениями $f_{Cpx}$ и высоким содержанием Al. В это поле попадают данные настоящей работы. Более высокие значения $f_{Cpx}$ и низкие содержания Al (поле II) получены в (Safonov et al., 2014), где состав исходного раствора задавался $H_2O$, $CO_2$ ($X_{CO2}$ = 0.494) и низкой соленостью, $X_{NaCl}+X_{KCl} < 0.1$. В исследованиях (Ходоревская, 2020) состав флюида был представлен $H_2O$-$Na_2CO_3$ (рис. 2). Видимо, щелочно-карбонатный флюид, задаваемый в опытах (Safonov et al., 2014; Ходоревская, 2020) и определял образование более железистых *Cpx* с меньшим содержанием $Al_2O_3$.

Как видно из рис. 2, соотношение $X_{Fe}$ – $Al_2O_3$ в природных *Cpx* из щелочных метасоматитов и нефелиновых сиенитов могут быть отнесены как к полю I, так и к полю II (Старикова, 2013; Немов, 2020; Левин, 1974; Козлов, Арзамасцев, 2015 и др.). На основании приведенных экспериментальных данных можно утверждать, что клинопироксены состава *Quad* свидетельствуют о том, что их образование проходило в присутствии метасоматизирующего флюида, в составе которого преобладали KCl, NaCl. Наличие щелочно-карбонатного флюида приводило к формированию клинопироксенов с более высокой *f*.

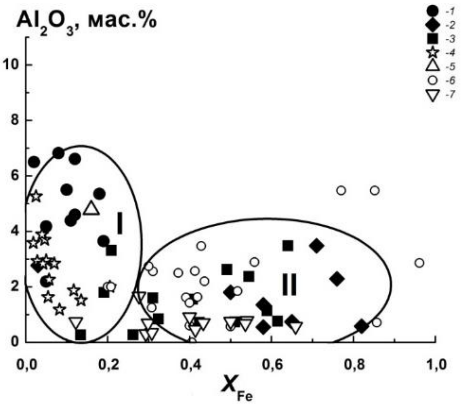



**Рис. 2**. Соотношение железистость–содержание $Al_2O_3$ (мас. %) в Cpx из экспериментов и природных образцов. 1–3 – экспериментальные данные: 1 – в Cpx настоящей работы, 2 – данные (Ходоревская, 2020), 3 – (Safonov et al., 2014), 4-7 – в природных объектах: 4 – (Старикова, 2013), 5 – (Немов, 2020), 6 – (Левин, 1974), 7 – (Козлов, Арзамасцев, 2015).

Все амфиболы, образующиеся в опытах, относятся к группе кальциевых амфиболов (Рис. 3). Увеличение $X_{NaCl}$ в исходном флюиде приводит к некоторому замещению Ca → Na, однако Ca-Na амфиболы не появлялись ни при каких исходных значениях $X_{NaCl}$.

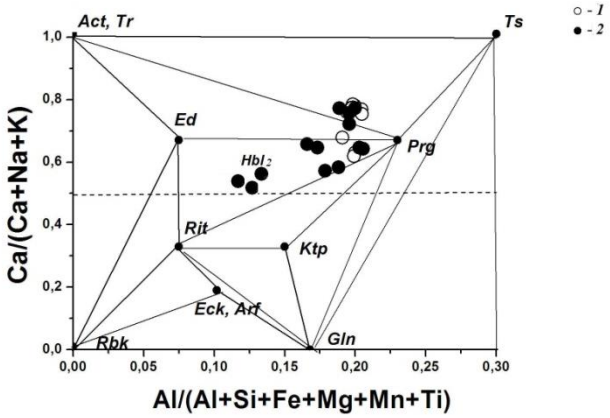



**Рис. 3.** Соотношение Al/(Al+Si+Fe+Mg+Mn+Ti) – Ca/(Ca+Na+K) K/(K+Na) в амфиболах; пунктирная линия отделяет Ca-амфиболы от Ca-Na амфиболов: 1 – 2 значения соответственно для центров и краев минералов.

Вследствие изоморфных замещений: ($^{(A)}$+ $^{(6)}$Mg + 2$^{(4)}$Si) = ($^{(A)}$Na + 2$^{(4)}$Al + $^{(6)}$Al) и ($^{(A)}$+ $^{(6)}$Mg + 2$^{(4)}$Si) = ($^{(A)}$Na + 2$^{(4)}$Al + $^{(6)}Fe^{3+}$) исходный чермакит в опытах превращался в паргасит – гастингсит. Железистость минерала понижается от $X_{Fe} \approx 0.30–0.40$ в центрах до $X_{Fe} \approx 0.20–0.30$ к краям зерен. По краям некоторых амфиболов формируется железистая кайма, $X_{Fe} \approx 0.90$. В краях амфиболов наблюдается прямая корреляция между $X_{KCl}$ во флюиде и содержанием калия в амфиболах, выражаемая соотношением: $X_{K(Hbl)} = 0.13+0.90X_{KCl(флюид)} + 0.12X_{KCl(флюид)}^2$. Зависимость типа $X_{NaCl}$ (флюид) – $X_{Na}$ (*Hbl*) не наблюдается. Содержание титана в амфиболах от центра к краям зерен после опытов практически не меняется, хлор в минерал не входит.

При низкой активности $H_2O$ ($a_{H2O}$ <0.35-0.40) и соотношении $X_{KCl}/(X_{KCl}+X_{NaCl})$ во флюиде, определяемыми как $X_{NaCl}$=0.506-0.84$X_{KCl}$, происходит образование нефелина (рис. 1). Содержание калия в нефелине коррелируется с мольной долей $X_{KCl}$ во флюиде и может быть выражено уравнением: $X_K$(*Ne*) =0.007+0.837 $X_K$ (флюид) - 0,692 [$X_K$ (флюид)]$^2$.

При отношении $X_{KCl}/(X_{KCl}+X_{NaCl}) \geq 0.5$ (Рис. 1) устойчив гранат андрадит-гроссулярового ряда. Полученные в экспериментах ассоциации *Grs-Andr* с минералами *Kfs, Pl, Cpx* (*Di-Hed*), высокожелезистым *Hbl*, иногда с *Ne,* близки к минеральным парагенезисам святоноситов – интереснейшими породами, имеющими ограниченное распространение в мире, но широко развитыми в Прибайкальском регионе (Левицкий и др., 2012). По данным авторов, святоноситы имеют наибольшую щелочнометальность с преобладанием $K_2O$ над $Na_2O$, их формирование происходило в высококальциевых средах – мраморах, габброидах. Высокая активность калия во флюиде при формировании данных пород отмечалась и в исследованиях (Макрыгина, 2008 и др.).

Таким образом, индикаторами высокой активности калия во флюидах является гранат *Grs-Andr* состава, высокой активности натрия – нефелин. Такие минералы, как клинопироксены и амфиболы, являются, прежде всего, индикаторами катионно-анионного состава флюида, хотя некоторый изоморфизм Na → K в амфиболах и Ca → Na в клинопироксенах наблюдается.

При $a_{H2O}$ > 0.40 наряду с новообразованными *Cpx, Bt, Kfs* происходит частичное плавление амфибола. Состав расплавов соответствует фонолитам. Увеличение общей солености флюида

приводит к увеличению содержания калия в расплаве и уменьшению содержания в нем хлора, т. е., натриевые расплавы богаче хлором по сравнению с калиевыми.

Эксперименты продемонстрировали, что при взаимодействии амфибола с флюидами, содержащими высокие концентрации солей NaCl и KCl, происходит образование минеральных ассоциаций, характерных для щелочного метасоматоза амфиболовых пород.

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

**Литература**

Козлов Е.Н., Арзамасцев А.А. Петрогенезис метасоматитов зон фенитизации щелочно-ультраосновного комплекса Озерная Варака (Кольский п-ов) // Петрология. 2015. Т. 23. № 1. С. 50-74.

Левин В.Я. Щелочная провинция Ильменских Вишневых гор (формации нефелиновых сиенитов Урала) // М., Наука. 1974. 221 с.

Левицкий В.И., Резницкий Л.З., Скляров Е.В., Левицкий И.В., Ковач В.П., Макагон В.М. Святоноситы Восточной Сибири – продукты корово-мантийного взаимодействия // Материалы докладов Всероссийского совещания “Современные проблемы геохимии”. 2012. Иркутск: ИГ СО РАН, Т. 2. С. 150-152.

Макрыгина В.А., Петрова З.И., Конева А.А., Суворова Л.Ф. Состав, PT-параметры и метасоматические преобразования основных сланцев п-ва Святой Нос (Прибайкалье) // Геохимия, 2008. № 2. С. 167-182.

Немов А.Б. Гранат-амфиболовые миаскиты Ильменогорского миаскитового массива (Южный Урал): минералогия и геохимия // Литосфера. 2020. Т. 20. № 5. С. 652–667.

Старикова А.Е. Минералогия метасоматических пород Тажеранского массива (Западное Прибайкалье) // Автореф. дисс. канд. геол.-мин. наук…, 2013. 21 с.

Ходоревская Л.И., Аранович Л.Я. Экспериментальное исследование взаимодействия амфибола с флюидом $H_2O$-NaCl при 900°C, 500 МПа: к процессам плавления и массопереноса в гранулитовой фации // Петрология. 2016. № 3. С. 235–254.

Ходоревская Л.И. Экспериментальное моделирование щелочного метасоматоза в условиях градиента давления при 750°C // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2020). С. 119-122.

Aranovich L.Y., Newton R.C. $H_2O$ activity in concentrated NaCl solutions at high temperatures and pressures measured by the brucite–periclase equilibrium // Contrib. Mineral. Petrol. 1996. V. 125. P. 200–212.

Aranovich, L.Y., Newton, R.C., Manning, C.E. Brine-assisted anatexis: Experimental melting in the system haplogranite- $H_2O$-NaC-KCl at deep-crustal conditions // Earth and Planetary Science Letters. 2013. V. 374. P. 111-120.

Helz R.T. Phase relations of basalts in their melting ranges at P = 5 kb as a function of oxygen fugacity. Part I. Mafic phases // J. Petrol. 1973. V. 14. P. 249–302.

Leake B.E., Woolley A.R., Birch W.D. et al. Nomenclature of amphiboles. Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals and Mineral Names // Eur. J. Mineral. 1997. V. 9. P. 623–651.

Newton R.C., Manning C.E. Role of saline fluids in deep crustal and upper_mantle metasomatism: insights from experimental studies // Geofluids. 2010. V. 10. P. 58–72.

Safonov O.G., Kosova S.A., van Reenen D.D. Interaction of biotite-amphibole gneiss with the $H_2O$–$CO_2$–(K,Na)Cl fluids at 5.5 kbar and 750 and 800 °C: Experimental study and applications to dehydration and partial melting in the middle crust // J. Petrol. 2014. V. 55. P. 2419–2456.

УДК 550.42

**НИЗКОБАРИЧЕСКОЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ МЕРГЕЛИСТОГО ИЗВЕСТНЯКА ИЗ ПИРОМЕТАМОРФИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА МОНГОЛИИ (ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ)**

**Чевычелов В.Ю.[1], Котельников А.Р.[1], Перетяжко И.С.[2], Вирюс А.А.[1], Сук Н.И.[1], Савина Е.А.[2]**
*[1]ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская область; [2]ИГХ СО РАН, г. Иркутск (chev@iem.ac.ru)*

**LOW-PRESSURE HIGH-TEMPERATURE MELTING OF MARLY LIMESTONE FROM THE PYROMETAMORPHIC COMPLEX OF MONGOLIA (FIRST RESULTS)**

**Chevychelov V. Yu.[1], Kotelnikov A.R.[1], Peretyazhko I.S.[2], Viryus A.A.[1], Suk N.I.[1], Savina E.A.[2]**
*[1]IEM RAS, Chernogolovka, Moscow district; [2]IGC SB RAS, Irkutsk (chev@iem.ac.ru)*

**Abstract.** The experiments were carried out at $T$ = 1300°C, $P$ = 10-12 MPa, and an increased partial pressure of $CO_2$. Our task was to determine the conditions for the formation of melilite-nepheline paralava and carbonate melt formed as a result of the melting of limestone containing 40 wt.% of pelitic material. Chemical composition of the rock used in the experiments (wt.%): 16.3 $SiO_2$, 0.3 $TiO_2$, 9.1 $Al_2O_3$, 0.8 $Fe_2O_3$, 0.4 FeO, 0.1 MnO, 1.9 MgO, 39.9 CaO, 2.6 $Na_2O$, 0.3 $K_2O$, 0.2 $P_2O_5$, 26.2 $CO_2$, 1.5 $H_2O^+$, 0.5 $H_2O^-$, 0.2 $S_{tot}$, 0.2 SrO, 100.6 Σ.
The first results show the presence of the following phases in the run products (microprobe analysis, wt.%): (?) larnite $Ca_2SiO_4$ - 64.1-65.0 CaO, 25.5-31.4 $SiO_2$, 1.8-2.8 $Na_2O$, 0.7-2.0 MgO, 0.3-1.1 $TiO_2$, 96.8 -101.3 Σ; (?) helenite $Ca_2Al_2SiO_7$ - 43.2-45.2 CaO, 35.5-40.6 $Al_2O_3$, 14.5-19.6 $SiO_2$, 0.5-1.1 MgO, 99.6-103.2 Σ; calcite $Ca(CO_3)$ - 57.8-58.2 CaO, 0.4-0.6 SrO, 60.0-61.5 Σ and quench products of two melts: alkaline-carbonate - 33.9-34.8 CaO, 11.6-12.2 $Na_2O$, 3.7-3.9 $K_2O$, 1.8-4.1 $SO_3$, 53.4-56.0 Σ and carbonate-silicate - 43.3-48.4 CaO, 13.7-14.9 $SiO_2$, 9.4-10.9 $Al_2O_3$, 2.6-3.6 $Na_2O$, 2.3-2.9 MgO, 0.4-0.8 $TiO_2$, 0.3-0.6 $K_2O$, 0-0.8 SrO, 73.6 -83.0 Σ. The phases similar in composition were obtained in the experiment without increased $CO_2$ pressure, excluding the carbonate-silicate melt.

*Keywords: low-pressure, high-temperature, experiment, melting, marly limestone, melilite-nepheline paralava, carbonate melt, pelitic material*

Представлены результаты низкобарических высокотемпературных экспериментов по плавлению мергелистого известняка из пирометаморфического комплекса Хамарин-Хурал-Хид при $T$ =1300°C, $P$ =10-12 МПа. Такие комплексы в Монголии формировались в процессах пирогенного метаморфизма и частичного плавления карбонатно-силикатных осадочных пород, вызванных природными подземными угольными пожарами (Peretyazhko et al., 2017; Перетяжко и др., 2018; Савина и др., 2020; Peretyazhko et al., 2021). Задачей наших экспериментальных исследований являлось определение условий образования мелилит-нефелиновой паралавы и карбонатного расплава, формирующихся в результате инконгруэнтного плавления мергелистого известняка, содержащего около 40 мас. % пелитового материала. Химический состав, использованной в экспериментах карбонатно-силикатной породы MN-1423 (реликта мергелистого известняка, мас. %): 16.3 $SiO_2$, 0.3 $TiO_2$, 9.1 $Al_2O_3$, 0.8 $Fe_2O_3$, 0.4 FeO, 0.1 MnO, 1.9 MgO, 39.9 CaO, 2.6 $Na_2O$, 0.3 $K_2O$, 0.2 $P_2O_5$, 26.2 $CO_2$, 1.5 $H_2O^+$, 0.5 $H_2O^-$, 0.2 $S_{tot}$, 0.2 SrO, 100.6 Σ.

Опыты были проведены в платиновых ампулах. В одну малую ампулу с наружным диаметром 4 мм, толщиной стенок 0.2 мм и длиной 18-20 мм помещали порошок исследуемой карбонатно-силикатной породы (20-50 мг), а в другую такую же ампулу загружали свежеприготовленный оксалат серебра $Ag_2C_2O_4$ (30-40 мг), который синтезировали по реакции $2AgNO_3 + Na_2C_2O_4 \rightarrow Ag_2C_2O_4\downarrow + NaNO_3$ путем сливания растворов солей и высушивания осадка. После этого обе малые ампулы пережимали на 2/3 длины, но не заваривали и помещали внутри большой ампулы (10 мм × 0.2 мм × 50 мм), которую затем заваривали. Собранную таким образом конструкцию их трех ампул выдерживали при 120-130°C в течение 2-4 часов для разложения оксалата серебра по реакции $Ag_2C_2O_4 \rightarrow 2Ag + 2CO_2\uparrow$. Эксперименты были проведены на установке высокого газового давления с внутренним нагревом (IHPV), в которой давление внутри ампулы уравнивалось с наружным давлением на ампулу, задаваемым инертным газом аргоном. Для сравнения также был проведен опыт без оксалата серебра (т. е. без исходно повышенного парциального давления $CO_2$ в системе). Длительность опытов была 6 часов. Условия закалки были близки к изохорическим (одновременное уменьшение температуры и давления).

После опыта большая ампула была «раздута». Опыт вскрывали следующим образом: (1) ампулу взвешивали, затем ампулу замораживали в жидком азоте в течение 3 мин., потом прокалывали в ампуле несколько дырок и выдерживали 3 мин на воздухе для нагрева до комнатной температуры, при этом из ампулы через дырки удалялась избыточная газовая фаза (преимущественно $CO_2$), ампулу взвешивали, (2) затем ампулу нагревали при 100°С в сушильном шкафу в течение 3 мин., при этом из ампулы через дырки удалялась жидкая фаза, потом ампулу выдерживали 3 мин на воздухе для охлаждения до комнатной температуры и взвешивали. При вскрытии опыта PRT-2b из ампулы выделилось 15.5 мг газовой и менее 0.5 мг жидкой фазы. Можно предположить, что 11.5 мг газовой фазы образовалось предварительно за счет разложения оксалата серебра при низкой температуре 120-130°С, а остальные 4 мг образовались в опыте при высокой температуре за счет разложения кальцита исследуемой породы. После опыта карбонатно-силикатная порода по бинокуляром представляла собой агрегат беловатых зерен и их обломков с разной степенью прозрачности и гомогенности. Эти полученные твердые продукты запрессовывали в полистирол и затем анализировали методом локального рентгеноспектрального анализа с использованием ЭДС.

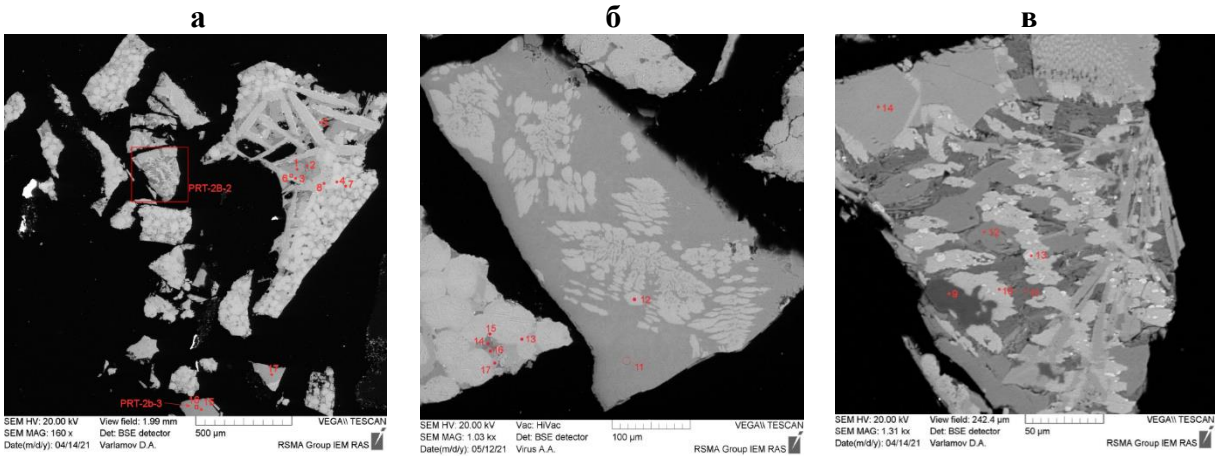



**Рис. 1а, 1б, 1в.** Продукты опыта PRT-2b, система с $Ag_2C_2O_4$, $P_{CO2}$ ≈11.6 МПа, $T$ =1300°С, $P_{to}$ =12.5 МПа, длительность 6 часов. Изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE).

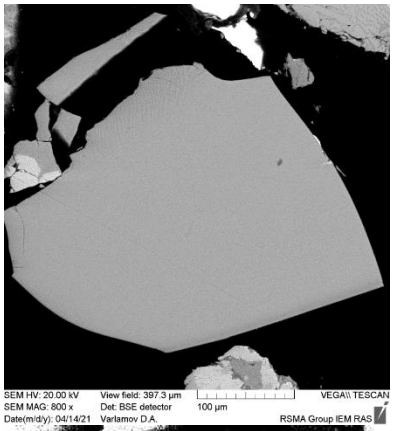
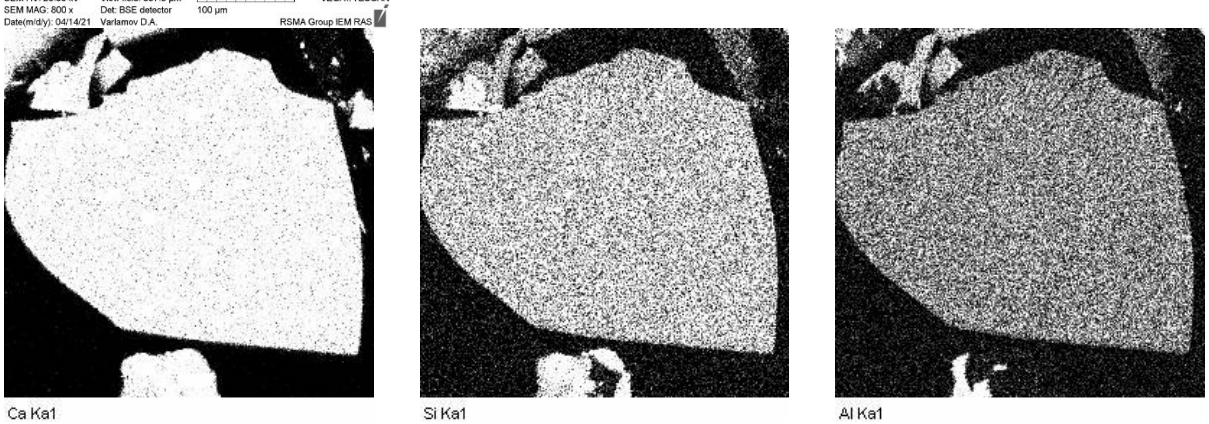



**Рис. 2**. Закалочное карбонатно-силикатное стекло. Изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE) и картирование по площади ($CaK\alpha_1$, $SiK\alpha_1$, $AlK\alpha_1$). Продукты опыта PRT-2b.



В продуктах опыта были определены следующие фазы:

(?) ларнит $Ca_2SiO_4$ (мас.%) – 62.0-65.6 CaO, 22.3-31.4 $SiO_2$, 1.8-3.3 $Na_2O$, 0.7-2.0 MgO, 0-2.4 $Al_2O_3$, 0-1.1 $TiO_2$, 91.3-101.2 Σ. Светлые округлые (шарообразные) образования. По ним часто видна закалочная раскристаллизация (удлиненные, игольчатые кристаллы). Также выделяются отдельные призматические и удлиненные кристаллы (рис. 1а. 4; рис. 1б. 12, 13; рис. 1в. 10).

(?) геленит $Ca_2Al_2SiO_7$ (мас.%) – 43.2-45.2 CaO, 35.5-40.6 $Al_2O_3$, 14.5-19.6 $SiO_2$, 0-1.1 MgO, 98.8-103.2 Σ. Серая, более темная, чем ларнит фаза, вмещающая ларнит. Геленит также образует удлиненные, таблитчатые и скелетные, дендритовые кристаллы (рис. 1а. 3, 7, 8; рис. 1б. 17; рис. 1в. 14).

кальцит $Ca(CO_3)$ или продукты закаливания кальцитового расплава (мас.%) – 57.6-58.2 CaO, 0.5-0.6 SrO, 58.3-61.5 Σ, +$CO_2$. Более светлая фаза среди щелочно-карбонатного расплава (Рис. 1а. 1; Рис. 1в. 12).

продукты закаливания щелочно-карбонатного расплава (мас.%) – 33.8-34.8 CaO, 11.6-12.3 $Na_2O$, 3.7-4.3 $K_2O$, 1.7-4.1 $SO_3$, 0-0.6 SrO, 52.4-56.0 Σ, +$CO_2$. Визуально более темная фаза по сравнению с кальцитом (рис. 1а. 2; рис. 1б. 14; рис. 1в. 11).

периклаз MgO (мас.%) - 74.9 MgO, 10.9 $Al_2O_3$, 2.6 CaO, 1.3 $TiO_2$, 1.0 $SiO_2$, 0.5 $Cr_2O_3$, 92.7 Σ. Наиболее темная по цвету фаза в образце (рис. 1в. 9).

фаза Ca-Ti-Si-Al-O (мас.%) - 44.8-52.9 CaO, 26.0-42.6 $TiO_2$, 6.6-13.0 $SiO_2$, 1.6-3.6 $Al_2O_3$, 1.8-2.9 MgO, 1.5-2.8 $PtO_2(ZrO_2)$, 0.6-1.8 $Na_2O$, 0-0.5 $K_2O$, 99.2-105.3 Σ. Наиболее яркая по цвету фаза в образце (рис. 1а. 5; рис. 1б. 15; рис. 1в. 13).

закалочное карбонатно-силикатное стекло **рис. 2** (мас.%) – 43.3-48.4 CaO, 13.7-14.9 $SiO_2$, 9.4-10.9 $Al_2O_3$, 2.6-3.6 $Na_2O$, 2.2-2.9 MgO, 0.4-1.1 $TiO_2$, 0.3-0.6 $K_2O$, 73.6-83.0 Σ, +$CO_2$. Выделяется в виде отдельных плоских зерен, абсолютно прозрачных и гомогенных на вид (рис. 1а. 15, 16, 17). Составы разных стекол отличаются по соотношению $SiO_2$/ $Al_2O_3$.

В опыте без оксалата серебра и при $P_{tot}$ ≈10 МПа были получены близкие по составу фазы, исключая карбонатно-силикатное стекло.

**Литература**

Peretyazhko I.S., Savina E.A., Khromova E.A. Minerals of the rhonite-kuratite series in paralavas from a new combustion metamorphic complex in the Choir-Nyalga basin (Central Mongolia): composition, mineral assemblages and formation conditions // Mineralogical Magazine. 2017. V. 81. No 4, p. 949-974.

Перетяжко И.С., Савина Е.А., Хромова Е.А., Карманов Н.С., Иванов А.В. Уникальные клинкеры и паралавы нового Нилгинского пирометаморфического комплекса в Центральной Монголии: минералого-геохимические особенности, условия формирования // Петрология. 2018. Т. 26. № 2. с. 178-210.

Савина Е.А., Перетяжко И.С., Хромова Е.А., Глушкова В.Е. Плавленые породы (клинкеры и паралавы) пирометаморфического комплекса Хамарин-Хурал-Хид, Восточная Монголия: минералогия, геохимия, процессы образования // Петрология. 2020. Т. 28. № 5. с. 482-510.

Peretyazhko I.S., Savina E.A., Khromova E.A. Low-pressure (> 4 MPa) and high-temperature (> 1250°C) incongruent melting of marly limestone: formation of carbonate melt and melilite-nepheline paralava in the Khramaryn-Khural-Khiid combustion metamorphic complex, East Mongolia // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2021. V. 176. No 5. p. 28

УДК 550.42

**О РАСТВОРИМОСТИ ФТОРИДОВ В РАСПЛАВЕ ПРИРОДНОГО КАЛИЕВОГО СИЕНИТА**

**Чевычелов В.Ю., Плюснина О.Е., Вирюс А.А.**
*ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская область (chev@iem.ac.ru)*

**ON THE SOLUBILITY OF FLUORIDES IN MELT OF NATURAL POTASSIUM SYENITE**

**Chevychelov V. Yu., Plyusnina O.E., Viryus A.A.**
*IEM RAS, Chernogolovka, Moscow district (chev@iem.ac.ru)*

**Abstract.** The solubility of fluorides in a fluid-saturated melt of natural potassium syenite from the Tabornoe gold deposit at $T$ = 900-600°C, $P$ = 250-150 MPa has been experimentally investigated. The experiments were carried out to confirm the hypothesis of a sufficiently high solubility of fluorine in the melt of ultrapotassium syenites, which could contribute to the formation of specific and low-viscosity melts embedded in the form of sills. The chemical composition of the syenite used in the experiments (in wt.%): $SiO_2$ - 63.9, $TiO_2$ - 0.2, $Al_2O_3$ - 16.8, $Fe_2O_3$ - 2.0, MnO - 0.1, MgO - 0.1, CaO - 1.0, $Na_2O$ - 0.2, $K_2O$ - 15.8, PPP - 2.5, Σ - 97.3.
As a result of the experiments, the acidity-alkalinity of the fluid coexisting with the melt sharply changed: the acidic initial solution (pH = 2-2.5) became alkaline (pH = 9). The temperatures of solidus (613 ± 13°C) and liquidus (725 ± 75°C) of the studied melt were determined. According to the data of the wave X-ray spectrometer, rather high fluorine contents in the syenite melt were obtained, up to 4.0-4.2 wt.% F in the range 650-800°C and up to 4.0-5.0 wt.% F at 625°C.

*Keywords: solubility, fluoride, experiment, potassium syenite, melt, solidus, liquidus*

Экспериментально исследована растворимость фторидов во флюидонасыщенном расплаве природного калиевого сиенита из золоторудного месторождения Таборное (северо-запад Алданского щита) при $T$ =900 -600°C, $P$ =250 -150 МПа. Эксперименты были поставлены с целью подтверждения предположения о достаточно высокой растворимости фтора в расплаве ультракалиевых сиенитов, что могло способствовать формированию внедрившихся в виде силлов специфических и маловязких расплавов. Раннемеловые силлы сиенитов второй фазы внедрились после проявления метасоматоза и формирования золотой минерализации, но близко по времени к этим событиям (Зубков и др., 2020). По этой причине, а также из-за наличия общей калиевой специфики для метасоматических преобразований и сиенитов предполагается их парагенетическая связь. По петрографическим данным сиениты соответствуют магматическим породам, однако по содержания петрогенных элементов довольно близки к мономинеральному расплаву состава КПШ. Химический состав, использованного в экспериментах калиевого сиенита (в мас.%): $SiO_2$ – 63.9, $TiO_2$ – 0.2, $Al_2O_3$ – 16.8, $Fe_2O_3$ – 2.0, MnO – 0.1, MgO – 0.1, CaO – 1.0, $Na_2O$ – 0.2, $K_2O$ – 15.8, ППП – 2.5, Σ – 97.3.

Задача экспериментов состояла в определении величины растворимости фтора в ультракалиевом сиенитовом расплаве, а также в определении температуры солидуса этого расплава при максимальном содержании в нем фтора и воды. Опыты были проведены в двойных платиновых ампулах. При этом в малую ампулу (наружный диаметр 4 мм, толщина стенок 0.2 мм, длина 18-20 мм) помещали растертую в ступке смесь порошка калиевого сиенита (22.5 мг) и гиератита $K_2SiF_6$ (7.5 мг), а также водный раствор 1н HF + 1н KF (6 мг). Затем малую ампулу заваривали и помещали внутри большой ампулы (7 мм × 0.2 мм × 25-35 мм). В большую ампулу заливали рассчитанное количество дистиллированной воды с учетом коэффициента заполнения и *T-P* условий опыта. Затем ампулу заваривали. Эксперименты были проведены на установке высокого газового давления с внутренним нагревом (IHPV). Каждый опыт сначала выводили на $T$ =850°C, $P$ =250 МПа и выдерживали в течение 5-6 часов для получения гомогенного расплава. Затем *T-P* параметры опыта уменьшали и продолжали опыт уже при 800°C, 250 МПа; при 650°C, 150 МПа или при 600°C, 150 МПа в течение ≈7-8 суток (Табл. 1). Для уточнения температуры солидуса один опыт был проведен без предварительного плавления шихты при 625°C, 150 МПа в течение ≈8 суток. Опыты закаливали изобарически. Скорость падения температуры была до 70-80 град./мин. Твердые продукты опытов анализировали методом локального рентгеноспектрального анализа с использованием

энергодисперсионного (на основные петрогенные элементы) и кристалл-дифракционного (на фтор) спектрометров.

**Таблица 1.** Исходные данные экспериментов и полученные результаты**.**

| № опыта | № образца, (Ca-мас. %) | *T*°C, плавления | *T*°C, опыта | *P*, кбар | Дли-тель-ность, сут. | F в стекле*, мас. % | Продукты опыта, мас. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| OP-2a | 1 (1.33) | 850 | 800 | ≈2.5 | 0.2+7.8 | 3.3-4.2 | алюмосиликатное стекло (40), поры (45), фторидная фаза (15) |
| OP-3a | 1 (1.33) | 800 | 650 | ≈1.5 | 0.2+6.8 | 2.3-4.1 | алюмосиликатное стекло (38), поры (40), фторидные фазы (17), КПШ (5) |
| OP-3b | 2 (0.96) | 800 | 650 | ≈1.5 | 0.2+6.8 | 2.7-3.8 | алюмосиликатное стекло (40), поры (32), фторидные фазы (20), КПШ (8) |
| OP-4a | 1 (1.33) | 800 | 600 | ≈1.5 | 0.3+7.0 | Нет стекла | КПШ (75), кварц (13), фторидные фазы (7), флюорит (5) |
| OP-4b | 1 (1.33) | Не было предвари-тельного плавления | 625 | ≈1.5 | 7.6 | 2.3-4.9 | КПШ (65), фторидные фазы (15), алюмосиликатное стекло (13), флюорит (7) |

* Волновой спектрометр

**Таблица 2.** Продукты опыта. Составы алюмосиликатного стекла и КПШ (мас.%)*.

| | $SiO_2$ | $TiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | $Na_2O$ | $K_2O$ | F | Σ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Алюмосиликатное стекло | 64.7 | 0.2 | 11.7 | 1.9 | 0.1 | 0.1 | 11.6 | 3.5 | 94.0 |
| Калиевый полевой шпат | 62.6 | - | 16.7 | 1.4 | - | - | 17.2 | - | 99.9 |

* ЭДС спектрометр

**Таблица 3.** Продукты опыта. Составы фторидных фаз и флюорита (ат.%).

| | Al | Mg | Ca | Na | K | F | Σ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $K_3AlF_5$ - фторидная фаза | 11.0 | - | 0.3 | 0.5 | 34.6 | 53.1 | 99.9 |
| $K_2Mg_2F_5$ - фторидная фаза | 0.2 | 20.3 | 0.6 | 0.2 | 24.4 | 53.4 | 99.9 |
| Флюорит | - | - | 40.2 | 0.1 | 0.5 | 58.4 | 100 |

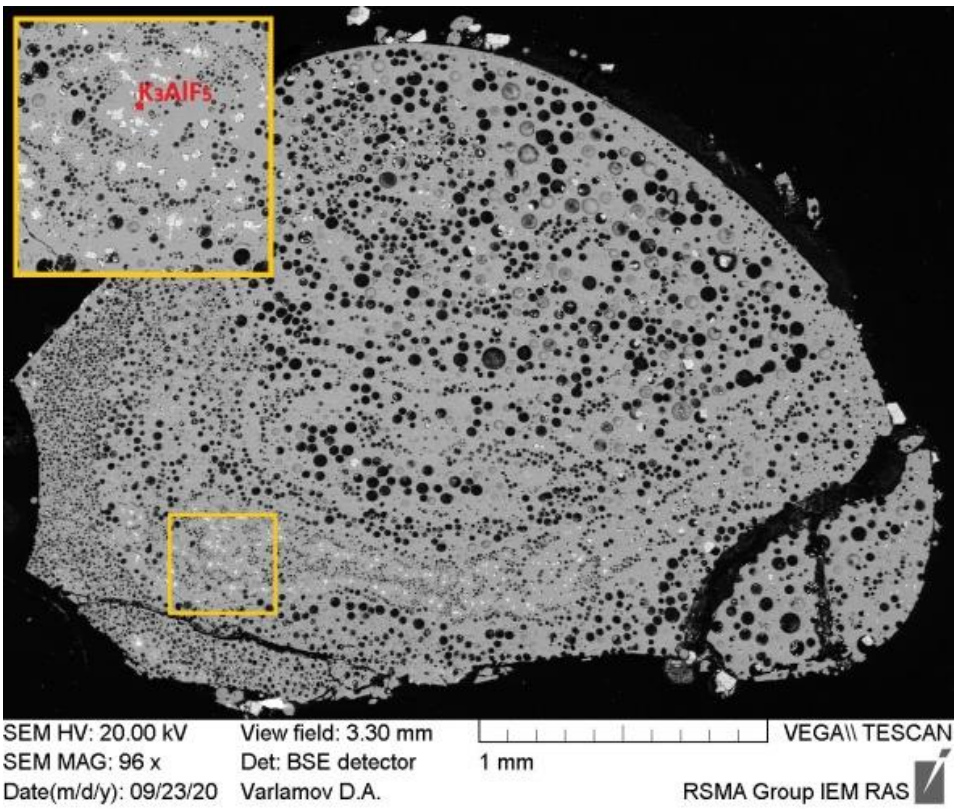



**Рис. 1**. Неравномерное распределение пористости и фторидов в стеклах. Изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE).

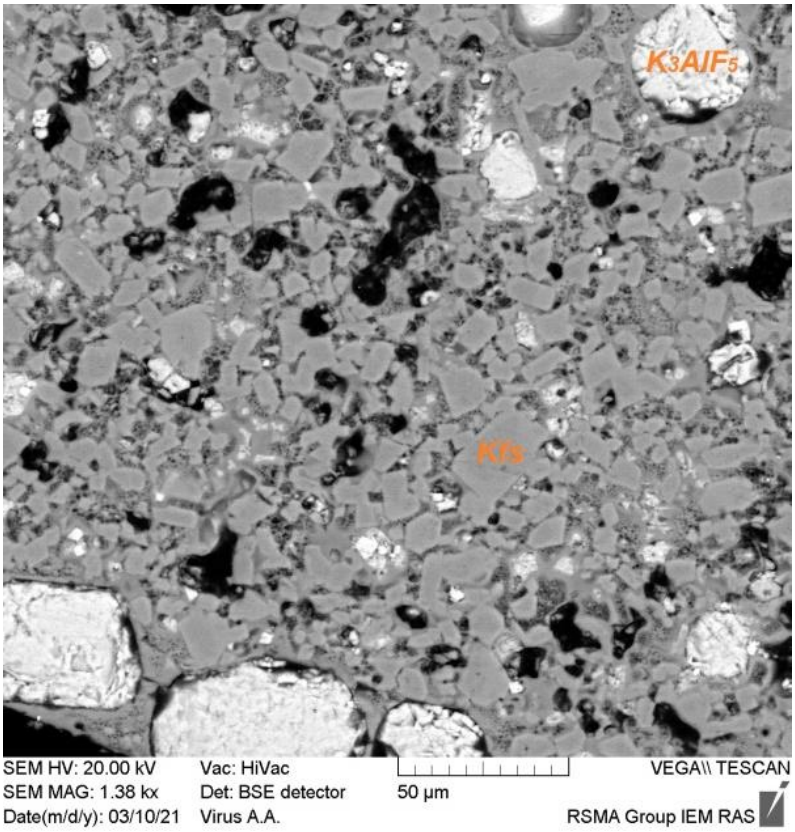



**Рис. 2.** Отмечается начальное плавление образца. Опыт OP-4-b, $T$ =625°C, $P$ =1.5 кбар. Изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE).

После экспериментов полученные продукты опытов содержали алюмосиликатное стекло, калиевый полевой шпат, кварц, а также $K_3AlF_5$ и $K_2Mg_2F_5$ фторидные фазы и флюорит. В таблице 1

приведены количественные соотношения этих фаз после опытов, оцененные по фотографиям аншлифов. Составы отдельных фаз даны в таблицах 2 и 3. Более высокотемпературные образцы отличались высокой пористостью, они содержали до 30-45 % пор. В результате экспериментов резко изменялась кислотность-щелочность сосуществующего с расплавом флюида: кислый исходный раствор 1н HF + 1н KF (pH =2-2.5) становился щелочным (pH =9). Это объясняется растворением HF в расплаве и выносом калия во флюид.

По результатам серии экспериментов при различных *P-T* условиях было установлено, что при температуре выше 800°С сосуществуют две фазы: алюмосиликатный расплав и фторидная фаза близкая по стехиометрии к фтороалюминату калия $K_3AlF_5$, распределение которых в образце часто неоднородно (Рис. 1). При понижении температуры до 650°С из расплава начинают кристаллизоваться идиоморфные зерна калиевого полевого шпата (5-8 % объема). При температуре 600°С расплав полностью раскристаллизован на ассоциацию: КПШ (75 %), кварц (13 %) фторидная фаза (7 %), флюорит (5 %). При *T* =625°С, *P* =150 МПа, в опыте без предварительного плавления шихты, отмечается начальное плавление образца (опыт OP-4-b, Рис. 2). В продуктах появляется около 13 % расплава (рис. 2, табл. 1) в ассоциации с КПШ (65 %), фторидными фазами (15 %) и флюоритом (7 %).

Определены температуры солидуса (613 ±13°С) и ликвидуса (725 ±75°С) изучаемого расплава. Получены довольно высокие содержания фтора в расплаве щелочного калиевого сиенита до 4.0-4.2 мас.% в диапазоне 650 -800°С и до 4.0-5.0 мас.% при 625°С (Табл. 1).

**Выводы**

1. Установлена сильная щелочность водного фторидного флюида, сосуществующего в равновесии с ультракалиевым сиенитовым расплавом.
2. Оценены температуры солидуса (613 ±13°С) и ликвидуса (725 ±75°С), насыщенного флюидом и фтором изученного сиенитового расплава.
3. Определена высокая растворимость фтора во флюидонасыщенном ультракалиевом сиенитовом расплаве (до 4.0-4.2 мас. % в диапазоне 650 -800°С, *P* =150-250 МПа и до 4.0-5.0 мас.% при 625°С, *P* =150 МПа).
4. Начальная кристаллизация зерен калиевого полевого шпата из расплава в серии экспериментов совпадает с наблюдаемой в природных образцах.

*Благодарности. Авторы благодарны А.Р. Котельникову за помощь и советы в работе.*

**Литература**

Зубков Ю.А., Сагир А.В., Чварова Н.В. «Угуйский» тип большеобъемных золоторудных месторождений, сформированных в линейной коре выветривания (юго-западная Якутия) // Отечественная геология. 2020. № 2. с. 32-45.

УДК 552.11

**ПОВЕДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МОДЕЛЬНОЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЫ С ВОДОЙ И ФТОРОМ**

**Щекина Т.И.[1], Зиновьева Н.Г.[1], Русак А.А.[2], Хвостиков В.А.[3], Алферьева Я.О.[1], Котельников А.Р. [4]**
*[1]Геол. ф-т МГУ, [2]ГЕОХИ РАН, [3]ИПТМ РАН, [4]ИЭМ РАН (t-shchekina@mail.ru)*

**BEHAVIOR OF RARE EARTH ELEMENTS DURING CRYSTALLIZATION OF MODEL GRANITE SYSTEM WITH WATER AND FLUORINE**

**Shchekina T.I.[1], Zinovieva N.G.[1], Rusak A.A.[2], Khvostikov V.A.[3], Alferyeva Ya.O.[1], Kotelnikov A.R.[4]**
*[1]Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, [2]GEOKHI RAS, Moscow, [3]IPTM RAS, [4]IEM RAS (t-shchekina@mail.ru)*

**Abstract.** The behavior of rare-earth elements (REE), Y, Sc in a model granite system Si-Al-Na-K-Li-F-O-H with a limiting fluorine content at temperatures from 800 to 500 °C, a pressure of 1 kbar has been studied. Starting from 800 °C, when a region of liquid immiscibility appears in the system, all rare-earth elements are predominantly concentrated in the LF saline aluminofluoride melt in comparison with the silicate one. The partition coefficients between salt and aluminosilicate melts are much higher than $KD_{REE}$ (LF/L) >> 1. Rare-earth elements do not form their own phases in the silicate melt. With a decrease in temperature down to 500 °C, REEs continue to accumulate in the residual molten salt globules filling the interstitiums between the K-Na- aluminofluorides crystallizing in them. At temperature below 500 °C, the salt melt crystallizes, and REE, Y, Sc form fluoride compounds of the $LnF_3$ type (analogue of fluocerite $CeF_3$) or $(Na,K)_3LnF_6$ (analogue of gagarinite $NaCaYF_6$). Only scandium from the considered group of elements shows a tendency to enter the structures of other phases crystallizing in the system, partially replacing Al in cryolite $(Na, K)_3(Al, Sc)F_6$ and Li-mica, similar to polylithionite $KLi_2(Al, Sc)Si_4O_{10}(F,OH)_2$. At 800 and 750 °C, a positive correlation is observed between the separation coefficients of REE, Y, Sc, and Li. The significant accumulation of REE in residual salt melts rich in volatile components ($H_2O$ and F) indicates a possible mechanism for the concentration of REE, Y, and Sc in granite massifs at the last stages of their differentiation and in pegmatites.

*Keywords: partition coefficient, rare-earth elements, lithium, silicate and aluminofluoride salt melt*

*Целью работы* было исследование фазовых отношений и поведения редкоземельных элементов при понижении температуры от 800 до 500 °C и давлении 1 кбар в модельной высокофтористой гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H. Ранее было показано (Граменицкий и др., 2005), что начиная с 800 °C в системе проявляется область жидкостной несмесимости, и все редкоземельные элементы преимущественно концентрируются в солевом алюмофторидном расплаве LF с высокими коэффициентами разделения >>1 по сравнению с силикатным. Они, как правило, не образуют собственных фаз. Лишь иногда выделяются в виде тонкой каймы фторидов на границе солевого и силикатного закаленных расплавов.

В исследовании была поставлена *задача* выяснить, как будут вести себя REE при охлаждении системы в условиях равновесной кристаллизации минералов из обоих расплавов и каково будет их распределение между сосуществующими расплавами и минералами. Особенно важно было понять, как будет кристаллизоваться солевой расплав, и какие собственные фазы будут образовывать редкоземельные элементы.

***Техника и методика***. Опыты проводились на установке высокого газового давления с внутренним нагревом при температуре 500-800 °C и давлении 1 кбар. Погрешность измерения температуры составляла ±5°C, давления ±10 бар. Летучесть кислорода в опытах отвечала создаваемой буфером NNO. Длительность опытов составляла 7 суток. В качестве контейнеров для вещества опытов использовали платиновые ампулы диаметром 3 мм. Опыты при 500-600 °C проводились в два этапа, использовался подход к равновесию «сверху». Ампулы с веществом нагревались до 800 °C при давлении 1 кбар, выдерживались 3 суток, в течение 8 часов медленно охлаждались до заданной температуры. Затем они выдерживались 3 суток при 600, 550, 500 °C и закаливались. Скорость закалки на установке составляла 150-200 градусов в минуту.

*Исходная шихта* представляла собой силикатно-солевую смесь реактивов. Силикатная часть отвечала составу алюмосиликатного расплава, близкому к гранитной эвтектике, насыщенному

водой. Солевая часть шихты представляла собой состав, отвечающий по стехиометрии соединению $(Na,K,Li)_3AlF_6$ в количестве, достаточном для насыщения ею алюмосиликатного расплава и выделения обособленной алюмофторидной фазы (Табл. 1).

**Таблица 1.** Исходный состав силикатно-солевой смеси (на 100 %) – опорного состава А-40/11 для всех серий опытов (ат. %).

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

Содержание воды в системе составляло около 10-15 мас.%. В качестве исходных материалов для приготовления шихты использовались следующие реактивы и соединения: высушенный гель $SiO_2$, NaF, LiF, $AlF_3$, $Al_2O_3$, $K_2SiF_6$. Редкоземельные элементы La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, а также Y и Sc вводились в систему в виде оксидов количестве 0,5-2 мас.% элемента.

Изучение фазовых отношений и химического состава твердых продуктов опытов проводили *методами электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа* в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии Геологического факультета МГУ. Электронные изображения получены в режиме отраженных электронов (BSE). Анализы главных петрогенных элементов Si, Al, Na, K, кислорода и фтора в фазах проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV (Япония) с энерго-дисперсионным Oxford X-Max$^N$ и кристалл-дифракционным INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) спектрометрами. Условия съемки: напряжение 20 kV, ток 0,7 nA. Точность оценки содержаний главных элементов в составе синтезированных фаз составляла 2 – 5 отн.%. В ряде образцов, помимо петрогенных элементов, определяли REE, Y и Sc с помощью электронно-зондового микроанализатора Superprobe JXA-8230 (Япония). Для предотвращения разрушения стекол анализы проводили в режиме расфокусированного пучка (до 10 μm) при ускоряющем напряжении 10 кВ и силе тока 10 нА. При времени измерения интенсивности пика и фона (30/15 сек) дисперсия измерения Si, Al и O составляла 0,8 отн.%, K – 1,5 отн.%, Na – 2 отн.%, F – 2 отн.%.

*Методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляции* (La-ICP MS) проводили определение Li и REE, Y, Sc, а также Si, Al, Na, K в Аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (АСИЦ ИПТМ РАН). Измерения проводили на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой X Series II (Thermo Scientific, США) с приставкой для лазерной абляции UP266 MACRO (New Wave Research, США) 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 0.4 и 0.8 M; 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. Если размеры образца позволяли, лазерный луч сканировали по поверхности со скоростью 20 мкм/с, в противном случае, использовали режим абляции “в точке”. На каждом образце проводили до 5 измерений (в зависимости от размеров образца) и результаты усредняли. Аналитическая ошибка большинства элементов составляла менее 10 % от измеренного значения. Внешнюю калибровку проводили с помощью стандартных образцов силикатного стекла NIST SRM-610–616. В качестве внутреннего стандарта использовали кремний. Кроме того, проводили дополнительную коррекцию матрицы, учитывая, что элементы основы фазы стекла находятся в ней в форме оксидов, а солевой фазы – в виде фторидов.

Часть определений Li, REE, Y, Sc проводили *методом* ICP MS на масс-спектрометре с ионизацией в индуктивно-связанной плазме с двойной фокусировкой Element-2 в лаборатории экспериментальной геохимии кафедры геохимии Геологического факультета МГУ. 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.

***Результаты.*** Фазовый состав продуктов опытов, проведенных при 800, 750 °C, представлен (рис. 1а, б) закаленным алюмосиликатным стеклом, составляющим матрицу образцов, и солевым расплавом в виде агрегата мелких закалочных кристаллов алюмофторидов Na, K, Li серого цвета (изображение в режиме обратно рассеянных электронов BSE) и фторидов светло-серого цвета (в BSE) REE, Y и Sc (Щекина и др., 2020, 2021). При понижении температуры до 600 °C из алюмосиликатного расплава начинает кристаллизоваться кварц и натриевые, и натриево-калиевые алюмофториды. Средний состав *алюмосиликатного* стекла (табл. 2) характеризуется коэффициентом агпаитности, близким к единице (1,02±0,07). Оно обогащено калием по отношению

к натрию в 2,7 раза (в ат. %), содержит сотые доли % Ca. Содержание F составляет 6,98 в мас. % или 7, 58 в ат. %. В таблице приведены составы «чистого» стекла, или стекла с мельчайшими закалочными фазами меньше 5 мкм, которые невозможно исключить из области взятия анализа по площади, составляющей от 800 до 2500 мкм$^2$. Более крупные кристаллы алюмофторидных фаз размером 5-20 мкм, выделившиеся из расплава как равновесные фазы и наблюдаемые в стекле, не включали в область анализа стекла, поскольку они уже не являются закалочными фазами, как это имело место в стеклах опытов, проведенных при более высоких температурах.

**Таблица 2-1**. Состав алюмосиликатного стекла L (X- среднее значение, S-стандартное отклонение) и соотношения в нем главных компонентов в опытах при 600 °C, 1 кбар.

| Содержание элементов | Фазы | Si | Al | Na | K | Mg | Ca | F | O | Total |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| X 869-874 L, мас.% | L | 29,67 | 7,05 | 1,66 | 7,41 | 0,01 | 0,02 | 6,98 | 45,58 | 98,38 |
| S 869-874 L | L | 1,07 | 0,42 | 0,29 | 0,45 | 0,01 | 0,01 | 0,92 | 0,56 | |
| X 869-874 L, ат.% | L | 22,50 | 5,52 | 1,51 | 4,14 | 0,01 | 0,01 | 7,59 | 58,71 | 100,00 |
| S 869-974 L | L | 1,60 | 0,26 | 0,25 | 0,48 | 0,01 | 0,01 | 1,04 | 1,59 | |

Солевой расплав также начинает кристаллизоваться при температуре ниже 750 °C. При 700 °C в некоторых солевых глобулях появляются крупные выделения KNa-алюмофторидов криолитовой стехиометрии. При 600 °C они занимают уже большее (около 3/4) пространство глобулей, но между ними остается солевой расплав, резко обогащенный редкоземельными элементами (рис. 1 в, г). По границе глобулей и стекла кристаллизуются каймы Li-слюды, полилитионита. В его состав входит Sc, частично замещающий Al.

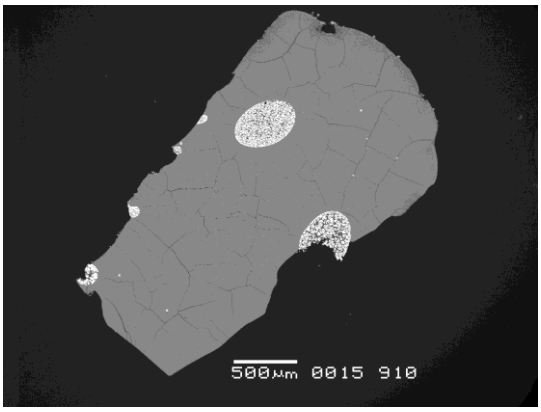



**Рис. 1а.** Крупные глобули солевого расплава в силикатном стекле при 750 °C.

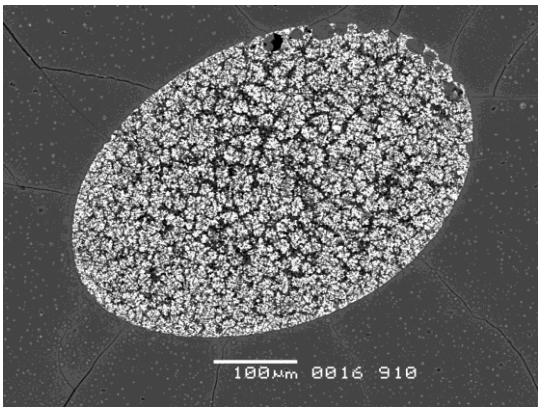



**Рис. 1б.** Равномерно распределенные закалочные фазы алюмофторидов Na, K, Li и фторидов REE, Y, Sc при 750 °C.

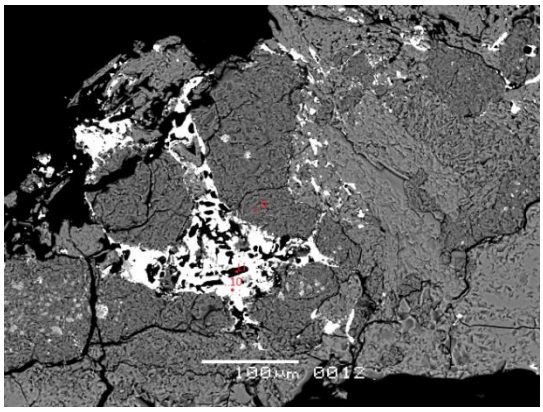



**Рис. 1в.** Фрагмент солевого глобуля, сложенного кристаллами Na-K алюмофторида (серого цвета в BSE) и закаленным остаточным расплавом в промежутках между ними при 600 °C.

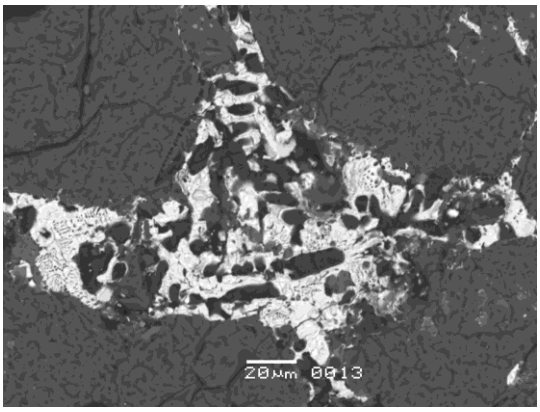



**Рис. 1г**. Деталь рис. 1в. Закаленный остаточный расплав, состоящий из светло-серых закалочных фторидов REE, темно-серых выделений LiF и алюмофторидов Na и K при 600 °C.

При 500 °C продолжается кристаллизация силикатного и солевого расплавов. Фазовые

отношения остаются теми же, что и при 600 °С. Составы расплавов по главным компонентам близки к таковым при 600 °С. Для Si, Al коэффициенты разделения KD(LF/L) может почти не меняются, но они увеличиваются для Li и немного уменьшаются для Na и K. В поведении редкоземельных элементов при понижении температуры от 750 до 500 °С происходят существенные изменения. О*статочный* солевой расплав обогащен REE, Y и Sc, что хорошо видно, как по электронным фотографиям (рис. 1 в,г), так и высоким (до первых мас. %) содержаниям REE. В то же время $KD_{REE}$(LF/L) в более низкотемпературных опытах становятся меньше, чем при 750 °С (Рис. 2). Это происходит в результате относительно большего накопления REE в силикатном расплаве при 600 °С и 500 °С, что понижает KD по сравнению с опытами при 750 °С. На рис. 2 виден большой разброс данных при 600 °С и 500 °С. Для получения более надежных данных по REE требуется проведения дополнительных определений состава остаточного солевого расплава.

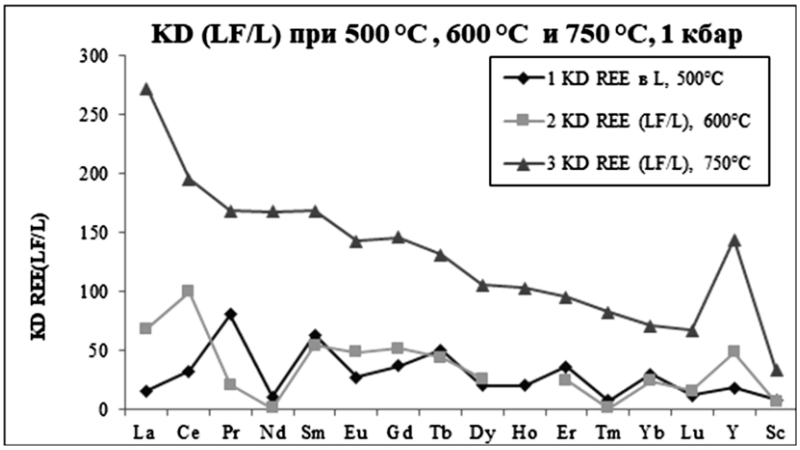



**Рис. 2.** Данные по коэффициентам распределения REE между солевым и алюмосиликатным расплавом при температуре 500, 600 и 750 °С.

Помимо изучения состава силикатного и солевого расплавов были проанализированы фазы REE в пределах солевых глобулей, представленные мелкими кристаллами размером 2-3 мкм. Среди них были обнаружены фазы, подобные простым фторидам редких земель типа $LnF_3$: $DyF_3$, $(Y_{0,85}La_{0,15})F_{2,3}$ и др., а также фториды щелочей, подобные $NaLnF_4$: $(Na_{0,04}K_{0,18})_{0,61}(Y_{0,85}La_{0,15})F_{3,9}$ и $(Na_{0,23}K_{0,29})_{0,55}(Nd_{0,14}Tma_{0,86})F_{3,9}$. Соединения такого типа с разными ионами группы REE (называемыми ап-конверсионными наночастицами) используются как биомаркеры. Некоторые из них растворимы в воде и могут в виде фторидных комплексных соединений переходить в гидротермальные растворы и накапливаться уже в постмагматическую стадию.

***Заключение.*** 1. Показано, что редкоземельные элементы при охлаждении и кристаллизации высокофтористого, насыщенного водой гранитного расплава продолжают концентрироваться вплоть до 500 °С в составе остаточного солевого расплава. 2. При понижении температуры происходит частичное перераспределение REE между солевым и силикатным расплавами, в результате которого коэффициенты разделения между солевым и силикатным расплавами $KD_{REE}$(LF/L) уменьшаются.

**Литература**

Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами (экспериментальное исследование). М.: ГЕОС, 2005. -188 с.

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, издательство Наука (М.), 2020, том 65, № 4, с. 343-361.

Щекина Т.И., Русак А.А., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Хвостиков В.А., Котельников А.Р., Бычков А.Ю., Зиновьева Н.Г. Поведение лития в ликвидусной части высокофтористой гранитной системы при давлении от 10 до 50 МПа //Вестник Московского университета. Серия 4: Геология, Изд-во Моск. ун-та (М.), 2021, № 3, с. 76-88.

УДК 550.4.02

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 300˚С И ДАВЛЕНИИ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ВОДЫ

**Берковский Е.М., Тарнопольская М.Е., Николаева И.Ю., Лубкова Т.Н., Бычков А.Ю.**
[1]*МГУ имени М.В. Ломоносова (evgeny.berkovskiy@yandex.ru)*

# EXPERIMENTAL STUDY OF TITANIUM FLUORIDE COMPLEXES IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS AT 300˚C AND SATURATED WATER VAPOUR PRESSURE

**Berkovsky E.M., Tarnopolskaya M.E., Nikolaeva I. Yu., Lubkova T.N., Bychkov A. Yu.**
*Lomonosov Moscow State University (evgeny.berkovskiy@yandex.ru)*

**Abstract.** The experimental study of rutile solubility in fluoride solutions at 300° and saturated water vapor pressure was carried out. A mixture of HF + $HNO_3$ solutions with different HF content and $TiO_2$ prouder were used. The titanium content in the experimental solutions was measured by ICP-MS. The results showed that, under the experimental conditions, the titanium solubility does not depend on pH; therefore, uncharged complexes are formed. The ratio of fluorine and titanium in the solutions under study indicates the predominance of $Ti(OH)_2F_2^0$.

*Keywords: hydrothermal solution, fluoride complexes, titanium*

Титан – элемент малоподвижный в гидротермальном процессе и для него, в отличие от других элементов, нехарактерна миграция в составе хлоридных комплексов в силу их малой устойчивости. На сегодняшний день известны различные формы переноса титана в гидротермальных растворах.

В работе (Purtov, Kotel'nikova, 1993) исследована растворимость рутила ($TiO_2$) при $T$ = 400–700˚С, $P$ = 1 кбар в чистой воде и водных растворах HCl ($m_{HCl}$ = 0.1–0.25 моль/кг) и HF ($m_{HF}$ = 0.001–-0.02 моль/кг). Эксперименты проводились в сосудах из жаропрочного сплава, внутрь которых помещались запаянные золотые капсулы, содержащие растворы и порошок искусственно синтезированного рутила. Было установлено, что растворимость рутила возрастает с увеличением концентрации фтора и хлора в кислых растворах и образуются комплексы $Ti(OH)_3F^0$ и $Ti(OH)_3Cl^0$. Но при $m_{HCl} = m_{HF}$ содержание титана было выше во фторидных растворах и не превышало $5\times10^{-5}$ моль/кг.

Knauss et al. (2001) проводили эксперименты по растворению рутила в буферных растворах, $HNO_3$, $HCO_2CH_3$–$NaCO_2CH_3$, $NaH_2PO_4$–$Na_2HPO_4$, $B(OH)_3$–NaOH и NaOH, содержащих 0.1m$NaNO_3$ в качестве фонового электролита и дающих pH=1–13. Эксперименты проводились при $T$=100–300˚С, $P$=200 бар в Au-Ir автоклавах. При этом образовывались гидроксокомплексы титана $Ti(OH)_3^+$, $TiO_2(aq)$, $Ti(OH)_5^-$. Для них были рассчитаны константы гидролиза. Растворимость титана при $T$ = 300˚С, $P$ = 200 бар при pH=1–4 и pH=7–13 составила $10^{-4}$–$10^{-7}$ моль/кг, а при pH=4–7 находилась вблизи значений $10^{-7}$–-$10^{-8}$моль/кг.

Рыженко и др. (2006) исследовали растворимость рутила в HCl, HF, NaF, NaOH и $H_2SO_4$ при $T$ = 500˚С, $P$ = 1 кбар и фугитивностью водорода $8\times10^{-12}$–10.3 бар. Эксперименты проводились в проницаемых для водорода золотых ампулах, помещенных в стальные жаропрочные автоклавы, в нижних частях которых содержались буферные смеси $Mn_3O_4/Mn_2O_3$ и Ni/NiO. Авторы заключили, что лучше всего титан мигрирует в обогащенных фтором кислых водных растворах в составе комплексов $Ti(OH)_2F_2^0$, $Ti(OH)_3F^0$, $Ti(OH)_4F^-$, а концентрация титана достигает нескольких долей миллиграмма на килограмм воды.

В настоящей работе проводились эксперименты по растворимости рутила во фторидных растворах при 300˚С и давлении насыщенного пара воды. Для этого на дно автоклавов из титанового сплава ВТ8 помещался порошок рутила, заливались растворы, полученные смешиванием в различных пропорциях $10^{-3}$ моль/кг $HNO_3$ (для уменьшения коррозии автоклавов и регулирования pH) и 0.1M HF. Автоклавы выдерживались в печи в течение 7 дней при температуре 300 °С. Затем автоклавы закаливались в воде, из них отбирались пробы растворов и фильтровались через мембранный фильтр Владипор 0.45 μм. Пробы анализировались методом ICP-MS на приборе Element-2 на кафедре геохимии Геологического факультета МГУ имени М.В Ломоносова.

На основании данных Knauss et al. (2001) и Antignano, Manning (2008) по модели Хельгесона-Киргхама-Флауэрса (HKF) в программе OptimB были рассчитаны термодинамические параметры для комплекса: $TiO_2(s) = TiO_2^0(aq)$ (табл. 1). А при помощи данных Liberti et al. (1963) и Knauss et al. (2001) по модели Рыженко-Брызгалина в программе OptimC – для реакций:

$Ti(OH)_3^+ = TiO_2^0(aq) + H_2O + H^+$ , (1)

$Ti(OH)_5^- + H^+ = TiO_2^0(aq) + 3H_2O$. (2)

Полученные значения представлены в Табл. 1 и на рис. 1. Полученные в настоящей работе экспериментальные данные обрабатывались в программе OptimA.

Было установлено, что при *T*=300˚С и давлении насыщенного пара воды в растворах доминирует комплекс $Ti(OH)_2F_2^0$, а также присутствуют комплексы: $Ti(OH)_3^+$, $TiO_2^0(aq)$, $Ti(OH)_5^-$. С увеличением содержания фтора растворимость титана резко возрастает (табл. 2). То есть гидроксокомплексы переходят в гидроксофторидные и содержание последних в растворах становится больше. Это выражается в смене пологого участка графика (Рис. 2) крутонаклонным.

В программе OptimC для реакции:

$Ti(OH)_2F_2^0=TiO_2^0(aq)+2H^++2F^-$ (3)

были рассчитаны термодинамические параметры (Табл. 1) при условиях эксперимента. С использованием энергий Гиббса образования для $Ti(OH)_2F_2^0$ и $F^-$, приведенных Рыженко и др. (2006) при *T*=500˚С, *P*=1 кбар, была рассчитана константа устойчивости комплекса (табл. 1), а данные по устойчивости комплекса $Ti(OH)_2F_2^0$, полученные в настоящей работе при давлении насыщенного пара воды, и данные (Purtov, Kotel'nikova, 1993) были экстраполированы в область более низких температур (рис. 3).

## Выводы

1. Исследование растворимости рутила во фторидных гидротермальных растворах показало, что при 300 °С и давлении насыщенного пара воды устойчив комплекс:

2. $Ti(OH)_2F_2^0=TiO_2(s)+2H^++2F^-$, $-\lg K_{дис}=17.21$

3. Из-за устойчивости фторидных комплексов титана резко возрастает растворимость рутила при увеличении концентрации фторида. Если в растворах с *m*(HF)≤0.001 моль/кг растворимость не превышает первых ppb, то при C(HF)=0.1M она достигает 3.7 ppm

**Таблица 1.** Термодинамические параметры комплексов титана.

| $TiO_2^0(aq)$ | | | |
|---|---|---|---|
| $\Delta_f G°_{298}$, кал/моль | $S°_{298}$, кал/моль·К | $a_1 \cdot 10$, кал/моль·бар | $a_2 \cdot 10^{-2}$, кал/моль |
| -200309 | -10.318 | 6.20 | -27.11 |
| $a_3$, кал·К/моль·бар | $a_4 \cdot 10^{-4}$, кал·К/моль | $c_1$, кал/моль·К | $c_2 \cdot 10^{-4}$, кал·К/моль |
| 40 | -1.66 | 42.01 | -45.51 |
| $\omega \cdot 10^{-5}$, кал/моль | | -0.0342 | |
| $Ti(OH)_3^+ = TiO_2^0(aq) + H_2O + H^+$ | | $Ti(OH)_5^- + H^+ = TiO_2^0(aq) + 3H_2O$ | |
| p*K*(298) | $(zz/a)_{эфф}$ | p*K*(298) | $(zz/a)_{эфф}$ |
| 1.94 | 0.57 | -12.57 | -0.27 |
| $Ti(OH)_2F_2^0 = TiO_2^0(aq) + 2H^+ + 2F^-$ | | | |
| p*K*(298) | $(zz/a)_{эфф}$ | p*K*(300˚С, давл. н. п. воды) | |
| 19.25 | 1.74 | 17.21 | |

**Таблица 2.** Растворимость рутила в кислых фторидных растворах при 300° С и давлении насыщенного пара воды.

| HF, моль/кг | $HNO_3$, ммоль/кг | Ti, $10^{-6}$ моль/кг |
|---|---|---|
| 0.0992 | 0.90 | 105 |
| 0.0498 | 0.95 | 75.5 |
| 0.0249 | 0.98 | 3.64 |
| 0.0125 | 0.99 | 14.4 |
| 0.0062 | 0.99 | 1.39 |
| 0.0034 | 1.0 | 0.38 |
| 0.0016 | 1.0 | 0.31 |

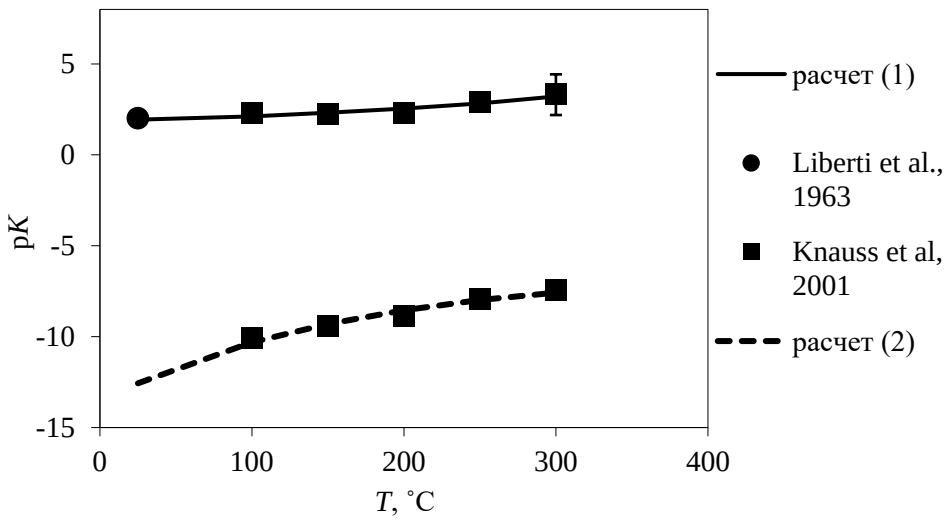



**Рис. 1.** Зависимость p*K* реакций (1) – сплошные линии и (2) – пунктирные линии от температуры при давлении насыщенного пара воды.

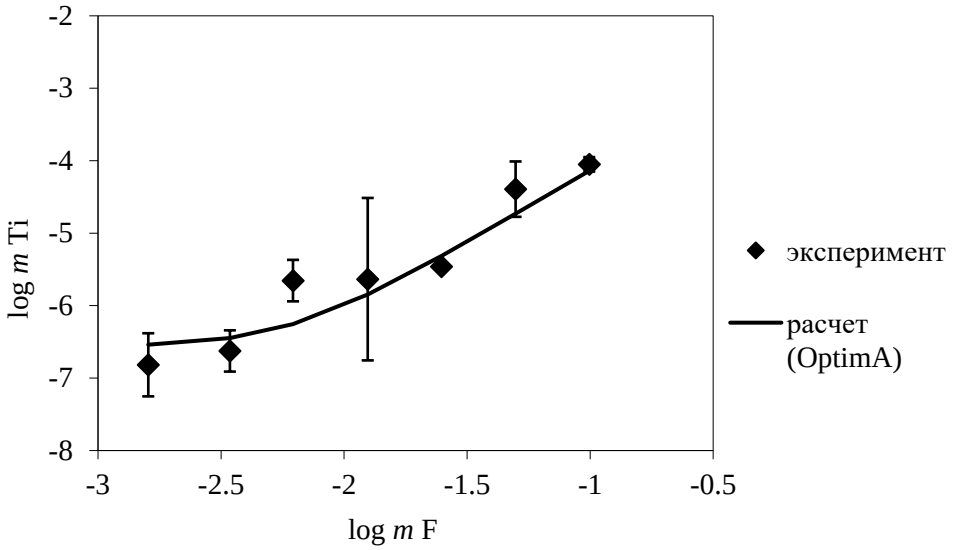



**Рис. 2.** Растворимость рутила при 300˚С и давлении насыщенного пара воды.

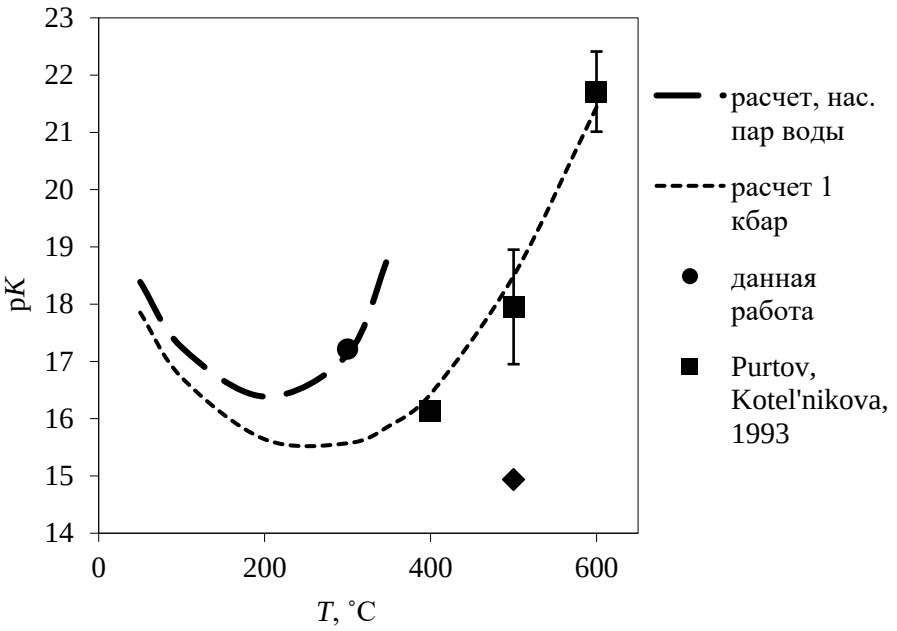



**Рис. 3.** Зависимость константы реакции (3) от температуры.

*Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 19-17-00200).*

**Литература**

Рыженко Б.Н., Коваленко Н.И., Присягина Н.И. Комплексообразование титана в гидротермальных системах. Геохимия, 2006, № 9, С. 950-966.

Antignano A., Manning C.E. Rutile solubility in $H_2O$, $H_2O$–$SiO_2$, and $H_2O$–$NaAlSi_3O_8$ fluids at 0.7–2.0 GPa and 700–1000 °C: Implications for mobility of nominally insoluble elements. Chemical Geology, 2008, 255, 283–293.

Knauss K.G., Dibley M.J., Bourcier W.L., Shaw H.F. Ti(IV) hydrolysis constants derived from rutile solubility measurements made from 100 to 300˚C. Applied Geochemistry, 2001, 16, 1115–1128.

Liberti A., Chiantella V., Corigliano F. Mononuclear Hydrolysis of titanium (IV) from partition equilibria. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1963, 25, 415–427.

Purtov V.K., Kotel’nikova A.L. Solubility of titanium in chloride and fluoride hydrothermal solutions. International Geology Review, 1993, 35, 279-287.

УДК 549.743.1:546.06

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РАСТВОРИМОСТИ ТЕНОРИТА И МАЛАХИТА В ВОДЕ И РАСТВОРАХ АММИАКА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 100 ºС**

**Бубликова Т.М., Сеткова Т.В., Балицкий В.С.**
*ИЭМ РАН, Черноголовка* (*tmb@iem.ac.ru)*

**THEORETICAL CALCULATION OF THE SOLUBILITY OF TENORITE AND MALACHITE IN WATER AND AMMONIA SOLUTIONS AT TEMPERATURES UP TO 100 ºC**

**Bublikova T.M., Setkova T.V., Balitsky V.S.**
*IEM RAS, Chernogolovka* (*tmb@iem.ac.ru*)

**Abstract.** The stability and ratio of solid phases of tenorite and malachite when interaction with water and aqueous solutions of ammonia have been studied theoretically. Calculations were carried out using the HCh geochemical modeling software package. The solubility of tenorite and malachite is calculated in pure water and ammonia solutions 0.01 and 2.0 m $NH_4OH$. It was shown that malachite dissolves in water and aqueous ammonia solutions incongruently, with the formation of tenorite. The tenorite content in the solution increases with increasing temperature. Possible forms of the presence of copper during the dissolution of tenorite and malachite have been determined. The dependence of the solubility of minerals on the temperature in the range of 20 – 100 ºC is found. Theoretical calculations are confirmed experimentally. Crystalline tenorite and malachite phases were obtained by recrystallization of basic copper carbonate in 2.0 m $NH_4OH$.

*Keywords: geochemical modeling, phase formation, tenorite, malachite, copper, ammonia solutions*

Изучение фазообразования в водных медно-карбонатных системах актуально в настоящее время, поскольку имеет непосредственное отношение к решению важных теоретических и практических задач: выяснение условий образования медьсодержащих минералов меди в природе, оценка экологических рисков в районах горно-обогатительных комбинатов, создание новых технологий синтеза минералов оксида меди, определение форм нахождения меди в процессе коррозии при взаимодействии с водой. Основной задачей настоящего исследования было теоретическое и экспериментальное изучение условий стабильности, определение растворимости и соотношения твердых фаз (тенорита и малахита) при взаимодействии с водой и водными растворами, содержащими аммиак.

Теоретический анализ фазовых соотношений и растворимость тенорита и малахита в чистой воде и водных растворах аммиака проводили с использованием программного комплекса геохимического моделирования HCh (Shvarov, 1999). Растворимость тенорита (Ten) и малахита (Mal) рассчитана в чистой воде и аммиачных растворах 0.01 и 2.0 m $NH_4OH$. Выбор концентраций растворов обусловлен следующим. Тенорит и малахит – широко распространенные минералы зоны окисления медных сульфидных и полиметаллических месторождений. Представлялось важным выявить преимущественную стабильность минералов в приповерхностных условиях, близких к условиям их образования при атмосферном давлении ($p_{CO2} \approx 10^{-3.45}$ атм) и невысоких (до 100 ºС) температурах.

Исследование растворимости тенорита и малахита в слабых растворах аммиака имеет принципиальное значение для обеспечения безопасного хранения отработанного ядерного топлива в медных контейнерах, размещаемых в гранитных породах. Химическая среда в ближайшей зоне хранилища может оказывать как отрицательное воздействие на стенки контейнеров, усиливая коррозию меди, так и положительное, создавая пассивирующую пленку. Окисление меди во влажном воздухе происходит с образованием основного карбоната меди (медная зелень), который покрывает внешние стенки контейнера и взаимодействует с поровыми водами гранитов. Установленное содержание азота в глубинных грунтовых водах в виде $NO_3^-$, $NO_2^-$ и $NH_3$ зафиксировано до 0,5 ммоль/кг (Puigdomenech, 2000). Важную роль для оценки механизма и степени коррозии контейнеров играет форма нахождения меди при взаимодействии основного карбоната меди с растворами аммиака. Поскольку ожидаемая температура на поверхности контейнера может достигать ≈ 80 °С, а после закрытия хранилища постепенно снижается до температур около 15 ºС, для расчетов растворимости малахита и тенорита нами принято значение концентрации 0.01 m $NH_4OH$ и температуры от 20 до 100 ºС.

Концентрированные растворы аммиака (1.0 – 3.0 m $NH_4OH$) – составная часть комплексных растворов, используемых в гидрометаллургических процессах аммиачного выщелачивания меди из бедных окисленных, самородных руд и отходов переработки первичных руд (Nadirov R.et al., 2017).

Результаты теоретических расчетов растворимости малахита и тенорита в воде и водно-аммиачных растворах при температурах до 100 ºС представлены на рис. 1.

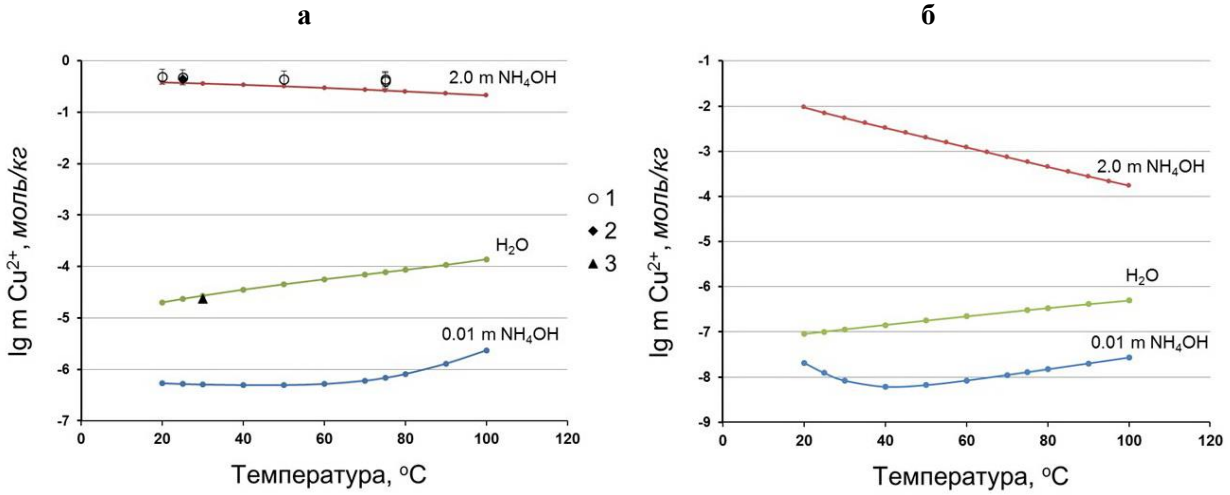



**Рис. 1**. Зависимость растворимости малахита (а) и тенорита (б) от температуры в чистой воде и растворах гидроокиси аммония. 1 – наши экспериментальные данные; 2 – расчетные и экспериментальные данные Xi Wang (Xi Wang et al., 2009); 3 – экспериментальные данные Scaif (Scaif, 1957).

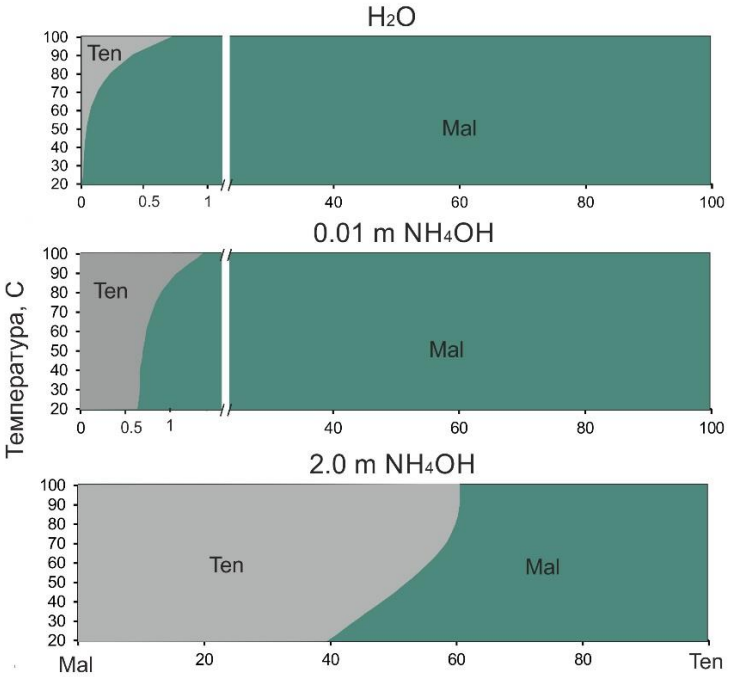



**Рис. 2**. Соотношения кристаллических фаз тенорита (Ten) и малахита (Mal) при растворении малахита в воде и растворах гидроокиси аммония в зависимости от температуры.

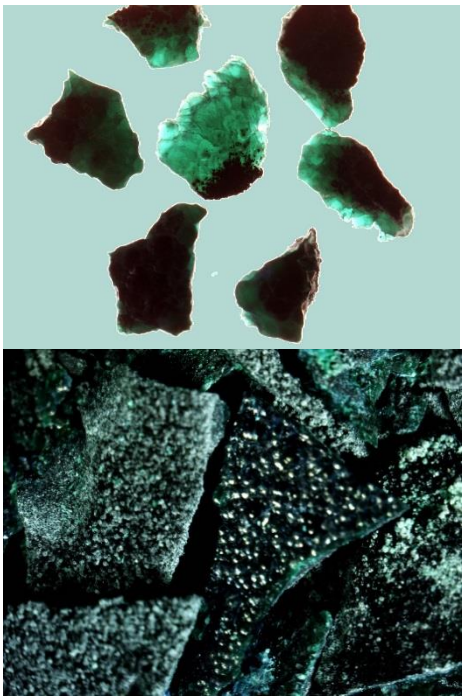


**Рис. 3**. Малахит и тенорит, полученные методом перекристаллизации основного карбоната меди в 2.0 m $NH_4OH$. (x5).

Растворимость обеих фаз в чистой воде увеличивается с ростом температуры. Концентрация меди в растворе возрастает от $2\cdot10^{-5}$ до $6\cdot10^{-5}$ моль/кг для малахита и от $9\cdot10^{-8}$ до $10^{-6}$ моль/кг для тенорита. Расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными данными Scaif (Scaif, 1957), полученными при растворении основного карбоната меди в воде при температуре 30 ºС (см. Рис. 1а). Растворимость тенорита в воде на два порядка меньше растворимости малахита в

рассматриваемом диапазоне температур, температурная зависимость растворимости выражена резче, чем у малахита (см. Рис. 1а). Очевидно, что в приповерхностных условиях зоны окисления тенорит более устойчив, чем малахит. На более глубоких горизонтах зоны окисления, при неизменном парциальном давлении углекислого газа, с повышением температуры, это преимущество сохраняется, поскольку для образования тенорита требуется меньшая концентрация меди в водных растворах. Наибольший вклад в образование фазы малахита вносят присутствующие в воде ионы $Cu^{2+}$, $CuHCO_3^+$, $CuCO_3^0$ Понижение парциального давления $CO_2$ в атмосфере и уменьшение насыщенности углекислым газом растворов, циркулирующих в приповерхностной части зоне окисления, приводит к уменьшению содержания карбонат-бикарбонатных ионов меди, что способствует замещению малахита теноритом. Малахит растворяется в воде инконгруэнтно, с образованием тенорита, содержание которого незначительно возрастает с повышением температуры (Рис. 2).

Зависимость растворимости тенорита и малахита в 0.01 m $NH_4OH$ носит более сложный, нелинейный характер. В интервале температур 20 – 40 °C общую концентрацию меди при растворении CuO определяет суммарное количество комплексов $Cu(OH)_2^0$, $Cu(NH_3)_3OH^+$, $Cu(NH_3)_n^{2+}$. С повышением температуры медно-аммиачные комплексы становятся менее устойчивыми, содержание их в растворе уменьшается, а содержание $Cu(OH)_2^0$ растет во всем рассматриваемом интервале температур и становится определяющим при T > 40 ºC. Общий характер количественных изменений частиц и комплексов в равновесном растворе при растворении малахита остается тем же. При температуре выше 60 ºC значительный вклад в общую концентрацию меди в растворе вносят частицы $CuHCO_3^+$, $CuCO_3^0$, которые переходят в раствор при его взаимодействии с малахитом. Следует отметить, что в равновесном с малахитом растворе присутствует значительное количество свободного аммиака ($1.1\cdot10^{-3}$ моль/кг), которое уменьшается с повышением температуры ($7.5\cdot10^{-4}$ моль/*кг* при 100 ºC). Растворимость малахита в диапазоне температур 20 – 100 ºC выше таковой тенорита на полтора – два порядка. В растворах 0.01 m $NH_4OH$ тенорит стабильнее малахита. Малахит растворяется инконгруэнтно с образованием тенорита, доля которого выше, чем при растворении малахита в воде в тех же условиях (см. Рис. 2).

Инконгруэнтный характер растворения малахита в воде и 0.01 m растворах аммиака, показанный в наших расчетах и экспериментах, а также термодинамический расчет химического состава раствора, равновесного с твердыми фазами, имеет большое практическое значение для понимания механизма коррозии медных контейнеров. При возможном контакте чистой воды или грунтовых вод, содержащих низкоконцентрированную гидроокись аммония, с поверхностью контейнеров, покрытых налетом малахита, последний начинает растворяться с образованием более устойчивой фазы тенорита, которая в данном случае пассивирует поверхность. С ростом температуры до 100 °C стабильность тенорита повышается за счет малахита. Однако при механической нагрузке на металле может возникать особая форма локальной коррозии: это т.н. коррозионное растрескивание под напряжением, которое обычно связано с определенной окружающей средой. Типичной средой, способствующей коррозионному растрескиванию медных сплавов и чистой меди под напряжением, являются растворы, содержащие нитриты или аммиак (Beavers, 1992), причем время до разрушения минимально при характерной концентрации. При 70 °C критическая концентрация $NH_4OH$ составляет 0,05 моль/кг (Puigdomenech, 2000), и она увеличивается с понижением температуры. Проведенные нами расчеты показали, что при взаимодействии аммиачного раствора с малахитом при понижении температуры от 100 до 20 °C доля свободного аммиака в растворе увеличивается с 0.00075 до 0.0010 моль/кг, усиливая его отрицательное воздействие на поверхность контейнера. Таким образом, риски коррозионного растрескивания возрастают, что согласуется с выводами Suzuki Y., Hisamatsu Y. (Suzuki and Hisamatsu,1981).

При растворении малахита и тенорита в концентрированных 2.0 m $NH_4OH$ медь в равновесном растворе находится преимущественно в виде комплексов $Cu(NH_3)_4^{2+}$, $Cu(NH_3)_5^{2+}$, $Cu(NH_3)_3^{2+}$, $Cu(NH_3)_3OH^+$ (по мере убывания), которые теряют устойчивость с повышением температуры. Растворимость малахита и тенорита в растворе уменьшается с ростом температуры (см. Рис. 2). Температурная зависимость растворимости тенорита резко выражена, при повышении до 100 °C она уменьшается практически на два порядка. Как видно из рис. 1а, полученные ранее экспериментальные данные растворимости основного карбоната меди при температурах 20, 25, 50 и 75 ºC, находятся в хорошем соответствии с нашими расчетными данными, а также экспериментальными и расчетными данными Xi Wang (Wang et al. 2009) при T = 25 ºC.

Рассчитанное изменение соотношений твердых фаз при растворении малахита в зависимости от температуры приведено на рис. 2. Экспериментально кристаллические фазы малахита и тенорита были получены в опытах по перекристаллизации основного карбоната меди ($T_{раств.} \approx 50 – 55$ ºC; $T_{крист.} = 75$ ºC) по методу, разработанному в ИЭМ РАН (Бубликова и др., 2018). Наросший слой на дне кристаллизатора представлен смесью кристаллических фаз малахита и тенорита (рис. 3), что подтвердил проведенный рентгенофазовый анализ образцов. Хотя достаточно трудно точно оценить количественное соотношение малахита и тенорита в продуктах опытов, очевидно, что результаты расчета и эксперимента не противоречат друг другу.

Высокая растворимость малахита в концентрированных растворах аммиака нашла широкое применение в гидрометаллургических процессах извлечения меди из обедненных руд и вторичных отходов. Результаты исследования показали, что в атмосферных условиях при растворении малахита в равновесных (2.0 m $NH_4OH$) с твердыми фазами растворах присутствует 40 – 45 % тенорита. Растворимость тенорита в этих растворах значительно ниже, что затрудняет полное выщелачивание меди из руды в гидрометаллургическом процессе. В составе перерабатываемой руды также присутствуют оксиды, сульфиды, фосфаты меди, которые значительно хуже растворимы в аммиачных растворах. Для достижения максимально высокой степени выщелачивания меди становится необходимым дополнительное введение в состав раствора компонентов, способствующих их растворимости: хлорида, карбоната, нитрата аммония (Xi Wang et al., 2009). При высоком процентном составе в породах основных карбонатов меди перспективными для ее выщелачивания остаются концентрированные растворы гидроокиси аммония благодаря их высокой эффективности, низкой токсичности и стоимости. Данные по растворимости в аммиачных растворах тенорита и малахита, как наиболее распространенных медьсодержащих минералов, позволяют моделировать состав рабочего раствора и изменять его при изменении состава исходной руды.

*Работа выполнена в ИЭМ РАН, тема НИР АААА-А18-118020590150-6.*

**Литература**

Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Ханин. Д.А., Некрасов А.Н., Сеткова Т.В. Особенности внутреннего строения синтетического аналога малахита // Вестник Московского университета. Серия 4: геология. 2018. 6. 74 − 81.

Nadirov R., Syzdykova L, Zhussupova A. Copper smelter slag treatment by ammonia solution: Leaching process optimization // J. Cent. South Univ. 2017. 24. 2799 − 2804.

Beavers J.A. Stress-corrosion cracking in copper alloys. In Stresscorrosion cracking (ed. R.H. Jones). 1992. 211-231. The Materials Information Society.

Puigdomenech I., Taxén C. Thermodynamic data for copper. Implications for the corrosion of copper under repository conditions. Technical Report TR-00-13. 2000.

Scaife, R.M. The solubility of malachite // Can. J. Chem. 195. 35. 1332–1340.

Shvarov Yu.V., Bastrakov E. HCh: a Software Package for Geochemical Equilibrium Modeling: User's Guide (AGSO RECORD 1999/y). Canberra: Austr. Geol. Surv. Organisation; Dept. Industry, Science and Resources. 1999. 57 p.

Suzuki Y. and Hisamatsu Y. Stress corrosion cracking of pure copper in dilute ammoniacal solutions // Corrosion Sci. 1981. 21. 353−368.

Xi Wang, Qiyuan Chen, Huiping Hu, Zhoulan Yin, Zhongliang Xiao. Solubility prediction of malachite in aqueous ammoniacal ammonium chloride solutions at 25 °C // Hydrometallurgy. 2009. 99. 231 – 237.

УДК 553.21/.24

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТА СУЛЬФИДНЫХ И СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ В ГРАДИЕНТНЫХ УСЛОВИЯХ В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ ГЕНЕЗИСА ТЕЛЕТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

**Котельников А.Р.[1], Дамдинов Б.Б.[2], Сук Н.И.[1], Ахмеджанова Г.М.[1], Ван К.В.[1]**
*[1]ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская область; [2]ГИН СО РАН, Улан-Удэ (kotelnik@iem.ac.ru, damdinov@mail.ru)*

# EXPERIMENTAL STUDY OF THE TRANSPORT OF SULFIDE AND SILICATE MINERALS UNDER GRADIENT CONDITIONS IN CONNECTION WITH THE PROBLEM OF GENESIS OF TELETHERMAL DEPOSITS

**Kotelnikov A.R.[1], Damdinov B.B.[2], Suk N.I.[1], Akhmedzhanova G.M.[1], Van K.V.[1]**
*[1]IEM RAS, Chernogolovka, Moscow district; [2]IG SD RAS, Ulan-Ude (kotelnik@iem.ac.ru, damdinov@mail.ru)*

**Abstract.** The modeling of the processes of metamorphic transformation of the substance of oceanic basalts and sulfide ores of black smokers under the influence of hydrothermal fluids of complex composition in gradient conditions is carried out in relation to the problem of the genesis of telethermal deposits. The experiments were carried out using the ampoule technique in high gas pressure vessel at T = 650-680 °C and P = 4.5 kbar in concentrated water-salt solutions under conditions of a temperature gradient of 0.5 °C/mm for 12-14 days. It is shown that at T = 680-650 °C, intense recrystallization and precipitation of sulfide minerals (sphalerite, galenite, chalcopyrite, pyrite) occurs together with feldspars, micas and quartz. For the first time, data on the joint formation of quartz-feldspar-sulfide associations were obtained.

*Keywords: experiment, sulfide and silicate minerals, telethermal deposits, genesis*

Ранее было показано, что распространенные в офиолитах Восточного Саяна колчеданные руды представляют собой аналоги древних черных курильщиков, метаморфизованных в условиях эпидот-амфиболитовой фации метаморфизма (Дамдинов и др., 2019). Однако руды из офиолитов имеют существенно пирротиновый состав, в отличие от современных черных курильщиков, где наряду с сульфидами Fe (пирит, марказит) широко распространены сульфиды меди и цинка (халькопирит, сфалерит, кубанит и др.). Поэтому было необходимо изучить транспорт и отложение сульфидного вещества в условиях коллизионного преобразования пород земной коры.
Целью данного исследования было моделирование процессов метаморфического преобразования вещества океанических базальтов и сульфидных руд черных курильщиков под воздействием гидротермальных флюидов сложного состава в градиентных условиях применительно к проблеме генезиса телетермальных месторождений.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты проводили по ампульной методике в установках высокого газового давления (УВГД-10000 конструкции ИЭМ РАН) в концентрированных водно-солевых растворах в условиях температурного градиента: низ ампулы – 680 °C, верх – 650 °C при давлении 4.5 кбар. Использовали платиновые ампулы диаметром 7 мм, длиной 60 мм. Водно-солевые растворы задавались смесью (100 мГ $NH_4Cl$ + 100 мГ NaCl + 50 мГ NaOH + 600 мГ $H_2O$) или (100 мГ $NH_4Cl$ + 100 мГ KCl + 50 мГ KOH + 600 мГ $H_2O$). В качестве исходных материалов использованы базальты Восточно-Тихоокеанского поднятия, а также сульфидные минералы, входящие в состав ассоциаций «черных курильщиков» ($ZnS+FeS_2+PbS+CuFeS_2$). Продолжительность опытов составляла 12-14 суток.

Состав продуктов опытов определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В результате экспериментов наблюдался практически полный перенос вещества (как силикатного, так и сульфидного) в верхнюю часть ампулы. При этом синтезировались как сростки кристаллов сфалерита, так и сростки кристаллов сфалерита с кристаллами полевого шпата и кварца (Рис. 1.). При вскрытии ампул часто наблюдался запах сероводорода, что косвенно свидетельствует о том, что транспорт сульфидного вещества осуществлялся гидроксо-сульфидными комплексами. Для моделирования транспорта вещества черных курильщиков, был выбран флюид со щелочной спецификой. Вопросы рудоотложения и транспорта рудного вещества рассмотрены в работах академиков Д.С. Коржинского, В.А. Жарикова и др. Ими было показано, что движение флюида

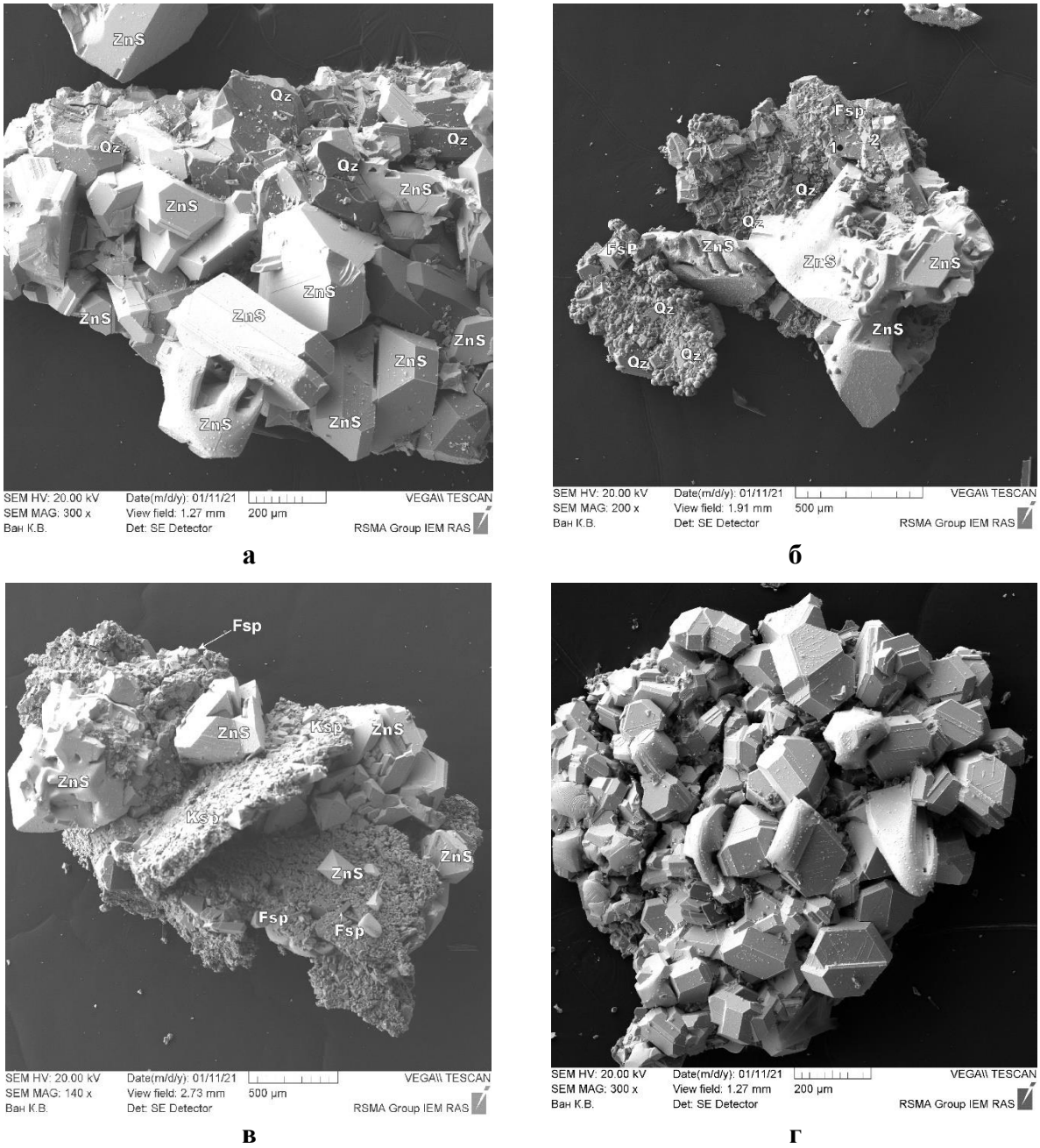



**Рис. 1.** Сростки кварца и сфалерита (обр. 7369-16) (а); сростки кварца, калишпата и сфалерита (обр. 7369-10) (б); сростки калишпата и сфалерита (обр. 7369-11) (в); сростки сфалерита (обр. 7369-9) (г). Q – кварц, Ksp – калишпат, Fsp – полевой шпат, ZnS – сфалерит.

в пористой среде в условиях декомпрессии приводит к его гетерогенизации на две фазы (в простейшем случае – на паровую и жидкую). Между этими фазами происходит перераспределение элементов, в результате паровая фаза подкисляется, а жидкая – подщелачивается. Основное

количество солей концентрируется в жидкой фазе. При подъеме флюидов (особенно в пористой среде) происходит пространственное разделение этих фаз. Паровая фаза опережает жидкую, поэтому в работах Д.С. Коржинского высказано предположение о первичной «волне кислотного флюида», на которую накладывается более поздняя щелочная. Со щелочной стадией процесса связывается процесс рудоотложения (Коржинский, 1982). Подробно данный процесс в приложении к флюидно-магматическим системам рассматривается в работах Котельникова и др., (2018, 2019), Шаповалова и др. (2019). Многие исследователи отмечают калиевую специфику рудообразующих флюидов. Наиболее сильно проявляется метаморфизующее действие флюидов в периоды тектоно-магматической активизации и коллизионных процессов в земной коре. Это определяется повышением температурного градиента при подъеме мантийных плюмов и потоками глубинных флюидов. Поэтому условиями моделирования метаморфических преобразований субмаринных сульфидных осадков являются: (1) относительно высокие PT-параметры – температуры 500–650°C, давления 3-5 кбар; (2) флюиды щелочной специфики с высоким содержанием солевых компонентов; (3) температурный градиент. Предполагаемые значения PT-параметров метаморфизма субмаринных сульфидных руд и состав флюидов (его соленость) ранее были оценены различными методами минеральной термобарометрии и изучения флюидных включений в минералах (Дамдинов и др., 2019). Мы провели опыты именно в этих условиях и получили высокую скорость транспортирования как рудных, так и силикатных минералов.

## ВЫВОДЫ

1. Экспериментально показана возможность транспорта сульфидного вещества «черных курильщиков» в коллизионных условиях тектоно-магматической активации земной коры.
2. Для процесса переноса вещества необходимо сочетание определенных условий: (1) градиент температуры; (2) флюиды с достаточно высокой концентрацией солей; (3) относительно высокие давления.

*Работа выполнена при поддержке программы 121031700049-6.*

**Литература**

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.

Коржинский Д.С. Теория метасоматической зональности. М.: Наука. 1982. 104 с.

Котельников А.Р., Коржинская В.С., Котельникова З.А., Сук Н.И., Шаповалов Ю.Б. Влияние силикатного вещества на растворимость пирохлора во фторидных растворах при T=550°-850°C, P=50 – 100 МПа (экспериментальные исследования). Доклады Академии наук. 2018. Т. 482. № 2. С. 196-199.

Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Янев Й., Енчева С., Ананьев В.В. Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических системах (экспериментальное исследование) // Петрология. 2019. Т. 27. № 2. С. 206–224.

Шаповалов Ю.Б., Котельников А.Р., Сук Н.И., Коржинская В.С., Котельникова З.А. Жидкостная несмесимость и проблемы рудогенеза (по экспериментальным данным) // Петрология. 2019. Т. 27. № 5. С. 577-59.

УДК 550.4:549.651.1

# ИЗУЧЕНИЕ КАТИОНООБМЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ГАЛЛИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ (NA,K)GASI$_3$O$_8$ С ВОДНО-СОЛЕВЫМ ФЛЮИДОМ

**Котельников А.Р.[1], Сук Н.И.[1], Ахмеджанова Г.М.[1], Котельникова З.А.[1,2]**
*[1]ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская область; [2]ИГЕМ РАН, Москва (kotelnik@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ru)*

# STUDY OF CATION-EXCHANGE EQUILIBRIA OF SOLID SOLUTIONS OF GALLIUM FELDSPARS (Na, K)GaSi$_3$O$_8$) WITH WATER-SALT FLUID

**Kotelnikov A.R.[1], Suk N.I.[1], Akhmedzhanova G.M.[1], Kotelnikova Z.A.[1,2]**
*[1]IEM RAS, Chernogolovka, Moscow district; [2]IGEM RAS, Moscow (kotelnik@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ru)*

**Abstract.** To obtain data on the distribution of Na and K between feldspar and solution at 550 °C and 1.5 kbar under hydrothermal conditions, experimental studies of cation-exchange equilibria were carried out: $NaGaSi_3O_8$ + KCl aq = $KGaSi_3O_8$ + NaCl aq. The existence of a region of immiscibility of a solid solution is shown, the concentration dependences of the distribution coefficients of Na and K between feldspar and fluid are determined. The parameters of the unit cells of the (Na,K)$GaSi_3O_8$ solid solutions have been refined; it has been shown that the dependence of the mixing volume on the composition has an alternating character. The composition of the solid solution, at which the structural transition c1 – c2/m occurs, has been determined. On the basis of the experimental data, the calculation of the excess energies of mixing of the solid solution was carried out and the parameters of the Margules model were calculated; the correlation of the excess integrated energies and mixing volumes with the structural parameters has been carried out.

*Keywords: experiment, feldspar, unit cell parameters, solid solutions, excess mixing volumes*

Галлиевые щелочные полевые шпаты ряда $NaGaSi_3O_8$–$KGaSi_3O_8$ интересны для изучения свойств минералов группы каркасных алюмосиликатов, а также как модели твердых растворов, в которых структурное упорядочение в значительной степени определяет их термодинамические свойства. Целью данного исследования было экспериментальное изучение катионообменных равновесий галлиевых полевых шпатов с раствором: $NaGaSi_3O_8$ + KCl aq = $KGaSi_3O_8$ + NaCl aq для получения данных о распределении Na и K между полевых шпатом и раствором, а также уточнения параметров элементарных ячеек твердых растворов синтетических галлиевых полевых шпатов и оценки избыточных функций смещения.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

*Исходные материалы.* Использовались стекла $NaGaSi_3O_8$ и $KGaSi_3O_8$, полученные путем плавления смесей оксидов и карбонатов в печи КО-14 при 1250 °C в течение 6 часов, а также растворы 1M NaCl + 1M KCl; соотношение (масса навески)/(масса флюида) = 0.7 – 1.1. Подход к равновесию осуществляли с двух сторон; продолжительность опытов 14 – 25 суток.

*Аппаратура.* Опыты проводили на гидротермальных установках с внешним нагревом и холодным затвором (конструкции ИЭМ РАН) при 550 °C и 1.5 кбар. На установках использовали эксцентриковый затвор с водяным охлаждением. Точность регулировки и контроля температуры составляла ±2 °C, давления ±50 бар.

*Анализ продуктов опытов.* Состав синтезированных твердых продуктов опытов определяли с помощью химического анализа, а также методом локального рентгеноспектрального микроанализа с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+. Анализ раствора на содержание натрия и калия проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «Квант».

Изучение твердых растворов галлийсодержащих щелочных полевых шпатов проводили на дифрактометрах HZG-4 и “Bruker” в режиме постоянного сканирования. Уточнение параметров элементарных ячеек выполняли с использованием программ LCC, PUDI, MINCRYST (Burnham, 1991; Chichagov, 1994).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В результате экспериментов получены кристаллы полевых шпатов, иногда в небольших количествах встречаются кварц и игольчатые кристаллы $Ga_2O_3$. K-фаза (K) представлена удлиненными призматическими кристаллами, Na-фаза (N) имеет неправильные формы и выглядит как скопление мелких кристаллитов серого цвета (рис. 1). Составы полевых шпатов в целом отвечают стехиометрии твердых растворов $NaGaSi_3O_8$–$KGaSi_3O_8$. В ряде опытов наблюдается сосуществование разных по составу фаз полевых шпатов. Это свидетельствует о наличии области распада их твердого раствора. На основании данных о составах сосуществующих натриевых и калиевых фаз галлиевых полевых шпатов определены границы области несмесимости твердых растворов $NaGaSi_3O_8$–$KGaSi_3O_8$. В мольных долях калиевого минала они соответствуют $X_K^{(1)}$ = 0.108(51); $X_K^{(2)}$ = 0.872(62). Распределение Na и K между полевыми шпатами и флюидом неидеальное, в натровой части системы калий обогащает раствор относительно полевого шпата, затем происходит инверсия и при значениях $X_K^{Fsp}$> 0.8 калий перераспределяется в полевой шпат относительно флюида. На рис. 2а показаны результаты катионообменных опытов. Для количественной оценки распределения можно использовать следующее выражение: $K_D = [X_K^{Fsp}\times(1 - X_K^{fl})]/[(1 - X_K^{Fsp})\times X_K^{fl}]$. На рис. 2б показана зависимость $\ln K_D$ от состава галлиевого полевого шпата. Данная зависимость удачно описывается полиномом третьей степени: $\ln K_D = 3.0798 + 14.897(X_K^{Fsp}) - 20.4032(X_K^{Fsp})^2 + 11.9309(X_K^{Fsp})^3$ (±0.20).

Оценку положения точки структурного перехода C1↔C2/m для галлиевых полевых шпатов проводили по методике, изложенной в работе (Bambauer et al., 1984), которая основана на том, что в точке перехода C1↔C2/m углы элементарной ячейки α и γ становятся равными 90°, и соответственно, значения косинусов этих углов становятся равными 0. Получены следующие уравнения: (1000*cos2α) = 5.776 - 15.201*X; (1000*cos2γ) = 2.216 - 5.653*X.

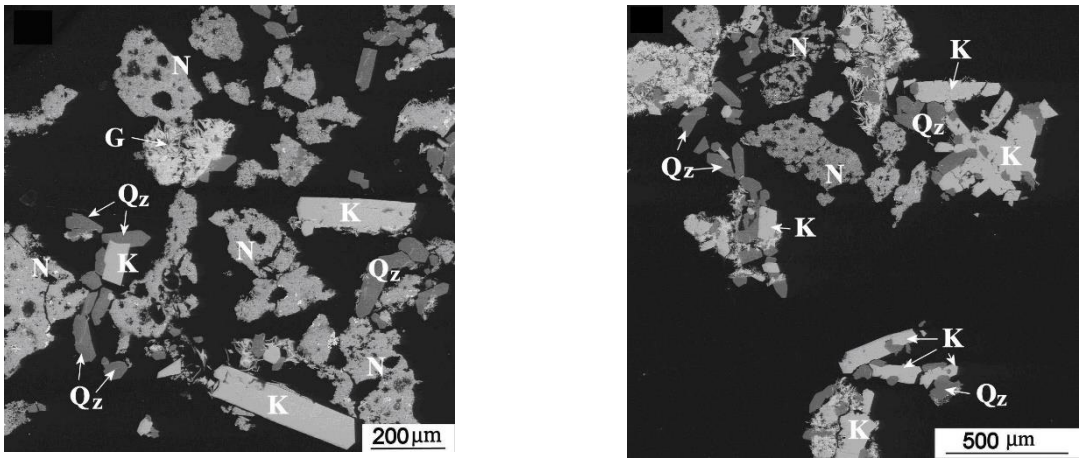



**Рис. 1.** Кристаллы синтетических галлиевых полевых шпатов. N – Na-галлиевые полевые шпаты, K – K-галлиевые полевые шпаты, G – $Ga_2O_3$, *Qz* – кварц.

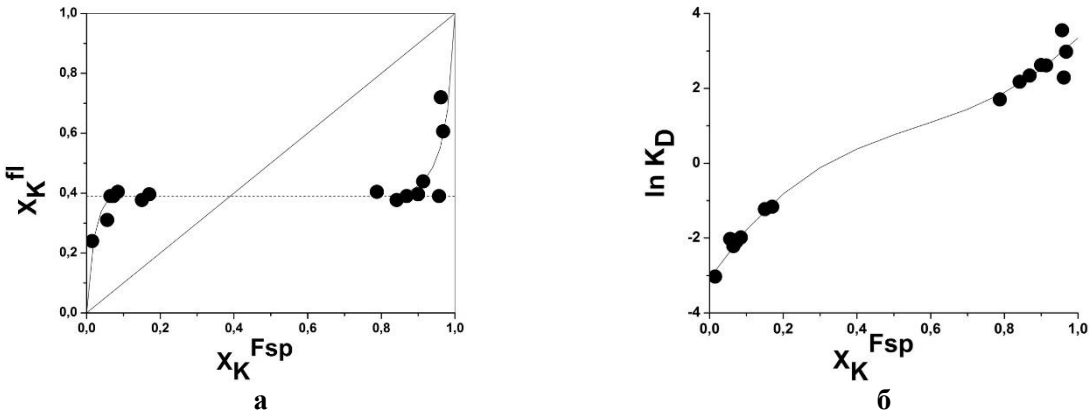



**Рис. 2.** Распределение калия и натрия между галлиевыми щелочными полевыми шпатами и флюидом (а) и концентрационная зависимость коэффициента распределения калия ($\ln K_D$) от состава полевого шпата (б) при 550 °C, 1.5 кбар.

Решение этих уравнений для нулевых значений (1000*cos2α) и (1000*cos2γ) дает следующее значение точки перехода: $X_K^{Fsp}$ = 0.385 (± 0.015). Эти значения близки к составам точки перехода $Ab^h \leftrightarrow San$ для системы (Al, Si)–щелочных полевых шпатов ($X_K^{Fsp} \approx 0.45$) по данным, приведенным в работах (Smith, 1974; Kroll e.a., 1986 и др.).

Проведено уточнение параметров элементарных ячеек твердых растворов галлиевых полевых шпатов. Для расчетов параметров в качестве опорных исходных данных были использованы известные ПЭЯ конечных миналов, взятых из разных источников (Pentinghaus, 1980; Fleet, 1992; Kimata et al., 1995; Котельников, 1995). Результаты расчетов представлены на рис. 3, который показывает, что ПЭЯ имеют знакопеременное отклонение от идеального.

Для описания твердого раствора галлиевых щелочных полевых шпатов мы использовали двупараметрическую модель Маргулеса, описание которой дано в работах (Саксена, 1975; Перчук, Рябчиков, 1976). Данная модель описывается следующим уравнением: $G^{ex} = (1-X_K^{Fsp})*(X_K^{Fsp})^2*W1 + (1-X_K^{Fsp})^2*(X_K Fsp)*W2$, где W1, W2 – энергетические константы твердого раствора. Расчет параметров модели Маргулеса можно проводить двумя способами: (1) по границам области распада твердого раствора (Перчук, Рябчиков, 1976; Котельников, 1995). (2) по зависимости логарифма коэффициента распределения калия в системе полевой шпат – флюид от состава твердого раствора с использованием уравнения Гиббса – Дюгема (Orville, 1963, 1972).

Наши данные по оценке избыточных функций смешения твердых растворов галлиевых щелочных полевых шпатов позволяют провести сравнение с другими твердыми растворами полевых шпатов и фельдшпатоидов. Величины отклонения от идеального поведения удобно оценивать, используя интегрированые значения величин $G^e$ и $V^e$ (Котельников, 1995). Данные значения получаются при интегрировании величин избыточных функций: $G^e_{int} = {}_0\int^1 G^e dX_i$; $V^e_{int} = {}_0\int^1 V^e dX_i$;

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

Для сравнения твердых растворов удобно использовать зависимости $G^e_{int}$ от приведенных безразмерных величин A1 и A2; они равны A1 = $(\Delta R_i)/(\langle T\text{-}O\rangle)$ и A2= $(\Delta R_i)/R_iT$; где $\Delta R_i$ – разница средних радиусов изоморфных катионов в каркасных структурах полевых шпатов; <T-O> – значения средних расстояний кислород – каркасообразующий катион; $R_iT$ – средние радиусы тетраэдрически координированных катионов в каркасных структурах полевых шпатов. Зависимости значений $G^e_{int}$ от величин |A1| и |A2| описываются линейными уравнениями регрессии (рис. 4):

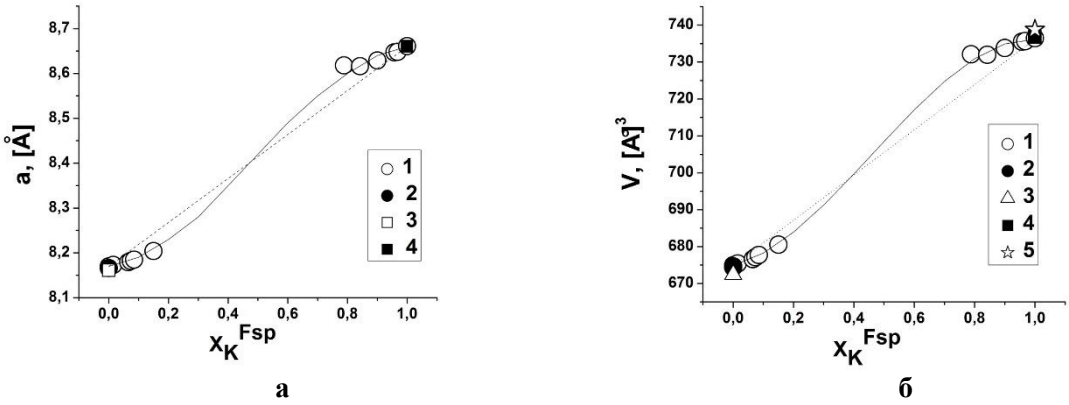
$G^e_{int}$ = 0.3848 + 12.4270*|A1| (кДж/моль); $r_{x,y}$= 0.83, n=19, $S_x$ = 0.75, $E_x$ = 0.38;

$G^e_{int}$ = 0.3120 + 3.5204*|A2| (кДж/моль); $r_{x,y}$= 0.84, n=19, $S_x$ = 0.72, $E_x$ = 0.36.

Были определены зависимости интегрированных избыточных объёмов смешения от кристаллохимических параметров A1, A2 твердых растворов полевых шпатов с изовалентным и гетеровалентным типом изоморфных замещений. Связь величин $V^e_{int}$ с параметрами A1, A2 (для изовалентного типа изоморфизма) описывается следующими уравнениями 2-й степени (рис. 5 а):

$V^e_{int}$ = 0.08713 - 0.392059*(A1) + 6.230197*$(A1)^2$; n=8, $S_x$=0.09, $E_x$=0.07

$V^e_{int}$ = 0.05693 + 0.10277*(A2) + 0.33053*$(A2)^2$; n=8, $S_x$=0.17, $E_x$=0.12.




**а** **б**

**Рис. 3.** Концентрационные зависимости параметра *a*, [A] (а) и объема элементарной ячейки *V*, $[A]^3$ (б).

Для систем твердых растворов с гетеровалентным типом изоморфизма (величины $V^e_{int}$ могут иметь отрицательные значения) связь интегрированных объемов смешения с параметрами A1, A2 хорошо описывается уравнениями 2-й степени (рис. 5б):

$V^e_{int}$ = 0.0270 + 4.766*A1 + 10.3706*$(A1)^2$; n=7; $S_x$ = 0.15; $E_x$ = 0.12;

$V^e_{int}$ = 0.0273 + 1.2821*A1 + 0.75080*$(A1)^2$; n=7; $S_x$ = 0.14; $E_x$ = 0.12.

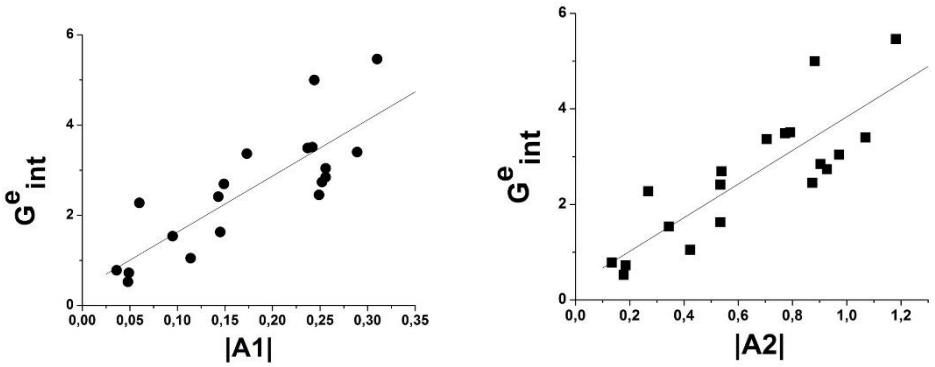



**Рис. 4.** Зависимости интегрированных энергий смешения твердых растворов полевых шпатов от параметров A1, A2.

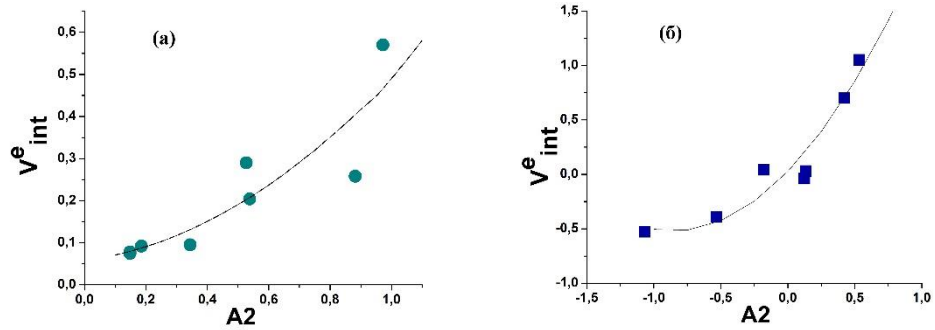



**Рис. 5.** Зависимость интегрированных объемов смешения от кристаллохимического параметра A2 для систем с изовалентным типом изоморфных замещений (а) и для систем с гетеровалентным типом изоморфных замещений (б)

*Работа выполнена при поддержке программы АААА-А18-118020590150-6.*

**Литература**

Котельников А.Р. Изоморфизм в каркасных алюмосиликатах. Автореферат дисс. докт. геол-мин. наук. М.: МГУ, 1995. 36 с.

Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Недра, 1976. 287 с.

Саксена С. Термодинамика твердых растворов породообразующих минералов. М.: Мир, 1975. 208 с.

Bambauer H.U., Schops M., Pentinghaus H. Feldspar phase relations in the system $NaAlSi_3O_8$–$SrAl_2Si_2O_8$ // Bull. Mineral. 1984. V. 107. P. 541–551.

Burnham C.W. Least-squares refinement of crystallographic lattice parameters for IBM PC/XT/AT and compatibles. Cambridge: Harvard University, 1991. (Program Description, 24 p.).

Chichagov A.V. Information-calculating system on crystal structure data of minerals (MYNCRYST) // Materials Science Forum, vols. 166–169. Trans Tech Publications. Switzerland. 1994. P. 187–192.

Fleet M.E. Structures of low gallium albite ($NaGaSi_3O_8$) and intermediate germanium albite ($NaAlGe_3O_8$): tetrahedral-site ordering in sodium feldspar // Amer. Mineral. 1992. V. 77. P. 76–84.

Kimata M., Saito S., Shimizu M. Structure of sanidine type $KGaSi_3O_8$ tetrahedral-site disordering in potassium feldspar // Eur. J. Mineral. 1995. V.7. P. 287–296.

Kroll H., Schmiemann I., von Colln G. Feldspar solid solutions //Amer. Mineral. 1986. V.71. P.1–16.

Orville P.M. Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases // Amer. J. Sci. 1963. V. 261. P. 201–237.

Orville P.M. Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution: results at 700 °C and 2000 bars // Amer. J. Sci. 1972. V. 272. № 3. P. 234–273.

Pentinghaus H. Polimorphie in den feldspatbildenden systemen A+T3+T4+O8 und A2+T23+T24+O8 alkali- und erdalkali-, bor-, aluminium-, gallium-, eisen-silicate und –germanate //Habil. Diss. Munster. 1980. 210 p.

УДК 553.21.24

# ТИПИЗАЦИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ЗОЛОТОРУДНОГО СУЛЬФИДООБРАЗОВАНИЯ ПО РЕЖИМУ RED-OX УСЛОВИЙ В $CO_2$-СОДЕРЖАЩИХ ФЛЮИДАХ (РАСЧЕТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

**Лаптев Ю.В.**
*ИГМ СО РАН, Новосибирск (laptev@igm.nsc.ru)*

# TYPIZATION OF HYDROTHERMAL GOLDBEARING ORE WITH SULFIDE FORMATION UNDER DIFFERENT RED-OX CONDITIONS IN $CO_2$-CONTAINING FLUIDS (CALCULATED SIMULATION)

**Laptev Yu.V.**
*V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Novosibrsk (laptev@igm.nsc.ru)*

**Abstract**. The reference association Au (met) - $FeS_2$ ($Fe_3O_4$, $Fe_2O_3$) serves as an indicator for the reconstruction of possible conditions for the formation of gold ore metasomatites in sulfate-chloride-carbon dioxide fluids. The calculations was carried out in the Fe(el) - S(el) - Au (met) system with the participation of a water-salt-carbon dioxide fluid. At a molar fraction of carbon dioxide $X_{CO2}$ = 0.23, the combined presence of liquid $CO_2$, an aqueous sulfate-chloride solution, and a gas phase under normal conditions is in full analogy with the data for natural formations. The HCh free energy minimization program was used [Shvarov, 2008]. Based on the results of computational modeling, it has been shown that at moderate temperatures, the transition from no oxide associations with pyrite to its joint presence with hematite and magnetite provides a decrease in the migration activity of gold by about 1.5 orders of magnitude (from 5.5 to 0.1 ppm at 300° C and P = 500 bar). The appearance of methane in this case serves as an indicator factor for the deposition of gold in the composition of the carbon dioxide fluid.

*Keywords: computer simulation, experiment, fluids, carbon dioxide*

Сульфатсодержащие хлоридно-углекислотные флюиды представляют особый интерес в геохимии гидротермального сульфидообразования (в том числе и с участием золота) из-за возможности интенсивной миграции в них металлов (Kokh et al., 2016; 2017). Дополнительно к полученным нами экспериментальным данным по распределению золота между пиритом и $CO_2$-содержащим флюидом (Лаптев, 2019) проведено расчетно-термодинамическое моделирование по влиянию окислительно-восстановительных условий на показатели миграционной способности золота при изменении состава равновесных ассоциаций сульфидов железа. Расчеты проведены в системе исходного состава: Fe(эл)-S(эл)-Au (мет) и водно-солевой-углекислотный флюид 6,7 мас. % $Na_2SO_4$ + 2,7 мас. % NaCl. Избыточные количества угольной кислоты ($X_{CO2}$ = 0,23) отвечали совместному присутствию в исходном состоянии (комнатная температура) жидкой $CO_2$ и водного сульфатно-хлоридного раствора. Это соответствует полной аналогии с данными для многих природных образований по составу микровключений с газовой фазой и двумя жидкостями. Приводятся результаты расчетного моделирования для 300 °C и давлении 500 бар. При этих выбранных параметрах флюид отвечал гетерогенному состоянию с плотной водно-солевой фазой в равновесии с газовой фазой, в которой преобладающими компонентами служили $H_2O$ и $CO_2$ ($X_{H2O}$=0,44 и $X_{CO2}$=0,55, соответственно).

Использовалась программа минимизации свободной энергии HCh (версия 4.4) сопряженной с базой данных Uniterm (Шваров, 2008). Реализован впервые для многокомпонентного водно-солевого флюида вариант расчета P-V-T – свойств в изохорических условиях, как прямой аналогии условий проведения автоклавных опытов. Путем итераций подбирались P и T параметры, при которых величина системного объема (V, J/cal) была постоянной. Для газовой фазы была принято ее реальное состояние по модели Peng-Robinson. Регулирование окислительно-восстановительных условий производилось путем подбора исходного соотношения Fe(мет)/S(эл) для получения или одного сульфида ($FeS_2$), или сульфидно-оксидной ассоциации ($FeS_2$-$Fe_2O_3$, $FeS_2$-$Fe_3O_4$).

Данные расчетов (Табл.1 и Рис. 1) позволяют сделать следующие основные выводы по влиянию степени «окисленности» флюидов на закономерности формирования сульфидно-оксидных ассоциаций железа и миграцию золота.

**Таблица 1.** Результаты расчетно-термодинамического моделирования в системе Fe(эл)-S(эл)-Au (мет) и водно-солевой-углекислотный флюид 6,7 мас. % $Na_2SO_4$ + 2,7 мас. % NaCl при 300 °C, P=500 бар, отображающие состав твердых фаз и концентрации растворенного золота.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $lgH_{2(p-p)}$ | | -5,47 | -5,18 | -4,97 | -4,77 | -3,57 | -3,35 |
| Состав твердых фаз | | Au - $FeS_2$ | Au - $FeS_2$ – $Fe_2O_3$ | Au - $FeS_2$ – $Fe_3O_4$ | Au - $FeS_2$ – $Fe_3O_4$ | Au - $FeS_2$ – $Fe_3O_4$ | Au - $FeS_2$ – $Fe_3O_4$ |
| Содержание оксидов, % | | нет | 16,5 | 34,0 | 42,1 | 48,4 | 57,1 |
| $C_{Au}$ | lg m | -4,55 | -6,42 | -6,37 | -6,19 | -5,93 | -5,89 |
| | ppm | 5,52 | 0,05 | 0,08 | 0,13 | 0,23 | 0,25 |

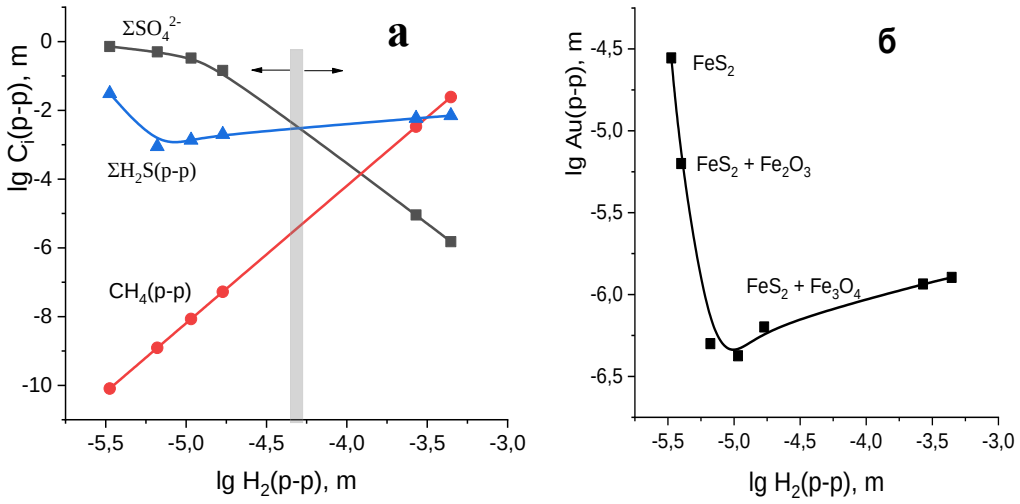



**Рис. 1.** Содержания растворенных компонентов в гидротермальной системе с сульфидами железа и золота в равновесии с сульфатно-хлоридно-углекислотным флюидом состава 6,7 мас. % $Na_2SO_4$ + 2.7 мас. % NaCl + 42,7 мас.% $CO_2$ ($X_{CO2}$ = 0,23) при температуре 300 °C, давлении 500 бар в зависимости от концентраций растворенного водорода (lg $H_2$(p-p)). а) концентрации сульфатной серы, сульфидной серы и метана; б) растворимость Au(met).

**Выводы**

1. Область равных концентраций сульфатной и сульфидной серы (сульфатно/ сульфидное отношение равно единице) располагается в середине интервала концентраций lg $H_2$(p-p) (от -5,5 до -3,0, вертикальная полоса на рис. 1а). При меньших концентрациях водорода стабильны «окисленные» сульфатные флюиды, а при больших его значения преобладает сульфидная сера.
2. Образование метана $CH_4$(p-p) как продукта трансформации $CO_2$ возможно только в области существенно пониженного сульфатно/сульфидного отношения.
3. С уменьшением сульфатно/сульфидного отношения происходит очевидное преобразование состава твердых фаз (см. Табл.1). От ассоциации Au – $FeS_2$ (безоксидный парагенезис) наблюдается последовательное образование гематита, а затем магнетита. Доля магнетита повышается до 57,1 % (обедненная сульфидная ассоциация).
4. Уменьшение окислительной способности флюидов со снижением сульфатно/ сульфидного отношения выражается в резком снижении растворимости золота почти на 2 порядка его величин с формированием минимума на уровне lg $m_{Au}$ = - 6,3 (0,05 ppm). В целом пониженная растворимость золота характерна для пирит-магнетитовой ассоциации в равновесии с углекислотно-содержащим флюидом, обогащенного сульфидной серой и метаном (до lg $m_{CH4}$ = -2).

*Благодарим профессора Н. Акинфиева (ИГЕМ РАН) за консультации и помощь.*
*Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН.*

**Литература**

Kokh M.A., Lopez M., Gisquet P., Lanzanova A., Candaudap F., Besson P., Pokrovski G.S. 2016. Combined effect of carbon dioxide and sulfur on vapor–liquid partitioning of metals in hydrothermal systems. V. 187, p. 311-333.

Kokh M.A., Akinfiev N.N., Pokrovski G.S., Salvi S., Guillaume D. 2017. The role of carbon dioxide in the transport and fractionation of metals by geological fluids. Geochimica et Cosmochimica Acta. V. 197, p. 433–466.

Лаптев Ю.В. 2019. Экспериментальное исследование распределения золота между пиритом и сульфатно-хлоридно-углекислотным флюидом. В сборнике: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Материалы докладов. Ответственный редактор О.А. Луканин. С. 162-164.

Шваров Ю.В. 2008. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических процессов, предоставляемые Windows. Геохимия, № 8, с. 898-903.

УДК 621.039.743; 546.799.4/5; 552.523

**ВЛИЯНИЕ ФОНОВОГО СОСТАВА РАСТВОРА НА ДИФФУЗИЮ ЭЛЕМЕНТОВ РАО В ГЛИНЯНЫХ ЗАЩИТНЫХ БАРЬЕРАХ**

**Мартынов К.В., Захарова Е.В.**
*Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, Москва (mark0s@mail.ru)*

**EFFECT OF BACKGROUND SOLUTION COMPOSITION ON DIFFUSION OF RW ELEMENTS IN CLAY SAFETY BARRIERS**

**Martynov K.V., Zakharova E.V.**
*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow (mark0s@mail.ru)*

**Abstract.** The interaction of tritium, phosphorus and stable elements-simulators (Se, Br, Mo, Cs, U) of radioactive waste (RW) with compacted samples of barrier clay materials during pore diffusion from a model leachate of the RW alumophosphate glass matrix (APG) with a total content of Na and P up to 500 mg/l was studied by through-diffusion method at room temperature. Based on the results of experiments, diffusion-sorption characteristics of barrier clay materials were determined: efficient and apparent diffusion coefficients and sorption capacity for studied elements in compacted samples. Comparison of the results with the previously obtained data on diffusion from model groundwater showed a strong retardation of diffusion migration for most RW elements-simulators from the saltier model APG leachate.

*Keywords: alumophosphate glass leachate, pore diffusion, bentonite, kaolin, montmorillonite, kaolinite, retardation of radionuclide migration, efficient diffusivity, apparent diffusivity, sorption capacity*

В соответствии с нормами МАГАТЭ все объекты захоронения и консервации радиоактивных отходов (РАО) должны быть оборудованы барьерами безопасности из природных глинистых материалов. Глиняные барьеры защищают объекты от фильтрации подземных вод, предотвращая наиболее опасный адвективный вынос радиоактивного загрязнения. Единственно возможным способом выхода радионуклидов, выщелачиваемых подземной водой из матриц РАО, за пределы объектов остается диффузия в поровом растворе глиняных барьеров. Таким образом, главной задачей при выборе барьерного материала является обеспечение его максимальной сорбционной емкости при минимальных коэффициентах диффузии радионуклидов.

Обычно для изучения диффузии и сорбции радионуклидов в поровом растворе глинистых барьерных материалов используются модельные растворы, соответствующие по составу подземной воде в месте захоронения РАО. Такое исследование в отношении диффузии трития и стабильных элементов-имитаторов РАО (Se, Br, Sr, Cs и U) в уплотненных образцах бентонит-каолиновых материалов было начато ранее (Мартынов и др., 2020). Также было показано, что алюмофосфатная стекломатрица РАО (АФС) при взаимодействии с подземной водой в условиях захоронения РАО даже при комнатной температуре дает выщелаты с суммарным содержанием Na и P до 500 мг/л (Мартынов, Захарова, 2021). Очевидно, что такой измененный фоновый состав раствора не может не повлиять на физико-химические процессы поровой диффузии и сорбции радионуклидов в глиняных барьерах безопасности. Целью настоящего исследования была проверка этого утверждения путем сравнения результатов экспериментального изучения диффузионно-сорбционных характеристик для уплотненных образцов глинистых барьерных материалов методом сквозной диффузии трития и элементов-имитаторов РАО (P, Se, Br, Mo, Cs и U) из модельной подземной воды и модельных выщелатов АФС.

Для изучения были взяты два сухих дисперсных глинистых материала: ХБ – бентонит месторождения 10-й Хутор (Республика Хакасия) и К70Б30 – смесь, состоящая из 30 масс. % бентонита ХБ и 70 масс. % каолина КГПО Кампановского месторождения (Красноярский край) (табл. 1). Содержание кристаллических фаз в материалах определялось методом количественного фазового анализа на рентгеновском дифрактометре X-pert Pro (PANalytical, Нидерланды).

**Таблица 1.** Минеральный состав глинистых материалов, масс. %

| Материал | Монтмориллонит | Каолинит | Иллит | Кварц | КПШ | Плагиоклаз | Карбонаты |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ХБ (бентонит) | 71 | 4 | 1 | 12 | 4 | 5 | 3 |
| КГПО (каолин) | 5 | 48 | 2 | 27 | 8 | 1.5 | 1.5 |
| К70Б30 | 33 | 41 | 2 | 12 | 9 | 2 | 1 |

Из дисперсных материалов осевым прессованием под давлением до 100 МПа были приготовлены уплотненные образцы диаметром 3.5 см ($S$ = 9.62 см$^2$) и толщиной $L$ = 3.0-3.6 мм. Начальная плотность скелета образцов составляла примерно 1.8 г./см$^3$. В результате насыщения водными растворами в процессе экспериментов образцы набухали, и плотность скелета уменьшалась до 1.12-1.22 г./см$^3$ для материала ХБ и 1.33-1.37 г./см$^3$ для материала К70Б30. Эффект набухания не был учтен при расчете предварительных результатов (Мартынов и др., 2020), так как эксперименты на тот момент еще не были завершены.

Элементные составы модельных растворов, приготовленных их химических реагентов, определялись на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP Qc (Thermo Scientific, США) и масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000 (Shimadzu, Япония). В Табл. 2 указаны составы и значения pH модельных растворов: ГВ-19 – модельная подземная вода; ДР-4 и ДР-6 – модельная подземная вода с имитаторами элементов РАО; ДР-5 и ДР-7 – модельный выщелат АФС с имитаторами элементов РАО. Модельные растворы ДР-4 и ДР-5 использовались в экспериментах с материалом К70Б30, ДР-6 и ДР-7 – с материалом ХБ. Самодиффузия воды изучалась из модельной подземной воды с меткой $^3$H (тритированная вода – HTO) с исходной удельной активностью трития 160-470 Бк/мл, измерявшейся методом жидкостного сцинтилляционного счета на автоматическом низкофоновом α-β-спектрометре Tri-Carb 3180TR/SL (Perkin Elmer, США).

**Таблица 2.** Значения pH и элементный состав модельных растворов, мг/л

| Обозначение | Na | Mg | Si | P | S | K | Ca | Mn | Fe | Co | Ni |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ГВ-19 | 79.5 | 9.7 | 0.05 | < ПО | 12 | 0.12 | 2.8 | 0.001 | 0.08 | 0.00002 | 0.0016 |
| ДР-4 | 73 | 7.8 | 0.25 | < ПО* | 12 | 0.28 | 7.3 | 0.7 | < ПО* | 0.87 | 2.5 |
| ДР-5 | 258 | 7.9 | 0.81 | 223 | 12 | 0.21 | 9.1 | 0.6 | 0.005 | 0.68 | 0.31 |
| ДР-6 | 82 | 9.1 | 0.71 | < ПО* | 12 | 0.11 | 20 | 0.46 | 0.17 | 1 | 0.4 |
| ДР-7 | 231 | 8.7 | 0.68 | 91 | 12 | 0.24 | 16 | 0.2 | < ПО* | 0.31 | 0.16 |
| Обозначение | Se | Br | Sr | Mo | Cs | La | Ce | Nd | Th | U | pH |
| ГВ-19 | < ПО* | < ПО* | 0.012 | 0.0001 | 0.0003 | < ПО | 0.00001 | < ПО | < ПО | 0.00002 | 7.85 |
| ДР-4 | 1.3 | 2.7 | 1.0 | < ПО* | 1.5 | 0.0013 | 0.0034 | 0.00086 | 0.0012 | 0.009 | 8.16 |
| ДР-5 | 1.2 | 2.7 | 0.9 | < ПО* | 1.4 | 0.00077 | 0.0014 | 0.00042 | 0.0016 | 0.006 | 8.22 |
| ДР-6 | 0.69 | 1.8 | 0.84 | 0.028 | 1.4 | 0.0005 | 0.00079 | 0.00049 | 0.0011 | 1.1 | 8.12 |
| ДР-7 | 0.24 | 1.6 | 0.59 | 0.026 | 1.2 | 0.00006 | < ПО* | 0.00007 | < ПО* | 0.25 | 8.31 |

* – предел обнаружения

Экспериментальные методика и оборудование для исследования сквозной диффузии элементов, а также процесс обработки экспериментальных результатов и расчета диффузионно-сорбционных характеристик материалов были аналогичны описанным ранее (Martynov et al., 2014, Мартынов и др., 2017, Мартынов, Захарова, 2020). Эксперименты проводились во фторопластовой диффузионной ячейке при комнатной температуре, по их результатам рассчитывались: эффективные коэффициенты поровой диффузии элементов ($D_e$), действительные коэффициенты диффузии ($D_a$) и коэффициенты сорбционной емкости образцов по отношению к сорбируемым элементам ($\alpha$). При обработке экспериментальных данных анализировались: изменение во времени удельных активностей радионуклида (концентраций элемента) в камерах ячейки, выход суммарной активности радионуклида (массы элемента) в приемник (кривая выхода), изменение усредненного значения градиента удельной активности радионуклида (концентрации элемента) в образце.

Кроме перечисленных показателей, которые рассматривались на предыдущих этапах работах, был проведен анализ суммарной активности или массы элементов в растворах обеих камер ячейки (Рис. 1). Кривые суммарной активности или массы в растворе различаются для несорбирующихся (тритий, бром, молибден) и сорбирующихся (селен, цезий, уран) элементов и коррелируются с нестационарным и стационарным участками кривых выхода. Особым образом проявил себя стронций: его суммарная масса в растворе со временем увеличивалась (рис. 1б) из-за выщелачивания из глинистых материалов, содержащих по данным валового анализа на вакуумном рентгенофлуоресцентном спектрометре Axios Advanced (PANalytical, Нидерланды) до 445 мкг/г стронция (в материале ХБ). В результате эффекта выщелачивания рассчитанные ранее значения коэффициентов диффузии стронция (Мартынов, Захарова, 2020) получились завышенными.

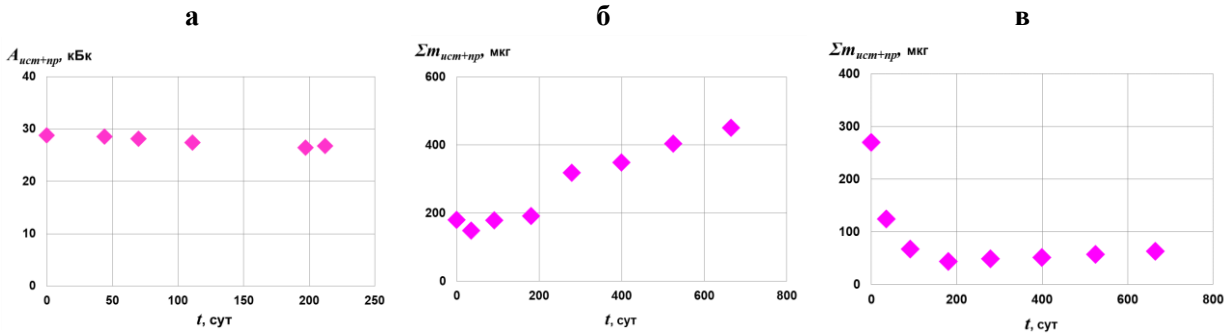



**Рис. 1.** Суммарная активность трития (**а**) и массы стронция (**б**) и цезия (**в**) в растворах камер диффузионной ячейки при сквозной диффузии через образец К70Б30 ($\rho_т$ = 1.37 г./см$^3$) из модельной подземной воды с имитаторами элементов РАО.

Результаты экспериментов по сквозной диффузии изученных элементов в поровом растворе образцов глинистых материалов показаны на рис. 2 в виде кривых выхода. Для всех элементов диффузионные выходы описаны линейными зависимостями от времени с высокой достоверностью (для большинства кривых $R^2$>0.97), что подтверждает стационарный режим диффузии. Выход цезия, а в некоторых случаях селена и урана происходил с сорбционной задержкой, выход трития, фосфора, брома и молибдена во всех случаях – без задержки. В образце К70Б30 при диффузии из модельного выщелата АФС наблюдалось замедление диффузии селена, брома и урана, поэтому кривые выхода при аппроксимации были разделены на два участка: быстрой и медленной диффузии (Рис. 2б). Наклон кривых выхода, определяющий значения $D_e$, во всех случаях уменьшается в следующей последовательности: HTO≥Cs>Br=Mo>Se=P=U.

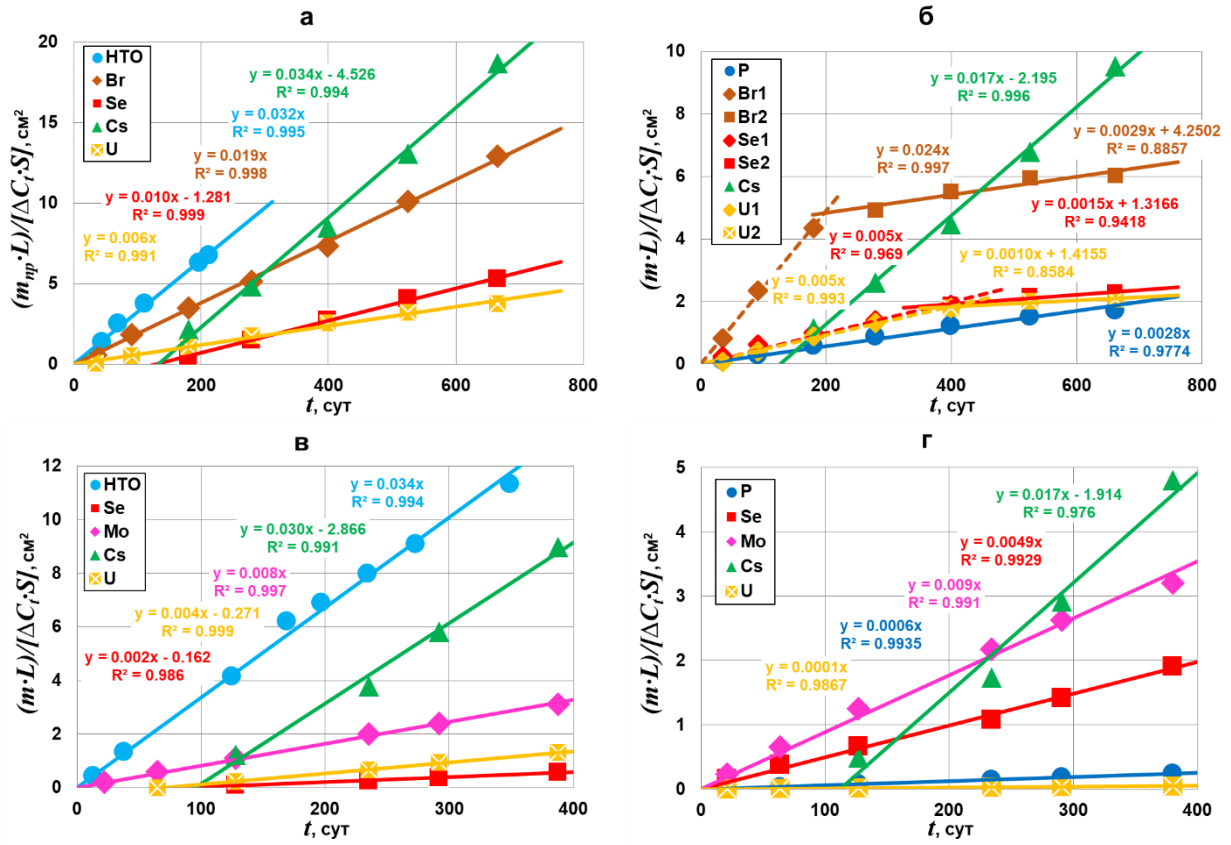



**Рис. 2.** Выход элементов при сквозной диффузии через образцы К70Б30 ($\rho_т$ = 1.33-1.37 г./см$^3$) (**а**, **б**) и ХБ ($\rho_т$ = 1.12-1.22 г./см$^3$) (**в**, **г**) из модельной подземной воды с имитаторами элементов РАО (**а**, **в**) и модельных выщелатов АФС (**б**, **г.**)

Более наглядными для сравнения, диффузионно-сорбционные характеристики изученных образцов показаны на рис. 3 в виде гистограмм. Небольшое уменьшение значений $D_e$ для разных элементов наблюдается при диффузии в образцах из материала ХБ по сравнению с материалом

К70Б30. Но гораздо больше для обоих материалов замедляет диффузию элементов смена фонового раствора с модельной подземной воды на модельный выщелат АФС. Исключение составляют молибден и, по всей видимости, тритий.

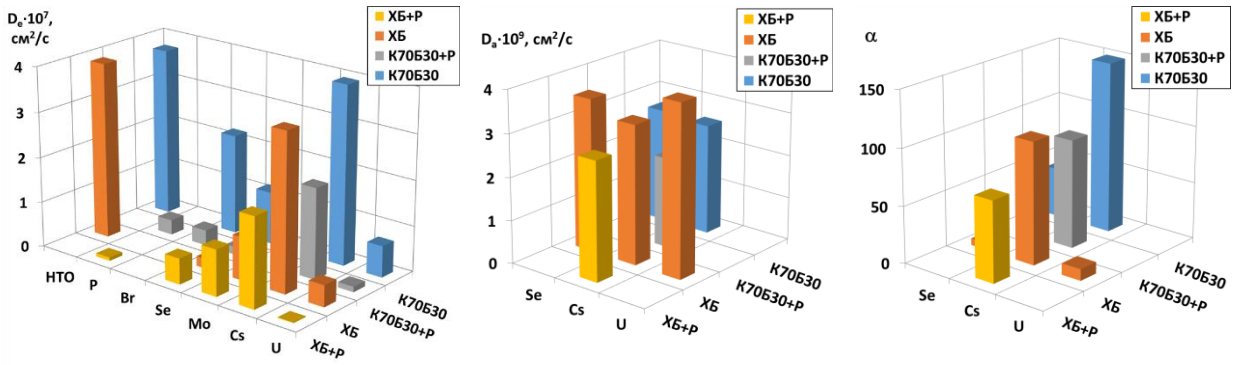



**Рис. 3.** Диффузионно-сорбционные характеристики уплотненных глинистых материалов К70Б30 ($\rho_т$ = 1.33-1.37 г./см$^3$) и ХБ ($\rho_т$ = 1.12-1.22 г./см$^3$) при диффузии элементов из модельной подземной воды с имитаторами РАО и модельных выщелатов АФС (+Р).

Сорбционные эффекты наблюдались при диффузии для селена, цезия и урана. Коэффициенты сорбционной емкости ($\alpha$) образца из материала К70Б30 по селену и цезию в модельной подземной воде несколько выше, чем для материала ХБ (Рис. 3). При замене фонового раствора на модельный выщелат АФС для обоих материалов значения $\alpha$ еще понижаются, причем для селена и урана – до нуля. Комбинация коэффициентов сорбционной емкости и эффективных коэффициентов диффузии приводит к тому, что действительные коэффициенты диффузии ($D_a$) селена, цезия и урана для обоих материалов и фоновых составов порового раствора становятся примерно равны (Рис. 3). Это означает, что нестационарная диффузия селена, цезия и урана в разных поровых растворах глиняных барьеров разного состава будет происходить с одинаковой скоростью, то есть сорбционное насыщения барьера (время начала выхода загрязнения за его пределы) наступят для этих элементов одновременно.

Таким образом, эффективные коэффициенты диффузии всех изученных элементов в фосфатных растворах ниже, чем коэффициент самодиффузии воды, который может быть использован для консервативной оценки диффузионной миграции радиоактивного загрязнения. Фоновый состав порового раствора может оказывать не менее заметное влияние на диффузию элементов в глиняных защитных барьерах, чем минеральный состав барьерных материалов. С одной стороны, присутствие фосфат-ионов в поровом растворе понижает эффективные коэффициенты диффузии большинства (за исключением трития и молибдена) изученных элементов (селена, брома, цезия и урана), замедляя тем самым скорость выхода элементов за пределы барьера. С другой стороны, присутствие фосфат-ионов в поровом растворе понижает сорбционную способность глинистых барьерных материалов в отношении сорбирующихся элементов РАО (селен, цезий, уран) вплоть до нуля, уменьшая тем самым сорбционную емкость защитных барьеров и сокращая время насыщения барьера сорбирующимися элементами и начала выхода загрязнения за его пределы.

## Литература

Martynov K.V., Konstantinova L.I., Konevnik Yu.V., Proshin I.M., Zakharova E.V. Tritium diffusion through pore solution of crystal rocks (gneiss, lamprophyre) // Experiment in Geosciences. 2014. Vol. 20. No. 1. P. 94–97.

Мартынов К.В., Коневник Ю.В., Захарова Е.В. Барьерные свойства кристаллических горных пород при миграции радионуклидов // Радиохимия. 2017. Т. 59. № 4. С. 371–378.

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.

Мартынов К.В., Захарова Е.В. Выщелачивание матриц с радиоактивными отходами в условиях захоронения на примере модельного фосфатного стекла // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 1. С. 80-92.

УДК 552.11: 553.21:550.89:552.351.2

**О ЗОНАЛЬНОСТИ КУЛАРИТА**

**Новиков М.П., Некрасов А.Н., Горбачев П.Н.**
*Институт экспериментальной минералогии РАН ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка Московской обл., 1423432, Россия; (novikovi@chgnet.ru)*

**ABOUT THE ZONING OF KULARITE**

**Novikov M.P., Nerkasov A.N., Gorbachev P.N.**
*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district, Russia (novikovi@chgnet.ru)*

**Abstract.** Kularite-orthophosphate of rare earths of the Ce-subgroup was found in mass quantities in the Kular Ridge in the North-East of Yakutia within the Verkhoyansk fold system of Permian and Triassic black shale deposits enriched in phosphate matter (Nekrasova and Nekrasov, 1982). The very name of the mineral still raises controversial questions, but according to a number of signs it differs markedly from the magmatic monazite of granitoids proper and isostructural with it. In this regard, we will consider some issues related to the composition and distribution of rare earth elements, as well as the nature of the mineral zoning.

*Keywords: kularite, huttonite, solubility, deposit, rare earths, sample, minera.*

**Введение.** Куларит - ортофосфат редких земель Се-подгруппы в массовом количестве был найден в Куларском кряже на Северо-Востоке Якутии в пределах Верхоянской складчатой системы пермских и триасовых черносланцевых отложений, обогащенных фосфатным веществом (Некрасова, Некрасов, 1982). Само название минерала до сих пор вызывает спорные вопросы, однако по ряду признаков он заметно отличается от собственно магматического монацита гранитоидов и изоструктурного с ним. В связи с этим мы рассмотрим некоторые вопросы, связанные с составом и особенностей распределения редкоземельных элементов, а также характером зональности минерала.

**Методика эксперимента**

Для детального исследования природного материала нами были отобраны три типа куларита, различающихся по цвету: серый, темно-серый и черный. Во всех случаях куларит представляет собой элипсоидные зерна размером не более 1 мм. Все образцы детально были изучены на микрозонде. Электронно-зондовый микроанализ, включающий получение изображения исследуемого объекта во вторичных и отраженных электронах, а также рентгеноспектральный локальный микроанализ, выполнялся на цифровом электронном сканирующем микроскопе Tescan VEGA TS5130MM (CamScan MV2300) TPPT,оснащенным YAG детекторами вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA PENTAFet x3. Расчеты результатов рентгеноспектрального микроанализа выполнялись с помощью программы пакета программ The Microanalysis Suite Issue 18d+SP3 (INCA Suite version 4.15). Эталоны на редкоземельные элементы были получены нами ранее в виде ортофосфатов $TRPO_4$ (Некрасова и др., 1985) и как образцы сравнения при количественном рентгеноспектральном анализе подробно изложены в работе (Lavrent'ev et.al., 2011).

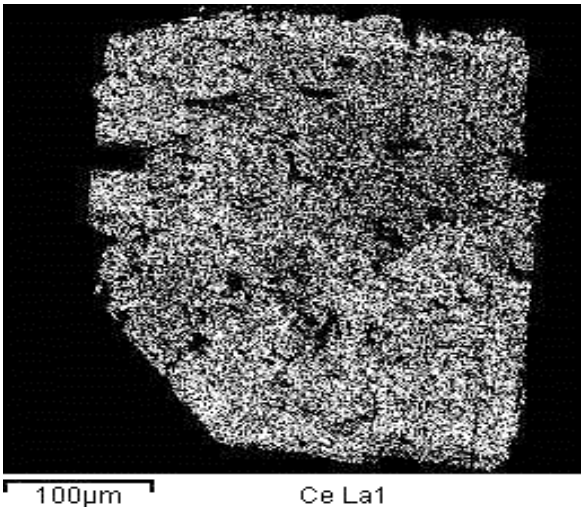



**Рис. 1.** Распределение Се в одном из зерен куларита.

Несмотря на различие по цвету, среднестатистическое содержание оксидов редкоземельных элементов всех изученных образцов (более 50) практически одинаковое, точнее, находится в пределах погрешности метода их определения (Табл.1). Отметим, что в одном и том же отдельно выбранном образце

наблюдаются флуктуации по распределению РЗЭ (см. Табл.2). Скорее всего, распределение редких земель носит кластерный характер. В качестве примера (Рис. 1) представлено распределение церия на одном из участков зерна минерала.

Впервые на зональное строение куларита было обращено внимание в работе (Некрасова, *Некрасов*, 1990). Важно отметить, что в образцах куларита, где содержание $ThO_2$ составляет около 4 мас %, наблюдается прямая корреляция Th с $SiO_2$. Данное обстоятельство даёт повод утверждать, что образуется самостоятельная фаза $ThSiO_4$ в виде хаттонита (хэттонита) (Pabst et.al., 1951). Таким образом, собственно, микроконкреции куларита представляют собой поликристалл.

**Таблица. 1.** Результаты рентгеноспектрального анализа куларита.
Средний состав куларита по 10 измерениям и 15 образцам.

| Оксид | черный | темно-серый | серый |
|---|---|---|---|
| $P_2O_5$ | 30.67 | 30.61 | 30.15 |
| $La_2O_3$ | 9.08 | 11.54 | 6.13 |
| $Ce_2O_3$ | 31.37 | 34.33 | 27.30 |
| $Pr_2O_3$ | 4.07 | 4.06 | 4.43 |
| $Nd_2O_3$ | 18.30 | 14.95 | 21.52 |
| $Sm_2O_3$ | 2.67 | 1.80 | 3.18 |
| $Eu_2O_3$ | 1.01 | 0.45 | 0.40 |
| $Gd_2O_3$ | 1.89 | 1.46 | 1.71 |
| $ThO_2$ | 0 | 0.18 | 3.60 |
| $UO_2$ | 0.33 | 0.19 | 0 |
| сумма | 99.39 | 99.57 | 98.34 |

Хаттонит кристаллизуется в моноклинной сингонии, что даёт возможность легко входить в идентичную структуру, такую как куларит. Параметры элементарных ячеек обоих минералов практически совпадают. Так для куларита a=6.77Å, b=7.04 Å, c=6.46Å, а для хаттонита a=6.77Å, b=6.96Å, c=6.49Å соответственно. Сходство пространственных групп и параметров элементарных ячеек позволяет говорить об изотипии этих соединений. Такая же картина наблюдается и в природных монацитах с повышенным содержанием тория которые, независимо от генезиса, также имеют зональное строение. Некоторые исследователи связывают кластерный характер в распределении редких земель с кристаллохимическим фактором или объясняют зональность куларита и монацита термодинамической моделью различной геохимической подвижности лантаноидов (Колонин и др., 2010).

**Таблица. 2.** Характер распределения оксидов редких земель в куларитах.

| Оксид | Содержание, мас.%<br>Интервал разброса |
|---|---|
| $La_2O_3$ | 5.55÷18.54 |
| $Ce_2O_3$ | 21.68÷35.78 |
| $Pr_2O_3$ | 2.39÷4.53 |
| $Nd_2O_3$ | 8.32÷24.74 |
| $Sm_2O_3$ | 0.23÷7.70 |
| $Eu_2O_3$ | 0.40÷1.52 |
| $Gd_2O_3$ | 0.48÷3.77 |
| $ThO_2$ | 0.10÷3.60 |

Однако, как будет показано далее на основании наших экспериментов, данные утверждения не оправдывается. Постоянство состава и количественное содержание редкоземельных элементов в куларитах, монацитах и рабдофанах (Рис. 2.) свидетельствует об их едином первоначальном источнике. Для доказательства этого утверждения была проведена серия опытов по синтезу монацита, где все РЗЭ от La до Gd первоначально задавались в равных количествах. Кристаллизация проводилась из раствор-расплава $K_2Mo_3O_{10}$ на воздухе при T=1200˚C, как модель открытой

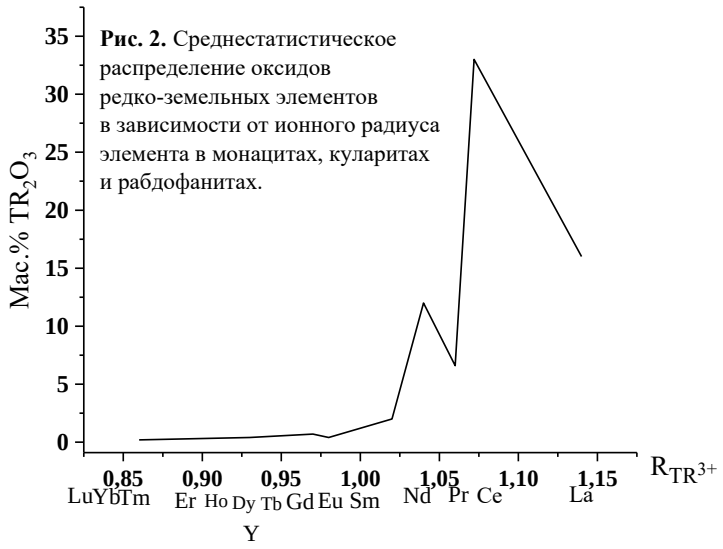



**Рис. 2.** Среднестатистическое распределение оксидов редко-земельных элементов в зависимости от ионного радиуса элемента в монацитах, куларитах и рабдофанитах.

магматической системы. В данном случае все РЗЭ вошли в растущий кристалл в одинаковом количестве (см. Табл.3).

Подробно о информации по изоморфной емкости редкоземельных элементов в синтетическом монаците представлено нами ранее в работе (Некрасов, Новиков, 1991). Эти обстоятельства подтверждают факт о едином исходном природном источнике в отношении РЗЭ в перечисленных выше минералах и очевидном их кларковом содержании. Таким образом, существовавшее ранее в течении длительного времени мнение, что состав лантаноидов в ортофосфатах редких земель контролируется в значительной степени кристаллохимическим фактором, а также их распределение связано с пространственной дифференциацией РЗЭ при их осаждении является необоснованным. Зональность же куларита равно как и монацита вероятней всего связана с различными скоростями роста обоих составляющих поликрсталла собственно $TRPO_4$ моноклинной фазы и хаттонита - $ThSiO_4$ тоже с моноклинной структурой.

**Таблица 3.** Результаты анализа образцов синтетических монацитов с набором РЗЭ от La до Gd по данным рентгено-спектрального микроанализа РСМА.

| Оксид | Исходный состав | Обнаружено в кристаллах (среднее по 10 образцам) |
|---|---|---|
| $La_2O_3$ | 10.0 | 10.12 |
| $Ce_2O_3$ | 10.0 | 10.15 |
| $Pr_2O_3$ | 10.0 | 9.13 |
| $Nd_2O_3$ | 10.0 | 10.22 |
| $Sm_2O_3$ | 10.0 | 10.00 |
| $Eu_2O_3$ | 10.0 | 10.90 |
| $Gd_2O_3$ | 10.0 | 10.87 |
| $P_2O_3$ | 30.0 | 29.52 |
| Сумма | 100 | 100.91 |

## Заключение

Исходя из выше сказанного можно заключить, что среднестатистическое содержание редкоземельных элементов в природных ортофосфатах, таких как рабдофанит, куларит и монацит одинаковое, а, следовательно, подтверждает факт о едином исходном природном источнике в отношении РЗЭ в перечисленных выше минералах и очевидном их кларковом содержании. Таким образом, существовавшее ранее в течении длительного времени мнение, что состав лантаноидов в ортофосфатах редких земель контролируется в значительной степени кристаллохимическим фактором, а также то, что их распределение связано с пространственной дифференциацией РЗЭ при их осаждении является необоснованным. Зональность же куларита, равно как и монацита, вероятней всего связана с различными скоростями роста обоих составляющих поликристалла, собственно, $TRPO_4$- моноклинной фазы и хаттонита - $ThSiO_4$ с идентичной структурой.

**Литература**

Колонин Г.Р, Широносова Г.П., Швецова И.В. О зональном распределении РЗЭ в темных монацитах (куларитах) Тиманского кряжа // Доклады Академии Наук. 2010. Т. 432. № 4. С. 524-527.

Некрасов И.Я., Новиков М.П. Об изоморфной емкости редкоземельных элементов в монаците // Доклады Академии Наук. 1991. Т. 320. № 4. С. 963-966.

Некрасова Р.А. Новые данные о составе фосфатной матрицы куларита // Доклады Академии Наук. 1990. Т. 312. № 2. С. 464-467.

Некрасова Р.А., Некрасов И.Я. Куларит - аутигенная разновидность монацита // Доклады Академии Наук. 1982. Т. 268. № 3. С. 688-692.

Некрасова Р.А., Новиков М.П., Романенко И.М. Морфотропная серия синтетических аналогов монацита. Синтез, состав и физические свойства // Минералогический журнал. 1985. Т. 7. № 6. С. 33-46.

Lavrent'ev Yu.G., Romanenko I.M., Novikov M.P., Usova L.V., Koroluk V.N. Synthetic $TRPO_4$ crystals as reference samples in the quantitative X-Ray election probe microanalysis of Rare-Earth elements // Journal of Analytical Chemistry. 2011. V. 66. № 9. P. 831-837.

Pabst A., Hutton C.O. Huttonit, a new monoclinic thorium silicate of its occurrence, analysis and properties // American Mineralogist. 1951. V. 36. P. 60-69.

УДК 550.4

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПОРОДЫ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

**Сидкина Е.С., Мироненко М.В.**
*ГЕОХИ РАН, Москва (sidkinaes@yandex.ru, mikhail_mironenk@mail.ru)*

# THERMODYNAMIC MODELING OF HYDROTHERMAL TRANSFORMATION OF ROCK WITH A HIGH ORGANIC CONTENT

**Sidkina E.S., Mironenko M.V.**
*GEOKHI RAS, Moscow (sidkinaes@yandex.ru, mikhail_mironenk@mail.ru)*

**Abstract.** Thermodynamic modeling of the transformation of kerogen containing sedimentary rock was carried out in the temperature range of 50 - 400° C at a gradually increasing pressure from 300 to 2200 bar. The calculations reproduced the chemical direction of the transformation of kerogen and metamorphism of the mineral matrix of the rock. The initial kerogen of the composition $C_{292}H_{288}O_{12}$ was converted into a less high molecular weight and more oxidized kerogen $C_{128}H_{68}O_7$ already starting from a temperature of 50° C. According to the results of calculations, the liquid hydrocarbon phase (oil) appeared at higher temperatures than in nature conditions, and at approximately the same temperatures as in experiments on the production of synthetic oil. Kerogen and oil existed together only in a narrow temperature range of 300-350° C. Calculated oil consisted of 92 % alkane hydrocarbons. With a further increase in temperature, kerogen was completely destroyed, and the proportion of aromatic hydrocarbons in oil increased to 49-77 %. The gas phase consisted of methane and carbon dioxide. It existed over the entire temperature and pressure range.

*Keywords: kerogen, hydrocarbons, high temperatures, catagenesis, oil, mineral transformations*

Целью работы было предсказание преобразования осадочной породы и содержащегося в ней керогена при температурах гидротермального процесса методом компьютерного моделирования. Для решения поставленной задачи база термодинамических данных GEOCHEQ (Мироненко и др., 2000) была пополнена информацией о термодинамических свойствах углеводородов и керогенов из работ (Helgeson et al., 1998; Richard and Helgeson, 1998; Helgeson et al., 2009). В итоге, мы учитывали возможность образования пяти типов керогенов различной степени зрелости $C_{415}H_{698}O_{22}$, $C_{406}H_{528}O_{19}$, $C_{515}H_{596}O_{72}$, $C_{292}H_{288}O_{12}$, $C_{128}H_{68}O_7$; н-алканов $C_1$ - $C_{30}$; изоалканов $C_5$ – $C_{20}$ (2-метилалканы и 3-метилалканы); циклоалканов $C_5$ – $C_8$; ароматических углеводородов $C_6$ – $C_{20}$.

Состав системы, задаваемый в расчет, соответствовал 1000 г. кероген содержащей осадочной породы + 100 г. воды. За минеральный состав породы был принят обобщенный состав баженовского сланца, обобщенный по данным (Баженова и др., 2012; Бычков и др., 2016; Сидкина и др., 2018 и др.): кварц (62.9 %), Mg-монтмориллонит (7.6 %), иллит (6.9 %), альбит (3.4 %), пирит (3.3 %), кальцит (1.3 %), кероген $C_{292}H_{288}O_{12}$ (14.6 %).

Результаты расчетов приведены в виде обобщенной схемы на рис. Во всем исследованном интервале температур устойчивы кварц и альбит. Пирофиллит присутствует в системе при температуре 50 и 100 °С. В (Маракушев, 1973) указано, что пирофиллит обычно встречается в ассоциации с иллитом в породах крайне низкой ступени метаморфизма. В наших расчетах андалузит образуется в системе уже начиная с температуры примерно 150 °С, а выше 250 °С андалузит существует в системе совместно с микроклином или мусковитом. Мусковит появляется при температуре 325 °С, когда начинает образовываться нефть за счет активного разложения керогена. Химическую реакцию образования мусковита за счет микроклина, андалузита и связанной воды, содержащейся в керогене, исходя из изменения количеств этих минералов и керогена, можно записать следующим образом:

$$Al_2SiO_5(And)+KAlSi_3O_8(Mic)+H_2O\ (\text{из керогена}) = KAl_3Si_3O_{12}H_2(Mu)+SiO_2(Q)$$

С исчерпанием керогена эта реакция протекает в обратном направлении, и уже к 350 °С мусковит исчезает (Рис. 1).

Среди карбонатных минералов доломит устойчив во всем температурном интервале. До 200 °С среди минеральных фаз отмечается кальцит в количестве 2.55 г./кг породы. С 250 °С появляется магнезит (0.04 г./кг породы). Так же в незначительных количествах присутствует сидерит (до 0.004 г./кг породы).

Пирит присутствует в системе во всем рассматриваемом интервале температур. Пирротин появляется в системе начиная с температуры 300 °С. Его содержание увеличивается с ростом температуры до 0.24 г./кг породы.

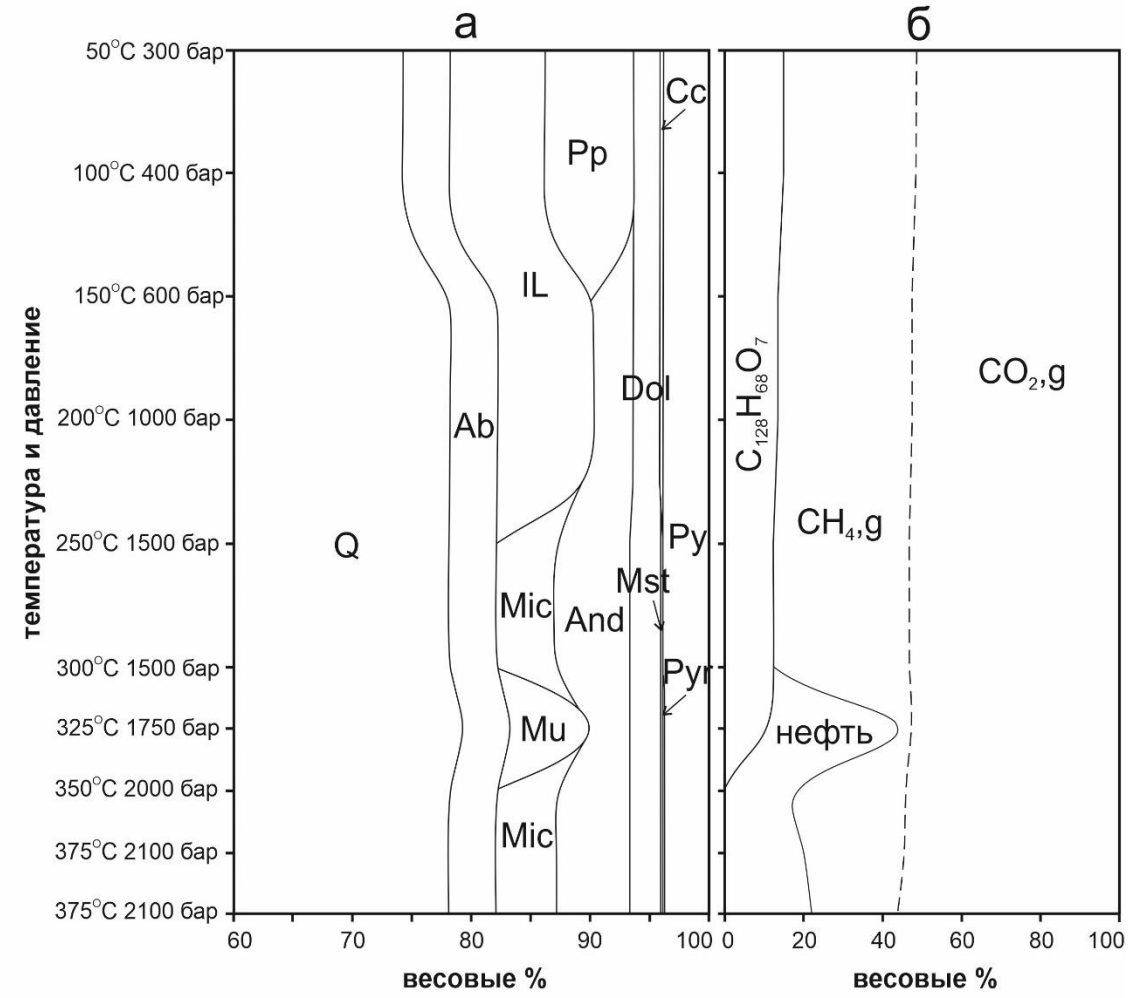



**Рис. 1.** Рассчитанный минеральный состав системы (а) и фазы, содержание $C_{орг}$ (б), в зависимости от температуры. Обозначения минералов: Q – кварц, Ab – альбит, IL – иллит, Mic - микроклин, Mu – мусковит, Pp – пирофиллит, And – андалузит, Py – пирит, Pyr – пирротин, Dol – доломит, Cc – кальцит, Mst – магнезит.

В виде исходного керогена был задан кероген состава $C_{292}H_{288}O_{12}$. Этот состав соответствует второму типу керогена средней степени преобразованности. Устойчивым в интервале температур от 50 °С до 350 °С оказался кероген состава$C_{128}H_{68}O_7$, который по степени преобразованности относится к окончанию стадии катагенеза. За счет преобразования керогена одного типа в другой образуется метаново-углекислая газовая фаза. При 325 °С в системе в присутствии керогена появляется нефть. При дальнейшем повышении температуры и соответственно давления кероген исчезает, весь органический углерод системы перераспределяется между нефтью и газовой фазой, происходит также изменение компонентного состава нефти.

При температуре 325ºС и 1750 бар преобладающим типом УВ являются алканы. По классификации (Тиссо, Вельте, 1983) такая нефть относится к парафиновым нефтям. При более высоких температурах, когда кероген становится неустойчивым, большее значение приобретают ароматические УВ и нефть относится к ароматико-смешанным. Можно отметить, что в системе после исчезновения керогена при повышении температуры растет доля алкановых УВ и снижается доля ароматических УВ с двумя и более метильными группами. Доля УВ с одной алифатической цепью в изученном интервале температур практически неизменна.

**Выводы**

1. По результатам расчетов жидкая углеводородная фаза (нефть) появляется при более высоких температурах, чем в природе и примерно при тех же температурах, что в экспериментах.

2. Термодинамические расчеты воспроизводят химическую направленность трансформации керогена с повышением температуры и давления (уменьшение H/C, уменьшение молекулярного веса, преобразование в более окисленный тип).

3. Метаморфизм минеральной составляющей соответствует природным наблюдениям.

4. Кероген и нефть существуют вместе только в узком интервале температур 300-350ºC. В присутствии керогена в системе нефть на 92 % состоит из алкановых УВ. При повышении температуры кероген исчезает, а в нефти возрастает доля ароматических УВ до 77 %, при дальнейшем повышении температуры падает равномерно до 64 %.

5. Метаново-углекислая газовая фаза присутствует в системе во всем рассматриваемом интервале температур и давлений.

*Исследование выполнено в рамках государственного задания лаборатории моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов ГЕОХИ РАН. Авторы благодарны профессору А.Ю. Бычкову за обсуждение результатов работы.*

**Литература**

Баженова О.Л., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. (2012) Геология и геохимия нефти и газа. М. Изд-во МГУ, 430 с.

Бычков А.Ю., Калмыков Г.А., Бугаев И.А., Балушкина Н.А., Калмыков А.Г. Геохимические особенности пород Баженовской и Абалакской свит (Западная Сибирь). *Вестн. Моск. ун-та, Сер. Геол*. 6, С. 86-93.

Маракушев А.А. (1973) Петрология метаморфических горных пород. Изд-во Моск. Ун-та, 324 с.

Мироненко М.В., Акинфиев Н.Н., Мелихова Т.Ю. (2000) GEOCHEQ – комплекс для термодинамического моделирования геохимических процессов // Вестник ОГГГГН РАН. 5(15).

Сидкина Е.С., Бугаев И.А., Бычков А.Ю., Калмыков А.Г. (2018) Термодинамическая модель взаимодействия «вода-порода» при гидротермальном воздействии на баженовскую свиту. *Вестн. Моск. ун-та, Сер. Геол*., 3, С. 55–59. Тиссо Б., Вельте Д. (1983) Образование и распространение нефти. М. Мир, 501 с.

Helgeson H.C., Owens C.E., Knox A.M., Richard L. (1998) Calculation of the standard molal thermodynamic properties of crystalline, liquid, and gas organic molecules at high temperatures and pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, P. 985–1081.

Helgeson H.C., L. Richard, W.F. McKenzie, D.L. Norton, A. Schmitt (2009) A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks. *Geochim. Cosmochim.Acta* 73, P. 594–695.

Richard L., Helgeson H.C. (1998) Calculation of the thermodynamic properties at elevated temperatures and pressures of saturated and aromatic high molecular weight solid and liquid hydrocarbons in kerogen, bitumen, petroleum, and other organic matter of biogeochemical interest. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, P. 3591–3636.

УДК 550.4.02

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI) В РАСТВОРАХ HF ПРИ 25-230ºС И ДАВЛЕНИИ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ВОДЫ

**Якименко А.А., Бычков А.Ю.**
*МГУ имени М.В. Ломоносова, (yakimenko_alice@mail.ru)*

# EXPERIMENTAL STUDY OF THE SOLUBILITY OF MOLYBDENUM (VI) OXIDE IN HF SOLUTIONS AT 25-230° C AND SATURATED WATER VAPOR PRESSURE

**Yakimenko A.A., Bychkov A. Yu.**
*Lomonosov Moscow State University, (yakimenko_alice@mail.ru)*

**Abstract.** The aim of this work is to determine the stoichiometry of the Mo (VI) fluoride complex and its role in the transfer of molybdenum under the conditions of a hydrothermal process. The solubility of $MoO_3$ oxide in HF solutions with a concentration of 0 to 1 mol/kg and with a constant HCl concentration of 0.05 mol / kg at a temperature of 25, 100, 150, 200, 230 °C and a saturated water vapor pressure. To determine the time to establish equilibrium in the system, a kinetic series was carried out. The results showed that the solubility of molybdenum (VI) oxide increases in acidic solutions with an HF concentration above 0.01 M. This can be explained by the formation of the complex $H_3MoO_4F°$ (aq).

*Keywords: hydrothermal solution, fluoride complexes, molybdenum*

Растворимость оксида молибдена (VI) в растворах HF была исследована только при низких температурах, данные же о растворимости при повышенных температурах отсутствуют. Известно, что в растворе HF с повышением ее концентрации происходит увеличение растворимости оксида молибдена (VI). Однако, этих данных недостаточно, чтобы определить форму нахождения молибдена в присутствии и сделать выводы о ее роли в природных процессах. Целью данной работы является определение стехиометрии фторидного комплекса Mo (VI) и его роли в транспорте молибдена в условиях гидротермального процесса.

Исследована растворимость оксида $MoO_3$ в растворах HF концентрацией от 0 до 1 моль/кг и с постоянной концентрацией HCl 0,05 моль/кг при температуре 25, 100, 150, 200, 230 °C и давлении насыщенного пара воды. Для определения времени установления равновесия в системе была проведена кинетическая серия при температуре 25 °C. Как было установлено ранее в экспериментах по изучению хлоридных комплексов молибдена, растворимость оксида молибдена (VI) зависит от pH. Поэтому в экспериментах с растворами HF pH задавалось 0,05 M HCl, при котором образование хлоридных комплексов и диссоциатов молибденовой кислоты минимально.

В экспериментах был применен метод растворимости. Опыты проводились в стальных обоймах с тефлоновыми вкладышами объемом 23 мл. В них в избытке загружался кристаллический оксид молибдена (VI) (х. ч.) и заливалось 20 мл раствора. Затем обоймы закрывались и помещались в сушильный шкаф при определенной температуре на срок от 5 до 14 дней, после этого они закаливались воздухом. Полученные растворы разбавлялись борной кислотой, которая способна нейтрализовать фторид-ионы, мешающие измерению концентрации Mo. Определение содержания молибдена в пробах проводилось фотометрическим роданидным методом (Лурье, 1984). Расчет концентрации растворенного Mo проводился в соответствии с градуировочным графиком, построенным на основе данных о содержании молибдена в стандартных растворах.

Были построены графики зависимости растворенного молибдена от концентрации HF в логарифмических координатах (Рис. 1-5). Растворимость оксида молибдена (VI) возрастает в кислых растворах с концентрацией HF выше 0,01 M. Это можно объяснить образованием в этих растворах фторидного комплекса молибдена. На этих графиках угол наклона линии тренда равен стехиометрическому коэффициенту, соответствующему количеству молекул HF в составе комплекса молибдена в растворе. По результатам анализа данных экспериментов стехиометрический коэффициент для HF при всех температурах получился равным единице. Таким образом, в системе образуется $H_3MoO_4F$.

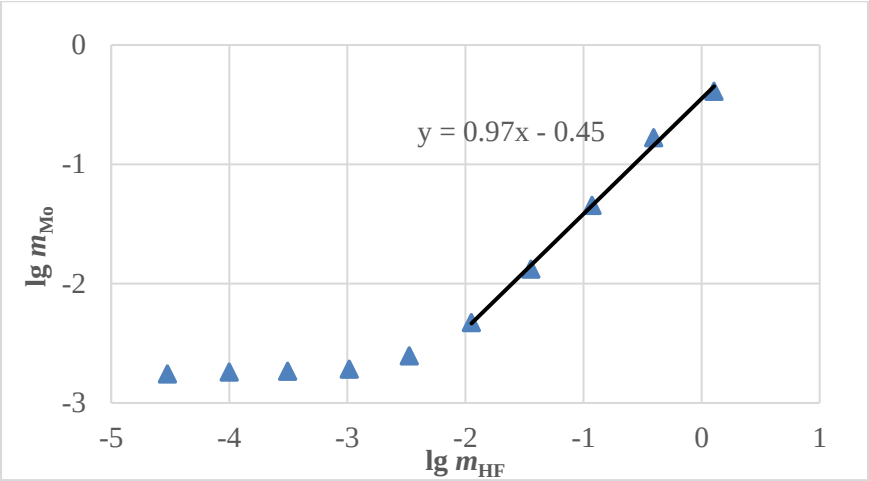



**Рис. 1.** Содержание молибдена в растворе в зависимости от концентрации HF при t = 25 °C.

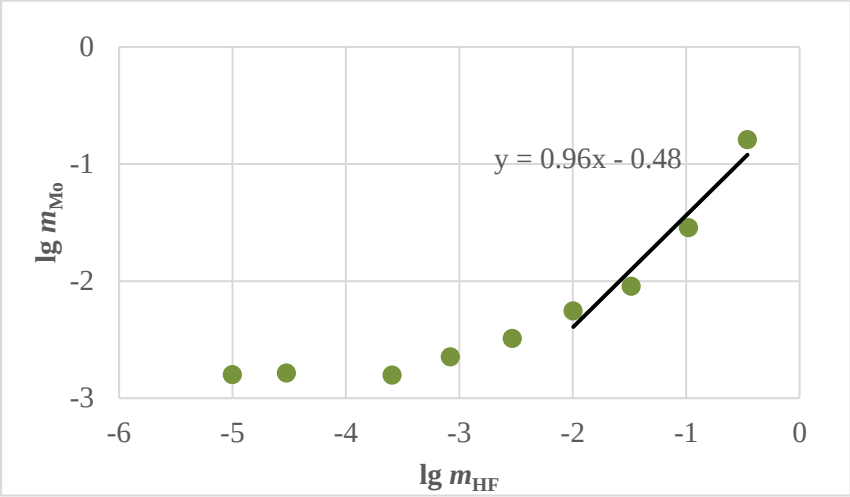



**Рис. 2.** Содержание молибдена в растворе в зависимости от концентрации HF при t = 100 °C.

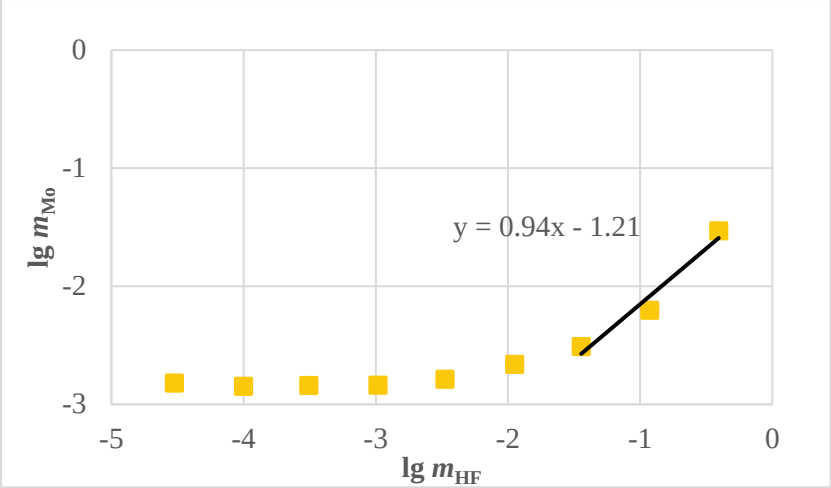



**Рис. 3.** Содержание молибдена в растворе в зависимости от концентрации HF при t = 150 °C.

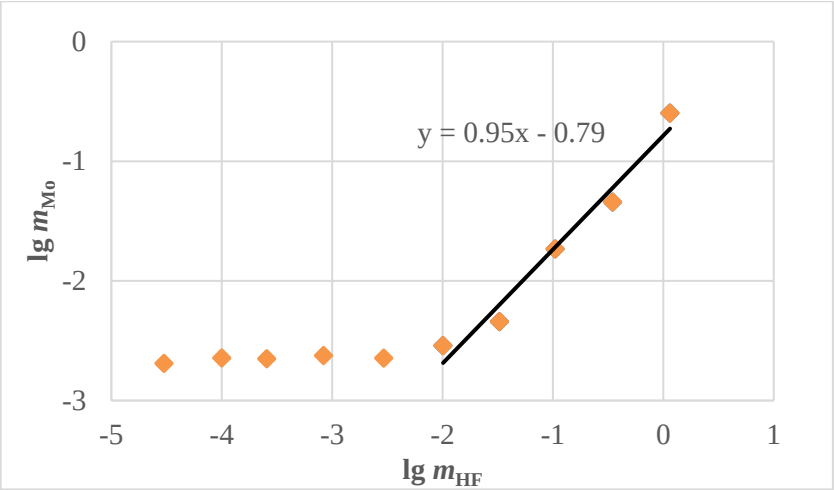



**Рис. 4.** Содержание молибдена в растворе в зависимости от концентрации HF при t = 200 °C.

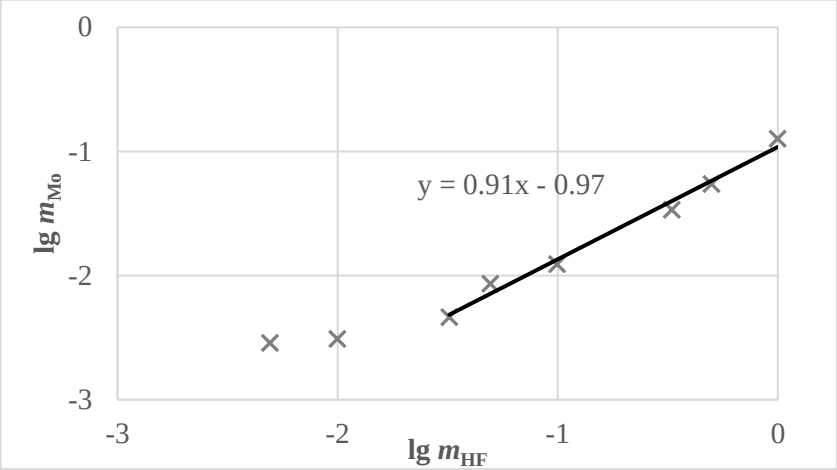



**Рис. 5.** Содержание молибдена в растворе в зависимости от концентрации HF при t = 230 °C.

Для фторидного комплекса молибдена был проведен расчет зависимости константы его диссоциации от температуры. Экстраполяция по уравнению Брызгалина-Рыженко была проведена в программе OptimC (Рис. 6) для реакции:

$$MoO_4^{2-} + 3H^+ + F^- = H_3MoO_4F_{(aq)}$$

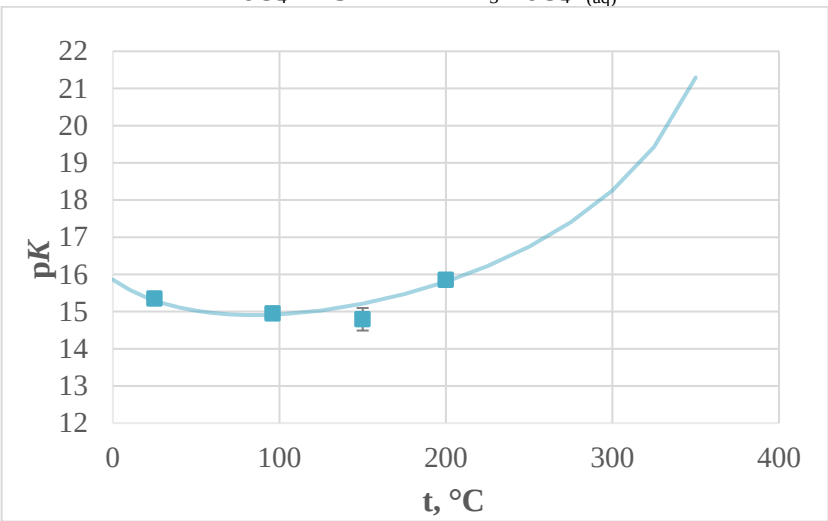



**Рис. 6.** Зависимость константы диссоциации $H_3MoO_4F°_{(aq)}$от температуры.

По результатам расчетов были построены диаграммы полей преобладания форм молибдена в растворе при заданных давлениях и температуре. С повышением температуры и давления поле преобладания гетерополикислоты $H_3MoO_4F$ сужается. Наибольшую роль это соединение играет в растворах с высокой кислотностью среды при низких давлениях.

Например, низкие давления и высокое содержание фторид-ионов наблюдается на медно-молибден порфировых месторождениях. Для них характерны высокие температуры и относительно низкие давления, что приводит к низкой плотности флюидов. Общей тенденцией на порфировых месторождениях является рост активности фтора и снижение роли хлора при переходе от существенно медных месторождений к существенно молибденовому оруденению. Это позволяет нам полагать, что такое комплексное соединение, как $H_3MoO_4F$ участвует в формировании медно-молибден-порфировых руд.

В результате исследования получены новые экспериментальные данные о растворимости и комплексообразовании оксида молибдена (VI) в гидротермальных растворах с высоким содержанием фторид-ионов. Предполагается, что комплекс $H_3MoO_4F$ может играть роль в формировании некоторых медно-молибден порфировых объектов.

*Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 19-17-00200).*

**Литература**

Лурье Ю.Ю. (1984) Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 448 с.

Сотников В.И., Берзина А.Н. (1993) Режим хлора и фтора в медно-молибденовых рудно-магматических системах. СО РАН, Объед. ин-т геологии, геофизики и минералогии. Науч. ред. В.Н. Шарапов. Новосибирск, 132 с.

Dadze T.P., Kashirtseva G.A., Novikov M. P, Plyasunov A.V. (2017) Solubility of $MoO_3$ in acid solutions and vapor-liquid distribution of molybdic acid. Fluid Phase Equilibria 440, 64-76.

Rempel K.U., Migdisov, A.A., Williams-Jones A.E. (2006). The solubility and speciation of molybdenum in water vapour at elevated temperatures and pressures: Implications for ore genesis. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 687–696.

Rempel K.U., Williams-Jones, A.E. Migdisov A.A. (2008). The solubility of molybdenum dioxide and trioxide in HCl-bearing water vapour at 350 °C and pressures up to 160 bars. Geochim. Cosmochim. Acta 72, 3074–3083.

## СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ

УДК 550.4.02

# СИНТЕЗ ЦИРКОНИЙ- И НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ ГРАНАТОВ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

**Ковальская Т.Н.[1], Ермолаева В.Н.[1], Калинин Г.М.[1], Варламов Д.А.[1], Ковальский Г.А.[1,2], Чайчук К.Д.[1]**

*[1]Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область; [2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва. (tatiana76@iem.ac.ru)*

# SYNTHESIS OF ZIRCONIUM-AND NIOBIUM-CONTAINING GARNETS UNDER CONDITIONS OF HIGH ALKALINITY. PRELIMINARY DATA

**Kovalskaya T.N.[1], Ermolaeva V.N.[1], Kalinin G.M.[1], Varlamov D.A.[1], Kovalskiy G.A.[1,2], Chaichuk K.D.[1]**

*[1]D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district; [2]M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (tatiana76@iem.ac.ru)*

**Abstract:** At high gas pressure installations at p = 2.2 kbar and with a temperature gradient in the reactor of 650 oC in the upper part and 600 oC in the lower part of the reactor, in the presence of a highly alkaline fluid (w(NaOH) 46 %), grenades containing Zr and Nb in various quantities were obtained. A mixture of reagents stoichiometric to the eudialyte composition was used as starting materials, and a solution of NaOH was used as a fluid, and the ratio of suspension: fluid was 15:1 by weight.

*Keywords: garnet, synthesis, hydrothermal conditions, alkaline pegmatites*

В условиях повышенной щелочности цирконий и ниобий могут входить в анионную группу, образуя цирконаты и ниобаты. В природных условиях данные фазы приурочены к ультращелочным комплексам (Хибинский, Ловозерский и др.).

Ниобаты – соединения, представляющие собой смешанные оксиды состава $mMxOy \cdot nNb_2O_5$, где M - атомы одного или нескольких металлов. Подразделяют на мета-ниобаты $MNbO_3$, орто $M_3NbO_4$, пиро $M_4Nb_2O_7$, поли $M_2O \cdot nNb_2O_5$. Известны для большинства металлов. По составу и свойствам к ним близки многочисленные пероксониобаты, фторо- и оксифторониобаты, хлоро- и оксихлорониобаты, а также оксидные ниобиевые бронзы (Балякин К.В., 2015).

Цирконаты $MZrO_3$ (M – Ca, Sr, Ba) – представители семейства перовскитов. Обладают рядом ценных физико-химических и физико-механических свойств (сегнетоэлетрические, пъезоэлектрические и т. д.) (Сыч А.М., Голуб А.М., 1977). По литературным данным известно, что цирконий и ниобий могут входить в состав гранатов в октаэдрическую и тетраэдрическую позиции (E.S. Grew, A.J. Locock, S.J. Mills, I.O. Galuskina, E.V. Galuskin, Ulf Hålenius, 2013).

**Материалы и методы.** Опыты проводились в платиновых ампулах диаметром 7 мм на установках высокого газового давления при p = 2.2 кбар и градиентом температуры в реакторе 650 $^oC$ в верхней части и 600 $^oC$ в нижней части реактора. В качестве стартовых материалов использовалась стехиометричная эвдиалитовому составу смесь реактивов, а в качестве флюида - раствор NaOH с w(NaOH) 46 %; соотношение навеска: флюид составляло 15:1 по массе. Длительность опытов составляла 10 суток.

При последующем исследовании на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCA Xsight) в продуктах опытов диагностированы изометричные кристаллы двух типов цирконий- и ниобийсодержащих гранатов: с содержанием $Nb_2O_5$ до 10 вес.% и ZrO 2 – 12 и 18 вес.% (Табл. 1), в которых Zr и Nb входят как в октаэдрическую, так и в тетраэдрическую позицию (Рис. 1).

**Таблица. 1.** Химический состав гранатов.

| Химический состав гранатов (мас. %) | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| № | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| Образец № | 0044- | 0044-0045 | 0044-0045 | 0044-0045 | 0044-0045 | 0044-0045 | 0044-0045 | 0044-0045 | 0045- | 0045- | 0045- | 0045- | 0045- | 0045- |
| Анализ № | Spectrum 3 | Spectrum 1 | Spectrum 2 | Spectrum 3 | Spectrum 4 | Spectrum 5 | Spectrum 6 | Spectrum 7 | Spectrum 1 | Spectrum 2 | Spectrum 3 | Spectrum 4 | Spectrum 5 | Spectrum 6 |
| $Na_2O$ | - | - | - | - | - | 0,18 | - | - | - | 0,01 | - | 0,27 | - | - |
| CaO | 32,87 | 34,71 | 29,06 | 33,89 | 33,82 | 33,30 | 24,27 | 34,15 | 33,08 | 27,30 | 31,87 | 25,31 | 31,97 | 33,11 |
| $SiO_2$ | 30,90 | 34,26 | 34,22 | 33,25 | 32,74 | 33,44 | 31,22 | 32,50 | 32,35 | 32,63 | 29,01 | 29,46 | 32,99 | 30,94 |
| $Fe_2O_3$ | 29,38 | 31,94 | 24,88 | 33,74 | 33,60 | 33,54 | 23,59 | 33,07 | 31,57 | 23,62 | 30,11 | 23,48 | 24,96 | 27,13 |
| $TiO_2$ | 0,02 | - | - | - | 0,26 | - | 0,23 | 0,17 | - | 0,18 | 0,25 | - | 0,20 | - |
| $ZrO_2$ | - | 0,22 | 11,96 | - | - | - | 18,43 | - | - | 10,72 | - | 15,63 | 3,06 | 1,13 |
| $Nb_2O_5$ | 0,83 | 0,56 | 4,39 | 0,55 | 0,36 | 0,19 | 0,81 | 0,03 | 1,53 | 2,73 | 3,67 | 4,01 | 8,83 | 7,89 |
| Сумма | 94,00 | 101,69 | 104,51 | 101,43 | 100,78 | 100,65 | 98,55 | 99,92 | 98,53 | 97,19 | 94,91 | 98,16 | 102,01 | 100,20 |
| Формульные коэффициенты (расчет на 8 катионов) | | | | | | | | | | | | | | |
| Na | - | - | - | - | - | 0,03 | - | - | - | - | - | 0,05 | - | - |
| Si | 2,73 | 2,84 | 2,93 | 2,77 | 2,74 | 2,78 | 2,92 | 2,73 | 2,76 | 2,97 | 2,62 | 2,78 | 2,85 | 2,70 |
| Ca | 3,11 | 3,08 | 2,67 | 3,03 | 3,03 | 2,97 | 2,43 | 3,07 | 3,02 | 2,66 | 3,08 | 2,55 | 2,96 | 3,09 |
| Ti | - | - | - | - | 0,02 | - | 0,02 | 0,01 | - | 0,01 | 0,02 | - | 0,01 | - |
| Fe | 1,96 | 1,99 | 1,60 | 2,12 | 2,11 | 2,10 | 1,66 | 2,09 | 2,02 | 1,62 | 2,04 | 1,67 | 1,62 | 1,78 |
| Zr | - | 0,01 | 0,50 | - | - | - | 0,84 | - | - | 0,48 | - | 0,72 | 0,13 | 0,05 |
| Nb | 0,03 | 0,02 | 0,17 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,04 | - | 0,06 | 0,11 | 0,15 | 0,17 | 0,35 | 0,31 |
| № | Формула | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | $Ca_{3.11}Fe_{1.96}(Si_{2.37}Nb_{0.03})_{\sum 2.39}O_{12}$ | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | $Ca_{3.08}Fe_{1.99}(Si_{2.84}Nb_{0.02}Zr_{0.01})_{\sum 2.87}O_{12}$ | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | $Ca_{2.67}Fe_{1.60}(Si_{2.93}Zr_{0.50}Nb_{0.17})_{\sum 3.60}O_{12}$ | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | $Ca_{3.03}Fe_{2.12}(Si_{2.77}Nb_{0.02})_{\sum 2.79}O_{12}$ | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | $Ca_{3.03}Fe_{2.11}(Si_{2.74}Ti_{0.02}Nb_{0.01})_{\sum 2.77}O_{12}$ | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | $(Ca_{2.97}Na_{0.03})_{\sum 3.00}Fe_{2.10}(Si_{2.78}Nb_{0.01})_{\sum 2.79}O_{12}$ | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | $Ca_{2.43}Fe_{1.66}(Si_{2.92}Zr_{0.84}Nb_{0.04}Ti_{0.02})_{\sum 3.82}O_{12}$ | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | $Ca_{3.07}Fe_{2.09}(Si_{2.73}Ti_{0.01})_{\sum 2.74}O_{12}$ | | | | | | | | | | | | | |
| 9 | $Ca_{3.02}Fe_{2.02}(Si_{2.76}Nb_{0.06})_{\sum 2.82}O_{12}$ | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | $Ca_{2.66}Fe_{1.62}(Si_{2.97}Zr_{0.48}Nb_{0.11}Ti_{0.01})_{\sum 3.57}O_{12}$ | | | | | | | | | | | | | |
| 11 | $Ca_{3.08}Fe_{2.04}(Si_{2.62}Nb_{0.15}Ti_{0.02})_{\sum 2.79}O_{12}$ | | | | | | | | | | | | | |
| 12 | $(Ca_{2.55}Na_{0.05})_{\sum 3.00}Fe_{1.67}(Si_{2.78}Zr_{0.72}Nb_{0.17})_{\sum 3.67}O_{12}$ | | | | | | | | | | | | | |
| 13 | $Ca_{2.96}Fe_{1.62}(Si_{2.85}Nb_{0.35}Zr_{0.13}Ti_{0.01})_{\sum 3.34}O_{12}$ | | | | | | | | | | | | | |
| 14 | $Ca_{3.09}Fe_{1.78}(Si_{2.70}Nb_{0.31}Zr_{0.05})_{\sum 3.06}O_{12}$ | | | | | | | | | | | | | |

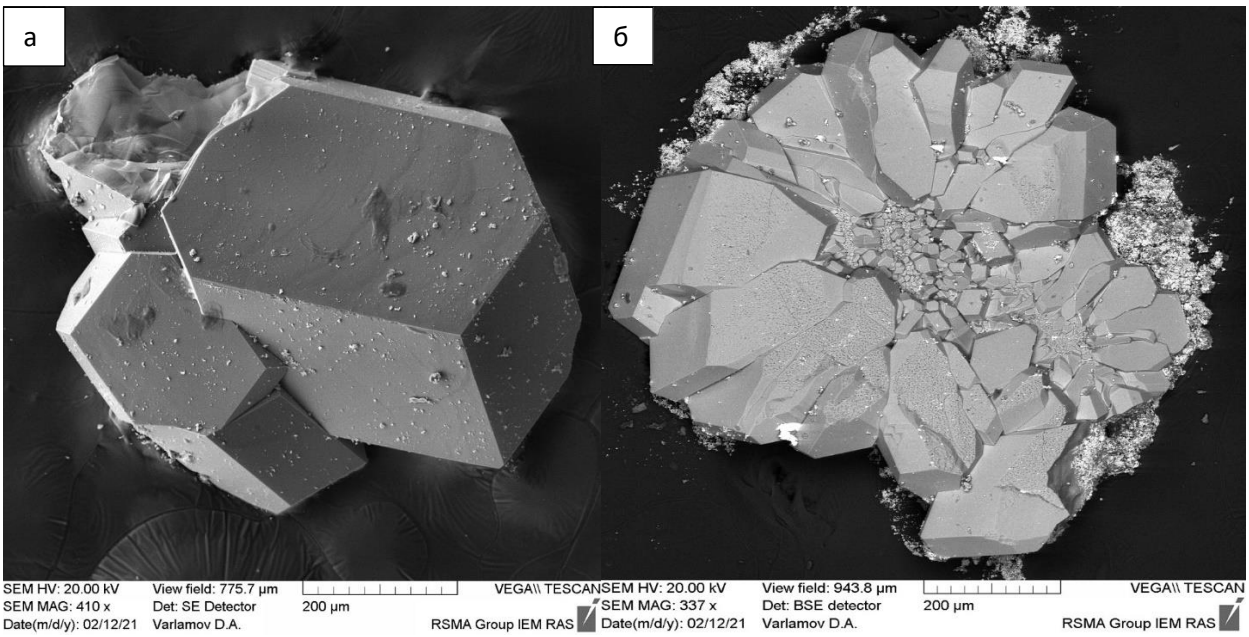



**Рис. 1.** Сростки кристаллов граната: а - опыт 0044; б - опыта 0045.

Таким образом, в ходе проведенных экспериментов установлено, что при повешении давления до 2.2 кбар в щелочных условиях при синтезе эвдиалита, появляются гранатовые фазы различного состава.

## Литература

Балякин К.В. Синтез цирконатов щелочноземельных металлов с применением механоактивации. 2015. Дисс. на соиск. степ. к.х.н., Апатиты, ИХТРЭМС КНЦ РАН, 137 с.

Сыч А.М., Голуб А.М. Ниобаты и танталаты трехвалентных металлов // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 3.

Edward S. Grew, Andrew J. Locock, Stuart J. Mills, Irina O. Galuskina, Evgeny V. Galuskin, Ulf Hålenius. IMA Report Nomenclature of the garnet supergroup // American Mineralogist, Volume 98, pages 785–811, 2013.

УДК 550.4.02

**СИНТЕЗ ЭВДИАЛИТОПОДОБНЫХ ФАЗ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

**Ковальская Т.Н.[1], Ермолаева В.Н.[1], Калинин Г.М.[1], Варламов Д.А.[1], Ковальский Г.А.[1,2], Чайчук К.Д.[1]**

*[1]Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область; [2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва (tatiana76@iem.ac.ru)*

**HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF EUDIALITE PHASES**

**Kovalskaya T.N.[1], Ermolaeva V.N.[1], Kalinin G.M.[1], Varlamov D.A.[1], Kovalskiy G.A.[1,2], Chaichuk K.D.[1]**

*[1]D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district; [2]M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (tatiana76@iem.ac.ru)*

**Abstract:** This work is devoted to the synthesis of eudialite and the possibility of entering into its structure Nb, Ti, La, Sr with the formation of eudialite-like phases. Experiments on the synthesis of eudialite were carried out in platinum ampoules with a diameter of 4-5 mm on high-pressure gas installations at a temperature of 550-650°C and a pressure of 1.8-2.2 kbar in accordance with the assumed physic-chemical conditions for the formation of pegmatites of the Lovozero and Khibiny massifs.

*Keywords: eudialite, synthesis, hydrothermal conditions, alkaline pegmatites*

На данный момент процесс выделения из эвдиалита катионов металлов и его разложения достаточно глубоко изучен и описан (Смирнова и др., 2015, Smirnova et al., 2015). Однако синтез его представляет из себя проблему, ввиду малой изученности условий его образования, и является актуальной задачей для экспериментальной минералогии.

Эвдиалит является кольцевым цирконосиликатом натрия, кальция, с идеальной формулой – $Na_{15}Ca_6Fe^{2+}3Zr_3(Si_{26}O_{73})(O,OH,H_2O)_3(Cl,OH)_2$ (Rastsvetaeva et al., 2020). В его составе могут содержатся примеси Nb, Ta, REE, S, Y и др. Кристаллическая структура эвдиалита крайне сложна, поскольку имеется два типа колец из кремнекислородных тетраэдров: тройное и девятерное. Он встречается только среди магматических щелочных пород (нефелиновых сиенитов) и в пегматитовых обособлениях в парагенезисе с нефелином, полевыми шпатами и т. д. в ультращелочных массивах (Ловозерский, Хибинский и др.) (Яковенчук и др., 1999). Известны породы с настолько значительным его распространением, что он становится породообразующим, например, эвдиалитовый луяврит. Крупные месторождения находятся в Хибинском и Ловозерском щелочных массивах (Кольский полуостров). Также месторождения имеются на территории Канады, США, Гренландии и Норвегии.

Исследуемые образцы были синтезированы из стехиометрически упрощенных гелей эвдиалитового состава с использованием следующих реактивов: CaO, $Fe_2O_3$, $ZrOCl_2*8H_2O$, $Nb_2O_5$ аморфный $SiO_2$. Натрий вводился в систему через водный раствор NaOH (46 мас.%) в объёме соответствующем стехиометричному количеству Na к массе геля из расчета на формулу эвдиалита, что отвечает ультращелочнным условиям его образования. Также в систему добавлялся флюид - 1M NaCl в соотношении навеска/флюид 10/1 по массе. В качестве затравочного материала использовался природный эвдиалит Ловозерского массива (пегматит северного карьера рудника Умбозеро) в количестве 1 % от массы изначальной реакционной смеси и флюидов, состава: $(Na_{14.03}K_{0.24})_{14.27}Ca_{3.34}(Fe^{2+}_{2.30}Mn_{0.60})_{2.90}(Zr_{3.23}Ti_{0.24})_{3.47}(Si_{0.81}Nb_{0.19})(Si_{25}O_{73})Cl_{1.08}S_{0.12}$.

Опыты по синтезу проводились в платиновых ампулах диаметром 4 мм на газовых установках высокого давления, при температурных режимах: 600-550°C и 650-600°C (низ - верх ампул с реакционной смесью), и давлении 1,8 и 2 кбар соответственно, что сопоставимо с предполагаемыми физико-химическими условиями образования пегматитов Ловозерского и Хибинского массивов (Агеева и др.; 2002, Пеков, 2004). Длительность опытов составляла 10 суток,

В результате экспериментов были получены кристаллические агрегаты бежево-зелёного цвета, размер отдельных кристаллов достигал 40 мкм (рис. 1). В ходе детального микроскопического изучения при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCA Xsight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими

спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+, а также в ходе расшифровки спектров рентгенофазового анализа в опытах, где в качестве флюида был использован 1М раствор NaCl, при P-T параметрах: 600-550ºC / 1,8 кбар, была обнаружена типичная ассоциация щелочных пегматитов - эгирин + эльпидит + эвдиалит (состава: $Na_{15}Ca_6(Fe^{2+},Mn^{2+})_3(Zr,Nb)_3[Si_{25}O_{73}](O,OH,H_2O)_3(Cl,OH)_2$ (табл. 1)) + петразит, соответствующая пегматитам Ловозерского массива.

**Таблица 1.** Химический состав (мас. %) природных и синтетических эвдиалитов.

| | Опыт с NaCl + NaOH | | Опыт с NaOH | |
|---|---|---|---|---|
| компонент | затравка | Синтезированный эвдиалит | затравка | Синтезированный эвдиалит |
| $SiO_2$ | 53,56 | 49.91 | 53.81 | 51.02 |
| $ZrO_2$ | 18.59 | 14.12 | 17.43 | 14.89 |
| $TiO_2$ | 0.07 | 0.05 | 0.1 | 0.08 |
| $Al_2O_3$ | 0.24 | 0.09 | 0.19 | 0.15 |
| $Fe_2O_3$ | 0.28 | 1.61 | 0.25 | 1.18 |
| CaO | 15,41 | 17,41 | 15,01 | 16.23 |
| $Na_2O$ | 7,84 | 11,50 | 7,73 | 11.17 |
| SrO | 0,79 | 0,49 | 0,75 | 0.55 |
| $Nb_2O_5$ | 0,82 | 2,57 | 2,80 | 3.68 |
| $La_2O_3$ | 0,25 | 0,15 | 0,23 | 0,11 |
| $Ce_2O_3$ | 0,25 | 0,19 | 0,20 | 0,13 |
| Cl | 1.8 | 1.05 | 1.16 | 0,65 |
| Total | 99,2 | 98.75 | 97,6 | 99.83 |

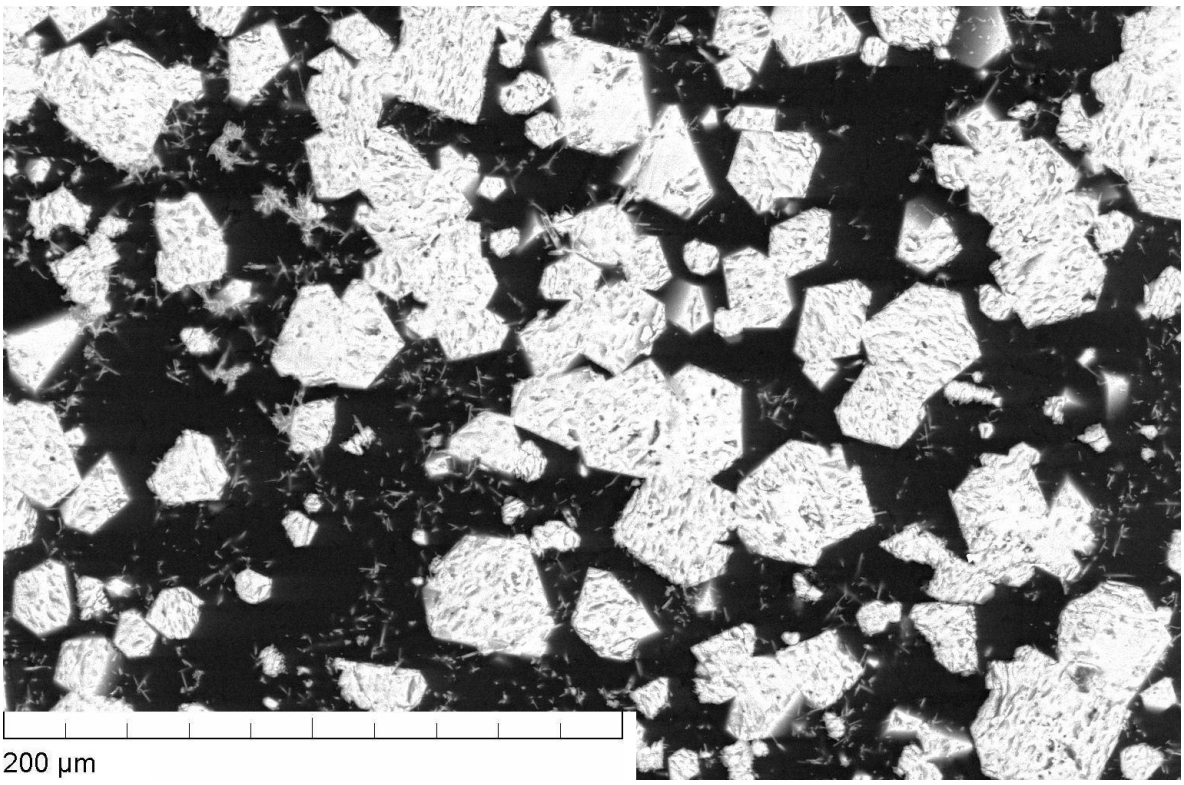



**Рис. 1.** Синтезированный эвдиалит (Опыт с NaCl + NaOH).

Данные, полученные в ходе работы, показали, что новообразованный эвдиалит отличен по составу от изначального (затравки), и что при кристаллизации происходит вхождение ниобия в его структуру, а также происходит обогащение нового эвдиалита церием, титаном, лантаном и стронцием, миграция которых, из завтравки, возможно, обусловлена увеличением их подвижности в ультращелочной среде флюида.

**Литература**

Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Pekov I.V., Schäfer Christof, Van K.V. New Data on the Isomorphism in Eudialyte-Group Minerals. Crystal Chemistry of Eudialyte-Group Members with Na Incorporated into the Framework as a Marker of Hyperagpaitic Conditions. //Minerals 2020, 10, 587, P. 2-16.

Smirnova T.N., Pekov I.V., Varlamov D.A., Kovalskaya T.N., Bychkov A.Y. and Bychkova Y.V. Specific features of eudialyte decomposition in oxalic acid. In: Alkaline Magmatism of the Earth and Related Strategic Metal Deposits Proceedings of XXXII International Conference, 2015, pp. 119–121.

Агеева О.А., Боруцкий Б.Е., Хангулов В.В. Эвдиалит как минералого-геохимический индикатор метасоматических процессов при формировании пород комплекса пойкилитовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива. // Геохимия. 2002. № 10. С. 1098–1105.

Пеков И.В., Подлесный А.С. Минералогия Кукисвумчоррского месторождения (щелочные пегматиты и гидротермалиты). Москва. Ассоциация Экост, Минералогический Альманах, выпуск 7, 2004. 176 с.

Смирнова Т.Н., Пеков И.В., Варламов Д.А., Ковальская Т.Н., Бычков А.Ю., Бычкова Я.В. О химизме и стадийности процессов фазообразования при кислотном разложении эвдиалита (по экспериментальным данным). // Онтогения, филогения, система минералогии. Материалы Всероссийской конференции, Миасс, 2015, С. 167–170. Институт минералогии УрО РАН Миасс, 2015.

Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. Изд. “Земля”, 1999. 326 с.

УДК 549.621.95

**СИНТЕЗ СУБКАЛЬЦИЕВОГО ХРОМИСТОГО ПИРОПА В ПРИСУТСТВИИ PR-SM-СОДЕРЖАЩЕГО ФЛЮИДА.**

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

**SYNTHESIS OF A SUBCALCIC Cr-RICH PYROPE IN THE PRESENCE OF Pr-Sm-FLUID.**

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

**Abstract.** The paper presents the results of experimental study aimed at the synthesis of subcalcic Cr-rich pyrope in a model ultramafic system in the presence of a predominantly aqueous fluid containing light rare earth elements (REE) - Pr and Sm. The experiments were carried out using a multi-anvil high-pressure apparatus of the “split-sphere” type (BARS) at a pressure of 5 GPa and a temperature of 1300 ºC. As a result, grains of low-Ca Cr-rich pyrope were obtained in association with a highly magnesium olivine, orthopyroxene, and Cr-spinel. The synthesized garnet contained both microelements introduced into the system and is characterized by the REE zoning. The experiments indicate that significant amounts of light REEs incorporate the subcalcic Cr-pyrope, which is in a good agreement with the REE distribution typical for natural peridotitic garnets associating with diamond.

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

Развитие существующих моделей, описывающих процессы, происходившие в мантийных условиях под древними кратонами, требует решения ряда актуальных проблем, которые до сих пор остаются дискуссионными. К разряду таких проблем следует отнести образование низкокальциевых (субкальциевых) высокохромистых пиропов. Субкальциевые гранаты (Sobolev et al., 1973), являются минералами-индикаторами алмаза. Обсуждая вопрос химического состава субкальциевых высокохромистых пиропов, следует остановиться на особенностях распределения в них редкоземельных элементов (РЗЭ). Известно, что пироповые гранаты являются основным концентратором микроэлементов в мантийных перидотитах (Shimizu, Sobolev, 1995). Особого внимания заслуживает специфической формы синусоидальная кривая распределения РЗЭ, которая наиболее характерна для гранатов гарцбургитовой серии из включений в природных алмазах. Эта кривая имеет ярко выраженный “горб” в районе легких РЗЭ, чаще всего Pr, а далее следует прогиб в сторону средних РЗЭ (Dy, Ho), после чего снова наблюдается положительный рост концентраций в сторону тяжелых РЗЭ (Stachel et al., 2004).

Имеющиеся многочисленные данные по изучению природных образцов нередко интерпретируются противоречиво, в связи с этим, встает вопрос экспериментальной проверки тех или иных предположений. Экспериментальных данных, демонстрирующих кристаллизацию субкальциевых высокохромистых гранатов в системах, моделирующих природные парагенезисы, к настоящему времени получено совсем немного. Это, в первую очередь, касается экспериментального моделирования характерных кривых распределения редкоземельных элементов в гранате. В существующих работах, направленных на синтез гранатсодержащих ассоциаций, многие из которых уже стали классическими (Malinovsky and Doroshev, 1975; Girnis and Brey, 1999; Zou and Irifune, 2012), авторы исследовали системы с ограниченным числом компонентов. Представляется актуальным проведение экспериментальных исследований с введением в ростовую систему граната отдельных РЗЭ. В представленной работе нами были выполнены экспериментальные исследования по кристаллизации высокохромистых гранатов в модельной ультраосновной системе при взаимодействии природного серпентина, хромита и корунда в присутствии флюида, содержащего Pr и Sm.

Эксперименты были проведены на аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН. Ячейки высокого давления были изготовлены на основе тугоплавкого оксида $ZrO_2$ (ХЧ). Параметры проведения экспериментов: давление 5 ГПа, температура 1300ºС, длительность 20 часов. Погрешность измерения давления и температуры принимали равной ± 0.2 ГПа и ± 25ºС, соответственно. Нагревание образцов производили путем плавного повышения температуры в ячейке, а охлаждение образцов осуществляли закалкой. Методические особенности и детали приведены в работе (Чепуров и др., 2012).

Основными материалами для экспериментов были природные серпентин-антигорит, хромит и корунд. Серпентин для экспериментов был выбран в качестве модельной среды ввиду того, что при его разложении формируется ассоциация высокомагнезиального оливина и ортопироксена, а также водный флюид (Ulmer, Trommsdorff, 1995). Таким образом, в эксперименте образец представлял собой модельный гарцбургит и водный флюид в межзерновом пространстве. Источником хрома был природный хромит. Химический состав исходных компонентов приведен в Таблице 1. В качестве источника РЗЭ были добавлены два РЗЭ: Pr и Sm. Анализ синтезированных минералов после экспериментов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA LMU и X-ray микроанализатора JXA-8100.

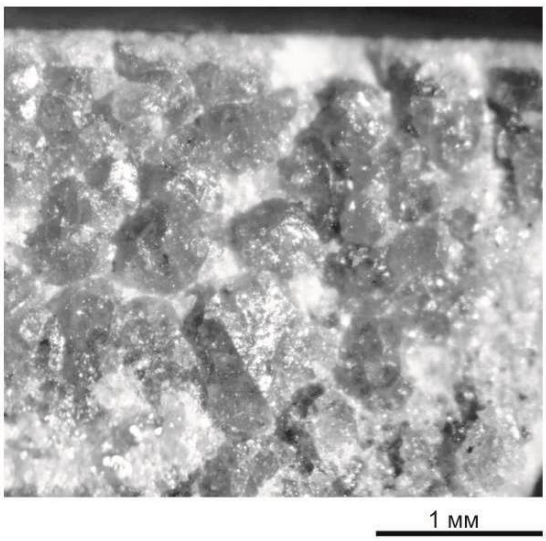



Рис. 1. Сростки крупных зерен синтезированного хромистого пиропа, содержащие редкоземельные элементы.

**Таблица 1.**
Химический состав исходных компонентов (мас.%).

| | Серпентин | Хромит |
|---|---|---|
| $SiO_2$ | 41.53 | 0.00 |
| $TiO_2$ | 0.02 | 0.67 |
| $Al_2O_3$ | 0.95 | 6.10 |
| $Fe_2O_3$ | 2.74 | 26.97 |
| $Cr_2O_3$ | 0.00 | 54.04 |
| MnO | 0.14 | 0.00 |
| MgO | 42.15 | 11.51 |
| CaO | 0.05 | 0.00 |
| $Na_2O$ | 0.30 | 0.00 |
| $K_2O$ | 0.02 | 0.00 |
| $P_2O_5$ | 0.00 | 0.00 |
| ппп | 12.42 | - |
| Total | 100.32 | 99.22 |

В образцах после опытов были обнаружены следующие фазы: оливин, ортопироксен, гранат, шпинель. Оливин преобладал в образце, а ортопироксен присутствовал в подчиненном количестве. Синтезированная шпинель, как и в предыдущих экспериментах (Chepurov et al., 2018), представлена отдельными зернами размером менее 100 мкм. Шпинель содержит до 61 мас.% $Cr_2O_3$. Гранат представлен сростками ограненных зерен (Рис. 1.) фиолетового цвета. По химическому составу гранат соответствует низкокальциевому хромистому пиропу; содержание хрома находится в интервале 5-7 мас.% $Cr_2O_3$. Содержание кальция в гранате не превышает 3 мас.% CaO. В синтезированном гранате выявлено присутствие обоих добавленных в систему РЗЭ: содержание Pr составляет в среднем 0.2 мас.% $Pr_2O_3$. Содержание Sm выше, и достигает 0.5 мас.% $Sm_2O_3$. Присутствие Pr и Sm наиболее четко проявляется в режиме элементного картирования (Рис. 2.).

Результаты экспериментов продемонстрировали кристаллизацию низкокальциевого высокохромистого пиропа в ассоциации с минералами ультраосновного парагенезиса. Состав фаз в образцах был близок к природным дунит-гарцбургитам: высокомагнезиальный оливин, преобладающий в основной массе образцов, ассоциировал с ортопироксеном и хромистой шпинелью. Синтезированный гранат по химическому составу близок к природным аналогам из включений в алмазах гарцбургитовой ассоциации. Высокая хромистость новообразованных гранатов также типична для природных образцов. Кристаллизация минералов в эксперименте происходила при участии флюида преимущественно водного состава, который был обогащен основными петрогенными компонентами, а также добавленными в систему РЗЭ.

Эксперименты свидетельствуют, что водный флюид транспортировал оба добавленных в систему РЗЭ. Добавленные “легкие” РЗЭ заметно проявились как в центральных, так и в периферийных частях зерен. Гранаты, полученные в опытах, по составу главных элементов близки к пиропам из включений гарцбургитового парагенезиса в природных алмазах, для которых типична так называемая “синусоидальная” форма кривой распределения РЗЭ с повышенным содержанием “легких” РЗЭ (Stachel et al., 2004).

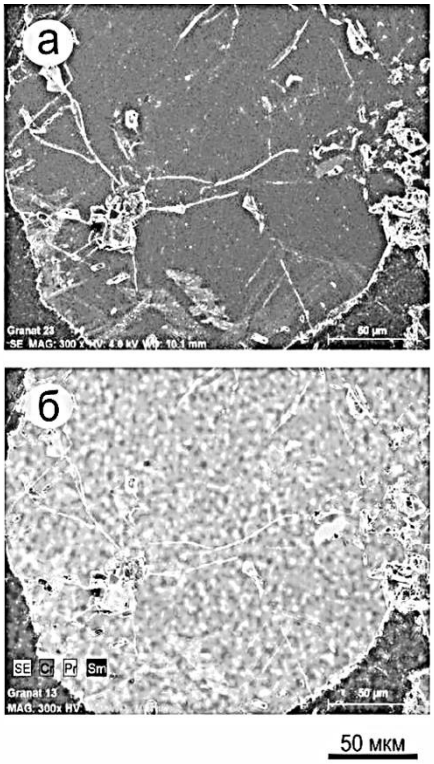



Рис. 2. Микрофотография зерна граната (а) и распределение катионов в гранате (б): светлые участки соответствуют повышенным содержаниям Sm и Pr.

Синтезированные гранаты демонстрируют существенное содержание РЗЭ в структуре. Более высокие концентрации Sm по-сравнению с Pr, определенные в синтезированном гранате, согласуются с существующими взглядами на индивидуальные особенности вхождения РЗЭ в ряду Ce-Lu, которая многократно обсуждалась (Carlson et al., 2014).

Выполненное исследование демонстрирует, что в истощенной ультраосновной системе флюид преимущественно водного состава является благоприятной средой для кристаллизации граната, по химическому составу близкого к субкальциевому хромистому пиропу, минералу-индикатору алмаза. При этом содержание Pr и Sm в гранате зависит, главным образом, от их содержания в ростовой среде. Таким образом, полученные экспериментальные данные указывают на возможность вхождения существенного количества “легких” РЗЭ в субкальциевый хромистый пироп, что хорошо согласуется с наблюдаемыми содержаниями РЗЭ в природных перидотитовых гранатах, ассоциирующих с алмазами.

*Эксперименты были выполнены в рамках государственного задания ИГМ СО РАН.*

**Литература**

Чепуров А.И., Томиленко А.А., Жимулёв Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Ковязин С.В., Тимина Т.Ю., Сурков Н.В. Консервация водного флюида во включениях в минералах и межзерновом пространстве при высоких P-T параметрах в процессе разложения антигорита. Геология и геофизика, 2012, 53, № 3, 305-320.

Carlson W.D., Gale J.D., Wright K. Incorporation of Y and REEs in aluminosilicate garnet: Energetics from atomistic simulation. *American Mineralogist, 2014, 99, 1022–1034.*

Chepurov A.A., Dereppe J.M., Turkin A.I., Lin V.V. From subcalcic pyropes to uvarovites: experimental crystallization of Cr-rich garnets in ultramafic systems with presence of Ca-bearing hydrous fluid. Neues Jahrbuch für Mineralogie, 2018, 195(1), 65-78.

Girnis A.V., Brey G.P. Garnet-spinel-olivine-orthopyroxene equilibria in the $FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-Cr_2O_3$ system: II Thermodynamic analysis. European Journal of Mineralogy, 1999, 11, 619-636.

Malinovsky Yu., Doroshev A.M., Ran E.N. Stability of Cr-bearing garnets of the pyrope–knorringite series; in *Experimental Studies in Mineralogy (1974–1975),* Ed. by V.S. Sobolev and A.A. Godovikov (IGG SO AN SSSR, Novosibirsk, 1975), 110-115.

Shimizu N., Sobolev N.V. Young peridotitic diamonds from the Mir kimberlite pipe. Nature, 1995, 375, 394-397.

Sobolev N.V., Lavrent'ev Yu.G., Pokhilenko N.P., Usova L.V. Chrome-rich garnets from the kimberlites of Yakutia and their parageneses. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1973, 40, № 1, 39-52.

Stachel T., Aulbach S., Brey G.P., Harris J.W., Leost I., Tappert R., Viljoen K.S. The trace element composition of silicate inclusions in diamonds: a review. Lithos, 2004, 77 (1–4), 1-19.

Ulmer P., Trommsdorff V. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. Science, 1995, 268, № 5212, 858-861.

Zou Y., Irifune T. Phase relations in $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ and formation of majoritic knorringite garnet at high pressure and high temperature. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 2012, 107, 197-205.

УДК 549.731.11

**ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И СТРУКТУРА БРУНОГАЙЕРИТА ($FE_2GEO_4$)**

**Сеткова Т.В.[1], Балицкий В.С.[1], Спивак А.В.[1], Искрина А.В.[1,2], Кузьмин А.В.[3], Бубликова Т.М.[1], Хасанов С.С.[3]**
*[1]ИЭМ РАН (Черноголовка), [2]МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва), [3]ИФТТ РАН (Черноголовка)*
*(setkova@iem.ac.ru)*

**HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND STRUCTURE OF BRUNOGEIERITE ($Fe_2GeO_4$)**

**Setkova T.V. [1], Balitsky V.S. [1], Spivak A.V. [1], Iskrina A.V.[1,2], Kuzmin A.V. [3], Bublikova T.M. [1], Khasanov S.S. [1,3]**
*[1]IEM RAS (Chernogolovka), [2]Lomonosov MSU (Moscow), [3]ISSP RAS (Chernogolovka)*
*(setkova@iem.ac.ru)*

**Abstract.** Brunogeierite crystals $(Fe^{2+})_2Ge^{4+}O_4$ up to 500 μm in size were obtained in autoclave at a temperature of 600/650 °C and a pressure of 100 MPa as a result of the interaction of a boric acid solution on a metal iron wire in the presence of germanium oxide ($GeO_2$). Synthetic brunogeierite crystallizes in the space group *Fd3m*, has a spinel structure with unit cell parameters: a = 8.3783 (6) Å, V = 588.12 (13) Å$^3$.

*Keywords: brunogeierite, spinel, synthesis, structure, hydrothermal solutions*

**Введение.** Редкий Ge-минерал бруногайерит со структурой шпинели впервые был найден нижней зоне окисления гидротермального месторождения полиметаллических руд месторождения Цумеб, Намибия (Otteman и Nuber 1972). Позднее был обнаружен еще в нескольких локациях Французских Пиренеев (Johan and Oudin 1986, Höll et al., (2007). Природные кристаллы имеют небольшие размеры, достаточные только для определения некоторых структурных характеристик (Welch et al., 2001). Вместе с тем принадлежность бруногейерита к структурному типу шпинели открывает возможность использовать его в различных областях технике. Так, например, наноразмерные кристаллы $(Fe)_2GeO_4$ находят применение технологиях создания материалов для литиевых и натриево-ионных аккумуляторов (Han et al., 2018). Помимо этого, германаты часто используются в качестве структурных аналогов высокобарных силикатов, поскольку они позволяют изучать фазовые превращения и структурное поведение при давлениях, которые более доступны экспериментально, чем для соответствующих силикатных систем. Это определяет актуальность искусственного получения кристаллов бруногайерита достаточного размера для определения физических свойств.

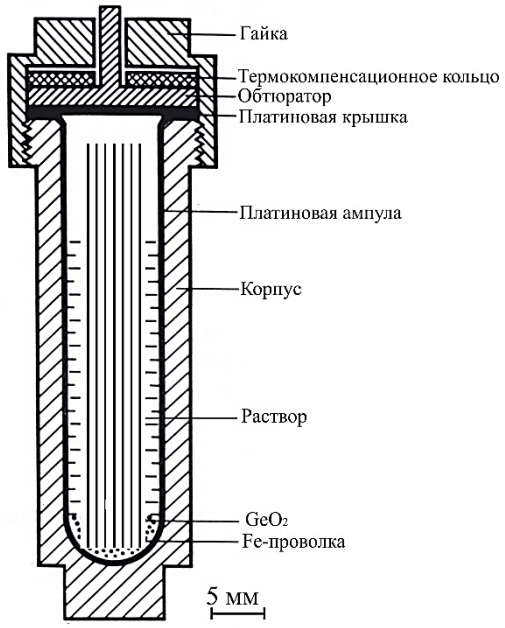



**Рис. 1.** Схема заполнения вкладыша в опытах по синтезу бруногайерита.

**Методы.** Синтез кристаллов бруногайерита проводили в термоградиентных гидротермальных условиях при температуре 600-650 °C и давлении 100 МПа в автоклавах, изготовленных из Cr-Ni сплава. Использовали вкладыши с платиновой футеровкой с внутренним объёмом 5 мл (Рис. 1). В качестве шихтового материала использовали железную проволоку и оксид германия, их отношение рассчитывали по стехиометрии бруногайерита 2:1. Проволока располагалась по всей длине вкладыша, оксид германия на дне. Во вкладыши загруженные шихтой заливали раствор 30 мас.% борной кислоты. Соотношение навеска раствор составляло 1:1. Вкладыши герметично запаивали, взвешивали и помещали в автоклав, вмещающий три вкладыша одновременно. Далее автоклав нагревали в электрической печи до температуры 650 (нижняя часть) и 600 °C (верхняя часть). Давление задавали коэффициентом заполнения вкладыша и оценивали по *P-V-T* диаграммам для чистой воды (Wagner and Pruss 2002). Продолжительность опытов составляла 20 дней. Продукты опытов и затравочные кристаллы

изучали под оптическим (МБС-10, ADF), поляризационным (Nikon Eclipse LV100pol) и цифровым сканирующем электронным (Tescan Vega II XMU) микроскопами. Состав новообразованных кристаллов определяли с помощью электронно-зондового микроанализа (Tescan Vega II XMU). Структурные характеристики уточняли на Rigaku Oxford Diffraction “Gemini R” CCD с MoKα (λ=0.71073 Å).

**Результаты.** В результате опытов были получены кристаллы бруногайерита размером от 50 до 500 мкм темно-коричневого цвета. Кристаллы образовывались поимущественно на поверхности железной проволоки (Рис. 2а). Самые крупные кристаллизуются в верхней ростовой зоне, где пересыщение относительно оксида германия больше. Габитус кристаллов сложен в основном гранями октаэдра {111}, с широким развитием двойникования по шпинелевому закону, реже присутствуют грани ромбододекаэдра {110} (Рис. 2б).

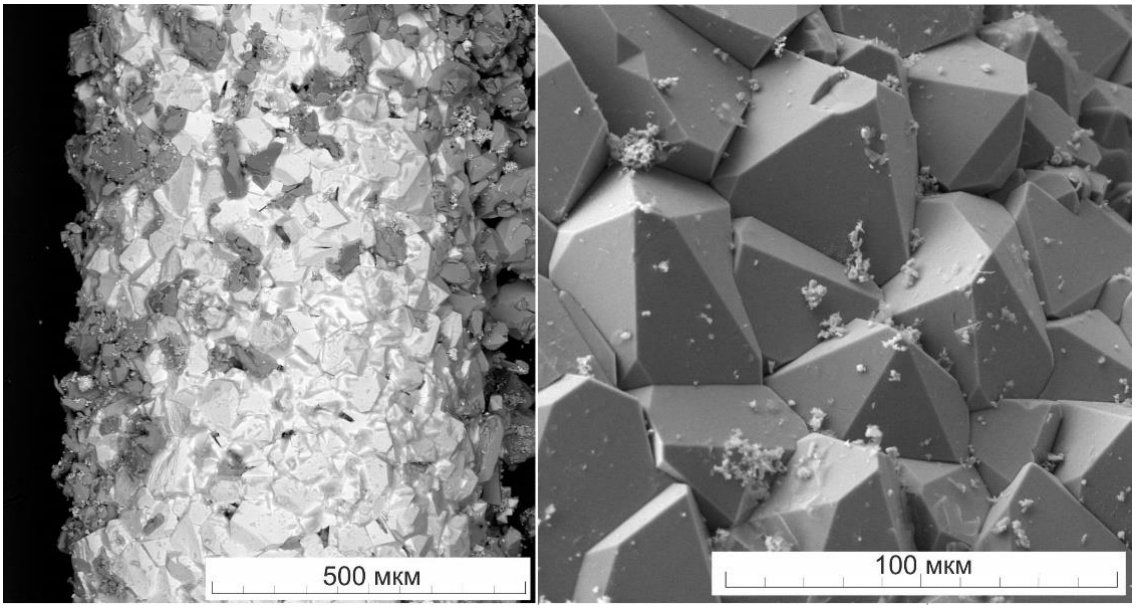



**Рис. 2.** Кристаллы бруногайерита, образованные на железной проволоке (а) в растворе борной кислоты при 600/650 °С и давлении 100 МПа, увеличенное изображение (б).

Синтетический бруногайерит кристаллизуется в пространственной группе *Fd3m* с параметрами решетки $a$ = 8,3783(6) Å; $V$ = 5,608 Å$^3$; $Z$ = 8 (Таблицы 1-2). Оксиды семейства шпинелей имеют общую формулу $AB_2O_4$, где катион $B$ координируется в октаэдрах с общими ребрами, а катион $A$ занимает тетраэдры. Уточненная заселенность позиций указывает на то, что Ge и Fe полностью упорядочены в позициях A и B соответственно, т. е. $Fe_2GeO_4$ является нормальной шпинелью (Welch et al., 2001). Нормальная структура шпинели состоит из кубического плотноупакованного массива атомов кислорода с двухвалентными катионами VI ($Fe^{2+}$), занимающими половину октаэдрических промежутков, и четырехвалентными катионами IV ($Ge^{4+}$), занимающими одну восьмую тетраэдрических промежутков. Расстояния связей Ge–O и Fe–O в структуре синтетического кристалла бруногейерита составляют 1,782(10) и 2,113(6) Å соответственно. Согласно теоретическим расчетам, эти расстояния должны быть равны сумме ионных радиусов и составлять составляют 0,39 + 1,38 = 1,77 Å для Ge–O и 0,78 + 1,38 = 2,16 Å для Fe–O. В то же время полученные ранее данные о расстоянии связей в природном образце бруногейерита показали соответствие расчетным (Welch et al., 2001).

**Выводы.** Кристаллы бруногайерита со структурой шпинели были получены впервые в гидротермальных условиях при температуре 600/650 С и давлении 100 МПа в результате взаимодействия раствора борной кислоты с железной проволокой в присутствии гексагонального оксида германия. Уточненные структурные характеристики полученных кристаллов находятся в соответствии с данными для природного и синтетического поликристаллического бруногайерита (Welch et al., 2001, Strobel et al., 1980). Размеры кристаллов и их количество позволяет провести дополнительные исследования физический свойств синтетического бруногайерита, изучение которых планируется провести в будущем.

**Таблица 1**. Кристаллографические характеристики, параметры эксперимента и результаты уточнения структуры бруногайерита Fe2GeO4.

| | |
|---|---|
| Молекулярный вес | 248.29 |
| Симметрия, пр. гр., Z | Кубическая, *Fd3m* |
| a, b, c, Å | 8.3783(6), 8.3783(6), 8.3783(6) |
| V, $Å^3$ | 588.12(13) |
| Z | 8 |
| F(000) | 928 |
| ρ, г/$см^3$ | 5.608 |
| Излучение λ, Å | MoKα, 0.71073 |
| T, (K) | 258(20) |
| Размер образца, мкм | 112x69x49 |
| Дифрактометр | Rigaku Oxford Diffraction “Gemini R” CCD |
| Θmin - Θmax, град | 6.9-32.4 |
| Пределы h, k, l | $-21 \le h \le 10$, $-11 \le k \le 9$, $-12 \le l \le 12$ |
| $R_{int}$ | 0.0543 |
| GooF | 1.152 |

**Таблица 2.** Сравнение размерных характеристик бруногайерита.

| Образец | a(Å) | V(Å3) | Cell content (Z) | Плотность | Ссылка |
|---|---|---|---|---|---|
| Природный (Цумеб, Намибия) | 8.4127(7) | 595.4(1) | 8 | - | Welch et al., 2001 |
| Синтетические поликристаллы | 8.4118 | 595.2 | 8 | Рас. 5.54<br>Зн. 5.51 | Strobel et al., 1980 |
| Синтетический монокристалл | 8.3783(6) | 588.12(13) | 8 | 5.608 | Это исследование |

*Работа выполнена в рамках государственных заданий АААА-А18-118020590140-7 и АААА-А18-118020590140-6 Института экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук.*

**Литература**

Höll R, Kling M, Schroll E, Metallogenesis of germanium – a review. Ore Geol Rev 30 (2007): 145–180.

Jinzhi Han, Jian Qin, Lichao Guo, Kaiqiang Qin, Naiqin Zhaoa, Chunsheng Shi, Enzuo Liua, Fang He, Liying Ma, Chunnian He, Ultrasmall Fe2GeO4 nanodots anchored on interconnected carbon nanosheets as high-performance anode materials for lithium and sodium ion batteries. Applied Surface Science 427 (2018): 670–679.

Johan Z, Oudin E, Présence de grenats, $Ca_3Ga_2(GeO_4)_3$, $Ca_3Al_2[(Ge,Si)O_4]_3$ et dun equivalent ferrifère, germanifère et gallifère de la sapphirine, $Fe_4(Ga,Sn,Fe)_4(Ga,Ge)_6O_{20}$, dans la blende des gisements de la zone axiale pyrénéenne. Conditions de formation des phases germanifères et gallifères. C R Acad Sci Paris Série II 303 (1986): 811–816.

Ottemann J, Nuber B, Brunogeierit, ein Germanium Ferritspinell von Tsumeb. Neu Jb Mineral, Mh (1972): 263–267.

Strobel P, Koffyberg F P, Wold Aa, Electrical and Optical Properties of High-Purity p-Type Single Crystals of $GeFe_2O_4$, J. Solid State Chem. 31 (1980): 209–216.

Wagner W., Pruss A.J. Phys. Chem. Ref. Data. 31 (2) (2002) : 387.

Welch MD, Cooper MA, Hawthorne FC, The crystal structure of brunogeierite, Fe2GeO spinel. Mineral Mag 65 (2001): 441–444.

УДК 550.8.01

# О МЕХАНИЗМЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ УПРУГОЙ ЭНЕРГИИ В ЗЕМНОЙ КОРЕ ДЛЯ АКТИВИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

**Кузин А.М.**
*Институт проблем нефти и газа РАН. Москва. (amkouzin@ya.ru)*

# ON THE MECHANISM OF ELASTIC ENERGY CONVERSION IN THE EARTH'S CRUST FOR ACTIVATION OF CHEMICAL REACTIONS

**Kouzin A.M**.
*Oil and Gas Research Institute RAS. Moscow (amkouzin@ya.ru)*

**Abstract.** The article proposes a model explaining the unevenness of the concentration of minerals in the geoenvironment. The accumulation of elastic energy occurs only in mechanically rigid blocks. Its source in the geoenvironment is constantly existing stress and strain waves. In the upper part of the consolidated crust, the fluid prevails in the gas phase, and in the lower crust, it is in the liquid phase. Thus, the fluid layering in the crust forms a natural electrical capacitor. Its charging is carried out due to the transition of elastic energy into electrical energy in oxygen atoms. The low polarizability of oxygen atoms provides elastic and electromagnetic energy transfer; therefore, this transition will be most preferable in the geoenvironment. The presence of this transition is confirmed by observational data on earthquake sources.

*Keywords: concentration of minerals, elastic and electric energy, oxygen atoms, fluid layering*

В настоящее время фундаментальной проблемой остается объяснение неравномерного распределения концентраций полезных ископаемых в земной коре. Формы переноса вещества (растворы, расплавы, твердотельный переход) позволяют наметить один общий источник энергии, контролирующий это неравномерное распределение. На большом фактическом материале было показано, что крупнейшие фанерозойские месторождения «гранитоидного класса» формировались при переработке древней континентальной коры (Ткачев, Рундквист, 2009). Рудные объекты достаточно равномерно распределены по поверхности континентов, что свидетельствует о коровом происхождении рудной минерализации. Её источником металлов должна являться сама земная кора, в противном случае никакой, даже относительной равномерности в распределении рудных объектов ожидать нельзя. Наиболее сильным аргументом является то, что рудные объекты, особенно крупные, в пространстве тесно ассоциируют с областями пониженных концентраций основных металлов, которые интерпретируются как зоны мобилизации и выноса вещества (Лось, Гольдберг, 2019). Пространственно-сопряжённые области накопления и выноса металлов характеризуются как металлогенические системы. Они фиксируются геохимическими положительными и отрицательными аномалиями. Размеры рудообразующих систем варьируют от $n\times10^{4–6}$ км$^2$ (рудные провинции, районы) до $n\times10^{1–2}$ км$^2$ (месторождения), причём системы более низких уровней «вкладываются» в зоны накопления систем более высокого уровня. Такое «вложение» показано на рис 1.

Несоответствие областей выноса-накопления элементов с какими-либо геологическими структурами и экспериментальные данные по электрохимическому извлечению элементов из минералов, послужило обоснованием электрохимического механизма миграции и локализации элементов с образованием рудных месторождений (Гольдберг, 2019).

В диэлектриках под действием давления формируется потенциал электрического поля. В области сжатия появляются свободные электроны: двухвалентный ион кислорода теряет электрон и превращается в отрицательный ион. Эти ионы уходят из области сжатия. В результате полярно сжатый блок горных пород превращается в электрическую батарею. В эксперименте, приведенном при сжатии образца габбро 10 см$^3$ до 50 MPa (500 атм), был зафиксирован электрический ток до 300 pA (где p -$10^{-6}$). Экстраполируя эти данные на подобные процессы в земной коре, можно считать, что внешний ток для блока габбро объемом 1 км$^3$ может достигать 105 A. Появление на границе сжатого блока некомпенсированных зарядов должно вызвать компенсацию этих зарядов из внешней среды, в том числе электромиграцию элементов вокруг и внутри сжатого блока пород. Другим типом источника электрической энергии является движение флюидов. Такой фильтрационный источник может обладать высокой интенсивностью в тектонически активных районах (Гольдберг, 2019).

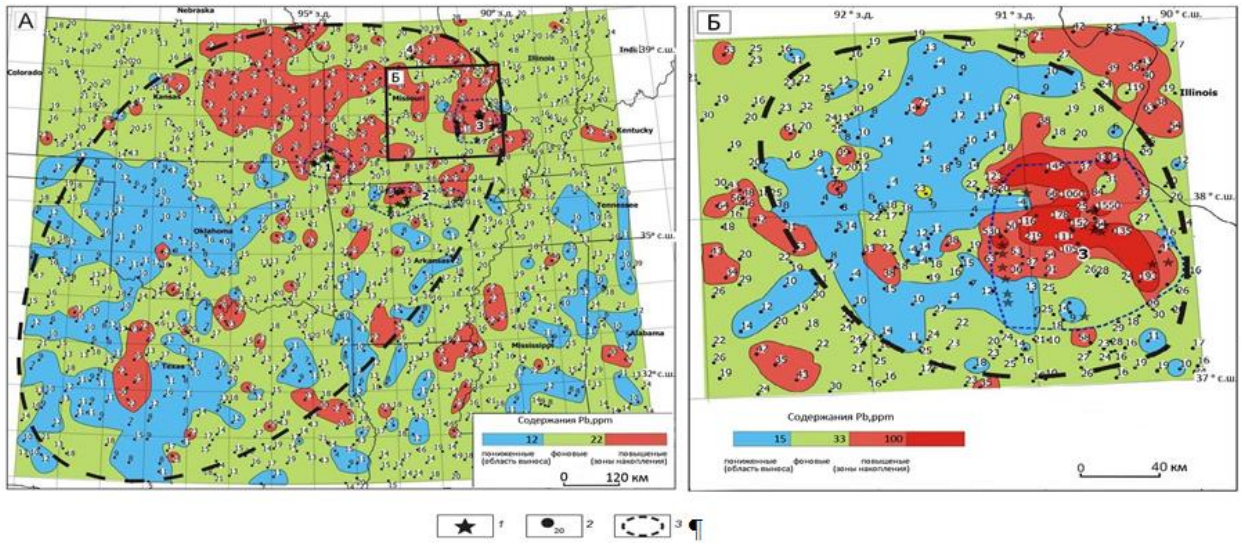



**Рис. 1.** Геохимические системы рудной провинции Миссисипи (А) и рудного района Southeast (Б) (Лось, Гольдберг, 2019): 1 – рудные месторождения; 2 – точки отбора проб; 3 – граница геохимических (металлогенических) систем; 1–3 –рудные кластеры (узлы); рудные районы на А: 1–Tri-State, 2–Northern Arkansas, 3–Southeast region

В нефтяной геологии проблема концентрации органического вещества не менее актуальна, чем рудной минерализации. Схожесть проблем дает основание полагать, что должно быть общее решение для механизма концентрации полезных ископаемых.

Накопление упругой энергии происходит только в механически жестких блоках. Её источником в геологической среде являются постоянно действующие волны напряжений и деформаций (Маламуд, Николаевский, 1989).

Только в жесткой среде могут длительное время существовать каналы миграции для флюида и его накопления в резервуарах (Кузин, 2015).

Природа перехода упругой энергии в электрическую заложена в свойствах атома кислорода. Кислород организует химические связи во всех породообразующих минералах, кислород входит в состав воды, тем самым образуется общность свойств между твердой и жидкой фазой геосреды. Низкая поляризуемость атомов кислорода обеспечивает упругий и электромагнитный способы передачи энергии. Таким образом, этот переход происходит в самих кислородных связях вещества и, следовательно, и является наименее энергетически затратным.

Наличие этого перехода подтверждают данные наблюдений по очагам землетрясений, где этот переход зарегистрирован инструментально.

Повышенная сейсмичность наблюдается на ряде месторождений (углеводородов и рудной минерализации) флюидного генезиса в различных по истории развития и составу комплексах пород. Сейсмические события регулярно фиксируются в рудных узлах Воронежского кристаллического массива, Хибин и др.

В дилатансионно-диффузной модели (ДД-модель) очага землетрясений (Рис. 2) рост дилатансии сопровождается падением электросопротивления (Рис. 2а). ДД-модель без дополнительных допущений описывает возникновение сейсмического процесса при насыщении области будущего очага газом и значительного роста внешнего напряжения. На стадии I внешнее напряжение может возрастать очень незначительно, а внутренние растет за счет увеличения объема газовой фазы. Газ может накапливать огромную потенциальную энергию. На стадии II происходит упрочнение горных пород при увеличении объема за счет поступления газа, Vp падает, Vs растет или остается постоянной. На стадии III за счет увеличения объема и деформаций в очаг (резервуар) начинает просачиваться вода, Vs начинает уменьшаться, Vp может возрастать, оставаться постоянной, или падать, но значительно меньше Vs.

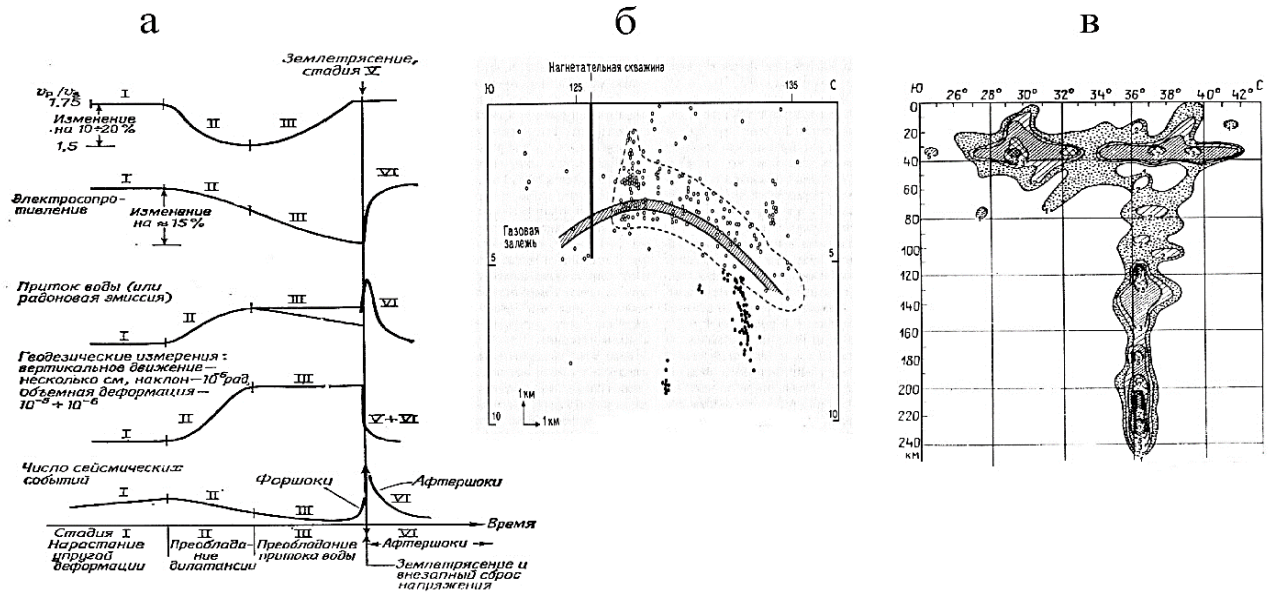



**Рис. 2.** а - Изменения физических параметров в дилатансионно-диффузионной модели (ДД -модель) Обобщенная модель. Римскими цифрами обозначены различные стадии сейсмического процесса (Касахара, 1985). б - Вертикальный разрез через залежь газового месторождения Лак. Черными кружками обозначены гипоцентры сейсмических событий ниже залежи, белыми кружками гипоцентры выше залежи (Грассо, Волан, Фурментро, Мори; 1994). в - Распределение плотности очагов землетрясений в литосфере Индо-Памиро-Гималайского региона из (Щукин, Люстих; 1981) с сокращениями.

Вода обладает огромной по сравнению с другими жидкостями диэлектрической проницаемостью, она вода способна заполнять межзеренное пространство в минералах, что ведет к лавинообразному развитию трещиноватости и образованию магистральной трещины. На стадии II в области очага происходит падение электрического сопротивления, растет разность потенциалов. На стадии III продолжается падение сопротивления, это означает, что количество воды в очаге недостаточно, чтобы изменить электрическое поле, продолжается деформация области очага. Очевидно, что не всякий рост напряжений приводит к землетрясению, но ведет к преобразованию упругой энергии в электрическую энергию.

Для накопления повышенных концентраций вещества необходима относительная стационарность электрического поля. В геосреде флюидная зональность может выполнять роль электрического конденсатора. Зоны с повышенной газонасыщенностью (слабоинтенсивная сейсмическая запись) будет служить изолятором, зоны с повышенной водонасыщенностью (интенсивная сейсмическая запись) проводниками. При этом пластины такого конденсатора в геосреде могут быть от горизонтальных до вертикальных (Рис. 3).

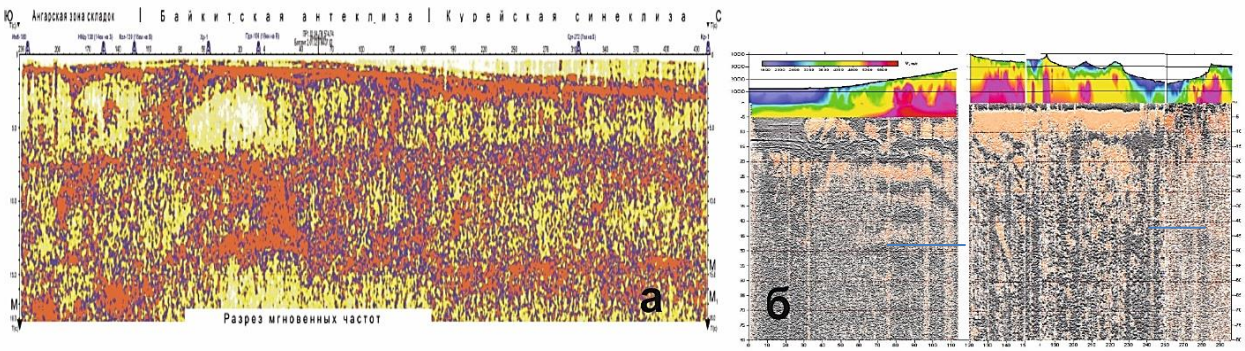



**Рис. 3.** а - Строение земной коры и верхней мантии по опорному маршруту Алтай – Северная Земля (Детков и др., 2007). б - Совмещенные сейсмотомографический (для верхних +5 ÷ −5 км) и временной (0 ÷ −80 км) разрезы вдоль профиля MANAS. Синей линей обозначено примерное положение границы Мохо (Рыбин, 2010).

По-видимому, не случайно то, что месторождения углеводородов (скважины на Рис. 3а) хорошо коррелируются с горизонтальными областями наибольшей динамической контрастности сейсмической записи, а гипоцентры очагов на месторождении (Рис. 2б) с вертикальной флюидной зональностью (Рис. 3б). Картина вертикальной флюидной зональности (слабоинтенсивная запись) на временном разрезе (Рис. 3б) профиля MANAS схожа с картиной распределения гипоцентров очагов землетрясений для Индо-Памиро-Гималайского региона (Рис. 2в). Здесь интересно отметить, что динамически интенсивная запись прослеживается на значительную глубину в мантию, что может свидетельствовать о непосредственной взаимосвязи флюидных процессов в коре и мантии.

Контрастность флюидной зональности и соответственно изоляция пластин такого конденсатора, по-видимому, может являться независимым источником электрической энергии, возникающей между атмосферой, гидросферой и литосферой.

**Вывод.** Концентрация полезных ископаемых происходит под действием электрического поля. Переход упругой энергии в электрическую энергию происходит посредством кислородных связей.

Жесткое тело в геосреде представляет собой энергетический барьер (фильтр), поддерживающий определенные стационарность и интенсивность протекания геологических процессов при тектонической активизации; является генератором и преобразователем упругой энергии в энергию физико-химических превращений вещества.

Флюидная зональность земной коры служит электрическим конденсатором, создающим стационарный режим протекания электрохимических реакций.

*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).*

**Литература**

Гольдберг И.С. Электрохимическая концепция гранитизации. Геология и охрана недр. 2019. № 2 (71). С. 4-15

Грассо Ж.Р., Волан Ф., Фурментро Д., Мори В. Связь между извлечением углеводородов, окальными техногенными землетрясениями и крупными региональными землетрясениями на примере Пиренейского района // Механика горных пород применительно к проблемам разведки и добычи нефти / Под ред. В. Мори и Д. Фурментро. М.: Мир, 1994. 416 с.

Детков В.А., Вальчак В.И., Горюнов Н.А., Евграфов А.А. Особенности строения земной коры и верхней мантии юга Сибирской платформы в сечении опорных маршрутов Батолит и Алтай – Северная Земля // Модели земной коры и верхней мантии по результатам глубинного сейсмопрофилирования. Материалы Международного научно-практического семинара. Роснедра. ВСЕГЕИ. СПб: Изд–во ВСЕГЕИ, 2007. С. 26–31.

Касахара К. Механика землетрясений. М.: Мир. 1985, 264 с.

Кузин А.М. О некоторых общих свойствах флюида в геологических процессах, явлениях и закономерностях (к обоснованию единой системы геолого-геофизического изучения недр). Часть 1 и 2 // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика. 2015. Выпуск 2(12). http://oilgasjournal.ru/top-pages/last-issue.html

Лось В.Л., Гольдберг И.С. Базовая модель, методика, результаты и программа прогнозно-поисковых работ на основе технологии Ionex в Казахстане. Отечественная геология. 2019. № 6. С. 64-77.

Маламуд А.С., Николаевский В.Н. Циклы землетрясений и тектонические волны. Душанбе, Дониш, 1989, 144 с.

Рыбин А.К. Магнитотеллурические и сейсмические исследования по трансекту MANAS (Центральный Тянь-Шань). Вестник ВГУ, серия: геология, 2010, № 1, январь-июль. С. 218-228.

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. С. 209-284.

Щукин Ю.К., Люстих Т.Е. Геодинамика и сейсмичность // Итоги науки и техники. ВИНИТИ АН СССР. Сер «Общая геология». 1981. Т. 14. 88 с.

УДК 544.31:544.355-145.55

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ MGO–FEO–SIO$_2$**

**Шорников С.И.[1], Иванова М.А.[1], Минаева М.С.[2]**
[1]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва,* [2]*Nvidia Ltd, Москва (sergey.shornikov@gmail.com)*

**THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE MgO–FeO–SiO$_2$ MELTS**

**Shornikov S.I.[1], Ivanova M.A.[1], Minaeva M.S.[2]**
[1]*V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry & Analytical Chemistry RAS, Moscow,* [2]*Nvidia Ltd, Moscow (sergey.shornikov@gmail.com)*

**Abstract.** Within the framework of the developed semi-empirical model, the calculations were made of thermodynamic properties of the MgO–FeO–SiO$_2$ melts in the temperature region 1800–2400 K. The calculated values of the oxide activities and the mixing energies of melts are compared with available experimental information.

*Keywords: thermodynamic properties of oxide melts, the MgO–FeO–SiO$_2$ system*

Физико-химические свойства системы MgO–FeO–SiO$_2$ представляют важное значение для понимания геологических и космохимических процессов, а также для металлургии и производства электрокерамики и магнезитовых огнеупоров. Информация о диаграмме состояния системы MgO–FeO–SiO$_2$ базируется на результатах, полученных Боуэн и Шайрер (Bowen & Schairer, 1935). Сечения диаграммы состояния MgSiO$_3$–FeSiO$_3$ и Mg$_2$SiO$_2$–Fe$_2$SiO$_4$ приведены на рис. 1.

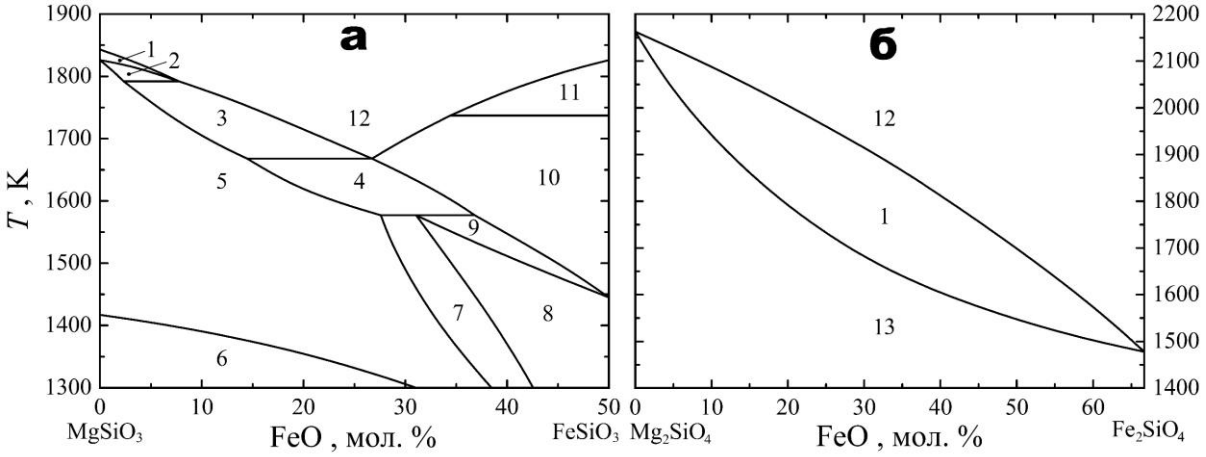



**Рис. 1.** Диаграммы состояния систем MgSiO$_3$–FeSiO$_3$ (**а**) и Mg$_2$SiO$_2$–Fe$_2$SiO$_4$ (**б**) согласно Боуэн и Шайрер (Bowen & Schairer, 1935). Обозначения: 1 – оливин + жидкость; 2 – оливин + клинопироксен + жидкость; 3 – клинопироксен + жидкость; 4 – клинопироксен + тридимит + жидкость; 5 – клинопироксен; 6 – ромбический пироксен; 7 – клинопироксен + оливин + тридимит; 8 – оливин + тридимит; 9 – оливин + тридимит + жидкость; 10 – тридимит + жидкость; 11 – кристобалит + жидкость; 12 – жидкость; 13 – оливин.

Экспериментальные определения активности оксида железа ($a_{FeO}$) в расплавах системы MgO–FeO–SiO$_2$ были выполнены в широком интервале температур (1577–2173 K) различными методами (Kitayama & Katsura, 1968; Kojima et al., 1969; Sakawa et al., 1976; Ban-ya & Shim, 1982), в том числе и масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (Plante et al., 1992; Costa et al., 2017). Некоторые результаты для случая сечения диаграммы FeO–MgSiO$_3$ представлены на рис. 2, из которого можно легко заметить имеющиеся расхождения между полученными результатами. Не наблюдается и удовлетворительного соответствия экспериментальных значений активностей оксидов в расплавах тройной системы, полученных в работах (Kojima et al., 1969; Sakawa et al., 1976; Ban-ya & Shim, 1982; Plante et al., 1992), таковым в расплавах краевых систем – MgO–SiO$_2$ (Kambayashi & Kato, 1983) и FeO–SiO$_2$ (Distin et al., 1971).

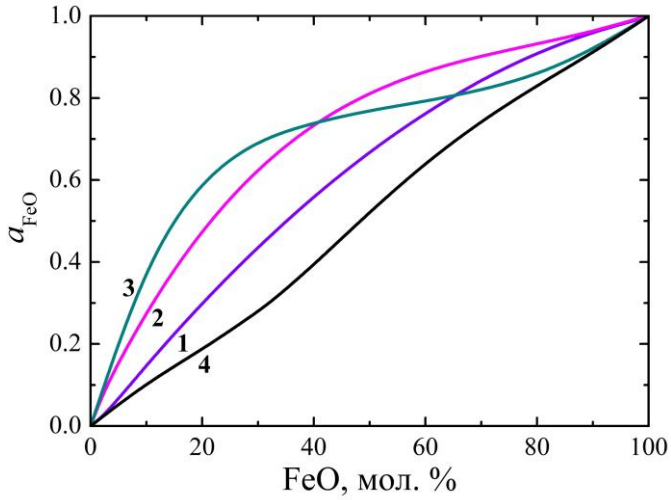



**Рис. 2.** Активность FeO в расплавах системы $FeO–MgSiO_3$ при температуре 1873 K: **1** (Kojima et al., 1969), **2** (Ban-ya & Shim, 1982), **3** (Plante et al., 1992) и рассчитанная в настоящей работе (**4**).

Термодинамические свойства расплавов двойных систем $MgO–SiO_2$, $FeO–SiO_2$ и MgO–FeO были рассмотрены нами ранее (Shornikov, 2006; Шорников, 2015; Shornikov et al., 2020). В настоящей работе были выполнены теоретические расчеты величин активностей оксидов и энергий смешения ($\Delta G^m$) в расплавах системы $MgO–FeO–SiO_2$ в области температур 1800–2400 K с помощью полуэмпирической модели (Shornikov, 2019) с целью уточнения ее параметров.

Параметрами модели являлись рассчитанные из экспериментальных и теоретических данных значения стандартных энергий Гиббса $\Delta G°$ образования простых оксидов (MgO, FeO и $SiO_2$) и их двойных соединений (тройных соединений в системе $MgO–FeO–SiO_2$ не обнаружено), а также компонентов газовой фазы (Mg, $Mg_2$, MgO, Fe, $Fe_2$, FeO, $FeO_2$, Si, $Si_2$, SiO, $SiO_2$, $Si_2O_2$, O, $O_2$, $O_3$ и $O_4$). Величины $\Delta G°$ конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над расплавом были использованы для нахождения условий равновесия при заданном составе расплава и температуре.

Подобные детальные расчеты активностей оксидов и энергий смешения в расплавах системы $MgO–FeO–SiO_2$ были выполнены Бьерквалл и др. (Bjorkvall et al., 2000) и Ву и др. (Wu et al., 1993) для температур 1873 и 2273 K, соответственно.

Как следует из рис. 3, на котором представлены как экспериментальные данные, полученные в работах (Kojima et al., 1969; Sakawa et al., 1976; Costa et al., 2017), так и результаты расчетов, выполненных в работах (Wu et al., 1993; Bjorkvall et al., 2000) и в настоящей работе, имеющаяся термодинамическая информация довольно разнородна. Выполненные в настоящей работе расчеты активностей MgO в расплавах систем $MgSiO_3–FeSiO_3$ и $Mg_2SiO_2–Fe_2SiO_4$ при значительной концентрации FeO удовлетворительно соответствуют таковым, полученным в работах (Wu et al., 1993; Bjorkvall et al., 2000; Costa et al., 2017), однако в области форстерита наблюдается значительное расхождение (Рис. 3**д**). В случае активностей FeO представленные экспериментальные и теоретические данные соответствуют друг другу за исключением результатов расчетов Бьерквалл и др. (Bjorkvall et al., 2000), показывающих значительные положительные отклонения от идеальности (Рис. 3**б**, **е**). Значения активностей $SiO_2$ в рассматриваемых сечениях (Рис. 3**в**, **ж**), рассчитанных в настоящей работе отличаются приблизительно в 3 раза от таковых, полученных в работах (Wu et al., 1993; Bjorkvall et al., 2000), которые однако не вполне соответствуют принятым краевым данным (Distin et al., 1971; Kambayashi & Kato, 1983).

Отмеченные расхождения, вероятно, обусловлены малыми величинами энергий смешения в рассматриваемых сечениях $MgSiO_3–FeSiO_3$ и $Mg_2SiO_2–Fe_2SiO_4$ (Рис. 3**г**, **з**), которые находятся в интервале от –10 до –25 кДж/моль практически не изменяясь в температурном интервале 1873–2273 K, что свидетельствует о поведении расплава, близком к идеальному.

Таким образом, рассчитанные в настоящей работе активности оксидов в расплавах системы $MgO–FeO–SiO_2$ в интервале температур 1800–2400 K удовлетворительно соответствуют имеющимся физико-химическим экспериментальным и теоретическим данным.

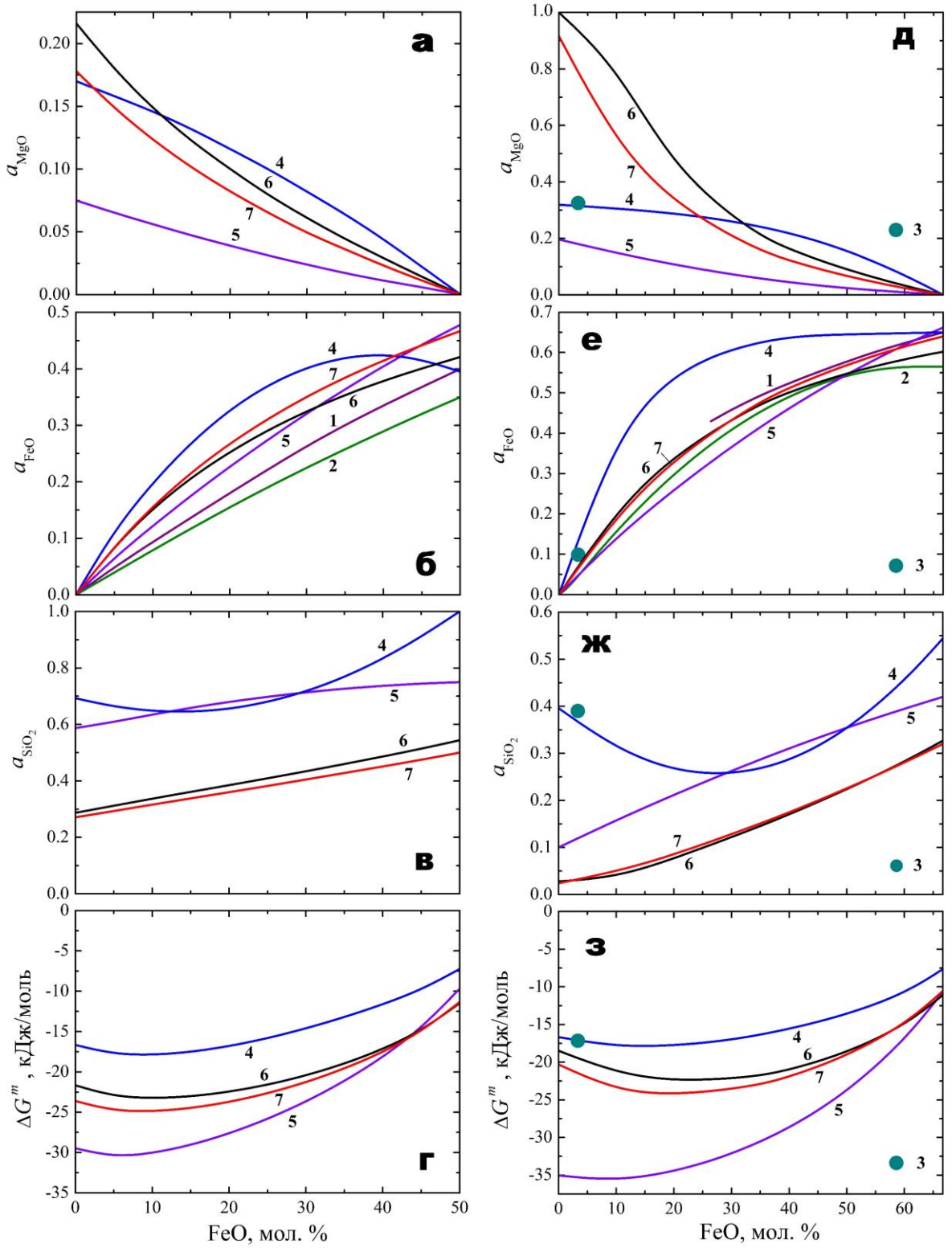



**Рис. 3.** Активности MgO (**а**, **д**), FeO (**б**, **е**), $SiO_2$ (**в**, **ж**) и энергия смешения расплавов (**г**, **з**) в системах $MgSiO_3$–$FeSiO_3$ (**а–г**) и $Mg_2SiO_2$–$Fe_2SiO_4$ (**д–з**) при температурах 1873 (**1–4**, **6**) и 2273 К (**5**, **7**), полученные экспериментально: **1** (Kojima et al., 1969), **2** (Sakawa et al., 1976), **3** (Costa et al., 2017) и рассчитанные: **4** (Bjorkvall et al., 2000), **5** (Wu et al., 1993), а также в настоящей работе (**6**, **7**).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-05-00801А).*

**Литература**

Шорников С.И. Термодинамические свойства расплавов в системе $FeO–SiO_2$ // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 2015. С. 195–198.

Ban-ya S., Shim J.-D. Application of the regular solution model for the equilibrium of distribution of oxygen between liquid iron and steelmaking slags // Can. Met. Q. 1982. V. 21. № 4. P. 319–328.

Bjorkvall J., Sichen D., Seetharaman S. Thermodynamic description of “FeO”–MgO–$SiO_2$ and “FeO”–MnO–$SiO_2$ melts – a model approach // High Temp. Mater. Proc. 2000. V. 19. № 1. P. 49–59.

Bowen N.L., Schairer J.F. The system, MgO–FeO–$SiO_2$ // Amer. J. Sci. 1935. V. 29. № 170. P. 151–217.

Costa C.C.C., Jacobson N.S., Fegley B. Vaporization and thermodynamics of forsterite-rich olivine and some implications for silicate atmospheres of hot rocky exoplanets // Icarus. 2017. V. 289. P. 42–55.

Distin P.A., Whiteway S.G., Masson C.R. Solubility of oxygen in liquid iron from 1785 to 1960 °C. A new technique for the study of slag-metal equilibrium // Can. Met. Q. 1971. V. 10. № 1. P. 73–78.

Kambayashi S., Kato E. A thermodynamic study of (magnesium oxide + silicon dioxide) by mass spectrometry // J. Chem. Thermodyn. 1983. V. 15. № 6. P. 701–707.

Kitayama K., Katsura T. Activity measurements in orthosilicate and metasilicate solid solutions. I. $Mg_2SiO_4$–$Fe_2SiO_4$ and $MgSiO_3$–$FeSiO_3$ at 1204 °C // Bull. Chem. Soc. Japan. 1968. V. 41. № 5. P. 1146–1151.

Kojima Y., Inouye M., Sano K. Die aktivitat eisenoxyds in FeO–MgO–$SiO_2$-schlacken bei 1600 °C // Arch. Eisenhuttenw. 1969. V. 40. № 924. P. 37–40.

Plante E.R., Hastie J.W., Kowalska M. Activity of FeO in the FeO–MgO–$SiO_2$ system by high temperature mass spectrometry // JSIJ Intern. 1992. V. 32. № 12. P. 1276–1279.

Sakawa M., Whiteway S.G., Masson C.R. Activities of FeO in the ternary system $SiO_2$–MgO–FeO and constitution of $SiO_2$ // Tetsu-To-Hagane. 1976. V. 62. № 2. P. 176–181.

Shornikov S.I. Thermodynamic properties of MgO–$SiO_2$ melts // Experiment in Geosciences. 2006. V. 13. № 1. P. 56–57.

Shornikov S.I. Thermodynamic modelling of evaporation processes of lunar and meteoritic substance // Geochem. Int. 2019. V. 57. № 8. P. 865–872.

Shornikov S.I., Ivanova M.A., Minaeva M.S. Thermodynamic properties of the MgO–FeO melts // Experiment in Geosciences. 2020. V. 26. № 1. P. 74–77.

Wu P., Eriksson G., Pelton A.D., Blander M. Prediction of the thermodynamic properties and phase diagrams of silicate systems – evaluation of the FeO–MgO–$SiO_2$ system // JSIJ Intern. 1993. V. 33. № 1. P. 26–35.

ПЛАНЕТОЛОГИЯ, МЕТЕОРИТИКА И КОСМОХИМИЯ

УДК: 550.2: 523.4-1/-8

# ПРОИСХОЖДЕНИЕ КОМЕТ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ (ОБЗОР ГИПОТЕЗ). КОМЕТОАСТЕРОИДНАЯ КОНЦЕПЦИЯ

**Баренбаум А.А.**
*Институт проблем нефти и газа РАН, Москва* (*azary@mail.ru*)

# ORIGIN OF SOLAR SYSTEM COMETS (HYPOTHESIS REVIEW). COMETOASTEROID CONCEP

**Barenbaum A.A.**
*Oil and Gas Research Institute RAS, Moscow* (*azary@mail.ru*)

**Abstract.** A review of the known hypotheses of comets origin in the Solar System is given. The author's concept is stated, according to which these comets are the collision products of galactic comets with the asteroid belt bodies captured by the Sun into circumsolar orbits that are more distant than orbits for asteroids in the belt. The overwhelming majority of such comets arose in the period from 5 to 0.7 million years ago, and their total number in the Solar System today is $10^7$. A theoretical model has been built that adequately explains the main properties of long-period and short-period comets.

*Keywords: galactic comets; asteroid belt, long-period and short-period comets of Solar System*

## Введение

Наблюдаемые кометы, без преувеличения, являются наиболее удивительными и загадочными объектами Солнечной системы. Представляют они собой огромные – диаметром до 10–20 км и массой до ~$10^{18}$ г – «комья» льда, пыли и газов, смерзшихся с каменистым материалом, которые обращаются вокруг Солнца по орбитам, более разнообразным и далеким, чем у планет и астероидов.

Выделяют две основные группы комет: долгопериодические – с периодами движения вокруг Солнца T > 200 лет, и короткопериодические – с периодами T < 200 лет. По составу вещества обе группы комет практически идентичны, но резко отличаются характером траекторий. Кометы первой группы имеют сильно вытянутые орбиты с эксцентриситетом $e \cong 1$, хаотически ориентированные относительно Солнца. Кометы второй группы имеют орбиты существенно меньших размеров и эксцентриситетов, сильно тяготеют к плоскости эклиптики и вращаются вокруг Солнца в том же направлении, что планеты и астероиды.

На большей части траекторий кометы недоступны наблюдениям. Однако при приближении к Солнцу на расстояния менее 3–5 а.е. кометные льды под действием солнечной радиации испаряются, ядро кометы окружается светящейся оболочкой – комой, и из нее начинается интенсивное истечение газа и пыли. С этого момента яркость кометы резко возрастает, и она становится обнаружимой.

В результате многократных пролетов вблизи Солнца кометы теряют вещество, и их свечение убывает. После полного его исчезновения на месте «умершей» кометы обнаруживают метеорные потоки и мелкие астероиды, которые мало чем отличаются от обычных тел астероидного пояса. Известны случаи дробления и распада кометных ядер, а также гибели комет при падении на планеты и Солнце. Ежегодно астрономы наблюдают примерно 5 появлений комет, из которых половину составляют новые, ранее неизвестные объекты.

Многие свойства комет сегодня объяснены и понятны. Вместе с тем принципиальный вопрос о происхождении самих комет долгое время оставался открытым, изобилуя широким спектром противоречивых, часто взаимоисключающих суждений (Добровольский, 1966; Всехсвятский, 1967; Казимирчак-Полонская, 1978, 1978а; Чурюмов, 1980; Марочник, 1985; Шульман, 1987; Томанов, 1989; Томанов и др., 2013; Маров, 1994).

**Гипотезы происхождения комет Солнечной системы**

В соответствии с двумя разновидностями комет Солнечной системы гипотезы их происхождения принято подразделять на две группы: «захватных» – допускающих возможность захвата Солнцем комет галактического происхождения, и «эруптивных» – предполагающих возникновение комет внутри Солнечной системы.

Родоначальником первой идеи является П. Лаплас (Laplace, 1796), полагавший, что кометы являются межзвездными объектами, которые гравитационно захвачены при сближении с Солнцем. Факты, подтверждающие эту точку зрения, первым представил Сведструп (Svedstrup, 1884), обнаруживший связь перигелиев кометных орбит с галактической плоскостью.

Позже эту связь подтверждали и детализировали Oppenheim (1924), Lyttleton (1948), Витковский (1971), Радзиевский и Томанов (1973), Shorma & Khonna (1988) и др. Представления о галактической природе комет в разные годы развивали Бобровников (Bobrovnikoff, 1929), McCrea (1953), Yabusbita & Hasegawa (1978), Казимирчак-Полонская (1978) и др.

Эруптивная идея происхождения комет принадлежит П. Лагранжу (Lagrange, 1812), который первым высказал мысль, что кометы могли возникнуть в результате выброса вещества планетами. Впоследствии эту точку зрения поддержал Проктор (Proctor, 1881), объяснявший происхождение комет сильной вулканической деятельностью на Юпитере, имевшей место 10 млн лет назад. Данной гипотезы придерживались Дробышевский (Drobyshevski, 1978) и Гулиев (1992). На протяжении многих лет последовательным защитником идеи выброса комет при вулканических извержениях, причем не только больших планет, но и их спутников, был Всехсвятский (1967).

Ряд сторонников эруптивной гипотезы образование комет связывают с астероидным поясом. В частности, Коваль (1976) допускает, что источником комет могла быть бомбардировка астероидами и метеоритами ледяных поверхностей спутников планет-гигантов. В отличие от него Орлов (1936, 1960) полагает, что кометы возникают в самом астероидном поясе при столкновениях его тел. Данная точка зрения разделялась Фесенковым (1951, 1962) и поддержана Радзиевским (1995).

В середине прошлого века Я. Оортом (Oort, 1950) была предложена гипотеза, согласно которой возникновение комет связано с взрывом планеты Фаэтон, существовавшей ранее, по предположению Ольберса, на месте современного пояса астероидов. Взрыв Фаэтона, по мнению Оорта, привел к выбросу множества комет, создавших на окраинах Солнечной системы огромное «кометное облако». Из этого резервуара кометы под действием различных возмущений и поступают сегодня к Солнцу.

Год спустя Я. Оорт (Oort, 1951) отказывается от своей первоначальной версии и вслед за Скиапарелли (Schiaparelli, 1871), Шмидтом (1945) и Фесенковым (1951a) рассматривает кометное облако как остаток протосолнечной туманности. Эту идею поддержали Койпер (Kuiper, 1951), Сафронов (Safronov, 1972), Эпик (Öpik, 1975), Цицин и др. (1985).

Однако этому мнению противоречат результаты Ван Фландерна (Van Flandern, 1977, 1992), который на основе детального анализа элементов орбит 60 долгопериодических комет, чьи перигелии находятся в астероидном поясе, пришел к выводу о реальности взрыва планеты между Марсом и Юпитером, причем всего лишь 3 млн лет назад.

Перечисленные гипотезы, а также другие, не упомянутые идеи (Всехсвятский, 1967; Чурюмов, 1980; Томанов, 1989; Маров, 1994), более или менее удачно объясняя кометы какого-либо одного типа, неизменно испытывают затруднения при объяснении происхождения комет другого типа.

Для захватных гипотез эти трудности связаны с полным отсутствием комет, которые движутся относительно Солнца по сильно гиперболическим траекториям, а также очень низкой вероятностью захвата Солнцем галактических комет с их последующей трансформацией в короткопериодические кометы. Для эруптивных гипотез, наоборот, сложности возникают при объяснении происхождения долгопериодических комет и их связи с галактической плоскостью.

Не свободна от недостатков и гипотеза кометного облака Оорта. При прохождении Солнца через плотные межзвездные облака и в результате близких пролетов около Солнца звезд оно должно наверняка лишиться значительной части комет (Van den Bergh, 1982; Bailey, 1986; Долгополова и Марочник, 1987; Чепурова и Шершкина, 1989). Предпринятые попытки (Whipple, 1964; Hills, 1982; Цицин,1999; и др.) передвинуть кометный резервуар ближе к Солнцу не спасают положения.

**«Кометоастероидная» концепция**

В связи с открытием явления струйного истечения газопылевого вещества из центра нашей и других спиральных галактик (Баренбаум, 2002, 2010) и разработки Галактоцентрической парадигмы автором предложена новая концепция происхождения наблюдаемых комет Солнечной системы, основанная на представлениях данной парадигмы. В соответствии с новой концепцией (Баренбаум, 1990), все без исключения кометы, существующие сегодня в Солнечной системе, представляют собой «дочерние» продукты столкновений галактических комет с телами астероидного пояса, захваченные гравитацией Солнца на околосолнечные эллиптические орбиты, более далекие, чем у тел в поясе. Состоят такие «дочерние» кометы из вторично сконденсировавшегося вещества галактических комет, смерзшегося с обломочным и испарившимся материалом астероидов.

Вследствие двойственного генезиса наблюдаемых комет их нельзя считать объектами только эруптивного или галактического происхождения и необходимо рассматривать как специфическую для Солнечной системы категорию тел – «кометоастероидов».

Согласно представлениям Галактоцентрической парадигмы, кометоастероиды образовались в интервале времени от 5 до 0.7 млн лет назад в период пребывания Солнца в струйном потоке Ориона-Лебедя. В зависимости от размера приобретенных орбит кометоастероиды общепринято называть долгопериодическими и короткопериодическими кометами.

Первые имеют афелии ~$10^4$–$10^5$ а.е., в результате чего они сегодня впервые после выброса из астероидного пояса возвращаются назад к Солнцу. В составе вещества этих тел велика доля льдов галактических комет. При приближении к Солнцу лед интенсивно испаряется, и истечение из них газа и пыли резко увеличивается. На основании имеющихся космогонических воззрений этот факт позволяет рассматривать долгопериодические кометы как наиболее «молодые» объекты Солнечной системы, сохранившиеся в неизмененном виде с момента ее образования.

Кометоастероиды второй группы вращаются вокруг Солнца с гораздо меньшими периодами. Они никогда не покидали планетную систему Солнца, совершили вокруг него десятки тысяч оборотов, тяготеют к плоскости эклиптики и смогли сохраниться лишь в пространстве за планетами-гигантами и между ними. При случайном сближении с этими планетами они отбрасываются в сторону Солнца, и тогда их относят к семейству короткопериодических комет соответствующей планеты-гиганта.

Изложенную кометоастероидную концепцию образования наблюдаемых комет (Баренбаум, 1990, 1990а) автор впервые озвучил в 1990 г. на 2-ых Всехсвятских чтениях по физике и динамике комет, а позднее развил и теоретически обосновал в книгах (Баренбаум, 2002, 2010).

Данная концепция постулирует тесную связь наблюдаемых комет с другими малыми телами Солнечной системы, в первую очередь, астероидами и космической пылью. Принципиальной разницы между кометами Солнечной системы и телами астероидного пояса нет. Различия этих двух групп тел определяются параметрами их орбит. Астероиды в подавляющем большинстве движутся в пределах астероидного пояса, расположенного на удалении от Солнца, где под действием солнечной радиации происходит плавление льдов. Тогда как дочерние кометы, находящиеся за пределами этой зоны, удерживают в своем составе льды в течение более длительного времени.

Кометоастероидная концепция большое значение также придает связи наблюдаемых комет с другими процессами в Солнечной системе, которые рассматриваются (Кузнецов и др., 1991) как комплекс взаимосвязанных остаточных явлений, вызванных недавним пребыванием Солнца в потоке галактических комет. К этим явлениям отнесены: «пекулярность» Солнца (Глушнева, 1994), повышенная геологическая активность Земли (Артюшков, 1994), сильная турбулентность атмосфер планет-гигантов (Маров, 1981), возбужденное состояние тел астероидного пояса (Рускол, 1986), сильное «запыление» межпланетного пространства (Браунли, 1984), и присутствие в нем больших количеств комет, метеоритов и астероидов с динамически малым временем жизни (Симоненко, 1985).

**Заключение**

Основные положения кометоастероидной концепции образования комет Солнечной системы, основанной на представлениях Галактоцентрической парадигмы, сводятся к следующему (Баренбаум, 2010):

• Долгопериодические и короткопериодические кометы являются захваченными притяжением Солнца вторичными образованиями – кометоастероидами, возникшими вследствие столкновений комет струйных потоков Галактики – первичные кометы, с телами астероидного пояса.

• Вещество обоих типов комет состоит из конгломератов, образовавшихся в результате химического и механического смешения льдистого вещества газов и пыли комет галактического происхождения, смерзшегося с обломочным (твердым) и диффузным (рассеянным и испарившимся) материалом астероидов.

• Короткопериодические кометы никогда не покидали пределов планетной системы Солнца. В результате многократных пролетов вблизи Солнца они потеряли значительную часть своей ледяной компоненты. Долгопериодические кометы, наоборот, практически всю жизнь провели далеко от Солнца и эту компоненту сохранили. Высокая концентрация афелиев орбит долгопериодических комет на удалении $10^4$–$10^5$ а.е. от Солнца является прямым следствием образования и выброса их из астероидного пояса при последней бомбардировке галактическими кометами, имевшей место от 5.0 до 0.7 млн лет назад в период нахождения Солнца в струйном потоке Ориона-Лебедя.

Изложенная кометоастероидная концепция сочетает лучшие стороны других известных гипотез происхождения комет Солнечной системы, не повторяя их недостатков. От «межзвездных» гипотез она отличается тем, что не испытывает затруднений при объяснении семейств комет планет-гигантов. А от «эруптивных» гипотез тем, что легко объясняет особенности орбит различных групп долгопериодических комет.

Сохраняет новая концепция и представления о присутствии в Солнечной системе «облака кометных тел». Однако в отличие от гипотез Я. Оорта, Д. Койпера, И. Хиллса, Ф. Уиппла, Ф.А. Цицина и др. это «облако» состоит как из комет, так пыли и газа, и является крайне нестационарным образованием. Оно возникает лишь в эпохи нахождения Солнца в струйных потоках и спиральных рукавах Галактики и существует потом ~$10^6$–$10^7$ лет. Общее число в нем кометоастероидов в настоящий момент времени, по нашей оценке, составляет~$10^7$ (Баренбаум, 2010).

И, наконец, не меньшее достоинство данной концепции состоит в том, что она входит составной частью в общую систему представлений – Галактоцентрическую парадигму, связывающую явления в Солнечной системе и на ее планетах с физическими процессами в Галактике, включая образование и самой Солнечной системы.

**Литература**

Артюшков Е.В. Физическая геотектоника. М.: Наука. 1993. 456 с.

Баренбаум А.А. Новые представления о происхождении комет и их взаимодействиях с объектами Солнечной системы // Кометный циркуляр. 1990. № 418. Киев. С. 11-12.

Баренбаум А.А. О природе С-астероидов и углистых хондритов // Кометный циркуляр. 1990а. № 419. С. 9-10.

Баренбаум А.А. Галактика, Солнечная система, Земля. Соподчиненные процессы и эволюция. М.: ГЕОС. 2002. 393 с.

Баренбаум А.А. Галактоцентрическая парадигма в геологии и астрономии. М.: ЛИБРОКОМ. 2010. 546 с.

Браунли Д.Е. Межпланетная пыль – ее физическая природа и вход в атмосферы планет земной группы // Кометы и происхождение жизни. – М.: Мир, 1984. С.69-77.

Витковский И.И. К вопросу о происхождении комет // Астрон. вест. 1971. Т.5. № 2. С. 82-88.

Всехсвятский С.К. Природа и происхождение комет и метеорного вещества. – М.: Просвещение. 1967. 184 с.

Глушнева И.Н. Синтетические показатели цвета и распределения энергии в спектрах звезд солнечного типа // Астрон. журнал. 1994. Т.71. № 4. С. 652-656.

Гулиев А.С. К проблеме происхождения периодических комет // Кинематика и физика небесных тел. 1992. Т.8. № 4. С. 51-60.

Добровольский О.В. Кометы. – М.: Наука. 1966. 288 с.

Долгополова Е.Н., Марочник Л.С. Численное моделирование эволюции облака Оорта // Астрон. вестник. 1987. Т.21. № 4. С. 331-334.

Казимирчак-Полонская Е.И. Захват комет Юпитером и некоторые закономерности в вековой эволюции кометных орбит // Астрометрия и небесная механика. – М-Л. 1978. Вып.7. С. 340-383.

Казимирчак-Полонская Е.И. О роли Нептуна в преобразованиях кометных орбит и о происхождении комет // Астрометрия и небесная механика. – М-Л. 1978а. Вып.7. С. 384-418.

Коваль В.И. О происхождении комет в Солнечной системе // Астрономический циркуляр. 1976. № 927. С. 4-6.

Кузнецов О.Л., Бери Б.Л., Баренбаум А.А. Природные циклы и экологическое прогнозирование // Циклы природных процессов, опасных явлений и экологическое прогнозирование. – М.: РАЕН. 1991. Вып.1. С. 6-26.

Маров М.Я. Планеты Солнечной системы. – М.: Наука. 1981. 256 с.

Маров М.А. Физические свойства и модели комет // Астрон. вестник. 1994. Т.28. № 4. С. 5-85.

Марочник Л.С. Свидание с кометой. – М.: Наука. 1985. 208 с.

Орлов С.В. Происхождение группы короткопериодических комет // Астрон. журнал. 1936. Т.13. № 3. С.232-238.

Орлов С.В. О природе комет. – М.: Изд-во АН СССР. 1960.

Радзиевский В.В. О возможности образования комет в результате столкновений малых тел // Астрон. вестник. 1995. Т.29. № 2. С. 185-190.

Радзиевский В.В., Томанов В.П. Новые данные в пользу межзвездного происхождения комет // Астрон. вестник. 1973. Т.7. № 2. С.73-82.

Рускол Е.Л. Естественные спутники планет // Итоги науки и техники. Астрономия. – М. ВИНИТИ. 1986. Т.28. С. 3-116.

Симоненко А.Н. Астероиды. – М.: Наука. 1985. 208 с.

Томанов В.П. Кометная космогония. – Вологда: Изд-во ВГПИ. 1989. 94 с.

Томанов В.П., Кузьмин С.В., Аксеновский А.Г. Захват межзвездных комет // Астрон. вестник. 1994. Т.28. № 2. С. 83-94.

Фесенков В.Г. О происхождении комет // Астрон. журнал. 1951. Т.28. № 2. С. 98-111.

Фесенков В.Г. Критерий приливной устойчивости и его применение в космогонии // Астрон. журнал. 1951а. Т.28. № 6. С. 492-517.

Фесенков В.Г. О природе и происхождении комет // Астрон. журнал. 1962. Т.39. № 4. С. 583-590.

Цицин Ф.А. Происхождение комет: новый взгляд на старую проблему // Вселенная и мы. 1999. № 4. С. 21-29.

Цицин Ф.А., Расторгуев А.С., Чепурова В.М. Динамическая эволюция космогонического исходного ансамбля кометных тел Солнечной системы // Астрон. циркуляр. 1985. № 1408. С. 5-8.

Чепурова В.М., Шершкина С.Л. Влияние сильнодействующих возмущений на эволюцию внешних слоев облака Оорта (численное моделирование) // Кинематика и физика небесных тел. 1989. Т.5. № 4. С. 3-7.

Чурюмов К.И. Кометы и их наблюдение. – М.: Наука. 1980. 160 с.

Шмидт О.Ю. О происхождении комет // ДАН СССР. 1945. Т.49. № 6. С. 413-416.

Шульман Л.М. Ядра комет. – М.: Наука. 1987. 232 с.

Bailey M.E. The mean energy trouser rate to comets in the Oort cloud and implications for cometary origin // Month. Not. Roy. Astron. Soc. 1986. V.218. № 1. P.1-30.

Bobrovnikoff N.T. On the disintegration of comets // Lick. Obs. Bull. 1929. № 408. P.28-38.

Drobyshevski E.M. The origin of the Solar system implications for transneptunion planets and nature of long-period comets // The Moon and the Planets. Holland. 1978. № 18. P.145-194.

Hills J.G. The formation of comets by radiation pressure in the outer protosun // Astron. J. 1982. V.87. № 6. P.906-910.

Kuiper G.P. On the origin of Solar System // Astrophysics / ed. J.A. Hynek, McCraw-Hill. Co. Inc. 1951. P.357-424.

Lagrange J.L. Sur l'origine des comets // Additiones a la connaissance des Temps pour. 1812. P.381-395.
Laplace P.S. Exposition du systeme du Monde. Paris. 1796. Ed 1–5.
Lyttleton R.A. On the origin of comets // Month. Not. Roy. Astron. Soc. 1948. V.108. № 1. P.465-475.
McCrea W.N. Notes on the Lyttleton theory of comets // La Physique des cometes. Liege. 1953. P.337-350.
Oort J.H. The structure of cloud of comets surrounding the Solar system and a hypothesis concerning its origin // Bull. Astron. Inst. Netherlands. 1950. V.11. P.91-110.
Oort J.H. Origin and development of comets // The observatory. 1951. V.71. P.120-147.
Oppenheim S. Zur statistik der kometen und planeten in Zusammen hang mit der verteilung der stern // Probleme der Astronomie. Festschrift fur H. Seeliger. Berlin. 1924. P.131-143.
Öpike E.J. Comets and planets: their interrelated origin // Irish Astron. J., 1975. V.12. № 31. P.1-48.
Proctor R.A. The Poetry of Astronomy. London. 1881. P.156.
Safronov V.S. Ejection of bodies from the Solar System in the formation of the cometary Cloud // IAU Symp. 1972. № 45. P.329-334.
Schiaparelli G.V. Entwurf enter astronomischen theorie der sternschuppen // Siebente Note. 1871. Verlag von Th. von der Nahmer, Stettin. P.261-267.
Shorma S.D., Khonna M. Analysis of perihelia of new comets // Month. Not. Roy. Astron. Soc. 1988. V. 235. № 4. P.1467–1471.
Svedstrup A. Beitrag zur Cometenstatistik // Astron. Nachr. 1884. V.107. P.113-126.
Yabusbita S., Hasegawa I. A note on the possible origin of comets in interstellar gas cloud // Month. Not. Roy. Astron. Soc. 1978. V.185. № 2. P.549-553.
Van den Bergh S. Giant molecular clouds and the Solar system comets // J. Roy. Astron. Soc. Can. 1982. V.76. № 5. P.303-308.
Van Flandern T.C. A former major planet of the Solar system // Comets, Asteroids, Meteorites / Ed. Dolsemme A.H. Toledo. Ohio. Univer. Toledo Press. 1977. P.475-481.
Van Flandern T.C. Status of planetary break-up theory for the origin of comets // Bul. Amer. Aston. Soc. 1992. V.24. № 3. P.1062
Whipple F.L. Evidence for a Comet belt beyond Neptune // Proc. N.A.S. 1964. V.51. № 5. P.711-718.

УДК 523.43-852

# НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ АТМОСФЕРЫ МАРСА ПО КЛИМАТИЧЕСКИМ БАЗАМ ДАННЫХ MCD И MAOAM ДЛЯ АНАЛИЗА УСЛОВИЙ ПОДДЕРЖАНИЯ ЖИЗНИ ЗЕМНОГО ТИПА

**Гришакина Е.А.[1], Миронов Д.Д.[1,2]**

[1]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва,* [2]*Российский Университет Дружбы народов, Экологический факультет, Москва (grishakina@geokhi.ru, 1032193132@rudn.ru)*

# SOME FEATURES OF THE MARTIAN ATMOSPHERE ACCORDING TO THE CLIMATE DATABASES MCD AND MAOAM FOR ANALYSIS OF TERRESTRIAL LIFE MAINTENANCE CONDITIONS

**Grishakina E.A.[1], Mironov D.D.[1,2]**

[1]*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow,* [2]*RUDN University, Ecological faculty, Moscow (grishakina@geokhi.ru, 1032193132@rudn.ru)*

**Abstract.** Regardless of the features that distinguish the Martian atmosphere from the Earth's, many processes on the surface of planets are inextricably linked with the atmosphere. The boundary between the lower and upper atmosphere of Mars is at an altitude of 80-100 km. This division is due to the global change of processes at this height. The general circulation of the atmosphere characteristic of the lower layers occurs according to the classic Hadley scheme: the flow rises in the hemisphere, where it is currently summer, and descends back in the opposite hemisphere. Changes in the upper atmosphere are rather complex, since they are related to each other and to the underlying layers. The processes of ionization and dissociation make the greatest contribution to the changes taking place in the upper atmosphere of Mars. The aim of our study is to compare, using two climatic databases, the atmospheric parameters, such as temperature, water vapor and ozone, including the upper layers, that are essential for the maintenance of life of the terrestrial type.

*Keywords: Mars, atmosphere, temperature, water vapor, ozone, Mars Climate Database (MCD), Martian Atmosphere Observation and Modeling (MAOAM)*

Независимо от особенностей, которые отличают марсианскую атмосферу от земной, многие процессы на поверхности планет неразрывно связаны с атмосферой. Граница между нижней и верхней атмосферой Марса проходит на высоте 80-100 км. Такое разделение обусловлено глобальной сменой процессов на этой высоте. Характерная для нижних слоев общая циркуляция атмосферы происходит согласно классической схеме Хэдли: поток поднимается в полушарии, где в данный момент лето, и опускается обратно в противоположном полушарии. Изменения в верхних слоях атмосферы носят довольно сложный характер, так как они связаны между собой и с нижележащими слоями. Наибольший вклад в изменения, происходящие в верхней атмосфере Марса, вносят процессы ионизации и диссоциации.

В рамках данной работы по двум климатическим базам данных мы провели сравнение таких параметров, как температура, содержание водяного пара, а также поведение озона. Данные параметры наиболее важны для выявления возможности существования и поддержания жизни земного типа на Марсе. Наиболее важным лимитирующим фактором при рассмотрении данного вопроса будут являться температурные режимы и температура на поверхности. Вода, являясь на Земле уникальным растворителем, необходима для протекания биохимических реакций. Так как на поверхности Марса невозможно существование воды в жидком виде, необходимо было оценить вероятность поддержания жизни земного типа за счет парообразной воды, так как на Земле присутствуют организмы, для поддержания жизни которых достаточно потребление воды в парообразном состоянии. Поведение озона важно, так как для живых организмов необходима защита от ультрафиолета, роль которой выполняет озоновый слой на Земле. Изучение поведения озона в атмосфере Марса необходимо для понимания способности атмосферы к отражению ультрафиолетового излучения.

Mars Climate Database v 5.3 (MCD) представляет собой климатическую базу данных Марса, состоящую из метеополей, полученных на основе численного моделирования Общей модели циркуляции (GCM) марсианской атмосферы, которая контролируется данными наблюдений. GCM

разрабатывается целым рядом научно-исследовательских организаций в Европе: Лаборатория динамической метеорологии Национального центра научных исследований в Париже, Открытый и Оксфордский университеты в Великобритании, Институт Астрофизики в Андалусии, Европейское космическое агентство, Национальный центр космических исследований в Париже. В этой базе представлен широкий выбор моделируемых атмосферных характеристик, включая аэрозольные составляющие, и на выбор предлагаются разные годовые сценарии. Ограничение по высоте составляет 250 км от поверхности, то есть в базе отражены нижние слои и термосфера, до экзосферы.

Martian Atmosphere Observation and Modeling v 1.110 (MAOAM) – численная модель климата Марса, разработанная международной коллаборацией: Институтом по исследованиям Солнечной системы Макса Планка в Германии, Московским физико-техническим институтом и Институтом космических исследований в России, Университетом Джорджа Мейсона в США и, Университетом Тохоку в Японии. Первая версия модели (Hartogh и др., 2005) была основана на сеточном ядре и воспроизводила физику марсианской атмосферы примерно до мезопаузы (~ 100 км). В дальнейшем физические параметризации были существенно улучшены и подробно описаны (Medvedev and Hartogh, 2007). Вторая и текущая версия модели основана на спектральном динамическом ядре наземной KMCM (Kühlungsborn Mechanistic Circulation Model). Она уже включает в себя параметризации и уравнения, позволяющие описать физику атмосферы от поверхности до термосферы (~ 160-170 км). В модель был добавлен марсианский цикл воды с использованием микрофизических уравнений (Шапошников и др., 2016). В настоящее время продолжается разработка модели и ее сравнение с доступными экспериментальными данными. В ней представлен меньший набор параметров атмосферы, чем в MCD.

Определяющим для протекания в атмосфере процессов параметром является температура. Разреженная марсианская атмосфера плохо сглаживает суточные колебания температуры поверхности. Максимальная температура достигает +27ºС на экваторе, минимальная – −143 °С на полюсах. Несмотря на свою разреженность, атмосфера тем не менее реагирует на изменение потока солнечного тепла медленнее, чем поверхность планеты. Так, в утренний период температура сильно меняется с высотой. С восходом Солнца холодный воздух нагревается от поверхности и поднимается в виде характерного завихрения вверх, поднимая в воздух пыль. В приповерхностном слое (до 500 м высотой) имеет место температурная инверсия (рис. 1). После того, как атмосфера к полудню уже нагрелась, этого эффекта уже не наблюдается. Максимум достигается примерно в 2 часа в после полудня (рис. 2). Затем поверхность остывает быстрее, чем атмосфера, и наблюдается обратный температурный градиент. Перед заходом Солнца же температура снова убывает с высотой.

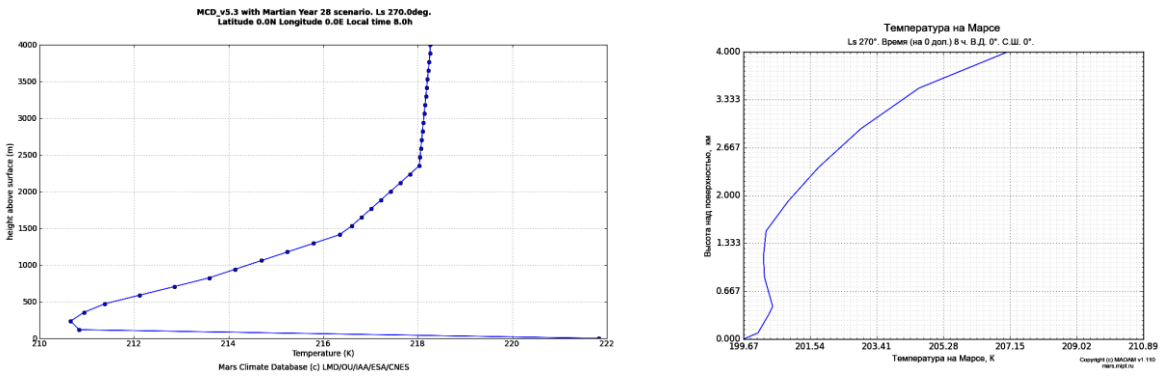



**Рис. 1.** Сравнение изменения температуры по высоте от поверхности до 4 км в MCD (слева) и MAOAM (справа) для пылевого шторма 28 марсианского года в день зимнего солнцестояния в точке 0ºш. 0ºд. в 8 ч. утра

Смена дня и ночи влияет и на верхнюю атмосферу (Рис. 2). Прежде всего, в ночное время прекращается ионизация солнечным излучением, однако плазма продолжает первое время после захода Солнца пополняться за счёт потока с дневной стороны, а затем формируется за счёт ударов электронов, движущихся вниз вдоль линий магнитного поля — тогда максимум наблюдается на высоте 140—150 км.

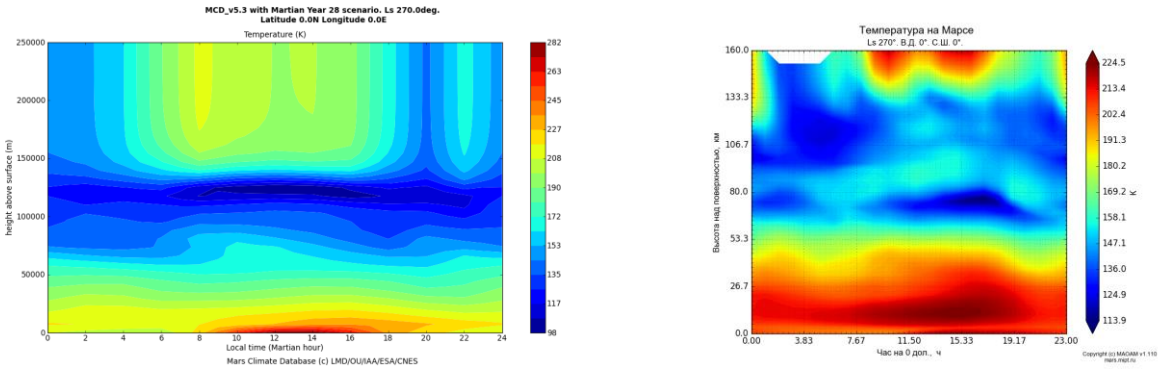



**Рис. 2.** Сравнение суточного цикла температуры по данным MCD (слева) и МАОАМ (справа) для пылевого шторма 28 марсианского года в день зимнего солнцестояния в точке 0ºш. 0ºд.

В период наиболее активного формирования пылевых бурь (Рис. 2) наблюдаются суточные или полусуточные атмосферные приливы — увеличение давления у поверхности и термическое расширение атмосферы в ответ на её нагрев. Смена времён года оказывает влияние как на термосферу, так и ионосферу, причём необходимо учитывать солнечные циклы, что усложняет описание динамики верхней атмосферы. В модели MCD фиксируется маловероятная вертикальная однородность температурных полей выше 150 км. Это может свидетельствовать о том, что модель на этих высотах предельно сглаженная (вероятно, за счет преувеличенных коэффициентов перемешивания).

В пределах от 1 до 100 мкм наблюдаются сезонные вариации паров $H_2O$. Так, зимой заметны низкие концентрации (Рис. 3), а к середине лета достигают максимума, коррелируя с изменениями температуры поверхности. При этом общее глобальное содержание пара в атмосфере (по данным «Викинга-1») остается приблизительно равным 1,3 км$^3$ льда. Максимальное содержание $H_2O$, равное 100 мкм, было зафиксировано летом над темным районом, опоясывающим северную остаточную полярную шапку, где фиксируется максимальное насыщение.

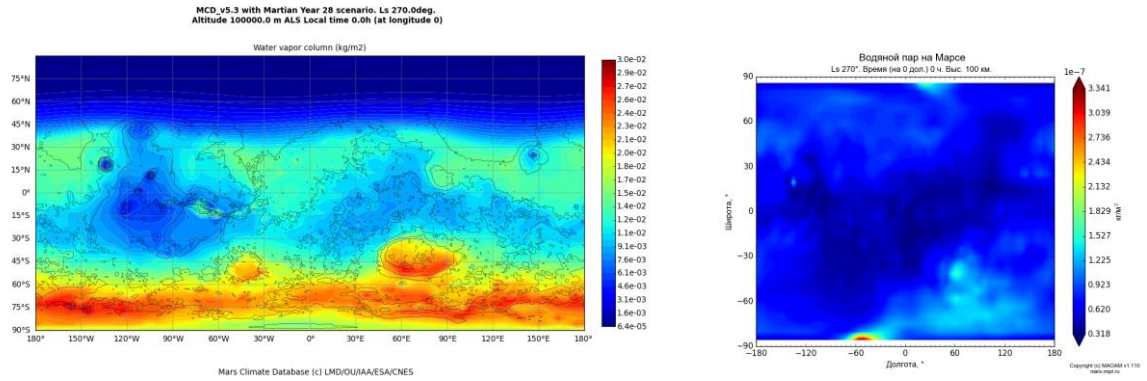



**Рис. 3.** Сравнение колонок водяного пара в MCD (слева) и в МАОАМ (справа) для пылевого шторма 28 марсианского года в день зимнего солнцестояния в полночь в точке 0ºш. 0ºд.

На Марсе озон образуется в большей степени за счет реакции фотолиза $CO_2$ и взаимодействием атома кислорода с молекулой $O_2$ в результате тройного столкновения:

$$CO_2+h\nu \rightarrow NO_2+\lambda(He) \quad (1)$$

$$NO_2+h\nu \rightarrow O_3+\lambda(He) \quad (2)$$

$$O+O_2+M=O_3+M \quad (3)$$

Однако его в атмосфере Марса намного меньше, чем в атмосфере Земли. Наибольшее количество озона содержится на высоте 50 км, далее с высотой его количество уменьшается и принимает минимальные значение и в дальнейшем исчезает на высоте 100 км (рис. 4). Это связано с реакциями разложения озона при поглощении УФ или видимой радиации с квантом ≥1,09 эВ:

$$O_3+h\nu=O_2+O \quad (4)$$

Слои атмосферы на Марсе, находящиеся выше 100 км, подвержены резкому ультрафиолетовому излучению, поэтому озон выше этого значения не наблюдается. Также большое влияние на температурные режимы и физико-химическую составляющую веществ влияют

процессы ионизации, которые наиболее сильны с высоты 100 км и активно развивающиеся до 400 км (Perrier и др., 2006).

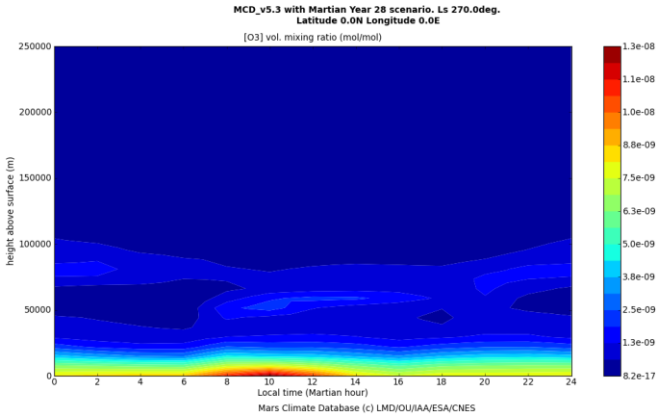



**Рис. 4.** Сравнение суточного цикла озона по данным MCD для пылевого шторма 28 марсианского года в день зимнего солнцестояния в точке 0ºш. 0ºд.

Каталитическое разрушение озона на Марсе реактивными водородсодержащими молекулами, производимыми водяным паром, ограничивает озон в основном зимой в высоких широтах, где низкие температуры ограничивают изобилие водяного пара в атмосфере. В этом проявляется антикорреляция озона с водой в атмосфере Марса:

$$O_3+OH=HO_2+O_2 \qquad (5)$$

Изучая суточные режимы и поведение веществ, можем обнаружить некоторую особенность верхней атмосферы Марса. На высоте 100-130 км образуется область пониженных температур, природа которых может быть объяснена развитием сверхсильной ионизации на этой высоте в течение суток. Область стабильно образуется и существует в течение всего марсианского года. В качестве аргумента в пользу развития ионизации можно привести следующие наблюдения:

1) Заметно, что максимальное развитие этой области приходится на время максимальной светимости;

2) Развитие данной области антикоррелирует с концентрацией атмосферного озона: при максимальном развитии области концентрация озона падает, и если предположить, что образование этой области связано с развитием сверхсильной ионизации, то сокращение концентрации атмосферного озона будет объясняться разложением озона под действием ионизированных квантов. Наличие этой области наблюдается в обеих моделях.

Полученные результаты согласуются с предыдущими исследованиями и подтверждают малую вероятность поддержания жизни земного типа, которая определяется: 1) большими суточными перепадами температур; 2) малой концентрацией водяного пара; 3) отсутствием устойчивой защиты от ультрафиолетового излучения.

*Авторы глубоко признательны к.ф.-м.н. Александру Вячеславовичу Родину и к.ф.-м.н. Дмитрию Сергеевичу Шапошникову за проявленный интерес к исследованию и профессиональную помощь.*

**Литература**

Hartogh, P., A.S. Medvedev, T. Kuroda, R. Saito, G. Villanueva, A.G. Feofilov, A.A. Kutepov, and U. Berger (2005), Description and climatology of a new general circulation model of the Martian atmosphere. J. Geophys. Res., 110, E11008, doi:10.1029/2005JE002498.

Medvedev A.S. and P. Hartogh (2007), Winter polar warmings and the meridional transport on Mars simulated with a general circulation model. Icarus, 186, 97-110, doi: 10.1016/j.icarus.2006.08.020.

Perrier, S., J.L. Bertaux, F. Lefe`vre, S. Lebonnois, O. Korablev, A. Fedorova, and F. Montmessin (2006), Global distribution of total ozone on Mars from SPICAM/MEX UV measurements, J. Geophys. Res., 111, E09S06, doi:10.1029/2006JE002681

Shaposhnikov, D.S., Rodin, A.V., Medvedev, A.S., Fedorova, A.A., Kuroda, T., & Hartogh, P. (2018). Modeling the hydrological cycle in the atmosphere of Mars: Influence of a bimodal size distribution of aerosol nucleation particles. Journal of Geophysical Research: Planets, 123, 508–526. https://doi.org/10.1002/2017JE005384

УДК 551.14:554.015.4

# ОБ УСЛОВИЯХ СОХРАНЕНИЯ ВЕЩЕСТВА УДАРНИКА В ЛУННОМ РЕГОЛИТЕ

**Демидова С.И.**
*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (demidova.si@yandex.ru)*

# SURVIVAL OF THE PROJECTILE IN LUNAR REGOLITH

**Demidova S.I.**
*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (demidova.si@yandex.ru)*

**Abstract.** Long impact history of the Moon sugessts the presence of the large number of projectiles in the lunar material. However mixing, melting and evaporation of both projectile and target material accompaning impact events lead to the loss of information about projectiles. Meanwhile traces of them were found in lunar regolith. Detail investigations of such meteorites allow to suggest their impact parameters, resulted in full or partial preservation of the projectiles.

*Keywords: regolith, impact, projectile survival*

В отличие от Земли, защищенной мощным слоем атмосферы, поверхность Луны значительно переработана в ходе многочисленных ударных событий, однако интенсивность метеоритной бомбардировки менялась со временем. На ранних этапах более 3.8 млрд. лет назад крупные ударные события привели к образованию ударных бассейнов. Позже произошло ослабление метеоритной бомбардировки, и современные ударные события формируют лишь небольшие кратеры диаметром до десятков метров, образованные ударниками массой, не превышающей десятки кг (Melosh, 1989). Длительная ударная история Луны предполагает присутствие значительного количества метеоритного вещества в лунном реголите. Однако метеоритная бомбардировка, сопровождается перемешиванием, плавлением и испарением, как вещества мишени, так и ударника, что приводит к потере информации о составе последнего. Несмотря на то, что большая часть Fe-Ni металла лунных брекчий имеет метеоритный состав и несет информацию о составе ударника, его точное определение не всегда однозначно (см. напр., Демидова и др., 2020). Тем не менее, некоторые фрагменты метеоритов могут сохраняться в реголите практически неизмененными. Детальные исследования таких метеоритов, один из которых был обнаружен в образцах «Луны-16», позволяют предположить некоторые параметры ударных событий, необходимые для полного или частичного сохранения подобных объектов в реголите.

**Фрагменты метеоритов в лунном реголите.** Четырнадцать фрагментов метеоритов были обнаружены в образцах «Apollo-11, -12, -15, -16» и некоторых лунных метеоритах и представлены как хондритами, так и ахондритами (см. обзор Joy et al., 2016; Semenova et al., 1990). Ряд метеоритов присутствует в виде обломков в реголите, их размеры не превышают 3-4 мм. Другие фрагменты включены в реголитовые брекчии доставленных образцов и метеоритов и характеризуются меньшим размером 0.2-0.8 мм. Все они отличаются от типичных лунных пород по минералогии и составу слагающих минералов, однако их малый размер и значительная степень ударного преобразования не позволяют их точно классифицировать. Исключение составляют углистый CM хондрит Bench Crater из образцов «Apollo-12» (Wood et al., 1971), энстатитовый хондрит Hadley Rille из реголита «Apollo-15» (Haggerty, 1972) и LL хондрит из образцов «Луны-16» (Semenova et al., 1990; Demidova et al., 2020; Demidova et al., 2021) (Рис. 1).

Метеорит Bench Crater (3 x 1.75 мм) (Рис. 1а) обладает фрагментированной агглютинатовой каймой толщиной до 100 мкм, хондритовой структурой и характеризуется присутствием таких типичных минералов матрицы углистых CM хондритов, как сапонит и карбонаты, однако характерного для таких метеоритов серпентина в нем обнаружено не было. Это свидетельствует о том, что матрица метеорита была частично, но не полностью дегидратирована, что позволило Джой с соавторами предположить, что данный фрагмент не претерпел нагрева свыше 400-600ºC (Joy et al., 2020). Эксперименты, проведенные с CM хондритом Murchison показали, что подобные изменения происходят с метеоритом этой группы при давлениях 21-30 ГПа (Tomioka et al., 2007). Такие параметры соответствуют степени ударного метаморфизма S3-S4 (Stöffler D. et al., 1991).

Метеорит Hadley Rille (1.1 x 1.2 мм) также имеет агглютинатовую кору толщиной 10-360 мкм (Rubin et al., 1997) (рис. 1б). Структурные особенности указывают на то, что метеорит претерпел ударное плавление, однако присутствие реликтов хондр свидетельствует, что плавление не было полным. Такие данные свидетельствуют о высокой степени ударного метаморфизма (Rubin, 1997), S4-S6, согласно классификации Штоффлера (Stöffler D. et al., 1991).

В образце реголита «Луны-16» была обнаружена обломок шарообразной частицы размером 200x300 мкм, имеющий состав обыкновенного хондрита (Semenova et al., 1990) (Рис. 1с). Дополнительные исследования привели к заключению, что вероятней всего его источником являлся LL4 хондрит. Наличие металл-сульфидных прожилков и ряд других структурных признаков свидетельствуют о степени ударного метаморфизма S4-S6. Однако древний возраст (4.5 млрд. лет) этого метеорита предполагает, что этот фрагмент не испытал нагрева свыше 400ºC (Demidova et al., 2020, 2021).

**Дискуссия.** Возможность сохранения вещества ударника в лунном реголите контролируется целым рядом факторов, таких как прочность ударника и мишени (Gault, Vedekind, 1978; Pierazzo, Melosh, 2000b), пористость мишени (Daly, Schulz, 2013), но самым важным из них является скорость ударника и угол вхождения родительского тела в мишень (напр., Pierazzo, Melosh, 2000a). При высокоскоростных событиях значительная часть ударника остается неизменной только при косых ударах (Pierazzo, Melosh, 2000a), хотя значительно фрагментированный и ударно-преобразованный материал ударника может сохраняться в центральных поднятиях крупных кратеров (Yue et al., 2013). Напротив, материал низкоскоростных ударников может сохраняться на поверхности Луны, так как отсутствие атмосферы не создает для таких метеоритов серьезного барьера, как на Земле. Вещество ударника, привнесенное в лунный реголит при таких условиях, должно бы обладать слабыми шоковыми эффектами и оставаться преимущественно в ударном кратере (Bland et al., 2008). Сохранность материала ударника, привнесенного при косых ударах, отличается. При малых углах вхождения (<30º от горизонтали поверхности) ударник разрушается, а его осколки рикошетом могут быть выброшены далеко от первичного кратера, скорость при этом составляет 60-80 % от первоначальной (Schultz, Gault, 2013). Материал ударника при этом остается неизмененным, хотя и фрагментируется на несколько крупных или мириады мелких обломков (Gault, Wedekind, 1978). Однако такие косые удары менее распространены, основная масса ударников входит под углом 30-60º (Pierazzo, Melosh, 2000b).

Высокая степень ударного метаморфизма S4-S6, наблюдаемая в большинстве фрагментов ударников, предполагает давление

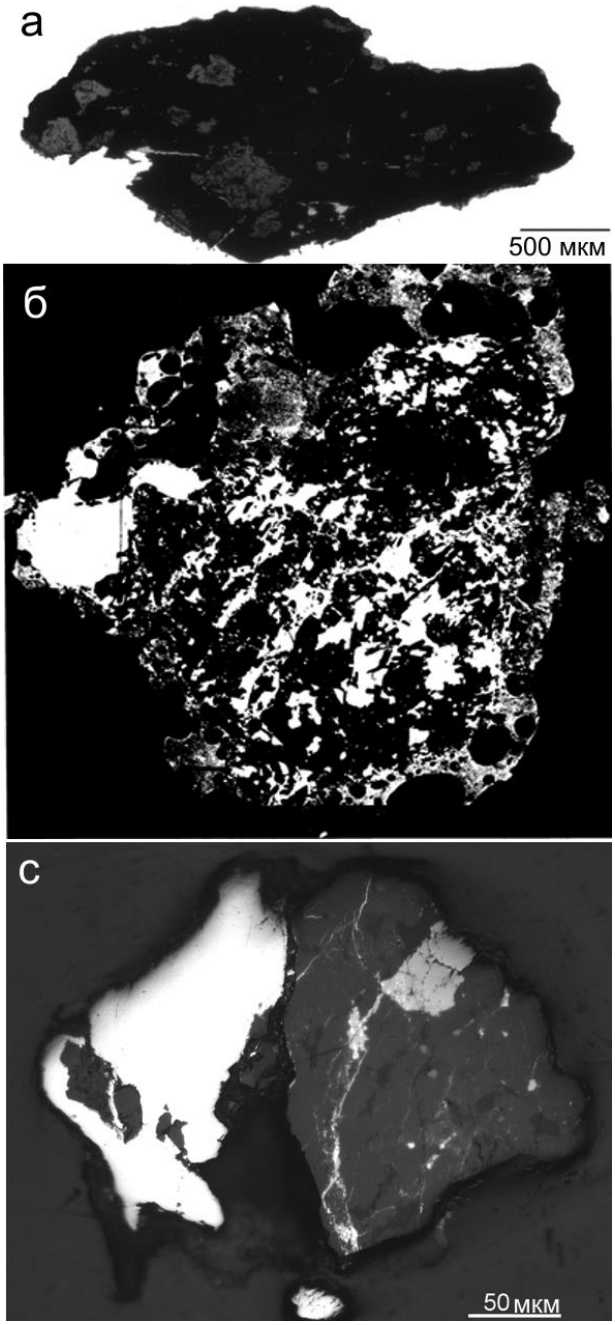



**Рис. 1.** Фрагменты метеоритов в лунном реголите; а) CM хондрит Bench Crater из образцов «Apollo-12» (в проходящем свете) (Joy et al., 2020); б) энстатитовый хондрит Hadley Rille из реголита «Apollo -15» (изображение в обратно-рассеянных электронах) (Rubin, 1997); с) LL хондрит из образцов «Луны-16» (изображение в отраженном свете) (Demidova et al., 2021).

30-35 ГПа и постшоковые температуры 988-1500ºС (Stöffler D. et al., 1991), что сопровождается полным или частичным ударными плавлением материала ударника. Такие условия должны бы возникать даже при самых низкоскоростных (~3 км/с) ударах метеоритов на Луне. Однако тот факт, что CM хондрит Bench Crater и LL хондрит «Луны-16» не претерпели нагрева свыше 400-600ºС может свидетельствовать о возможности косого удара их родительских метеоритов. Присутствие агглютинатовой каймы в метеоритах Bench Crater и Hadley Rille свидетельствует о нагреве до 1100ºС, однако сохранность структурных и ряда химических особенностей внутренней части этих метеоритов свидетельствует лишь о локальном нагреве каймы 100-300 мкм. Возможно формирование агглютинатовой каймы также способствовало сохранности метеоритов Bench Crater и Hadley Rille в лунном реголите.

В случае LL хондрита можно предположить, что ударное событие, вызвавшее падение метеорита, обнаруженного в образцах «Луны-16», могло быть достаточно крупным и произошло в удаленном от места отбора образцов районе. Известно, что большинство LL хондритов брекчировано (почти 79 %) и могут быть достаточно хрупкими при ударном воздействии, что способствует дроблению и значительному разлету мельчайших обломков, как например, произошло при падении Челябинского метеорита. Распространенные в этом метеорите прожилки и участки стекловатого ударного расплава могли служить зонами преимущественного дробления (Галимов и др., 2013). Другая возможность заключается в том, что LL хондрит, обнаруженный в образцах «Луны-16» является микрометеоритом или фрагментом ударника небольшого ударного события в районе отбора образцов. Скорость таких ударов трудно предсказать, так как даже при высокоскоростных ударах 40 % ударника может сохраниться и сформировать сферические частицы, однако большинство из них должно находиться в застывшем ударном расплаве (Badyukov et al., 2017; Wickham-Eade et al., 2018).

**Заключение.** Отсутствие атмосферы на Луне предполагает, что даже низкоскоростные метеориты при падении на поверхность Луны должны претерпеть преобразования при давлении 30-35 ГПа и постшоковых температурах 988-1500ºС, что обычно сопровождается полным или частичным плавлением материала ударника и наблюдается в большинстве фрагментов метеоритов, обнаруженных в лунном материале. Однако тот факт, что метеориты, найденные в образцах «Apollo-12» и «Луна-16» не испытали нагрева свыше 400-600 ºС может свидетельствовать о возможности косого удара их родительских метеоритов, при которых значительная часть материала остается неизмененной. В случае LL хондрита «Луны-16» этому может способствовать и ожидаемая хрупкость его родительского метеорита, обусловленная широко распространенной брекчированностью метеоритов этой группы. В качестве альтернативы можно предположить, что формирование агглютинатовой каймы, наблюдаемой в метеоритах из образцов «Apollo-12, -15» также могло предохранять метеорит от разрушения в лунном реголите.

**Литература**

Галимов Э.М., Колотов В.П., Назаров М.А., Костицын Ю.А., Кубракова И.В., Кононкова Н.Н., Рощина И.А., Алексеев В.А., Кашкаров Л.Л., Бадюков Д.Д., Севастьянов В.С. Результаты вещественного анализа метеорита Челябинск // Геохимия. 2013. № 7. С. 580–598.

Демидова С.И., Бадеха К.А., Рязанцев К.М., Зиновьева Н.Г., Кононкова Н.Н. Особенности химического состава и структуры Fe-Ni металла лунной полевошпатовой реголитовой брекчии NWA 11828 // В сборнике: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Материалы семинара. Москва, 2020. С. 223-226.

Badyukov D.D., Bezaeva N.S., Rochette P., Gattacceca J., Feinberg J.M., Kars M., Egli R., Raitala J., Kuzina D.M. Experimental shock metamorphism of terrestrial basalts: Agglutinate-like particle formation, petrology, and magnetism // Meteoritics & Planet. Sci. 2017. V. 53. P. 131-150.

Bland P.A., Artemieva N.A., Collins G.S., Bottke W.F., Bussey D.B.J., Joy K.H. Asteroids on the Moon: projectiles survival during low velocity impact // 39th Lunar Planet. Sci. Conf. 2008. Abs. #2045.

Daly R.T., Schultz P.H. Experimental studies into the survival and state of the projectile // 44th Lunar Planet. Sci. Conf. 2013. Abs. #2240.

Demidova S.I., Merle R., Kenny G.G., Nemchin A.A., Whitehouse M.J., Brandstätter F., Ntaflos Th., Possible LL Chondrite Projectile in Luna-16 Soil Samples // 47th Lunar Planet. Sci. Conf. 2020. Abs. #1368.

Demidova S.I., Whitehouse M.J., Merle R., Nemchin A.A., Kenny G.G., Brandstätter F., Ntaflos Th. (2021) Itokawa-like micrometeorite from Luna-16 soil samples (отправлено в печать)

Gault D.E., Wedekind J.A. Experimental studies of oblique impact // 29th Lunar Planet. Sci. Conf. 1978. P. 374-376.

Haggerty S.E. In the Apollo 15 lunar samples, ed. by J.W. Chamberlain and C. Watkins. 1972. P. 85–87.

Joy K.H., Crawford I.A., Curran N.M., Zolensky M., Fagan A.F., Kring D.A. The Moon: an archive of small body migration in the Solar System // Earth Moon Planets. 2016. V. 118. P. 133-158.

Joy K.H., Tartèse R., Messenger S., Zolensky M., Marrocchi Y., Frank D.R., Kring D.A. The isotopic composition of volatiles in the unique Bench Crater carbonaceous chondrite impactor found in the Apollo 12 regolith // Earth and Planet. Sci. Lett. 2020. V. 540. 116265

Melosh H.J. Impact cratering: A geologic process // Oxford: Oxford University Press. 1989. 245 p.

Pierazzo E., Melosh H.J. Hydrocode modelling of oblique impacts: the fate of projectile // Meteorit. Planet. Sci. 2000a. V. 35 P. 117–130.

Pierazzo E., Melosh H.J. Understanding oblique impacts from experiments, observations, and modeling // Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 2000b. V. 28. P. 141–167.

Rubin A.E. The Hadley Rille enstatite chondrite and its agglutinate-like rim: Impact melting during accretion to the Moon // Meteorit. Planet. Sci. 1997. V. 32. P. 135-141.

Semenova A.S., Kononkova N.N., Guseva E.V. Olivine-hypersthene chondrite in Luna 16 soil // 21st Lunar Planet. Sci. Conf. 1990. P. 1126–1127.

Tomioka N., Tomeoka K., Nakamura-Messenger K., Sekine T., 2007. Heating effects of the matrix of experimentally shocked Murchison CM chondrite: comparison with micrometeorites // Meteorit. Planet. Sci. 2007. V. 42. P. 19–30.

Wickham-Eade J.E., Burchel M.J., Price M.C., Harriss K.H. Hypervelocity impact fragmentation of basalt and shale projectiles // Icarus. 2018. V. 311. P. 52-68.

Wood J.A., Marvin U.B., Reed J.B., Taylor G.J., Bower J.F., Powell B.N., Dickey J.S. Mineralogy and petrology of the Apollo 12 lunar sample // Smithsonian Astrophys. Obs. Spec. Rep. 1971. V. 333. P. 177-184.

Yue Z., Johnson B.C., Minton D.A., Melosh H.J., Di K., Hu W., Liu Y. (2013) Projectile remnants in central peaks of lunar impact craters // Nature Geoscience. 2013. V. 6. P. 435-437.

УДК 523.64

# ЗНАЧЕНИЕ D/H В МОЛЕКУЛЕ ВОДЫ В ОБЪЕКТАХ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ КАК ИНДИКАТОР ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОКОЛОСОЛНЕЧНОЙ НЕБУЛЕ

**Дорофеева В.А.[1], Генералова Е.А.[2].**
[1]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*, [2]Санкт-Петербургский городской Дворец творчества юных, Санкт-Петербург (*dorofeeva@geokhi.ru*)

# D/H VALUE IN A WATER MOLECULE IN OBJECTS OF THE SOLAR SYSTEM AS AN INDICATOR OF DYNAMIC PROCESSES IN THE SOLAR NEBULA

**Dorofeeva V.A.[1], Generalova E.A.[2]**
[1]*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow*, [2]*Saint Petersburg City Palace of Youth Creativity, Saint Petersburg* (*dorofeeva@geokhi.ru*)

**Abstract.** The value of the isotopic ratio of deuterium to hydrogen in a water molecule ($D/H_{H2O}$) is traditionally used in cosmochemistry as an indicator of dynamic processes in the circumsolar nebula. The paper presents the currently available experimental data on $D/H_{H2O}$ determinations in various ice- rock objects of the outer solar system. Their analysis showed that the scatter of values is in the range from $1.56 \times 10^{-4}$, which corresponds to VSMOW, to $13 \pm 3 \times 10^{-4}$, determined for the surface of Phoebe - captured moon of Saturn. This interval includes 8 regular objects of the Saturn system and 16 comets belonging to different dynamic types. The scatter is chaotic and practically unrelated to the region of formation of these bodies. The proven chemical heterogeneity of cometary nuclei, as well as the presence of high-temperature phases of nebular origin in them, suggests a large role of mixing of matter of protosolar and nebular origin, which probably largely caused the observed scatter of $D/H_{H2O}$ values. In turn, the mixing could be caused by the presence in the circumsolar gas-dust disk of a matter flow directed in antiphase to the accretionary one.

*Keywords*: *Solar system, ice-rock small bodies, nebula, radial transport,* $D/H_{H2O}$, $D/H_{H2}$

Исследования изотопных соотношений в различных объектах Солнечной системы справедливо названы нитью Ариадны, которая позволяет преодолеть лабиринт сложных процессов от стадии коллапса протосолнечной туманности до современного состояния метеоритов и комет (Ceccarelli et al., 2014). Так значение изотопного отношения дейтерия к водороду в молекуле воды ($D/H_{H2O}$) традиционно используется в космохимии и космогонии как индикатор динамических процессов в околосолнечном протопланетном диске. С его помощью было доказано, что именно радиальный транспорт каменно-ледяного вещества из внешних по отношению к «snow line» регионов диска в его внутреннюю зону был основным механизмом, обеспечившим доставку воды и других летучих, включая инертные газы, на планеты земной группы. Для этого было достаточно аккреции 2-4 % вещества аналогичного по составу CI- или CM-хондритам (Alexander et al., 2012). Оно могло обеспечить водой Землю даже в предположении, что ее недра содержать воды на порядок больше, чем мировой океан (Marty, 2012).

За последние годы была получена новая экспериментальная информация относительно значений $D/H_{H2O}$ в малых каменно-ледяных телах внешней части Солнечной системы в основном благодаря результатам космических экспедиций Cassini-Huygens и Rosetta-Philae. Все данные представлены на Рис. 1 в форме, впервые предложенной в (Hartogh и др., 2011). В частности, были получены данные для каменно-ледяных объектов системы Сатурна, среди которых кольцо B и регулярные спутники – Титан, Энцелад, Рея, Гиперион и Япет, а также захваченный спутник Феба (Clark et al., 2019). Отметим, что для Энцелада были получены значения не только для поверхности северного и южного полушарий, но и непосредственно для водных плюмов (Waite et al., 2009). Поскольку в атмосфере Титана водяной пар отсутствует, а его ледяная поверхность покрыта слоем органических соединений, с помощью приборов, установленных на зонде Huygens, реально было измерено D/H в молекуле $CH_4$, а также в молекуле $H_2$, образующейся в результате фотодиссоциации метана. Из многочисленных измерений, проведенных на разной высоте, получено среднее значение $D/H_{CH4} = 1.36^{+0.07}_{-0.08} \times 10^{-4}$ (Nixon et al., 2012), близкое к VSMOW. Полагая существование генетической связи атмосферного метана на Титане с водой его субповерхностного океана (Дорофеева, 2016), полученное значение $D/H_{CH4}$ отождествляем со значением $D/H_{H2O}$ для этого крупнейшего спутника Сатурна. Также близким земному оказалось $D/H_{H2O}$ кольца B Сатурна ($1.6 \pm 0.3 \times 10^{-4}$). Образование колец связывается с разрушением дифференцированных каменно-ледяных тел, попавших в сферу

Роша планеты. Наибольшее значение $D/H_{H2O}$ = $13\pm3\times10^{-4}$ было получено для поверхности захваченного спутника Сатурна Фебы, аккумуляция которого происходила вероятнее всего во внешней части транснептунового региона, где формировались тела пояса Койпера. Можно предположить, что в состав Фебы в основном вошло вещество досолнечного происхождения, поскольку, ее значение $D/H_{H2O}$ близко значению $D/H_{H2O}$ межзвездных молекулярных облаков, у которых $D/H_{H2O}$>~$10^{-3}$ (Robert et al. 2006; Ceccarelli et al. 2014), а из фрагмента одного из них и образовалась наша Солнечная система. Таким образом, согласно текущим экспериментальным данным, значения $D/H_{H2O}$ регулярных каменно-ледяных спутников Сатурна заключены в интервале от $1.36\times10^{-4}$, т. е. близкого SMOW, до $2.9\times10^{-4}$ (Waite et al., 2009). Значение, полученное для Фебы ($13\pm3\times10^{-4}$) на сегодняшний день максимальное для объектов Солнечной системы. Значения $D/H_{H2O}$ 16-ти ядер комет различных динамических типов: короткопериодических семейства Юпитера (JFCs), комет семейства Галлея (Halley type) и долгопериодических комет (LPCs) лежат в интервале от $1.61\pm0.24\times10^{-4}$ у JFC 103P/Hartley 2 (Hartong et al., 2011) до $6.51\pm0.16\times10^{-4}$ у LPC C/2012 (Lemmon) (Biver et al., 2016), но особо отметим, что пока не было найдено кометное ядро, у которого бы изотопное соотношение водорода в молекуле воды было бы близко к значению, полученному для Фебы. Все данные отражены на Рис. 1.

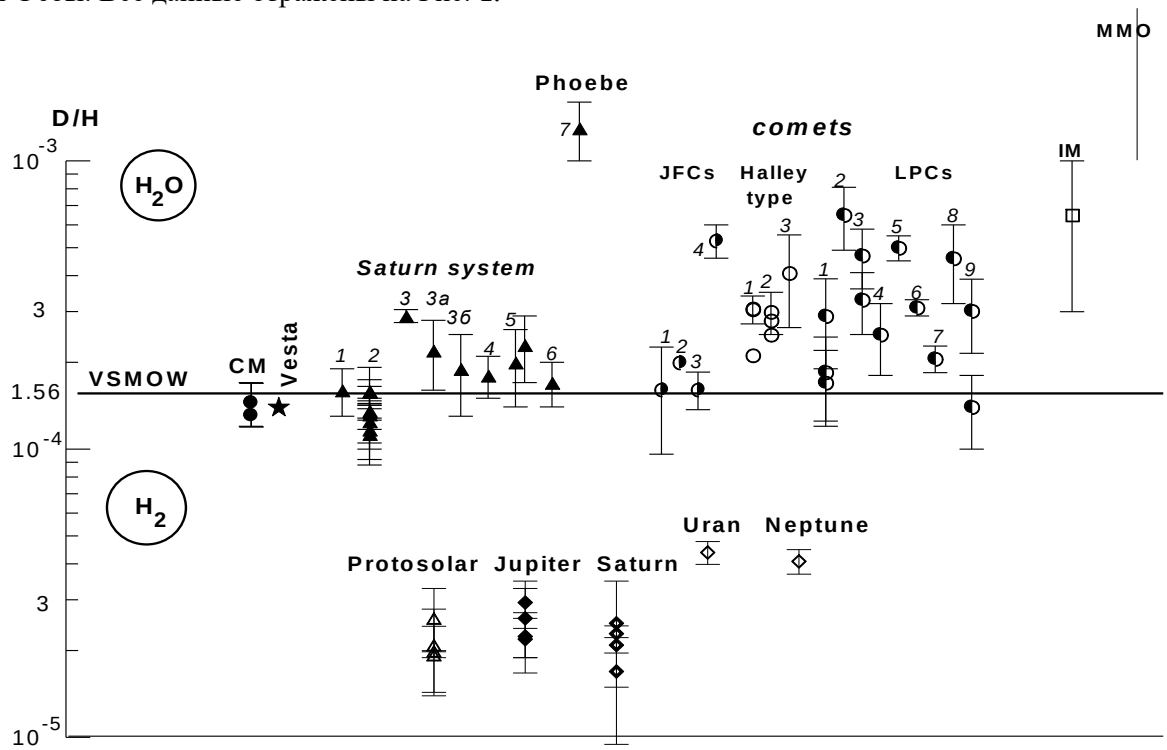



**Рис. 1.** Значения изотопных отношений водорода в молекулах водорода и воды, а также в объектах внешней Солнечной системы в сравнении с данными для углистых CM хондритов и Венского стандарта морской воды Земли (VSMOW). Система Сатурна: 1 – кольцо B; регулярные спутники: 2 - $D/H_{CH4}$ в атмосфере Титана; 3 – водные плюмы Энцелада; 3а – поверхность Энцелада, северное полушарие; 3б - поверхность Энцелада, южное полушарие; 4 – Рея; 5 – Гиперион; 6- Япет: 7 – Феба (захваченный спутник). JFCs: 1 - 103P/Hartley; 2 - 45P/Honda-Mrkos-Pajdušáková; 3 - 67P/C-G; 4 - 246P/Wirtanen. Кометы Halley type: 1 – 1P/Halley; 2 – 8P/Tuttle; 3 - 153P/Ikeya-Zang**.** LPCs: 1 - C/1996 B2 (Hyakutake); 2 - C/2012 (Lemmon); 3 - C/1995O1 (Hale-Bopp); 4 - C/200 T7 (LINEAR); 5 - C/2007 N3 (Lulin); 6 - D/2012 S1 (ISON); 7 - C/2009P1 (Garrad); 8 - C/2001 Q4 (NEAT); 9 - C/2014 (Lovejoy). IM – межзвездная среда; MMO – межзвездные молекулярные облака.

Как видно из рис. 1, а также учитывая результаты динамических моделей поведения кометных ядер в газопылевом околосолнечном диске и образование семейств долго- и коротко периодических комет (схема на Рис. 2), разброс данных по $D/H_{H2O}$ трудно соотнести с регионом их образования. Однако, принимая во внимание доказанную химическую гетерогенность ядер комет и присутствие в них высокотемпературных фаз небулярного происхождения (CAIs и значительной доли мелкокристаллических магниевых силикатов), можно говорить о большой роли смешения вещества досолнечного и небулярного происхождения, во многом обусловившего в том числе и наблюдаемый разброс данных $D/H_{H2O}$ каменно-ледяных тел внешней Солнечной системы. Такое смешение могло быть

вызвано существованием в околосолнечном диске на ранних этапах его эволюции помимо основного аккреционного потока газопылевого вещества через диск на Солнце, потока, двигавшегося в противоположном направлении – от Солнца через диск наружу в его внешние регионы (Рис. 3).

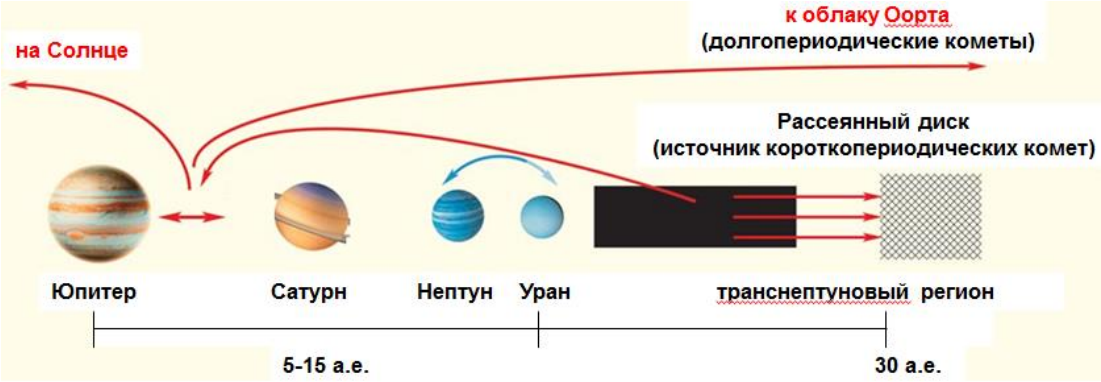



**Рис. 2.** Схема основных динамических процессов в газопылевом околосолнечном диске.

Химический и изотопный состав этого потока определялся термодинамическими условиями во внутренней части околосолнечного газопылевого аккреционного протопланетного диска. Его пылевая компонента включала в себя как продукты высокотемпературной конденсации газа солнечного состава (CAIs и мелкозернистые кристаллические магниевые силикаты), так и иные соединения, образовавшиеся при взаимодействии конденсированных фаз с газом, которых изначально не было в протосолнечном веществе. Изотопный состав газовой фазы, как и ее химический состав также отличался от протосолнечного, в том числе и значением $D/H_{H2O}$. Он определялся степенью протекания реакции изотопного обмена между молекулами воды с изначальным изотопным соотношением $D/H \geq 13\pm3\times10^{-4}$ и изотопно более легким молекулярным водородом: $H_2 + DHO_г = DH + H_2O_г$ (1)

Молекулярный водород ($H_2$) – основной компонент межзвездных молекулярных облаков. Его изотопный состав в протосолнечном облаке (туманности) на момент образования Солнечной системы ($D/H_{H_2,t=0}$) оценивается двумя путями. Первый связан с определением изотопного состава Солнца (точнее солнечной короны), куда вошла большая часть вещества протосолнечной туманности. С учетом реакции ядерного синтеза $^3$He из дейтерия, экспериментально определяется ($D+^3He$)/H в солнечном ветре. Получены следующие значения: $D/H_{H_2,t=0} = (2\pm0.35)\times10^{-5}$ (Geiss, Gloecker, 2003) и $D/H_{H_2,t=0}$ $(1.94\pm0.39)\times10^{-5}$ (Lodders, 2003). Во многих современных работах (Ceccarelli et al., 2014; Altwegg et al., 2015 и др.) в качестве начального $D/H_{H_2,t=0}$ используется значение $(2.1\pm0.5)\times10^{-5}$, полученное в (Geiss, Gloecker, 1998) и подтвержденное в (Lellouch et al. 2001).

Второй путь оценки $D/H_{H_2,t=0}$ – это определение $D/H_{H_2}$ в атмосфере Юпитера. Ее, согласно аккреционной модели (Pollack et al., 1996), происходило путем аккреции вещества окружающей протосолнечной небулы на каменно-ледяное ядро, когда его масса достигала критического значения. Альтернативный сценарий связывает этот процесс с прямым сжатием газа в результате возникновения локальной гравитационной неустойчивости в протопланетном диске (Boss, 2001). В рамках первой модели, изменение начального $D/H_{H_2}$ могло быть обусловлено двумя обстоятельствами. Во-первых, каменно-ледяное ядро могло содержать до ~ 30-40 % льда воды, имевшей более тяжелый изотопный состав водорода. И новые модели внутреннего строения Юпитера, учитывающие гравитационные моменты низкого порядка ($J_2$–$J_8$), определенные в ходе космического эксперимента Juno (Wahl et al., 2018), предполагают существование у Юпитера очень большого ядра (с радиусом 0.3–0.5 $r_J$) с массой 10–24 масс Земли. Но в нем бóльшая часть массы приходится на водородно-гелиевую смесь, в которой растворено тяжелое вещество (лед + породы). Лучше других гравитационным данным удовлетворяют модели, имеющие во внешней оболочке $Z \leq 0.01$. Эта оценка соответствует солнечному (Lodders, 2010) или еще меньшему содержанию воды, даже в том случае, если предположить, что все более тяжелые и более тугоплавкие вещества находятся ниже, и во внешней оболочке значение $Z$ определяется только водой. Таким образом,

значимого влияния присутствие воды в ядре Юпитера на D/H $_{H_2}$ оказать не могло. Второй фактор – это процесс, обусловивший экспериментально установленное обогащение атмосферы Юпитера в 2-4 раз основными летучими (C, N, S, Ar, Kr и Xe) (Atreya et. al, 1999). Но оно, могло не сопровождаться обогащением водой, если механизм, описанный в (Dorofeeva, Makalkin, 2017) имел место. В рамках модели образования Юпитера путем гравитационного сжатия (Boss, 2001), при соотношении в солнечной небуле x $_{H_2}$ /x $_{H_2O}$ > $10^3$, возможное изменение начального значения D/H $_{H_2}$ за счет взаимодействия воды и водорода очевидно незначимо. К настоящему времени имеются следующие спектральные данные по D/H $_{H_2}$ в атмосфере Юпитера: 1.8 (+1.1, -0.5) $\times 10^{-5}$ (Lellouch et al., 1997; Encrenaz et al., 1999); 2.4±0.4$\times 10^{-5}$ (Lellouch et al., 2001); 2.60±0.7$\times 10^{-5}$ (Mahaffy et al., 1998; Niemann et al., 1998) и, наконец, недавнее определение D/H $_{H_2}$ = (2.95±0.55)$\times 10^{-5}$ (Pierel et al., 20017) полученное из данных Cassini CIRS.

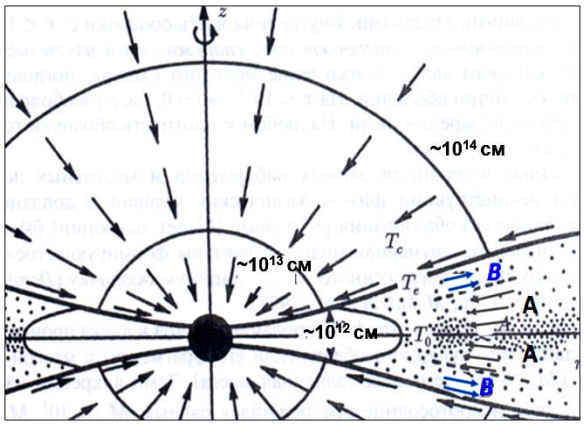



**Рис. 3.** Поток газа и пыли А – аккреционный, на Солнце из протосолнечной небулы и В - от Солнца через диск в его внешний регион (схема).

Таким образом, можно предположить, что значение D/H $_{H_2,t=0}$ находилось в интервале (2-3)$\times 10^{-5}$. Чтобы количественно охарактеризовать, насколько это обстоятельство могло изменить начальное значение D/$H_{2O}$ во внутренней относительно «snow line» зоне диска согласно реакции (1) и как оно менялось по мере диссипации и охлаждения диска, необходимо детальное рассмотрение кинетики реакции (1). Только в этом случае можно будет количественно описать результат смешения небулярного и досолнечного вещества во внешних регионах околосолнечной небулы.

**Литература**

Дорофеева В.А., Макалкин А.Б. Эволюция ранней солнечной системы // Космохимические и физические аспекты. М.: Едиториал УРСС, 2004. 288 с.

Дорофеева В.А. Генезис летучих регулярных спутников Сатурна. Происхождение атмосферы Титана. Геохимия. 2016, № 1, с. 11–31

Alexander C.M.O'D., Bowden R. and 4 co-author. The provenances of asteroids, and their contributions to the volatile inventories of the terrestrial planets. Science. 2012. V. 337, p. 721–723

Alexander C.M.O'D., McKeegan K.D., Altwegg K. Water Reservoirs in Small Planetary Bodies: Meteorites, Asteroids, and Comets Space Sci Rev (2018) 214:36

Clark R.N., Brown R.H., Cruikshank D.P., Swayze G.A. Isotopic ratios of Saturn's rings and satellites: Implications for the origin of water and Phoebe. Icarus. 2019. V. 321, p. 791-802

Dorofeeva V.A., Makalkin A.B. Possible mechanism of depletion of water atmospheres of Jupiter and Saturn Experiment in GeoSciences. 2018. T. 24. № S1. C. 25-28.

Marty B., The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. Earth Planet. Sci. Lett. 2012. V. 313–314, p. 56–66

Wahl S.M., Hubbart W.B. et al., Comparing Jupiter interior structure models to Juno gravity measurements and the role of a dilute core // 2018. Geophysical Research Letters, V. 44, Issue 10, pp. 4649-4659

УДК 550.47

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ АБИОГЕННОГО СИНТЕЗА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ РАННЕЙ ЗЕМЛИ

**Иванов А.А.[1], Севастьянов В.С.[1], Шныкин Б.А.[1], Кривенко А.П.[1], Долгоносов А.А.[1], Лауринавичус К.С.[2]**
*[1]ГЕОХИ РАН, [2]ИБФМ РАН (aiva@geokhi.ru)*

# EXPERIMENTAL MODEL OF ABIOGENIC SYNTHESIS OF HIGH-MOLECULAR ORGANIC COMPOUNDS IN CONDITIONS OF EARLY EARTH

**Ivanov A.A.[1], Sevastyanov V.S.[1], Shnykin B.A.[1], Krivenko A.P.[1], Dolgonosov A.A.[1], Laurinavichus K.S[2].**
*[1]GEOKHI RAS, [2]IBFM RAS, (aiva@geokhi.ru)*

**Abstract.** The problem of abiogenesis acquires a new understanding if energy is added to the well-known functions of water. This function is determined by the disturbance of water masses and manifests itself in the form of a mechanical effect on the coastline zone, thereby facilitating the synthesis of high-molecular organic compounds, as well as the processes of formation of prebiological structures from them. The presented results of experimental modeling of such processes satisfy the theoretical ideas about the presence of another important function of water - the function of energy supply to the structure-forming stage of abiogenic spontaneous generation of life.

*Keywords: abiogenic synthesis, energy format, cavities, structure-forming stage of abiogenesis, energy function of water, ultrasound*

## Введение

Вопрос о природе предбиологического синтеза высокомолекулярных соединений и формирования из них органических структур, необходимых для абиогенного самозарождения жизни в условиях ранней Земли, не имеет на сегодняшний день окончательного решения. Это можно объяснить отсутствием в исследовательских работах приемлемого природного источника, имеющего соответствующий предназначению формат энергии. Такой источник должен удовлетворять следующему минимуму требований:

- присутствовать на ранней Земле
- работать в циклически действующем режиме
- иметь достаточный, но не чрезмерный диапазон энергий
- находиться в непосредственной близости к месту энергопотребления
- действовать и летом, и зимой круглосуточно, т. е. регулярно и днём, и ночью
- обязан быть работоспособным на протяжении геологически длительного времени
- возможность работать одновременно на суше, на море и в первичной атмосфере Земли
- процесс энергопередачи должен быть мягким: не разрушающим, кратковременным и локальным.

Каждое из вышеперечисленных требований является само по себе отдельной проблемой абиогенеза. Такому формату не соответствует ни один из ранее предложенных источников энергии, таких, к примеру, как: атмосферные разряды молний, ультрафиолетовое излучение и другая радиация, удары метеоритов, вулканическая и другая геотермальная активность планеты. Поэтому полноценно участвовать в формировании предбиологических структур они не могли, так как ни индивидуально каждый, ни все вместе взятые, принципиально не отвечают вышеперечисленным возможностям. Вместе с тем, экспериментально показано, что эти источники энергии могли поддерживать синтез аминокислот, нуклеотидов и других низкомолекулярных органических соединений. Хотя, в общем-то, понятно, что уникальных условий Земли для этого не требовалось. Такие простые органические соединения могли привноситься и из космического окружения, чего не скажешь об их полимерах, образование которых требовало совершенно определённых предбиологических условий. Выполнение части этих требований, с участием волн морского прибоя, нами уже описано в предыдущих работах (Иванов, 2020; Ivanov et al., 2020). В этих работах

сообщалось о новой функционально возможной роли энергии движения воды в формировании полипептидных микросфер, образующихся в органическом бульоне каверн абразивных берегов, а также и о роли самих микросфер в структурообразовании протобионтов. Микросферы могли формироваться при термокоагуляции пептидов на горячей границе пузырьков газа, образующихся в кавернах под действием пневмоудара, который инициировался прибоем морских волн. И это экспериментально нами показано. По сути, образование полипептидных микросфер — это ключевой момент начала стадии структурообразования протобионтов, так как они, находясь в многофазной водно-пузырьковой среде, от регулярного перепада давления при пневмоударе, изменялись в объёме. Постоянная пульсация полипептидных микросфер в такой активной среде принуждала их к первичному метаболизму, способствуя качественному преобразованию содержимого своего внутреннего объёма. Такой вынужденный метаболизм мог служить основой их эволюционного развития. Так же нами экспериментально показано, что пневмоудар инициирует реакцию образования моносахаридов из формальдегида, а из аминокислот, при его участии, получен незначительный выход пептидов. В связи с чем, учитывая высокую эффективность пневмоударного образования полипептидных микросфер, требовался и эффективный процесс восполнения пептидов, а также другого высокомолекулярного органического субстрата, что в свою очередь требовало дополнительных энергетических затрат. Данная мысль способствовала расширению поиска изучения возможности альтернативного синтеза этих органических соединений, что привело к новому направлению наших исследований в области физики процессов абиогенеза, которым не уделялось достаточного внимания в предыдущих работах. Эти исследования связаны с дальнейшим расширением представлений об энергетической функции воды, и экспериментальные результаты показывают реальность такой возможности.

## Экспериментальная модель исследований

Как известно, вода играет ключевую роль в возникновении и развитии жизни. Однако, при рассмотрении проблем абиогенеза, как и во множестве биологических проблем, принято считать, что вода, как правило, выступает только в роли универсального растворителя, выполняющего транспортную функцию. В данной работе экспериментально показано, что вода может выполнять еще одну, ранее не учитываемую для абиогенеза функцию, и играть более существенную роль в проблеме энергообеспечения всего процесса абиогенного самозарождения жизни. Сущность экспериментальной модели состоит в том, что морские волны при опрокидывании на берег и обратном откате на пляжах, увлекают за собой мириады песчинок. При этом возникают ультразвуковые колебания в широком диапазоне частот - от единиц, до сотен килогерц (Бардышев, 2008). Так как известно, что ультразвуковые колебания влияют на химическое взаимодействие веществ, а также способны инициировать и кавитационные процессы, решено исследовать возможность экспериментального синтеза высокомолекулярных органических соединений из простых аминокислот с использованием ультразвука. Для этого, самую простую аминокислоту – глицин, в количестве 5 мг, поместили в кювету с 10 мл воды, и в течение 4 минут воздействовали ультразвуком (100 Вт). В экспериментальной модели исследований использовался генератор с частотой ультразвука 20 кГц, типа UIP 1000hd. До обработки и после обработки ультразвуком раствор анализировался методом масс-спектрометрии с лазерной десорбционной ионизацией в присутствии матрицы (MALDI - Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation) Bruker autoflex speed. Результаты эксперимента (рис. 1), убедительно показывают прохождение органического синтеза, в результате которого под воздействием ультразвука из глицина образовался широкий спектр более высокомолекулярных органических соединений. Эта экспериментальная модель начала абиогенного синтеза высокомолекулярных органических соединений в условиях ранней Земли наглядно показывает возможность участии энергии движения воды в процессе абиогенного самозарождения жизни.

## Заключение

Вопрос о природе регулярности синтеза высокомолекулярных органических соединений в условиях ранней Земли – один из основных в проблеме абиогенеза, т. к. предполагается, что первые протобионты, а впоследствии и первые живые организмы, являлись гетеротрофами, т. е. потребляли для своей деятельности готовый органический субстрат. В связи с чем, энергетический фактор обеспечения абиогенного синтеза высокомолекулярных органических соединений в условиях ранней Земли - ключ к пониманию того, что, собственно, может предопределить стратегию

дальнейшего поиска новых решений проблемы. Наряду с общепринятой ролью воды, мы обнаружили реальную вероятность её высокоэффективного энергетического участия и в процессах высокомолекулярного синтеза органических веществ, и в энергообеспечении структурообразующей стадии абиогенного самозарождения жизни. Оценивая по результатам экспериментальных исследований эту функцию воды и сравнивая её с форматом энергии других источников, можно утверждать, что на сегодняшний день полноценной альтернативы, с учётом предъявляемых требований, такому источнику нет. Таким образом, с учётом новой функции воды, открываются широкие возможности для дальнейших исследований ранее предложенной нами модели абиогенеза, в которой каверны абразивных берегов являются вероятным местом самозарождения жизни, где имеется и защита от жёсткого космического излучения, и активная среда, и приток энергии, и приток органического вещества.

*Благодарим за техническую поддержку при использовании стенда ультразвуковой и кавитационной обработки сотрудников ФНС и ВТМ НИТУ МИСиС Дениса Валерьевича Кузнецова и Лысова Дмитрия Викторовича. Работа выполнена в рамках программы № 17 президиума РАН “Эволюция органического мира. Роль и влияние планетарных процессов”.*

**Литература**

Иванов А.А. Теневая стадия абиогенеза. Недостающий элемент теорий происхождения жизни. М.: Издательство ИКАР, 2020. 104 с.: ил.

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 № 1 p. 23-25

Бардышев В.И. Подводные шумы прибоя у морских побережий разных типов. Акустический журнал. 2008. Том 54, № 6, с. 939-948.

УДК 523.42:551; 550.34.01

**ОГРАНИЧЕНИЯ НА СОДЕРЖАНИЯ ВЕЩЕСТВА ГИДРОСИЛИКАТОВ В ЖЕЛЕЗОКАМЕННОМ ПРОТОЯДРЕ ГАНИМЕДА**

**Кронрод В.А., Кронрод Е.В., Кусков О.Л.**
*ГЕОХИ РАН, МОСКВА (va_kronrod@mail.ru)*

**RESTRICTIONS ON THE CONTENT OF HYDROSILICATE MATTER IN THE IRON-STONE PROTOCORE OF GANYMEDE**

**Kronrod V.A., Kronrod E.V., Kuskov O.L.**
*GEOKHI RAS. MOSCOW, (va_kronrod@mail.ru)*

**Abstract.** Questions about the composition, aggregate state, size and physical properties of the cores of the satellites of giant planets, their thermal evolution, as well as the mechanisms of their formation are still the subject of numerous discussions. In this paper, we consider models of the internal structure of the cores of large icy satellites in accordance with the matter of ordinary (L / LL) or carbonaceous (CI) chondrites or their mixtures. The temperature distributions in the satellite cores largely determine the degree of hydration of their silicate component, the presence or absence of internal metal cores. This paper presents the results of numerical modeling of nonstationary temperature regimes in the iron-stone protocore of ice satellites, taking into account the processes of conductive, convective heat transfer and the phase transition of hydrosilicates to silicates. It is shown that when the initial concentration of hydrosilicates in the Ganymede protocore exceeds ≈ 5–10 wt %, the core temperature does not reach a level sufficient for the formation of the inner Fe–FeS core. Since the geophysical data indicate the presence of a large Fe–FeS core in Ganymede, the simulation results can conclude that the presence of hydrosilicates in the protocore of the satellite is no more than 5–10 wt %.

*Keywords: Ganymede, internal structure, core, composition, temperature, hydrosilicates*

**Введение**. Научно-исследовательские миссии к Юпитеру и Сатурну (“Галилео”, “Кассини-Гюйгенс”) позволили получить принципиально новую информацию о ледяных спутниках-гигантах. Ледяные спутники Европа, Ганимед, Каллисто и Титан стали первыми объектами, для которых была получена информация о возможности существования океанов под ледяной корой. Мощность водно-ледяной оболочки (включающей океан) может изменяться от сотни (Европа) до нескольких сотен (Ганимед, Каллисто, Титан) километров (Kuskov, Kronrod, 2001, 2005, Кронрод и др., 2020). Для Европы и Ганимеда получена информация, указывающая на концентрацию масс к центру и свидетельствующая о наличии металлических ядер спутников. Основные существующие модели ледяных спутников включают водно-ледяную оболочку (± недифференцированная каменно-ледяная мантия), железосиликатное (гидросиликатное) ядро (± внутреннее Fe–FeS ядро) (Dunaeva et al., 2016). Модели внутренней структуры крупных ледяных спутников (Dunaeva et al., 2016) накладывают ограничения на состав ядер спутников. С другой стороны, распределения температуры в ядрах спутников в значительной степени определяют степень гидратации их силикатной компоненты, наличие или отсутствие внутренних металлических ядер. В настоящей работе представлены результаты расчетов эволюционной тепловой модели протоядра Ганимеда с учетом состава, конвективного теплопереноса и возможных процессов дегидратации гидросиликатов в недрах железокаменного протоядра. Моделирование тепловой эволюции железосиликатного ядра Ганимеда позволит с большей достоверностью построить ограничения на модели состава протоядра спутника.

**Описание модели и метода решения.** Принимается следующая модель образования протоядра Ганимеда. На последней стадии аккреции температура в приповерхностной области спутника достигает температуры плавления льда. В результате происходит сепарация вещества верхних областей на воду и железокаменную компоненту, которая затем мигрирует к центру спутника. Образуется область, состоящая из железокаменной компоненты и льда. Процесс нагрева энергией радиоактивного распада до температуры (~500 K), перераспределения льда, воды и породы занимает около 500 млн. лет (Grasset, 2000; Castillo-Rogez, Lunine, 2010). В дальнейшем нагрев ядра происходит за счет радиоактивных источников энергии.

Мы рассматривали две максимально различающиеся по физическим свойствам геохимические модели состава протоядер и их комбинации. В первой (далее силикатной, с концентрацией $C_{Sil}$)

геохимические ограничения на состав железокаменного материала Ганимеда устанавливаются по аналогии с материалом галилеевых спутников Юпитера, для которых показана изохимичность валового состава веществу обыкновенных (L/LL) хондритов (Kuskov, Kronrod, 2001, 2005). Второй тип моделей (гидросиликатные, с коцентрацией $C_{Hsil}$) применяется в моделях внутреннего строения Титана, предполагающих полную дифференциацию вещества спутника: железокаменное ядро может быть сложено гидратированным минеральным материалом низкой плотности типа серпентина (антигорита), близкому по составу к веществу углистых CI хондритов (Dunaeva et al., 2016). Вещество протоядра моделируется композитом с концентрациями $C_{Sil}$, $C_{Hsil} = 1 - C_{Sil}$. При температуре $T_f$ = 873 K (Wakita, 2011) происходит реакция дегидратации гидросиликатов. Из серпентина и талька образуется безводный оливин и вода. Реакция дегидратации эндотермическая, затраты энергии составляют: Qf=4.17*105 $Jkg^{-1}$ (Wakita, 2011). В первом приближении считаем, что выделившаяся в результате процессов дегидратации вода не оказывает существенного влияния на физические свойства породы, ее химический состав. Изменение объема вследствие уменьшения плотности при дегидратации также не учитываем. Вязкость силикатов определяется, в зависимости от температуры и давления, аналогично (Kimura et al., 2009), вязкость гидросиликатов принята постоянной $4*10^{19}$ Pa s во всем диапозоне температур и давлений (Hilairet et al., 2007). Вязкость смеси силикаты + гидросиликаты ($\eta_{Hsil}$) вычисляется по изострессовой модели для композита (Ji, Zhao, 1993). Рассматривается два механизма теплопереноса: кондуктивный и конвективный. Теплоперенос в зоне конвекции моделируется умножением коэффициента теплопроводности на безразмерный коэффициент (число Нуссельта): $K_{ef} = Nu*k_{cond}$, $Nu = 1.04\ (Ra / Ra_{crit})^{1/3}$, $Ra_{crit} \approx 1000$ (Sharpe, Peltie, 1978; Grasset, 2000; Czechowski, Witek, 2015). Здесь $K_{ef}$, $k_{cond}$, Nu, Ra – эффективный коэффициент теплопроводности, кондуктивный коэффициент теплопроводности, число Нуссельта, число Рэлея.

Распределения температуры в ядре находятся в результате численного решения одномерного нестационарного уравнения, учитывающего как кондуктивный, так и конвективный переносы в сферической области с помощью эффективного коэффициента переноса $K_{ef}$, а также процессы нагрева вещества ядра за счет энергии радиации и энергии фазового перехода гидосиликаты–силикаты. Начальные условия при t= 500 млн лет приняты 500 K, граничные условия – 360 K (Castillo-Rogez, Lunine, 2010). Точность и устойчивость расчетов конечноразностным методом проверялась на аналитическом решении.

Для оценок режима теплопередачи (чисел Рэлея) вся расчетная область делится на четыре зоны: 1) Температура $T_1$ превышает температуру фазового перехода. Все гидросиликаты перешли в силикаты ($C_{1Hsil}$=1). Возможна конвекция 2) Температура $T_2$ равна температуре фазового перехода. Происходят реакции дегидратации. В этой области градиент плотности имеет знак, противоположный градиенту температуры. Поэтому можно считать, что конвекция отсутствует. 3) Температура $T_3$ меньше температуры фазового перехода. Возможна конвекция 4) Термический пограничный слой мощностью δ с кондуктивным механизмом теплопередачи. Величина δ находится из ограничений на число Рэлея в пограничном слое – $Ra_\delta \approx 9.4 Ra_0^{0.076}$ (Sharpe H.N., Peltie, 1999). Здесь $Ra_0$ – число Рэлея в области 3. Число Рэлея в областях 1, 3 определяется по известным выражениям для случая конвекции в слое с внутренними источниками (Grasset, 2000; Czechowski, Witek, 2015). Поскольку плотность силикатов значительно превышает плотность гидросиликатов, принимается, что массоперенос между расчетными зонами отсутствует. Изменение концентраций за счет процессов массопереноса в пределах каждой зоны также не учитывается. Числа Рэлея в каждой расчетной области рассчитываются по средним по объему параметрам. Поэтому вышеприведенные допущения слабо влияют на результаты расчетов.

**Результаты и обсуждение.** Были рассчитаны распределения температуры в протоядре Ганимеда. Размеры протоядра, водяной оболочки, задавались из вероятных современных оценок (Kuskov, Kronrod, 2001, 2005; Dunaeva et al., 2016). Начальный состав протоядра ($C_{Sil}$) варьировался от 0 до 1. Физические свойства композита (плотность, теплоемкость, теплопроводность, вязкость) рассчитывались на каждом временном шаге. Для расчета числа Рэлея проводилось осреднение температуры по объему в каждой расчетной зоне.

Как показали расчеты, начальная концентрация гидросиликатов ($C_{Hsil}$) и радиус ядра ($R_{core}$) существенно влияет на тепловую эволюцию и дегидратацию ядра. Чем больше содержание гидросиликатов в составе ядра, тем быстрее возникает конвекция. Для концентраций гидросиликатов $C_{Hsil} \geq 0.85$ слабая конвекция (Nu > 1) возникает очень быстро, конвективная зона занимает практически всю область ядра за исключением пограничного слоя. При больших размерах ядра ($R_{core}$ > 700 km) и $C_{Hsil} < 0.85$ температура в центре ядра достигает 873 K, начинается процесс фазового

перехода гидросиликатов в силикаты. Фазовый переход возникает на временах от ~1 млрд лет (при низком начальном содержании гидросиликатов – 10–15 %) до ≈1,5 млрд лет (при высоком содержании гидросиликатов) и продолжается до ~2,5 млрд лет. Показано, что при $C_{Hsil} \geq 0.85$–0.9 вследствие возникновения интенсивной конвекции процессы дегидратации не происходят при всех размерах протоядер. Возможность образования металлического ядра оценивается по максимальной температуре в центральной области. Считается, что при достижении температуры солидуса силикатов металлическое ядро может быть образовано в результате миграции расплавленного вещества будущего ядра (Fe-FeS) к центру (Bhatia, Sahijpal, 2016). В противном случае металлическое ядро не образуется и железокаменное ядро остается недифференцированным. Температура в центральной области ядра определяется интенсивностью конвекции (числом Рэлея (Ra)). Чем больше число Рэлея, тем эффективнее теплоотвод и меньше температура в ядре. В свою очередь, число Рэлея зависит от вязкости композита, которая минимальна при $C_{Hsil}$=1 и максимальна для $C_{Sil}$=1. Числа Рэлея в конвективной области ядра для различных составов протоядра приведены на рис. 1. Результаты расчетов распределений температуры (Рис. 2) для радиусов протоядра ($R_{core}$) 1600 км и 1800 км показывают, что необходимая степень нагрева ядра может быть получена только при очень малой начальной концентрации гидросиликатов в протоядре ≈ 5–10 мас % или при полном их отсутствии. Температура солидуса определялась в соответствии с методикой (Bhatia, Sahijpal, 2016).

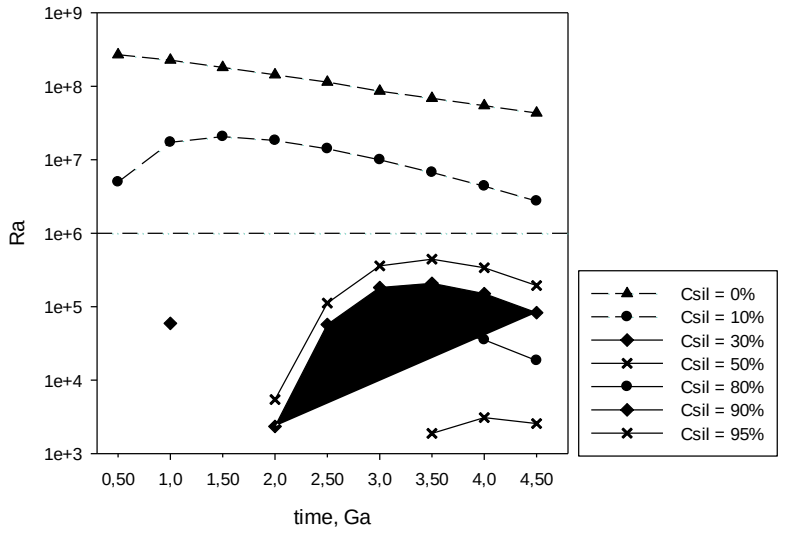



**Рис. 1.** Число Рэлея в центральной области в зависимости от времени и начальной концентрации силикатов ($C_{Sil}$).

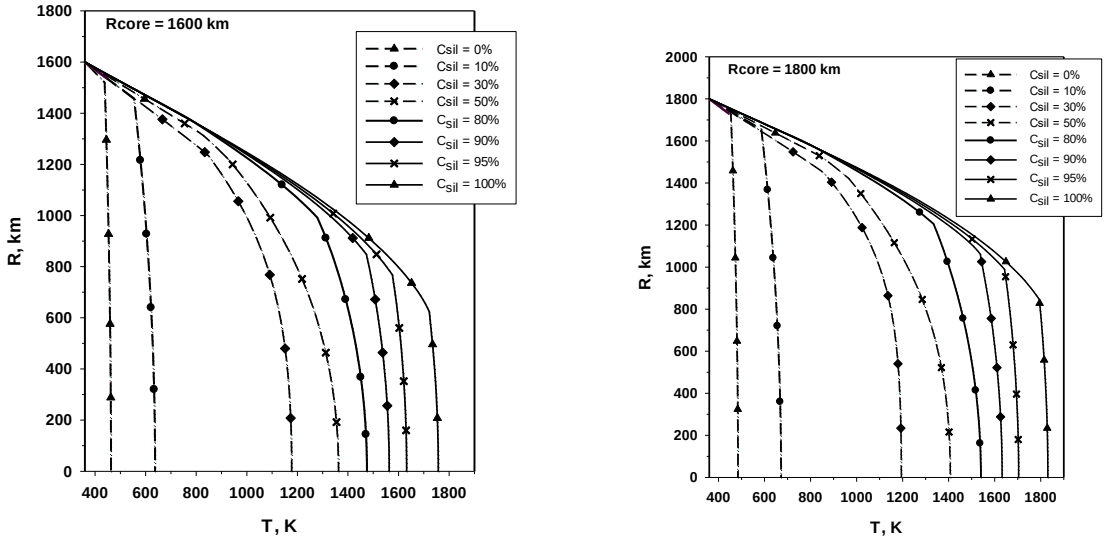



**Рис. 2.** Распределения температуры при t = 4.5 млрд лет в ядрах с радиусами 1600 км и 1800 км. Концентрация силикатов в протоядре ($C_{Sil}$) задается в интервале 0–1.

**Заключение.** По результатам моделирования можно сделать вывод, что начальная концентрация гидросиликатов в протоядре спутника определяет его термическую эволюцию. Поскольку геофизичекие данные свидетельствуют о наличии большого Fe-FeS ядра в Ганимеде, можно сделать вывод о присутствии вещества гидросликатов в протоядре спутника не более 5–10 мас %.

*Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН № 0137-2021-0004.*

**Литература**

Bhatia G.K. and Sahijpal S. 2016. The early thermal evolution of Mars.
Meteoritics & Planetary Science 51, 1, 138–154 (2016). doi: 10.1111/maps.12573

Castillo-Rogez J.C., Lunine J.I. Evolution of Titan's rocky core constrained by Cassini observations // Geophys. Res. Lett. 2010. V. 37. L20205.

Czechowski, L. and Witek, P., Comparison of early evolutions of Mimas and Enceladus, Acta Geophys., 2015, vol. 63, no. 3, pp. 900–921.

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.

Grasset O., Sotin C., Deschamps F. On the internal structure and dynamics of Titan // Planet. Space Sci. 2000. V. 48. P. 617–636. doi 10.1016/S0032-0633(00)00039-8.

Hilairet N., Reynard B., Wang Y., Daniel I., Merkel S., Nishiyama N., Petitgirard S. 2007. High-Pressure Creep of Serpentine, Interseismic Deformation, and Initiation of Subduction // SCIENCE. V. 318. 1910–1913.

Ji S. and Zhao P. 1993. Flow laws of multiphase rocks calculated from experimental data on the constituent phases // Earth and Planetary Science Letters, 117, 181-187.

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.

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.

Kuskov O.L., Kronrod V.A. (2001) Core sizes and internal structure of Earth's and Jupiter's satellites. Icarus 151, 204_227.

Kuskov O.L., Kronrod V.A. (2005). Internal structure of Europa and Callisto. Icarus 177, 550_569.

Wakita S., Sekiya M. Thermal evolution of icy planetesimals in the solar nebula. Earth Planets Space, 63, 1193–1206, 2011.

Sharpe H.N., Peltie W.R. Parameterizid mantle convection and the Earth's thermal history. Geophys. Res. Lett., V. 5, NO. 9, 737-740. 1978

Sotin, C., Labrosse, S., 1999. Three-dimensional thermal convection in an iso-viscous, infinite Prandtl number fluid heated from within and from below: applications to the transfer of heat through planetary mantles. Phys. Earth Planet. Int. 112 (34), 171-190.

УДК 550.41:550.42

**ОГРАНИЕНИЯ НА ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ И СОСТАВ ЛУНЫ НА ОСНОВАНИИ СЕЙСМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ WEBER ET AL. (2011)**

**Кронрод Е.В., Кусков О.Л., Кронрод В.А.**
*ГЕОХИ РАН, Москва (e.kronrod@gmail.com)*

**CONSTRAINTS ON THE INTERNAL STRUCTURE AND COMPOSITION OF THE MOON BASED ON THE SEISMIC MODEL WEBER ET AL. (2011)**

**Kronrod E.V., Kuskov O.L., Kronrod V.A.**
*GEOKHI RAS, Moscow (e.kronrod@gmail.com*)

**Abstract.** Based on the high velocity lower mantle seismic model, Weber et al. (2011) we investigated models of the internal structure of a homogeneous Moon differentiated as a result of partial melting. Using Monte Carlo method, we performed the inversion of selenodetic (mass, moment of inertia), seismic (velocities of *P*- and *S*- waves) and petrological (balance ratios) data, to reconstruct the chemical composition and internal structure of the Moon. Calculations of the phase composition and physical properties of the mantle were carried out with Gibbs free energy minimization and the equation of state of the mantle matter in the $CaO$-$FeO$-$MgO$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ system. For all models, geophysically and geochemically permissible intervals of seismic velocities and concentrations of basic oxides in three layers of the mantle, as well as the sizes of the Fe-10 % S core, were obtained. The values of the seismic wave velocities at the depths of the lower mantle should satisfy the conditions: $V_P \leq 8.45$ km / s; probable radius of the Fe-10 % S core is 358 km.

*Keywords: Moon, internal structure, chemical composition, temperature, thermodynamic property*

**Введение**

Математическая обработка эксперимента, проводившегося в течение 8-ми лет (1969–1977) сейсмической сетью из четырех станций, установленных в ходе космических миссий Apollo-12, -14, -15, -16, позволила получить данные о характерных особенностях внутреннего строения Луны. Сейсмические модели Луны предложены в работах (Khan et al., 2000, 2007; Lognonne, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Garcia et al., 2011). Интерпретация зональной структуры мантии встречается в большинстве моделей (Lognonne, 2005, Gagnepain-Beyneix et al., 2006; Weber et al., 2011). Модель Weber et al. (2011), полученная с помощью современных методов обработки сейсмических данных, модель на глубинах <740 км практически полностью была взята из предыдущих исследований (Lognonne, 2005; Gagnepain-Beyneix et al., 2006), на большей глубине скачок $V_P$ составляет до 8.5 км/с. Для сравнения, скорости в модели (Gagnepain-Beyneix et al., 2006) на этих глубинах составляют 8.15 ± 0.23 км/с. В настоящей работе внутреннее строение Луны, состав силикатной мантии определяются по данным высокоскоростной в нижней мантии сейсмической модели (Weber et al., 2011). Химический состав и внутренняя структура Луны восстанавливаются с помощью метода Монте-Карло совместной инверсией гравитационных (масса и момент инерции), сейсмических (скорости продольных и поперечных волн и петрологических (балансовые уравнения) данных (Kronrod, Kuskov, 2011). Анализируются отличия полученных моделей от моделей Луны, рассчитанных ранее на базе сейсмической модели (Gagnepain-Beyneix et al., 2006).

**Петрологические и геофизические ограничения**

Набор петрологических, геохимических и геофизических данных не дает оснований полагать, что Луна когда-либо была полностью расплавленной и образовывала сплошной океан магмы. Глубина плавления 500–600 км хорошо согласуется с экспериментальными данными по кристаллизации лунных базальтов, зеленых и пикритовых стекол (Ringwood and Essene, 1970; Delano, 1986; Longhi, 1992; Elkins et al.,2000). Такой вывод подтверждает глубина сейсмических границ в соответствии с моделями (Lognonne et al., 2003; Lognonne, 2005; Gagnepain_Beyneix et al., 2006; Khan et al., 2007), составляющая 500–750 км.

В работе (Wieczorek et al., 2006, 2013) приведены оценки мощности коры Луны, полученные на основе сейсмических, гравиметрических и топографических съемок. По этим оценкам мощность коры, скорее всего, составляет 34–43 км. Содержание $Al_2O_3$ близко к предыдущим оценкам в 25 %

по (Taylor, 1982). В настоящей работе вместо модели неоднородной анортозитовой лунной коры используется однородная по химическому составу, плотности и толщине сферическая оболочка толщиной 40 км, состав коры и плотность коры задавались по (Taylor, Wieczorek, 2014): $Al_2O_3$=27.3, CaO = 15.5, MgO=6.8, FeO=6.3, $SiO_2$=44.1, $\rho_{cr}$ = 2.6 г./см$^3$ (Wieczorek et al., 2013).

Математическая обработка времен пробега *P*- и *S*-волн позволяет предположить зональную структуру лунной мантии. В верхней мантии (примерно до 300 км) все сейсмические модели дают практически одинаковые сейсмические скорости. В более глубоких горизонтах мантии появляются значительные расхождения. В настоящей работе при моделировании химического состава Луны мы рассматривали три интервала концентраций оксидов в верхней, средней и нижней мантии.

Высокая добротность лунных недр, данные по электропроводности Луны и существование масконов и глубокофокусных лунотрясений предполагают, что распределение температуры в мантии Луны, вероятно, ниже температуры солидуса. В настоящей работе температура была задана равной 600 °C на глубине 150 км, 900 °C на 500 км и 1200 °C на 1000 км, согласно моделям (Kuskov and Kronrod, 1998a; Kuskov and Kronrod, 2009). Распределение давления в недрах Луны по глубине определяется по формуле для модели с постоянной плотностью.

Рассматривается модель внутреннего строения Луны радиусом 1738 км (Konopliv et al., 1998) с ядром из сульфида железа, содержащим 10 мас.% серы (ядро Fe-10 мас.% S, Fe0,84S0,16), плотность $\rho$ = 5,7 г / см$^3$ при давлении 50 кбар и температуре 1500 С (Kuskov and Kronrod, 2000; 2001; Kuskov et al., 2009).

## Метод расчета

Равновесные фазовые ассоциации, сейсмические скорости и плотность лунной мантии рассчитываются с использованием базы данных THERMOSEISM (Kuskov, 1997; Kuskov and Kronrod, 2001). Химический состав фаз и их соотношение находятся методом минимизации свободной энергии Гиббса. Уравнение состояния (УРС) минералов рассчитывается в рамках квазигармонического приближения Ми-Грюнайзена-Дебая (Kuskov et al., 2006). Применяемый подход позволяет рассчитать плотность и изотропные скорости $V_{P,\,S}$ (*P*, *T*) фазовой ассоциации, которые зависят от химического и фазового состава породы. Предполагается, что модуль сдвига линейно зависит от температуры и давления. Модули упругости рассчитываются с использованием приближения Voigt−Reuss−Hill, которое обычно используется в геофизических приложениях.

Согласно сейсмическим данным, в моделях внутреннего строения Луны мы предполагаем модель Луны, состоящей из пяти сферических оболочек: коры, трехслойной (верхней, средней и нижней) мантии и железо-сульфидного ядра, размер которого определяется в процессе решения. Использовались следующие входные параметры: толщина коры 40 км, верхняя мантия – на глубинах от 50 до 250 км, средняя мантия – от 250 до 625 км, нижняя мантия – от глубины 625 км до границы с ядром. Предполагается, что материал практически однороден с низким градиентом химического состава и слабо изменяющейся плотностью в пределах каждой из рассматриваемых областей. Также предполагается, что плотности ($\rho_i$) и концентрации оксидов ($C_i$ = MgO, FeO, $Al_2O_3$, CaO, $SiO_2$) в каждой i-й зоне мантии постоянны на всем интервале глубин и удовлетворяют естественному условию отсутствия инверсии плотности на границах зон.

Композиционная дифференциация внешних оболочек мантии относительно нижней (первичной) мантии выводится из условий сохранения баланса оксидов в системе CFMAS и геофизических ограничений (Kuskov and Kronrod, 1998b).

Процедура оптимизации для решения обратной задачи определения химического и минерального состава и радиуса лунного ядра из набора геофизических ограничений описана в (Kronrod and Kuskov, 1997; Kuskov and Kronrod, 1998a; Kuskov et al., 2002). Таким образом, мы находим вероятные распределения концентрации породообразующих оксидов и сейсмических скоростей в трех мантийных резервуарах, а также можем оценить средние значения и отклонения от них для полученных распределений.

## Результаты

Рассмотрены две лунные модели с различными ограничениями на скорости сейсмических волн в мантии Луны. В нижней мантии скорости задаются в соответствии с моделью (Weber et al., 2011): для Модели 1 $V_P$ = 8.5±0.05, для Модели 2 $V_P$ = 8.45±0.05; для *V*s нет ограничений.

В результате решения обратной задачи были получены геофизически и геохимически допустимые распределения скоростей (Табл. 1) и концентраций (табл. 2) в мантии Луны, а также

размеры Fe-FeS ядра. Радиус ядра составляет 209 км для Модели 1 и 358 км для Модели 2. Результаты для Модели 2 хорошо коррелируют с оценками $R_{core}$ ≈350 км в работах (Kuskov, Kronrod, 1998a, Khan et al., 2007).

**Таблица 1.** Сейсмические скорости в мантии Луны.

| **Модель** | **Глубина, км** | **$V_P$, км/с** | **$V_S$, км/с** |
|---|---|---|---|
| Модель 1 | 50-250<br>250-625<br>625-1000 | 7.68±0.015<br>7.76±0.03<br>8.48 | 4.42±0.012<br>4.42±0.01<br>4.67 |
| Модель 2 | 50-250<br>250-625<br>625-1000 | 7.68±0.015<br>7.76±0.03<br>8.43; | 4.42±0.012<br>4.42±0.01<br>4.62 |

**Таблица 2.** Модели состава силикатных оболочек (кора + мантия) Луны (мас %).

| | **$SiO_2$** | **FeO** | **MgO** | **CaO** | **$Al_2O_3$** | ***MG#*** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Модель 1 | 32.8 | 11.3 | 34.2 | 9.6 | 12.1 | 84 |
| Модель 2 | 38 | 11.4 | 40.4 | 5.0 | 6.2 | 86 |

Для Модели 1 наблюдается парадоксально малое содержание $SiO_2$ (34 мас %) и очень большие значения $Al_2O_3$ (12 мас %). Но для варианта Модель 2 ($V_P$ = 8.45±0.05 км/с) валовые значения имеют величины $SiO_2$=40.4 мас %, $Al_2O_3$=6.2 мас %. Таким образом получено, что изменение скорости всего на 0.05 км/с приводит к радикальному изменению состава нижней мантии. По результатам наших расчетов скорости в нижней мантии могут достигать величин $V_P$ = 8.43 км/с, $V_S$=4.62 км/с.

*Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН № 0137-2021-0004.*

**Литература**

Delano J.W. Pristine lunar glasses: Criteria data, and implications // Proc. 16th Lunar Planet. Sci. Conf. 1986. P. D201-D213.

Elkins L.T, Fernandes V.A., Delano J.W., Grove T.L. Origin of lunar ultramafic green glasses: constraints from phase equilibrium studies // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. P. 2339–2350.

Gagnepain-Beyneix J., Lognonné P., Chenet H. et al. A seismic model of the lunar mantle and constraints on temperature and mineralogy // Phys. Earth Planet. Inter. 2006. V. 159. P. 140-166.

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

Khan A., Connolly J.A.D., Maclennan J., Mosegaard K. Joint inversion of seismic and gravity data for lunar composition and thermal state // Geophys. J. Int. 2007. V. 168. P. 243–258.

Khan A., Mosegaard K., Rasmussen K.L. A new seismic velocity model for the Moon from a Monte Carlo inversion of the Apollo lunar seismic data // Geophys. Res. Lett. 2000. V. 27. P. 1591–1594.

Konopliv A.S., Binder A.B., Hood L.L. et al. Improved gravity field of the Moon from Lunar Prospector // Science. 1998. V. 281. P. 1476–1480.

Kuskov O.L. Constitution of the Moon: 4. Composition of the mantle from seismic data // Phys. Earth Planet. Inter. 1997. V. 102. P. 239-257.

Kuskov O.L., Kronrod V.A. A model of the chemical differentiation of the Moon // Petrology. 1998б. V. 6. P. 564-582.

Kuskov O.L., Kronrod V.A. Constitution of the Moon: 5. Constraints on composition, density, temperature, and radius of a core // Phys. Earth Planet. Inter. 1998a. V. 107 P. 285-306.

Kuskov O.L., Kronrod V.A. Core sizes and internal structure of the Earth's and Jupiter's satellites // Icarus.

2001. V. 151. P. 204-227.

Kuskov O.L., Kronrod V.A. Resemblance and difference between constitution of the Moon and Io // Planet. Space Sci. 2000. V. 48. P. 717-726.

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.

Kuskov O.L., Kronrod V.A., Annersten H. Inferring upper-mantle temperatures from seismic and geochemical constraints: Implications for Kaapvaal craton // Earth Planet. Sci. Lett. 2006. V. 244. P. 133-154.

Kuskov O.L., Kronrod V.A., Hood L.L. Geochemical constraints on the seismic properties of the lunar mantle // Phys. Earth Planet. Inter. 2002. V. 134. P. 175-189.

Lognonné P. Planetary seismology // Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 2005. V. 33. P. 571–604.

Lognonné P., Gagnepain-Beyneix J., Chenet H. A new seismic model of the Moon: implications for structure, thermal evolution and formation of the Moon // Earth Planet. Sci. Lett. 2003. V.211. P.27-44.

Longhi J Experimental petrology and petrogenesis of mare volcanics. Geochim Cosmochim Acta. 1992. V. 56. P. 2235–2251

Ringwood A.E., Essene E., 1970. Petrogenesis of Apollo 11 basalts, internal constitution and origin of the Moon. Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf. 1, 769–799.

Taylor S.R. Planetary Science: A Lunar Perspective. LPI. Houston. TX. 1982. 481 PP.

Taylor G.J., Wieczorek M.A., 2014. Lunar bulk chemical composition: a post-Gravity Recovery and Interior Laboratory reassessment. Phil. Trans. R. Soc. A. 372, 20130242. http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2013.0242

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

Wieczorek M.A., Jolliff B.L., Khan A. et al. The constitution and structure of the lunar interior // New Views of the Moon, *Rev. Mineral. Geochem*. 2006.V. 60. P. 221-364.

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

УДК 550.42

# ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА РАВНОВЕСНЫХ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ РАЗЛИЧНЫХ УДАРНЫХ КЛАССОВ

**Куюнко Н.С.**
*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва* (*ninakuyunko@gmail.com)*

# THERMOLUMINESCENT PROPERTIES OF EQUILIBRIUM ORDINARY CHONDRITES OF VARIOUS SHOCK CLASSES

**Kuyunko N.S.**
*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow (ninakuyunko@gmail.com)*

**Abstract.** The results of thermoluminescent studies of ordinary chondrites of various shock classes are presented. Measurements of natural and X-ray-induced thermoluminescence under laboratory conditions were made in the temperature range of 50-350 °C. The thermoluminescence intensity was calculated relative to the Dhajala H3. 8 chondrites. Peaks maximum temperature of the thermoluminescent glow, peaks height and the area under the glow curve of the studied meteorites were determined. The obtained values were correlated with the degree of shock load. The dependence of the height of the glow peak and the area under the thermoluminescent glow curve on the impact class of meteorites was found. The data obtained by X-ray irradiation of meteorite samples under laboratory conditions turned out to be more sensitive indicators of the degree of impact.

*Keywords: thermoluminescence, ordinary chondrites, shock metamorphism*

В формировании метеоритов процессам столкновений отводится определяющая роль не только на стадии образования родительских тел, но и на стадии дальнейшего существования их в качестве самостоятельных тел. Ударно-тепловой метаморфизм рассматривается как один из фундаментальных процессов эволюции внеземного вещества, в связи с чем важен поиск количественных критериев оценки эффектов ударно-теплового метаморфизма. Термолюминесцентный метод является одним из наиболее простых и надежных методов регистрации структурных изменений вещества. Он широко используется для исследования метеоритов (Sears et al., 1980). Существует два вида термолюминесценции (ТЛ): естественная (ТЛнат) – запасенная метеоритом в космическом пространстве и индуцированная (ТЛинд) – наведенная в лабораторных условиях от внешнего радиоактивного источника излучения. Измерения ТЛнат используются для оценки орбит метеоритов (Melcher C.L., 1981), ударно-тепловой истории (Sears et al., 1980), идентификации парных образцов-находок (Benoit P.H., Sears H. et al., 1991) и др. ТЛинд отражает изменения кристаллической структуры полевого шпата в результате теплового или ударного воздействия, в связи с чем может успешно использоваться для изучения метаморфизма обыкновенных и углистых хондритов, а также для исследования ударно-тепловой истории метеоритов (Алексеев и др., 2008, 2012).

В настоящей работе была измерена естественная и наведенная в лабораторных условиях от внешнего источника излучения термолюминесценция равновесных обыкновенных хондритов различных ударных 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 бинокуляром. Растворитель удаляли сушкой на воздухе в течение суток. Термолюминесценцию регистрировали на модифицированной лабораторной установке. Изготовленный на основе платы L-154 интерфейс позволил регистрировать на компьютере ток фотоумножителя и температуру нагрева образца. Дискретность регистрации составляла 1 °С. Расчеты параметров термолюминесценции проводились по исходным спектрам. Использовали среднюю величину трех измерений.

По результатам регистрации естественной и наведенной рентгеновским излучением в лабораторных условиях термолюминесценции были выполнены вычисления температуры максимума пика свечения (Tmax), его высота (h), площадь под кривой свечения (S) и интенсивность свечения (ТЛнат и ТЛинд). Интенсивность свечения рассчитана относительно хондрита Dhajala

Н3.8. Полученные величины соотносились со степенью ударной нагрузки, полученной в работах (Stoffler D. et al., 1991) и (Dodd R.T., Jarosewich E., 1979). Была обнаружена зависимость высоты пика и площади под кривой свечения ТЛ от ударного класса метеоритов. Однако, высота пика свечения и площадь под кривой свечения в температурном интервале 50-350 °С, полученные при рентгеновском облучении образцов метеоритов в лабораторных условиях, оказались более чувствительными индикаторами степени соударения.

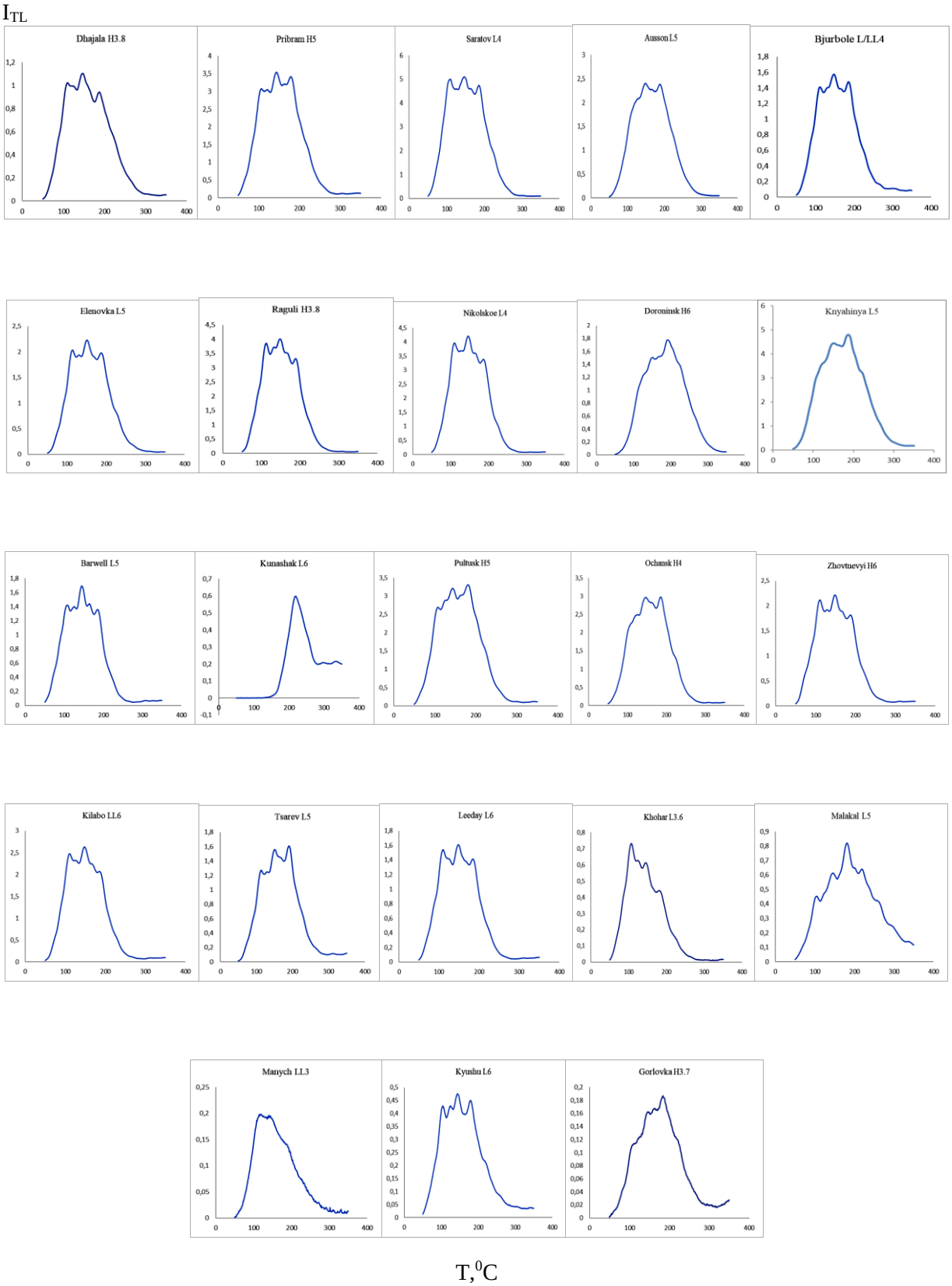



**Рис. 1.** Спектры наведенной рентгеновским излучением термолюминесценции метеоритов.

Результаты исследований наведенной рентгеновским излучением термолюминесценции представлены в таблице 1 и на рисунках 1-2. 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).

**Таблица 1.** Результаты ТЛ исследований образцов метеоритов различных ударных классов при рентгеновском облучении в лабораторных условиях.

| № п/п | Метеорит | Уд. класс | Tmax,$^0$C | h | S | ТЛинд |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Dhajala H3.8 | S1 | 145 | 0,97 | 222 | |
| 2 | Pribram H5 | a-b | 145 | 2,10 | 261 | 1,058 |
| 3 | Saratov L4 | S2 | 145 | 2,30 | 310 | 1,579 |
| 4 | Ausson L5 | S2 | 150 | 2,41 | 319 | 2,464 |
| 5 | Bjurbole L/LL4 | S1 | 150 | 2,50 | 326 | 1,303 |
| 6 | Elenovka L5 | S2 | 150 | 2,60 | 355 | 2,478 |
| 7 | Raguli H3.8 | S2 | 110 | 4,01 | 475 | 0,881 |
| 8 | Nikolskoe L4 | S2 | 145 | 5,20 | 671 | 3,492 |
| 9 | Doroninsk H6 | S2 | 190 | 5,96 | 809 | 1,867 |
| 10 | Knyahinya LL5 | S3 | 150 | 4,81 | 650 | 1,499 |
| 11 | Barwell L5 | S3 | 145 | 4,80 | 590 | 4,603 |
| 12 | Kunashak L6 | e | 185 | 2,10 | 300 | 1,572 |
| 13 | Pultusk H5 | S3 | 180 | 2,30 | 285 | 1,017 |
| 14 | Ochansk H4 | S3 | 145 | 2,30 | 279 | 1,019 |
| 15 | Zhovtnevyi H6 | S3 | 150 | 2,21 | 266 | 1,657 |
| 16 | Kilabo LL6 | S3 | 150 | 2,30 | 262 | 2,184 |
| 17 | Tsarev L5 | S3 | 150 | 1,60 | 202 | 0,400 |
| 18 | Leedey L6 | S3 | 150 | 1,60 | 191 | 4,645 |
| 19 | Khohar L3.6 | S4 | 110 | 0,70 | 76 | 0,189 |
| 20 | Malakal L5 | e | 180 | 0,27 | 45 | 0,288 |
| 21 | Manych LL3 | S4 | 120 | 0,19 | 25 | 0,058 |
| 22 | Kyushu L6 | S5 | 145 | 0,25 | 34 | 0,153 |
| 23 | Gorlovka H3.7 | S5 | 185 | 0,19 | 24 | 0,058 |

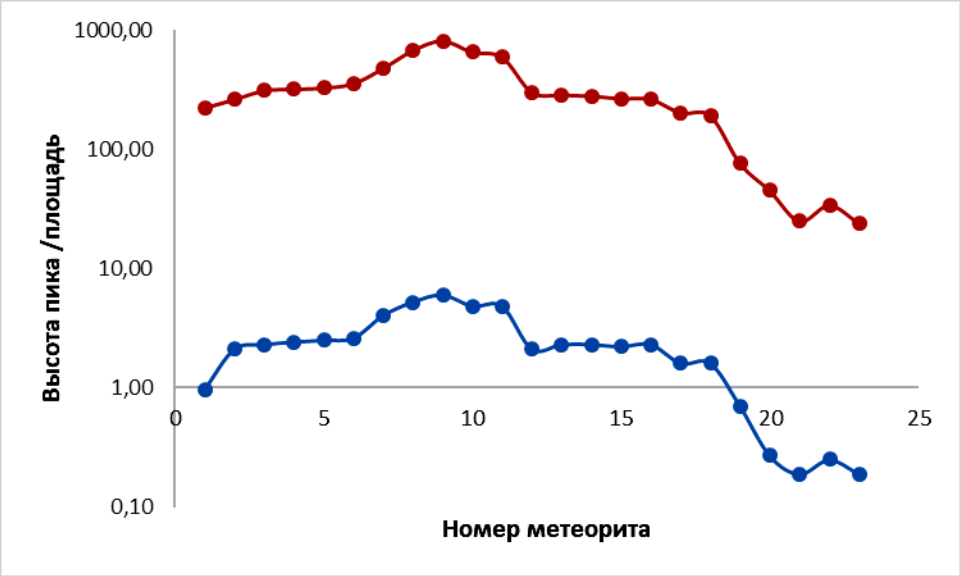



**Рис. 2.** Зависимость высоты пика (синяя кривая) и площади под пиком (красная кривая) термолюминесцентного свечения от ударного класса метеорита.

**Выводы**

Выполнены измерения естественной и наведенной рентгеновским излучением в лабораторных условиях термолюминесценции в температурном интервале 50-350 °С обыкновенных хондритов различных ударных классов. Обнаружена зависимость высоты пика и площади под кривой ТЛ свечения от ударного класса метеоритов. Данные, полученные при рентгеновском облучении образцов метеоритов в лабораторных условиях, оказались более чувствительными индикаторами степени соударения.

*Работа выполнена в рамках бюджетной темы № 137-2019-0002 Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.*

**Литература**

Алексеев В.А., Горин В.Д., Ивлиев А.И., Кашкаров Л.Л., Отт У., Садиленко Д.А., Устинова Г.К. (2012) Комплексные исследования термолюминесценции, благородных газов, треков и радионуклидов в свежевыпавших хондритах Ash Creek(L6) и Tamdakht(H5) // *Геохимия.* № 2. С. 1-22.

Алексеев В.А., Горин В.Д., Ивлиев А.И., Кашкаров Л.Л., Устинова Г.К. (2008) Свежевыпавшие хондриты Бухара (CV3) и Kilabo (LL6): параллельное изучение термолюминесценции, треков и космогенных радионуклидов // *Геохимия.* № 9. С. 915-933.

Benoit P.H., Arcridge J.M.C., Sears D.W.G. et al. (1997) The weathering of Antarctic meteorites: climatic controls on weathering rates and implications for meteorite accumulation. Lunar Planet. Sci. 28. Houston: LPI. P. 95-96.

Dodd R.T., Jarosewich E. (1979). Incipient melting in and shock classification of L group chondrites. Earth and Planet. Sci. Lett., v. 44, N2, 335-340.

Melcher C.L. (1981) Thermoluminescence of meteorites and their orbits. Earth Planet. Sci. Lett. V 52. N1. P. 39-54.

Sears D.W.G., Grossman J.N., Melcher C.L., et al. (1980) Measuring metamorphic history of unequilibrated ordinary chondrites. *Nature*, **287** (5785), P. 791-795.

Stoffler D., Keil K., Scott E.R.D. (1991) Shock metamorphism of ordinary chondrites. Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 55, N12, P. 3845-3867.

УДК 552.63

# ИЗУЧЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА РАЗМЕРНЫХ ФРАКЦИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭНСТАТИТОВОГО ХОНДРИТА ABEE EH4.

**Лаврентьева З.А., Люль А.Ю.**
*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (lavza@mail.ru)*

# THE TRACE ELEMENT STUDIES OF GRAIN-SIZED FRACTIONS FROM ABEE EH4 UNEQUILIBRATED ENSTATITE CHONDRITE

**Lavrentjeva Z.A., Lyul A. Yu.**
*V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow (lavza@mail.ru)*

**Abstract.** In the present paper the results of elemental abundances in separated grain-sized magnetic and nonmagnetic fractions from Abee EH4 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 distribution*

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 высоким отношением Mg/(Mg + Fe) в оливине и пироксене, присутствием Si в Fe,Ni металле, наличием типичных литофильных элементов, таких как Ca, Mg, Mn и K в сульфидных минералах в энстатитовых хондритах (Weisberg et al., 2009). 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 (Baedecker и Wasson, 1975 и Sears, 1980) Метеорит Abee представляет собой импактно-расплавленную брекчию, EH хондрит. В настоящей работе представлены данные о составе минеральных фракций энстатитового хондрита Abee EH4, которые рассматриваются с позиции космохимической истории EH хондритов.

**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 внеземного вещества (Колесов и др., 2001).

**Результаты и их обсуждение.** Рассматриваются особенности микроэлементного состава гранулометрических фракций, выделенных из неравновесного энстатитового хондрита Abee EH4. Все размерные немагнитные фракции в метеорите Abee обогащены тяжелыми редкоземельными элементами (РЗЭ) относительно легких $[(Lu/La)_F / (Lu/La)_{CI}] = 1.2 – 3.0$ и имеют как положительные, так и отрицательные Eu аномалии - $[(Eu/Sm)_F / (Eu/Sm)_{CI}] = 0.7 – 1.4$. Основная часть РЗЭ сконцентрировалась в немагнитных фракциях с размером зерен $1<d<45$ и $45<d<71$ мкм.

*«Тонкозернистые» немагнитные фракции* (1<d <45 мкм; 45 <d <71 мкм) (Рис. 1.)

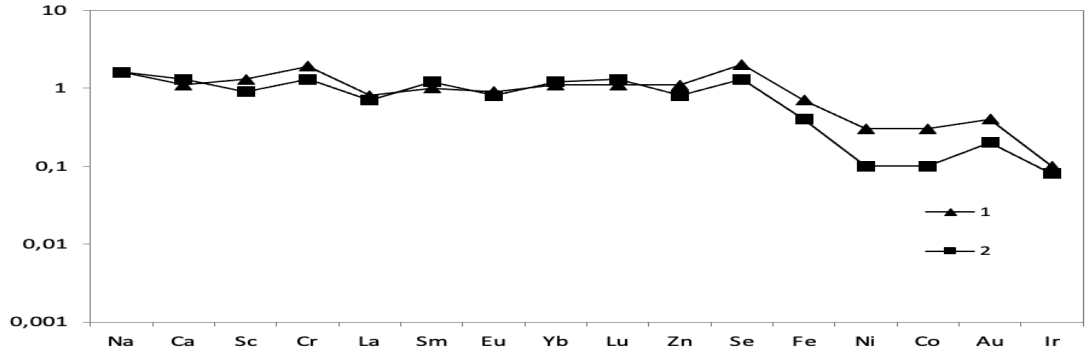



**Рис. 1.** Нормированные к CI хондритам содержания микроэлементов в немагнитных «тонкозернистых» фракциях, выделенных из энстатитового хондрита Abee. 1 – фракция (1 <d <45 мкм); 2 – фракция (45 <d <71 мкм);

«Тонкозернистые» немагнитные фракции обогащены литофильными элементами: Na (1.6 x CI); Ca (1.1 – 1.3); Sc (1.3 x CI); Cr (1.3 – 1.9 x CI); Sm (1.0 – 1.2 x CI); Yb (1.1 – 1.2 x CI); Lu (1.1 – 1.3 x CI); Se (1.3 – 2.0 x CI); Zn (1.1 x CI) и обеднены сидерофильными Ni (01 - 0.3 x CI); Co (01 - 0.30 x CI); Au (0.2 - 0.4 x CI), Ir (0.08 – 0.1 x CI) элементами. Характерной особенностью распределения микроэлементов в этой фракции являются повышенные содержания тяжелых РЗЭ относительно легких $(Lu/La)_{Abee}/(Lu/La)_{CI}$ = 1.4 – 1.8, с отрицательными Eu – аномалиями: $(Eu/Sm)_{фракции}$ / $(Eu/Sm)_{CI}$ = 0.6 – 0.9. Обогащение тонкозернистых фракций Na, Ca, Sc, Cr и РЗЭ редкоземельными элементами возможно связано с тем, что они содержат акцессорные минералы – плагиоклаз и сульфиды, которые являются концентратором многих редких элементов. Тонкозернистые фракции отличаются от других размерных фракций повышенными содержаниями РЗЭ, что может быть обусловлено процессами испарения и переконденсации тонкозернистых силикатных частиц в веществе матрицы в результате ударных процессов. Летучий элемент Se (2.0 x CI) показывает отчетливую тенденцию концентрироваться в тонкозернистой фракции, что свидетельствует о взаимодействии этой фракции с газовой фазой при относительно низкой температуре.

*«Среднезернистые» немагнитные фракции* (71 <d <100 мкм; 100<d <160 мкм; 160 <d <260 мкм). (Рис. 2).

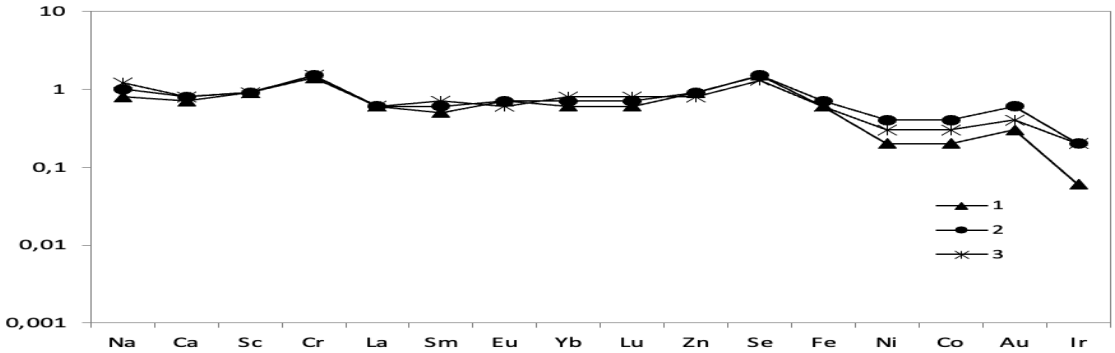



**Рис. 2.** Нормированные к CI хондритам содержания микроэлементов в немагнитных «среднезернистых» фракциях, выделенных из энстатитового хондрита Abee. 1 – фракция (71 <d <100 мкм); 2 – фракция (100<d <160 мкм); 3 – фракция (160 <d <260 мкм).

«Среднезернистые» фракции (Рис. 2) обеднены тугоплавкими литофильными элементами: Ca (0.6 – 0.8 x CI) и Sc (0.9 x CI), легкими и тяжелыи РЗЭ - La (0.6 x CI); Sm (0.5 - 07 x CI); Eu (0.6 - 07 x CI); Yb (0.6 – 0.8 x CI); Lu (0.6 – 0.8 x CI) и обогащены нетугоплавкими элементами: летучим Na (1.0 – 1.2 x CI) и нелетучим Cr (1.4 – 1.5 x CI). Характерной особенностью распределения микроэлементов в этой фракции являются повышенные содержания тяжелых РЗЭ относительно легких $(Lu/La)_{Abee}/(Lu/La)_{CI}$ = 1.0 – 1.3, с двумя положительными и одной отрицательной Eu – аномалиями: $(Eu/Sm)_{фракции}$ / $(Eu/Sm)_{CI}$ = 1.2; 1.4; 0.8. Возможно, что положительные Eu – аномалии в гранулометрических фракциях ассоциируют с плагиоклазом и ольдгамитом.

Близкие по средним значениям распространенности (0.2 – 0.6 x CI) для «нормальных» сидерофильных элементов Ni и Co, тугоплавкого Ir и летучего Au наблюдаются во всех среднезернистых фракциях, свидетельствующие об отсутствии сильного фракционирования между сидерофильными элементами, что характерно для частиц, не претерпевших фракционную кристаллизацию. Такая распространенность сидерофильных элементов позволяет сделать предположение о первичности состава металла, включенного в силикаты этих фракций. Во всех среднезернистых фракциях наблюдается обогащение летучим элементом Se (1.3 – 1.5 x CI), что указывает на значительное взаимодействие этих фракций с газовой фазой.

*«Крупозернистые» немагнитные фракции* (260<d <360 мкм;> 360 мкм) (Рис. 3).

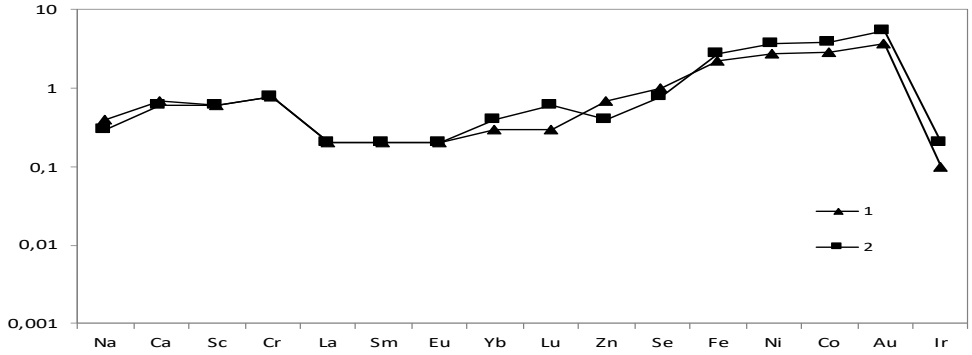



**Рис. 3.** Нормированные к CI хондритам содержания микроэлементов в немагнитных «крупнозернистых» фракциях, выделенных из энстатитового хондрита Abee. 1 – фракция (260 <d <360 мкм); 2 – фракция (> 360 мкм).

В отличие от других фракций, в «крупнозернистых» немагнитных фракциях (Рис. 3) наблюдается обеднение как летучими литофильными элементами - Na (0.3 – 0.4 x CI); Zn (0.4 – 0.7 x CI); Se (0.8 x CI), так и тугоплавкими - Ca (0.6 – 0.7 x CI); Sc (0.6 x CI) и РЗЭ: La, Sm, Eu (0.2 x CI) и Yb (0.3 – 0.4 x CI) и Lu (0.3 – 0.6 x CI). При фракционировании РЗЭ в сторону обогащения тяжелыми редкоземельными элементами - $(Lu/La)_{Abee}/(Lu/La)_{CI}$ = 1.5 – 3.0 наблюдаются положительные Eu – аномалии: $(Eu/Sm)_{фракции}/(Eu/Sm)_{CI}$ = 1.0. В немагнитных «крупнозернистых» фракциях по сравнению с другими фракциями наблюдается обогащение всеми сидерофильными элементами: Fe (2.2 – 2.8 x CI); Ni (2.8 – 3.7 x CI); Co (2.9 – 3.9 x CI) и Au (3.7 – 5.4 x CI), кроме Ir (0.1 – 0.2 x CI).

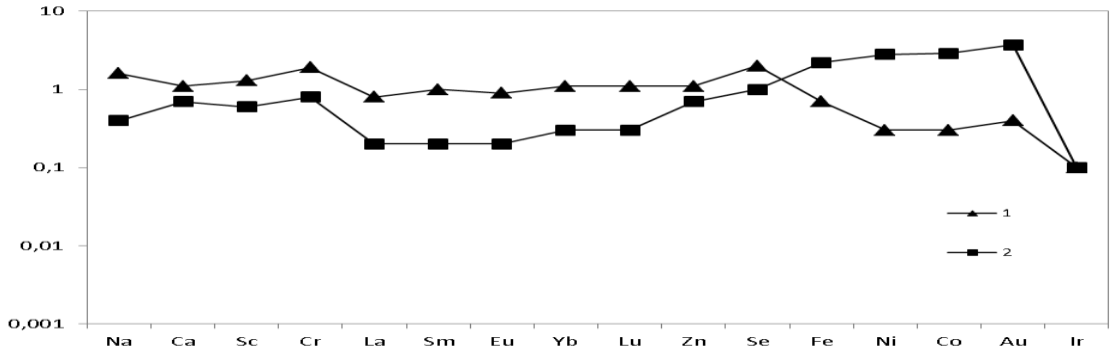



**Рис. 4.** Нормированные к CI хондритам содержания микроэлементов в немагнитных «тонкозернистой» и «крупнозернистой» фракциях, выделенных из энстатитового хондрита Abee. 1 – фракция (1<d <45 мкм); 2 – фракция (260 <d <360 мкм)

В распределениях микроэлементов в немагнитных «тонкозернистой» и «крупнозернистой» фракциях наблюдается следующая тенденция: «тонкозернистая» фракция обогащена всеми литофильными элементами (1.0 – 2.0 x CI) и обеднена всеми сидерофильными (0.1 – 0.7 x CI).

«Крупнозернистая» фракция, наоборот, обеднена всеми литофильными элементами (0.2 – 0.8 x CI) и обогащена всеми сидерофильными элементами (2.2 – 3.7 x CI), кроме Ir (0.1 x CI).

Во всех немагнитных фракциях соотношеня $(Ni/Co)_{Abee}$ /$(Ni/Co)_{CI}$ = 1.0. Такое распределение сидерофиьных элементов в метеорите, возможно, связано с присутствием металлических частиц, не претерпевших фракционной кристаллизации.

Вариации отношений $(Ni/Ir)_{Abee}$ /$(Ni/Ir)_{CI}$ =1.3 – 18.5; $(Ni/Au)_{Abee}$ /$(Ni/Au)_{CI}$ = 0.5 – 0.8; в немагнитных фракциях хондрита Abee, возможно, связаны с сильным фракционированием сидерофильных элементов. О сильном фракционировании сидерофильных элементов в немагнитных фракциях также свидетельствют варьирующие соотношения $(Ir/Au)_{Abee}$ /$(Ir/Au)_{CI}$ = 0.03 – 0.50. В «мелкозернистых» фракциях это соотношение варьирует от 0.25 до 0.40; в «среднезернистых» - от 0.20 до 0.50; в «крупнозернистых» фракциях - от 0.03 до 0.04. Соотношения $(Ir/Au)_{Abee}$ /$(Ir/Au)_{CI}$ увеличиваются строго с увеличением размера зерен.

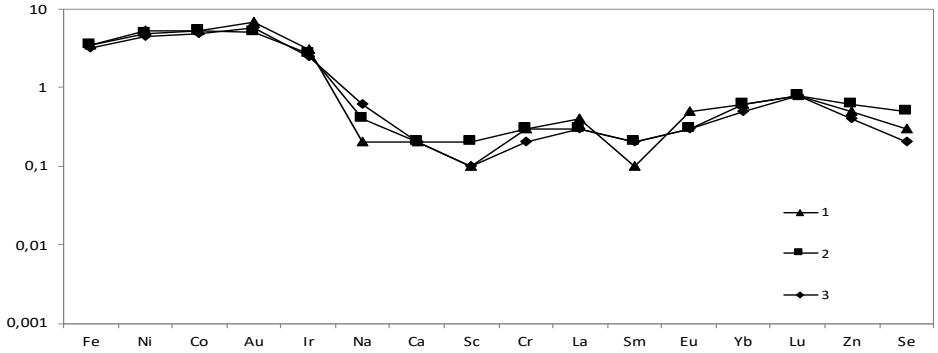



**Рис. 5.** Нормированные к CI хондритам содержания микроэлементов в магнитных «мелкоозернистых» фракциях, выделенных из энстатитового хондрита Abee. 1 – фракция (45 <d <71 мкм); 2 – фракция (71 <d <100 мкм); 2 – фракция (100<d <160 мкм).

В магнитных фракциях (Рис. 5) соотношения $(Ni/Co)_{Abee}$ /$(Ni/Co)_{CI}$ = 0.92– 0.98; $(Ni/Au)_{Abee}$ /$(Ni/Au)_{CI}$ = 0.76 – 0.98; $(Ni/Ir)_{Abee}$ /$(Ni/Ir)_{CI}$ = 1.79 – 1.81 показывают, что состав металла отличается от такового в немагнитных фракциях по содержаниям Ir и Au. Во всех магнитных фракциях соотношения Ir к Au ниже космических и наблюдаются некоторые вариации - $(Ir/Au)_{Abee}$ /$(Ir/Au)_{CI}$ = 0.43 – 0.54, что свидетельствует о фракционировании этих элементов в последних фракциях, возможно в результате переплавления металла за счет ударных процессов.

**Заключение.** На основании особенностей распределения сидерофильных и литофильных микроэлементов в размерных фракциях энстатитового хондрита Abee EH4 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.

**Литература**

Baedecker P.A. and Wasson J.T. (1975) Elemental fractionations among enstatite chondrites. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 38. 735 - 765.

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.

Колесов Г.М., Шубина Н.А., Люль А.Ю. (2001) Оптимизация инструментального нейтронно-активационного анализа внеземного вещества: фрагментов лунных пород, метеоритов, хондр и ультратугоплавких пород. ЖАХ Т.56. № 11. С. 1169–1172.

Sears D.W. (1980). Formation of E chondrites and aubrites - thermodynamic model. // *Jcarus* 43. 184 - 202.

Shukolyukov A., Lungmair G.W. (1998). The $^{53}$Mn - $^{53}$Cr isotope system in the Indarch EH4 chondrite: a further argument for $^{53}$Mn heterogeneity in the early solar system. *Lunar Planet. Sci. Conf. XXIX*. # 1208.

Weisberg M.K., Ebel D.S., Connolby Ir., Kita N.T., Ushikubo T. (2009) Petrologic – geochemical study of chondrules in enstatite chondrites. *Lunar Planet. Sci. Conf.* XL. # 1886.

УДК 550.42

# О ВЛИЯНИИ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СИДЕРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ ОТДЕЛЬНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ L-ГРУППЫ.

**Люль А.Ю., Лаврентьева З.А.**
*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва* (*ajull@mail.ru)*

# ON AN INFLUENCE OF THE METAMORPLIC PROCESSES ON SIDEROPLILE ELEMENT DISTRIBUTIONS BETWEEN THE MAJOR COMPONENTS OF THE L-GROUP ORDINARY CHONDRITES

**Lyul A. Yu., Lavrentjeva Z.A**.
*V.I. Vernadsky Institute RAS, Moscow (ajull@mail.ru)*

**Abstract.** Analysis of the siderophile element contents in the metal and silicate fine-grained fraction of the L-group ordinary chondrites shows that the secondary processes in their parent body not lead to a noticeable redistribution of these elements between the major chondritic components.

*Keywords: ordinary chondrites, L-group, major components, siderophile elements, parent body, secondary processes*

Элементный состав отдельных компонентов хондритов отражает как космохимическое фракционирование элементов в период формирования вещества хондритов в протопланетном облаке, так и последующие геологические процессы, протекавшие в их родительских телах. Несмотря на то, что распространенности породообразующих элементов в хондритах подобны таковым Солнечной фотосфере, наблюдаемы значительные различия в составе отдельных компонентов хондритов групп обусловлены последующими пост-аккреционными изменениями их первичного состава в родительских телах под воздействием вторичных термальных и водных процессов. Изучение свойств обыкновенных хондритов, наиболее многочисленной группы метеоритов, позволяет получать информацию как о первичных процессах, действующих в ранней Солнечной системе, так и о вторичных процессах, протекавших в родительских телах этой группы метеоритов. Наблюдаемые в настоящее время тренды фракционирования элементов в веществе хондритов являются индикаторами конденсационных и метаморфических процессов, протекавших на разных стадиях эволюции вещества хондритов. Обыкновенные хондриты представлены тремя группами, различающимися как по содержанию в них железа и сидерофильных элементов, так и по распределению этих элементов между основными компонентами метеоритов: хондрами металлическим железом и тонкозернистым веществом, заполняющим пространство между этими фракциями хондритов. Для оценки влияния вторичных процессов в родительских телах на первичный состав основных компонентов хондритов рассмотрены данные по содержанию сидерофильных элементов в отдельных компонентах обыкновенных хондритов L-группы, характеризующейся относительно высоким содержанием металлического железа. Полученные методом ИНАА данные по содержанию сидерофильных элементов в металле (8 об. %) и тонкозернистой фракции (10-15 об. % ) (Scott, 2007) хондритов приведены в таблицах.

## Результаты и их обсуждение

***Металлическая фракция хондритов*** представлена изолированными зернами камасит + тэнит + плесситового состава и ее химический состав определяется соотношением данных компонентов.

Как следует из данных табл. 1а, содержание сидерофильных элементов в неравновесных обыкновенных хондритах не практически зависит от степени метаморфизма индивидуального хондрита. Из особенностей состава неравновесных хондритов можно отметить значительные вариации содержания никеля, обусловленные возможно соотношением тэнита и камасита в выделенной фракции хондритов.

**Таблица 1а**. Содержание сидерофильных элементов в Fe,Ni-фракции неравновесных хондритов L-группы (Лаврухина и др.. 1982; Kong et al., 1997; Rambaldi, 1977).

| Хондрит | Тип | Fe, % | Ni, % | Co, мкг/г | Ir, мкг/г | Au, мкг/г |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ALHA 81024 | L3 | 87 | 12.5 | 4550 | 3,0 | 1,8 |
| ALHA77011 | L3 | 91 | 18.0 | 6100 | 4.6 | 2.5 |
| ALHA 85011 | L3 | 83 | 15.6 | 8570 | 4.8 | 2.1 |
| Саратов 318 | L3.4 | 90 | 9.8 | 5350 | 2.7 | 1.9 |
| Саратов 764 | L3.4 | 86 | 11.5 | 6200 | 3,3 | 1,4 |
| **AVG** | | **86** | **13.5** | **6150** | **3.7** | **1.9** |
| **STD** | | **4** | **2.8** | **1350** | **0.86** | **0.36** |
| **σ, %** | | **5** | **22** | **21** | **23** | **19** |

Данные по составу металла равновесных обыкновенных хондритов представлены в табл. 1б.

**Таблица 1б**. Содержание сидерофильных элементов в Fe, Ni-фракции равновесных хондритов L-группы (Лаврухина и др., 1982; Kong et al., 1997; Rambaldi, 1977).

| Хондрит | Тин | Fe, % | Ni, % | Co, мкг/г | Ir, мкг/г | Au, мкг/г |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Еленовка | L5 | 83 | 14.3 | 6430 | 3,3 | 1.83 |
| Y791421 | L5 | 89 | 17.1 | 5290 | 3,4 | 1.72 |
| ALHA791421 | L6 | 92 | 10 | 6860 | 3.9 | 1.87 |
| Kyushy | L6 | 89 | 13.5 | 6500 | 4.2 | 2.21 |
| Ставрополь | L6 | 84 | 13.6 | 6560 | 4.5 | 2.03 |
| ALHA77231 | L6 | 89 | 10 | 5840 | 4.6 | 1.81 |
| **AVG** | **L5-6** | **85** | **13.8** | **6400** | **4.1** | **1.85** |
| **STD** | | **0.9** | **0.02** | **530** | **0.5** | **0,02** |
| **σ, %** | | **10** | **4** | **8** | **13** | **11** |

Аналогично неравновесным хондритам, в равновесных также не прослеживается четко выраженной зависимости содержания сидерофильных элементов в металле от степени метаморфизма метеоритов. Возможно, вариации состава металла в обыкновенных хондритах обусловлены соотношением в нем камасита, плессита и тэнита.

***Тонкозернистая фракция обыкновенных хондритов.*** Сложенная силикатными минералами немагнитная тонкозернистая фракция (10-15 об.%), заполняющая пространство между хондрами и частицами металла, также является основным компонентом обыкновенных хондритов L-группы (Scott, 2007). В процессе термального метаморфизма возможно изменение ее химического состава в результате перераспределения сидерофильных элементов между другими компонентами хондритов. Для оценки влияния метаморфических вторичных процессов на химический состав тонкозернистой фракции хондритов рассмотрены данные по содержанию в ней сидерофильных элементов с разными коэффициентами распределения между металлом и силикатной фракцией метеоритов.

**Таблица 2а**. Содержание сидерофильных элементов в тонкозернистой фракции неравновесных хондритов L-группы. (Kong et al., 1997; Rambaldi, 1977).

| Хондрит | Тин | Fe, % | Ni, % | Co, мкг/г | Ir, мкг/г | Au, мкг/г |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ALHA81024 | L3.5. | 17,6 | 0,296 | 155 | 0,13 | 0,054 |
| ALHA 77011 | L3.5 | 13,7 | 0,251 | 138 | 0,14 | 0,04 |
| ALLA 8543 | L3.7, | 14,3 | 0,225 | 106 | 0,16 | 0,028 |
| WIS91627 | L3,7 | 15,1 | 0,362 | 185 | 0,25 | 0,044 |
| Севрюково | L4 | 17 | 0,111 | 110 | 0,12 | 0,015 |
| Саратов | L4 | 13,2 | 0,324 | 100 | 0,33 | 0,034 |
| **Mean** | **L3-4** | **15,1** | **0,261** | **132** | **0,18** | **0,035** |
| **Std** | | **1,6** | **0,08** | **30** | **0,07** | **0,012** |
| **σ, %** | | **11** | **31** | **23** | **38** | **34** |

Как следует из данных Табл. 2а, вариации содержания сидерофильных элементов в тонкозернистой фракции неравновесных L-хондритов значительно превышают таковые для металла хондритов данной группы. Эти различия частично обусловлены разным содержанием металла в выделенных фракциях, но, в основном, соотношением в камасита и тэнита.

**Таблица 2б**. Содержание сидерофильных элементов в тонкозернистой фракции равновесных хондритов L-группы. (Kong et al., 1997; Rambaldi, 1977).

| Хондрит | Тип | Fe, % | Ni, % | Co, мкг/г | Ir, мкг/г | Au, мкг/г |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Y791421 | L5 | 18,3 | 0,496 | 230 | 0,33 | 0,055 |
| ALHA75609 | L5 | 16,2 | 0,526 | 185 | 0,39 | 0,043 |
| Еленовка | L5 | 15,4 | 0,821 | 110 | 0,71 | 0,074 |
| Kyushy | L6 | 18,7 | 0,917 | 390 | 0,37 | 0,064 |
| Y74014 | L6 | 16,1 | 0,350 | 160 | 0,23 | 0,036 |
| **mean** | | **16,9** | **0,621** | **215** | **0,41** | **0,054** |
| **σ** | | **1,3** | **0,21** | **95** | **0,18** | **0,014** |
| **σ, %** | | **7,6** | **33** | **44** | **25** | **52** |

Особенностью состава данной фракции равновесных хондритов является значительный разброс содержания в ней сидерофильных элементов. Причем, при практически одинаковом содержании железа в неравновесных и равновесных хондритах в этой группе наблюдаются значительные различия в содержании других сидерофилов, особенно Ni, Ir и Au – элементов. концентрирующихся преимущественно в тэните.

**Таблица 3**. Коэффициенты (К) распределения сидерофильных элементов между металлической и тонкозернистой фракциями обыкновенных хондритов L-группы разных петрологических типов. (Данные Табл. 1 и 2).

| Фракции | Тип | К | б | б, % |
|---|---|---|---|---|
| Fe (мет.) \ Fe (т.з.ф.). | L3 | 5,6 | 0,44 | 7,5 |
| | L4-6 | 5,0 | 063 | 6,1 |
| Ni (мет.) \ Ni (т.з.ф). | L3 | 51 | 24 | 56 |
| | L4-6 | 22 | 17 | 33 |
| Co (мет.) \ Co (т.з.ф.) | L3 | 46 | 7,8 | 23 |
| | L4-6 | 30 | 9,4 | 27 |
| Ir (мет.) \ Ir (т.з.ф.) | L3 | 20 | 8,5 | 45 |
| | L4-6 | 10 | 3,6 | 43 |
| Au (мет.) \ Au (т.з.ф.) | L3 | 54 | 23 | 53 |
| | L4-6 | 34 | 15 | 63 |

Из приведенных в Табл. 3 данных следует, что величина коэффициентов распределения железа и кобальта между металлом и силикатной тонкозернистой фракцией не зависит от петрологического типа хондритов. Также можно отметить значительное различие в величине коэффициентов распределения между отдельными фракциями элементов с сильными сидерофильными свойствами (Au и Ir). При переходе от неравновесных хондритов к равновесным величина данных коэффициентов заметно уменьшается. Относительно высокое содержание сидерофильных элементов в немагнитной фракции L-хондритов и наблюдаемые различия в коэффициентах их распределения между металлом и тонкозернистой фракцией хондритов возможно обусловлены присутствием в мелкой фракции субмикронных зерен металла, образованного в других окислительно-восстановительных условиях, состав которых отличен от состава основной Fe, Ni-фазы хондритов (Loran et al.).

## Заключение

Анализ данных по содержанию сидерофильных элементов в металле и тонкозернистой фракции хондритов L-группы разных петрологических типов показал, что метаморфические процессы не оказали существенного влияния на содержание данных элементов в выделенных фракциях хондритов. Наблюдаемые различия в содержании этих элементов являются первичными, обусловленными процессами, протекавшими в родительском теле хондритов.

## Литература

Лаврухина А.К., Люль А.Ю., Барышникова Г.В. (1982). О распределении сидерофильных элементов в Fe, Ni-фазе обыкновенных и энстатитовых хондритов. // Геохимия. № 5. С. 645-663.

Люль А.Ю., Лаврентьева З.А. (2018). О фракционировании сидерофильных элементов в тонкозернистой фракции обыкновенных хондритов разных химических групп (2018). // Материалы 18-ой международной конференции «Физико-химические и петрографические исследования в науках о Земле. Москва. С. 168-171.

Chou C.L., Baedecker P.A., Wasson J.T. (1973). Distribution of Ni, Ga, Ge and Ir between metal and silicate portions of L-group chondrites. // Geochim. Cosmochim. Acta. V.37. P. 2150–2171.

Loran M.F., C.M.O'D Alexander, Walker R.J. (2009). Highly siderophile element evidence for early solar system processes in components from ordinary chondrites. // Geochim. Cosmochim. Acta. V.73. P. 6954-6957.

Kong P., Ebihara M. (1997). The origin and nebular history of the metal phase of ordinary chondrites. // Geochim. Cosmochim. Acta. V.61. P. 2317–2329.

Rambaldi E.R., Cendales M., Thacker R. (1978). Trace element distribution between magnetic and non-magnetic portions of ordinary chondrites. // Earth Planet. Sci. Lett. V.40. P. 175-168.

Scott E.R.D. (2007). Chondrites and Protoplanetary disk. // Ann. Rev. Earth Planet. Sci. V.35. P. 577-620.

УДК 57.045

# ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ЛИШАЙНИКОВ ВИДА XANTHORIA PARIETINA, HYPOGYMNIA PHYSODES И PARMELIA SULCATA К СУТОЧНЫМ ПЕРЕПАДАМ ТЕМПЕРАТУР НА ПОВЕРХНОСТИ МАРСА

**Миронов Д.Д.[1,2], Гришакина Е.А.[1]**

[1]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва,* [2]*Российский Университет Дружбы народов (RUDN University), Экологический факультет, Москва (d.mironov@geokhi.ru)*

# EXPERIMENTAL STUDIES OF THE LICHEN SPECIES XANTHORIA PARIETINA, HYPOGYMNIA PHYSODES AND PARMELIA SULCATA TO DAILY TEMPERATURE VARIATIONS ON THE SURFACE OF MARS

**Mironov D.D., Grishakina E.A.**

[1]*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow,* [2]*RUDN University, Ecological faculty, Moscow (d.mironov@geokhi.ru)*

**Abstract.** The understanding of organisms functioning is important in the question of the existence of life in Martian conditions. One of the most significant parameter, which the Earth organisms can't stand is large differences in daily temperatures due to the rarefied atmosphere. Consequently, there is poor ability of the soil to retain heat. Lichens are quite resistant organisms to many environmental factors, including temperature variations too. In the experiment we imitate the conditions of a sharp drop in daily temperatures at the equator. Experiment is conducted by method of closed ecosystems. As a result, we can see that not all used species can extinct. We suppose to use the results for the next astroecological and astrobiological researches.

*Keywords: Mars, lichens, daily temperature variations, astrobiology, astroecology*

При вопросе о существовании жизни в марсианских условиях важно понимание функционирования организмов. Так, одним из важных параметров, к которому могут быть не приспособлены земные виды организмов – большие перепады суточных температур в связи с разреженной атмосферой и, как следствие, слабой способностью грунта к удержанию тепла. Лишайники являются достаточно устойчивыми организмами ко многим факторам окружающей среды, в том числе к перепадам температур. В эксперименте имитируются условия резкого перепада суточных температур на экваторе. Эксперимент проводится методом закрытых экосистем. Предполагается использование полученных результатов для дальнейших астроэкологических и астробиологических исследований.

Известно, что лишайники являются стресс-толерантными организмами (Grime, 1979). Их высокая устойчивость ко многим экстремальным факторам окружающей среды объясняется морфологическими особенностями и биохимическими отношениями между фотобионтом и микобионтом. Так, лишайники смогли выжить в условиях открытого космоса в течение двух недель (Young, 2005). За это время они были подвергнуты экстремальным температурам, высокому уровню радиации. Также лишайники подвергались заморозке в жидком азоте (Becket et al, 2008). Несмотря на такое количество накопленных знаний и проведенных экспериментов, достаточно мало известно про устойчивость лишайников к большим суточным перепадам температур, которые наблюдаются на Марсе. Зная о высокой стрессовой устойчивости лишайников, можно предположить, что они будут способны существовать в условиях Марса.

**Методы.** Эксперимент проводился методом закрытых экосистем. В ходе проведения эксперимента были сымитированы температурные режимы марсианской поверхности (Рис. 1, 2). В экваториальных широтах на Марсе могут достигаться положительные температуры, а их значение доходить до +25 °C, однако держатся они в течение нескольких часов достигая максимума к полудню. Подобные температурные режимы наблюдаются, например, в следующих районах: Долина Тиу (0°с.ш., 28°з.д.); Равнина большой Сирт (7°с.ш., 280°з.д.), Равнина Амазония (5°с.ш., 160° з.д.), Равнина Исиды (5°с.ш., 289°з.д.).

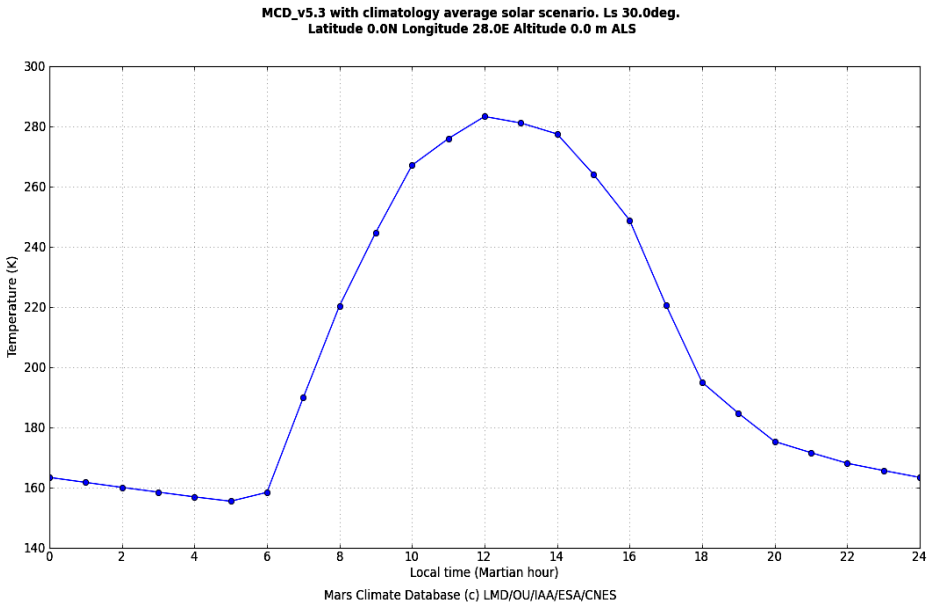



**Рис. 1.** Модель суточного хода температуры в районе долины Тиу при Ls 30°, 0° ш. 28° з.д. Модель построена с помощью базы данных MCD (François et al, 1999; Millour et al, 2018).

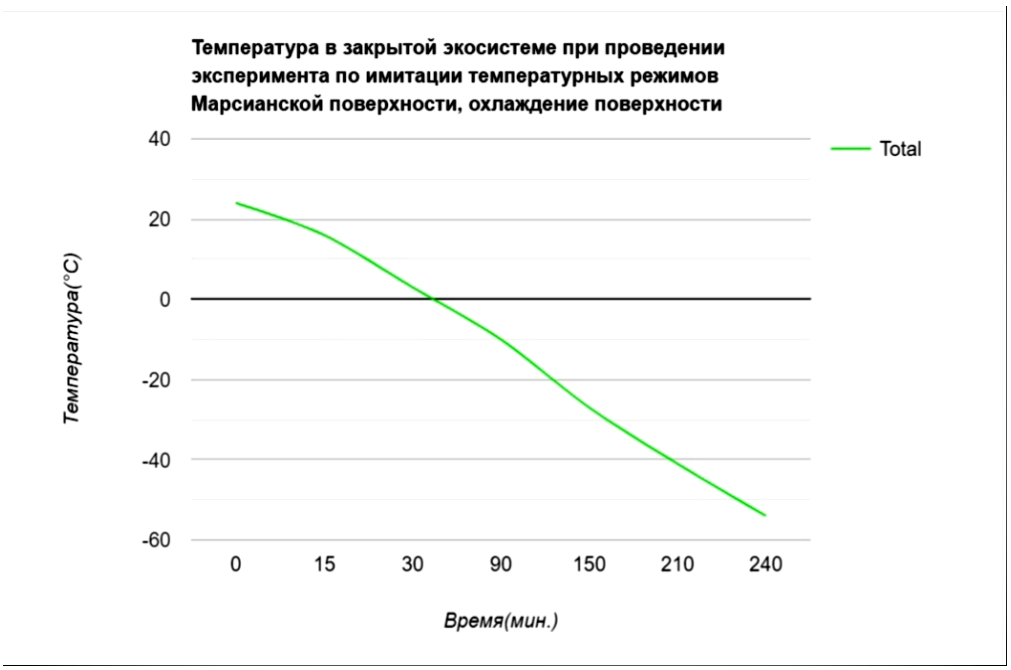



**Рис. 2.** Температура в закрытой системе при проведении эксперимента по имитации температурных режимов марсианской поверхности.

Для проведения эксперимента была разработана система охлаждения закрытых экосистем. В деревянный контейнер закладывались используемые закрытые системы и металлическая посуда для приема жидкого азота. После контейнер закрывался, щели, через которые теоретически мог выходить испаренный азот, заклеивались герметичным материалом. Далее через специальные отверстия на крышке в течение нескольких часов в металлическую посуду подавался жидкий азот, который при испарении охлаждал внутреннюю среду контейнера и закрытые экосистемы в том числе. Внутрь экосистем были проведены датчики, которые фиксировали температуру внутри закрытой экосистемы. Приборная панель мультиметра, который использовался для регистрации температуры, выводилась вне коробки, после чего в определенное время авторами фиксировались показатели. В рамках эксперимента для соблюдения некоторых реалий была произведена

трансплантация лишайников с родного субстрата на субстрат, приближенно имитирующий марсианский грунт (Рис. 3).

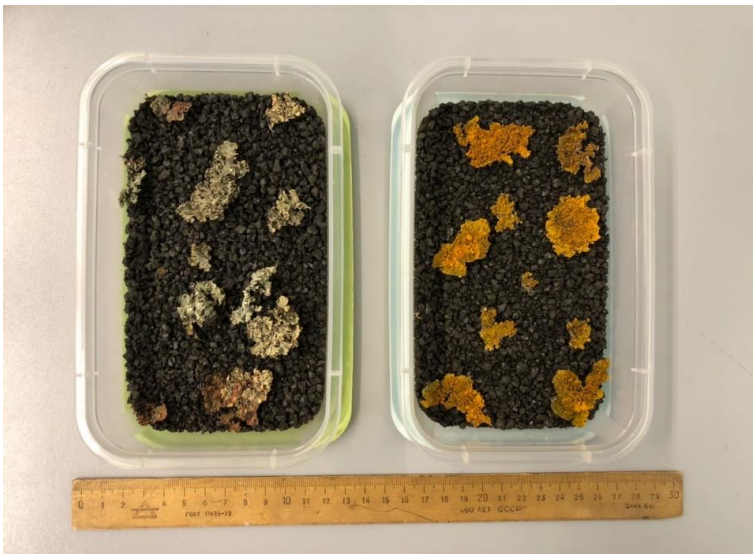


**Рис. 3.** Закрытые экосистемы с исследуемыми образцами.

В качестве субстрата использовался вулканический дренаж производства ООО «НадяАрте». Для исследования были отобраны образцы, взятые с территории природного заказника регионального значения «Даниловское болото» (Mironov and Muchnik, 2020).

При оценке состояния лишайников использовался морфологический метод биоиндикации. Данный метод предпочтителен для определения качественных и количественных изменений на организменном уровне. Было отмечено образование некроза на некоторых исследуемых образцах (Рис. 4).

**Рис. 4.** Фотографии исследуемых образцов на первый и на второй дни эксперимента.

Помимо изучения видимых морфологических изменений, были также изучены микроизменения, которые возможно рассмотреть только с помощью микроскопа. Для оценки состояния исследуемых образцов на микроскопическом уровне использовался микроскоп МБС-9. При микроскопическом исследовании были отмечены микроповреждения талломов на образцах, принадлежащих к видам Hypogimnia physodes (Рис. 5). Примечательно, что отмеченные

микроповреждения были обнаружены в областях сгибания и скручивания, где таллом изменял свою скульптуру предположительно под воздействием низких температур.

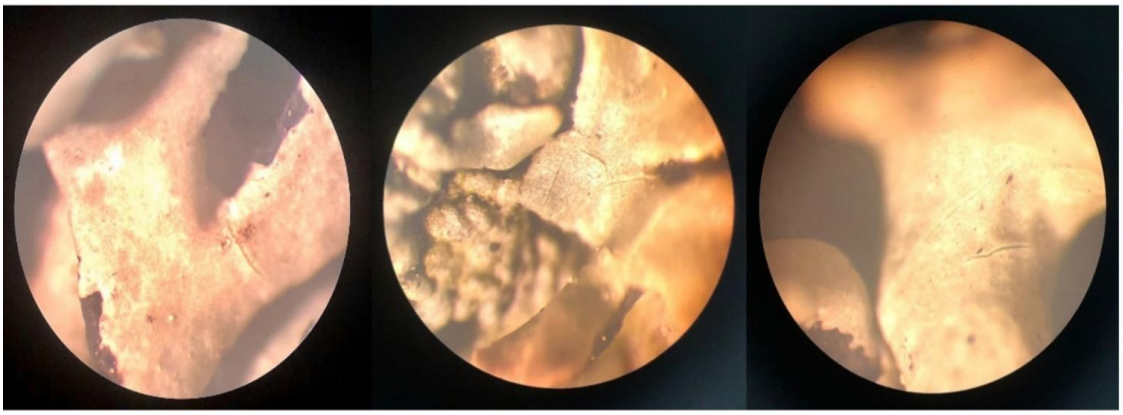


**Рис. 5.** Фотографии микроповреждений на талломах образцов Hypogimnia physodes, сделанные в основаниях областей сгибания и скручивания.

**Результаты.** В результате проведенного эксперимента, определены наиболее устойчивые виды лишайников среди используемых. Так, каких-либо морфологических изменений, а также каких-либо повреждений таллома при изучении образцов в микроскоп, на всех используемых образцах Xanthoria parietina не обнаружено. На двух образцах Hypogimnia physodes был обнаружен краевой некроз таллома. Большинство образцов также были подвержены изменению скульптуры поверхности таллома, которая проявлялась в виде закрученности и загибаемости краев таллома, а некоторые образцы подверглись скрученности целого таллома. Под микроскопом в местах изменения скульптуры таллома обнаруживаются микротрещины и разрывы таллома. 75 % популяции Parmelia sulcata подверглись полному некрозу, оставшиеся образцы подверглись значительному (до 20 % от площади таллома) краевому некрозу. Также наблюдается изменение скульптуры таллома, проявлявшееся в виде его закрученности. При исследовании образцов Parmelia sulcata под микроскопом, значимых повреждений таллома не обнаружено.

**Заключение.** Таким образом, среди используемых образцов наиболее устойчивым видом является Xanthoria parietina. Следует учесть, что в связи с несовершенностью и неполной герметичностью конструкции, в связи с её износом, полноценно имитировать температурные режимы на текущем этапе не представляется возможным, однако проведенный эксперимент позволяет наиболее точно описать поведение используемых видов при имитируемых условиях. Стоит также учесть, что в рамках эксперимента имитировались только температурные условия, в связи с чем при экосистемном подходе нельзя однозначно говорить о стопроцентной устойчивости тех или иных организмов к условиям Марса. Изучение других параметров и физико-географических характеристик, а также их влияние на используемые организмы планируется в дальнейшем. Для понимания процессов, которые могут протекать на клеточном уровне, а также биохимию процесса, в дальнейшем также предполагается изучение образцов с помощью экофизиологических методов.

**Литература**

Becket R.P. et al Stress physiology and the symbiosis, Cambridge University Press, 2008. 134-151 pp.

François F et al Improved general circulation models of the Martian atmosphere from the surface to above 80 km, Journal of Geophysical Research, Volume 104, Issue E10, 1999, p. 24155-24176

Grime, J.P.: Plant strategies and vegetation processes. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester-New York-Brisbane-Toronto, 1979. 222 pp.

Millour et al, The Mars climate database (version 5.3), Scientific Workshop: “From Mars Express to ExoMars”, 27–28 February 2018, ESAC Madrid, Spain

Mironov, Muchnik First data about the lichen flora of the Danilovskoye swamp reserve, GREEN-2020 Graduate research in ecology, engineering and nature, 2020, 38-41

Young, K. (2005). Hardy lichen shown to survive in space. New Scientist, November 10th, 2005.

УДК 550.42

**ПРИМЕНЕНИЕ ДАННЫХ О ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ТРЕКОВ *VH* ЯДЕР КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ В СИЛИКАТНОМ ВЕЩЕСТВЕ ИЗ МЕТЕОРИТОВ В ПРОЦЕССЕ ИЗУЧЕНИЯ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ ПАЛЛАСИТОВ.**

**Павлова Т.А.**
*ГЕОХИ РАН, Москва (pavlova4tat@mail.ru)*

**DATA APPLICATION ON THE THERMAL STABILITY OF TRACKS OF *VH* COSMIC RAY NUCLEI IN SILICATE MATTER FROM METEORITES IN THE STUDYING PROCESS OF THE RADIATION-THERMAL HISTORY OF PALLASITES.**

**Pavlova T.A.**
*GEOKHI RAS, Moscow (pavlova4tat@mail.ru)*

**Abstract.** The purpose of conducting annealing experiments is to set the sources of the origin of tracks in extraterrestrial matter, to study the thermal stability of tracks, and also to study the radiation-thermal history of pallasites. The annealing rate of the tracks depends on their initial lengths and, therefore, on the charge and energy of the bombarding nuclei. The shortest tracks are annealed at the lower temperatures than the longer ones. Annealing experiment is still one of the possibilities for establishing the sources of tracks accumulated in silicate minerals of pallasites.

*Keywords: very heavy (VH) nuclei, particle tracks, galactic cosmic rays, olivine cristals, pallasite*

**Введение.** В работе рассматриваются вопросы, связанные с воздействием космического излучения на кристаллическое вещество силикатного минерала (оливин), входящего в состав железокаменных метеоритов класса палласитов. Основное внимание уделяется ядерной составляющей, воздействие которой приводит к радиационным нарушениям кристаллической структуры облучаемого вещества, и эти микронарушения могут сохраняться длительное время.

Выполнены исследования с привлечением и анализом данных, как литературных, так и полученных в лаборатории метеоритики и космохимии ГЕОХИ РАН и в ФИАН при проведении трековых исследований кристаллов оливина из палласитов. Источниками экспериментальных данных являются кристаллы оливина (естественные детекторы) из палласитов Marjalahti (радиационный возраст ~200 млн. лет) и Eagle Station (радиационный возраст ~70 млн. лет). В результате прохождения тяжелых и сверхтяжелых ядер ГКЛ через входящие в состав метеоритов кристаллы оливина при экспозиции в космическом пространстве в течение десятков и сотен миллионов лет формировались их треки, доступные химической обработке и последующему измерению их плотности и геометрических параметров.

Оливин - один из наиболее распространенных силикатных минералов в веществе палласитов. Содержание оливина может достигать 65 % объема палласитов. Оливин, таким образом, является одним из наиболее пригодных силикатных минералов для регистрации треков очень тяжелых ядер группы Fe космических лучей ($Z>23$), поэтому его применение представляет особый интерес для изучения как истории облучения космическими лучами, так и ударно-тепловой истории палласитов. Не менее важной задачей при этом считается изучение степени возможного влияния ударно-тепловых событий в истории палласитов на эффективность регистрации и сохранность треков, образованных в кристаллах оливина на разных этапах формирования этого класса метеоритов.

Основные источники треков, наблюдаемых в кристаллах оливина из палласитов – это *VH* ядра - ядра элементов группы Cr, Fe, Mn ($23<Z<28$), распространенность которых в составе космических лучей намного превышает распространенность ядер более тяжелых элементов. Длина треков зависит от заряда и энергии тормозящихся ядер. По параметрам треков (длина, плотность, геометрические фигуры травления) можно определить интенсивность и состав космического излучения. В наиболее распространенных силикатных минералах оливине и пироксене *VH*-ядра образуют треки, средняя длина которых составляет около 10 мкм (Fleischer et al., 1967). Для получения этой обширной информации наиболее перспективными метеоритами представляются палласиты, в оливине которых накапливаются треки вдоль следов торможения тяжелых заряженных частиц космических лучей и сохраняются в течение до сотен миллионов лет. Столь продолжительное время облучения делает кристаллы оливина из палласитов весьма эффективными природными детекторами при изучении радиационно-термической истории палласитов.

В кристаллах силикатных минералов из метеоритов можно ожидать существование треков, образованных от различных источников: от осколков спонтанного и наведенного под действием ядерно-активных вторичных частиц космического излучения деления ядер $U^{238}$ и вымершего $Pu^{244}$, а также от ядер очень тяжелых галактических (ГКЛ) и солнечных (СКЛ) космических лучей с Z>23.

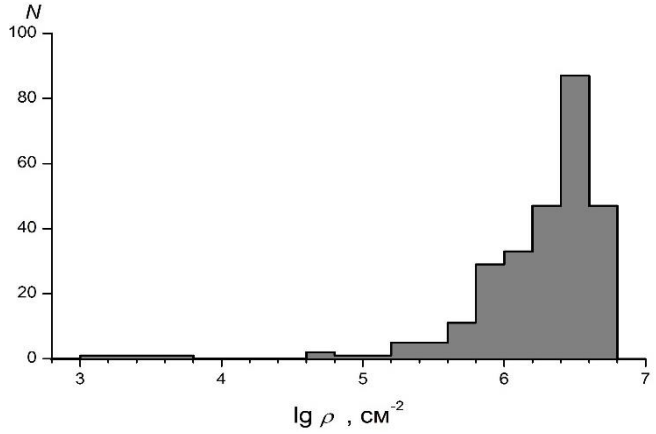



**Рис. 1.** Распределение 272-х кристаллов оливина из палласита Marjalahti по плотности треков *VH* ядер.

Распределение плотностей треков ~300 исследованных кристаллов из палласита Marjalahti приходится на широкий интервал значений: $\rho = 1.0 \cdot 10^3 \div 6.3 \cdot 10^6$ см$^{-2}$ (Рис. 1). В подавляющем большинстве исследованных кристаллов наблюдается практически равномерное распределение треков в самих кристаллах, без какого-либо заметного градиента (в пределах ±20 % плотности). Особый интерес представляет обнаружение трех кристаллов из палласита Marjalahti с высоким градиентом плотности треков – $\varphi(\rho) \sim 4 \cdot 10^3$ % см$^{-1}$.

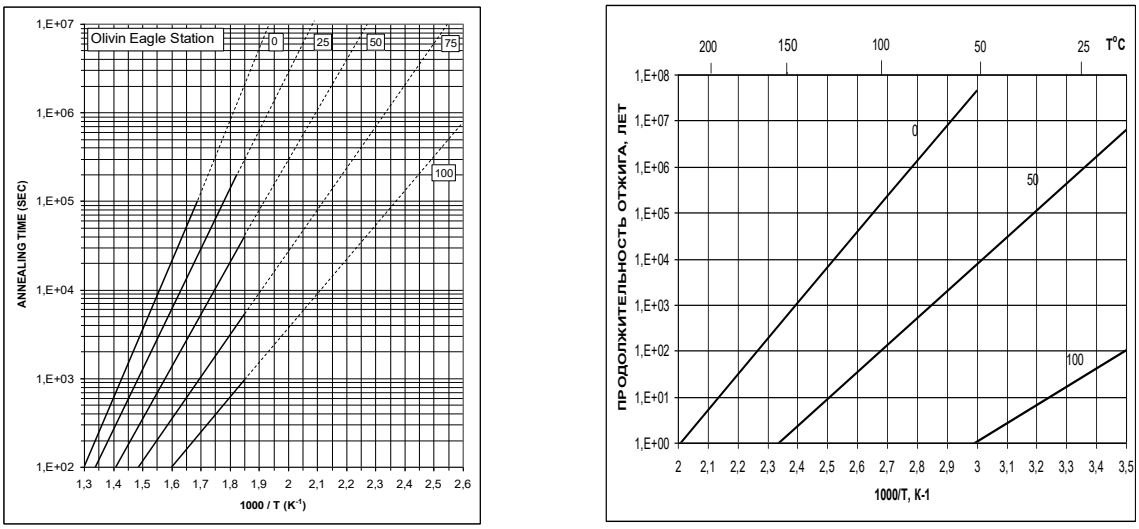
Эти кристаллы могли облучаться не только высокоэнергетичными ГКЛ (от которых вклад в градиент пренебрежимо мал), но и космическими лучами с высокой долей низкоэнергетичных ядер (солнечные космические лучи, ядра солнечных вспышек) при толщине экранирующего слоя не более нескольких сотен микрон.

В зависимости от условий, существующих в области формирования первичных тел (температура, давление), продолжительности процессов формирования, а также интенсивности и величины относительных скоростей частиц, сталкивающихся между собой, следы облучения в метеоритах могли исчезнуть, сохраниться частично или полностью до настоящего времени. Треки, образованные тяжелыми ядрами группы Fe (*VH*-группы, 24≤Z≤28), эффекты воздействия которых в зависимости от заряда и энергетического спектра ядер имеют характерные особенности и позволяют изучать радиационные условия, относящиеся к определенным этапам в истории формирования палласитов.

Результаты экспериментального изучения отжига треков в оливине палласита Eagle Station приведенные на рис. 2(а), показали, что при достаточно высокой температуре (400-500ºС) практически все треки ядер группы железа, накопленные к моменту нагрева в данном кристалле оливина, полностью исчезают за очень короткий промежуток времени (Табл. 1). Анализ данных по отжигу треков показал, что скорость отжига треков зависит от их первоначальных длин и, следовательно, от заряда и энергии бомбардирующих ядер. Самые короткие треки отжигаются при более низких температурах, чем более длинные. В процессе отжига уменьшается не только плотность треков, но уменьшается их длина и входной диаметр.

**Таблица 1.** Продолжительность интервалов времени отжига треков (минуты) в кристаллах оливина из палласита Eagle Station при разной температуре.

| Сохранность треков, % | Температура, ºС | | |
|---|---|---|---|
| | 500 | 400 | 300 |
| 0 | 1,7 | 55 | 1833 |
| 25 | 0,8 | 20 | 433 |
| 50 | 0,4 | 6 | 88 |
| 75 | 0,2 | 2 | 17 |
| 100 | 0,1 | 0,6 | 4 |




(а) (б)

**Рис. 2.** Сохранность треков от ядер группы железа (S, %) при отжиге в оливине из палласита Eagle Station при разной температуре и времени отжига по данным (а) экспериментальных исследований и (б) экстраполяционного анализа (Goswami et al., 1984).

Как можно видеть на Рис. 2(б), сохранность треков в оливине, находящемся при более низкой температуре (ниже ~50°C), достигает нескольких десятков процентов за более длительные временные интервалы (десятки и сотни млн. лет).

Облучение ядрами ГКЛ сопровождается образованием в кристаллах оливина треков радиационно-стимулированных стабильных изменений микроструктуры этих кристаллов, что позволяет идентифицировать заряд ядер, сформировавших эти треки. Такая устойчивость треков заряженных частиц в кристаллах оливинов, как показывает анализ результатов отжиговых экспериментов (Goswami et al., 1984), позволяет также сохраняться трекам и при кратковременном (в течение несколько секунд) нагреве до сравнительно высоких температур – n·100 °C (Рис. 3).

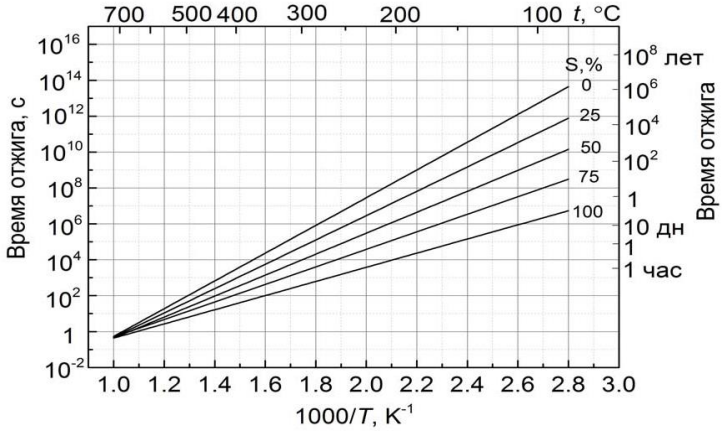



**Рис. 3**. Сохранность треков в оливине из палласита Eagle Station S, %) при отжиге (по данным Goswami et al. 1984).

В 2019 г. была предпринята попытка обнаружения треков космических лучей в зернах мономинеральных микрометеоритов, представленных монокристаллами оливина из Новоземельской коллекции. Для изучения были отобраны три не переплавленных микрометеорита. Два зерна можно видеть на Рис. 4. Несмотря на сравнительно немалые линейные размеры зерен (~n·100 мкм), их небольшая толщина (~n·10 мкм) позволяла надеяться на сохранность треков после прохождения атмосферы Земли. Однако треки не были обнаружены. Общая просмотренная площадь зерен оливина после травления составила $3\cdot10^{-4}$ см$^2$, что соответствует предельному значению плотности треков $\rho < 3\cdot10^3$ см$^{-2}$. Отсутствие треков, наиболее вероятно, обусловлено их отжигом при прохождении микрометеоритов через атмосферу. Согласно расчетам (Love, Brownlee, 1991) микрометеориты размером ~100 мкм в зависимости от угла входа в атмосферу Земли могут оставаться нагретыми, например, до температур выше 700 °C в течение 4-15 сек. За это время, согласно Рис. 2 и Таблице 1, треки могли быть практически полностью отожжены.

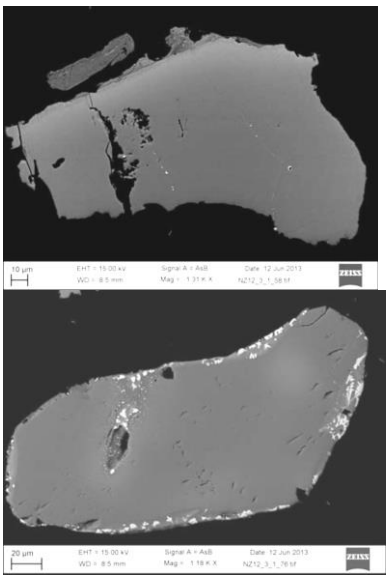


**Рис. 4.** Фотографии микрометеоритов (зерна оливина) с ледника архипелага Новая Земля.

Влияние температуры на отжиг треков в зависимости от времени воздействия описывается прямыми Аррениуса (Рис. 5). Чем более длительное время выдерживается образец при нагреве, тем при меньшей температуре происходит отжиг треков. На Рис. 5. представлена экстраполяция прямых Аррениуса при продолжительности нагрева оливина из палласита Eagle Station до 100 млн. лет.

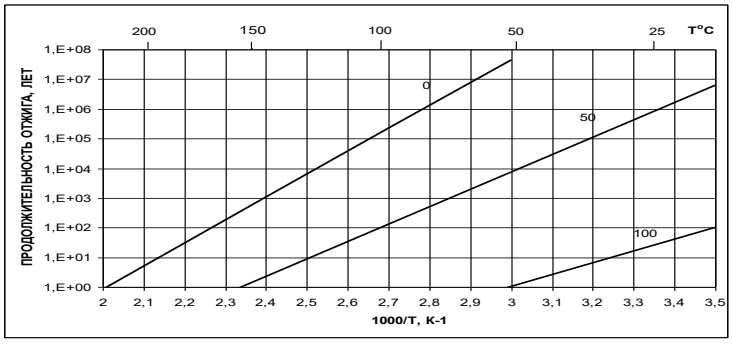



**Рис. 5.** Экстраполяция прямых Аррениуса при продолжительности нагрева оливина из палласита Eagle Station до 100 млн. лет.

**Выводы.** Продолжаются исследования зависимости степени сохранности треков в кристаллах оливина от длительности и температуры отжига, что позволяет проводить ориентировочную количественную оценку температурно-временных параметров радиационно-термической истории палласитов.

Установлено, что скорость отжига треков зависит от их первоначальных длин и, следовательно, от заряда бомбардирующих ядер и энергии. Самые короткие треки отжигаются при более низких температурах, чем более длинные. Таким образом, отжиговые эксперименты продолжают оставаться одной из возможностей для установления источников треков, накопленных в силикатных минералах (кристаллах оливинов) из палласитов. Параметры термической истории вещества метеорита, полученные по данным трекового анализа для разных минералов, входящих в состав метеорита, приводят к существенному уточнению результатов.

Отсутствие треков в зернах оливинов из микрометеоритов, наиболее вероятно, возможно, объясняется их отжигом при прохождении в течение 4-15 сек. микрометеоритов через атмосферу Земли до падения.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме № 137-2019-0002 Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.*

**Литература**

Алексеев В.А. и др. Изучение радиационной истории палласитов методом трекового анализа // Краткие сообщения по физике. 2019. № 8. С. 15-22.

Кашкаров Л.Л. Высокоэнергичные ядра VH-группы космических лучей в ранней Солнечной системе // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. Т. 52. № 12. С. 2321–2324.

Goswami J.N., Lal D., Wllkening L. Gas-rich meteorites: Probes for particle environment and dynamical processes in the inner solar system // Space Sci. Rev. 1984. V. 37. P. 111-159.

Fleischer R.L.et al. Tracks of heavy primary cosmic rays in meteorites // J. Geophys. Res. 1967. V. 72. № 1. P. 355–366.

Love S.G., Brownlee D.E. Heating and thermal transformation of micrometeoroids entering the Earth's atmosphere // Icarus. 1991. V. 89. P. 26-43.

Rana M.A. A model for annealing of nuclear tracks in solids // Radiation Measurements. 2007. V. 42. P. 317-322.

УДК 550.42

# КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ КСЕНОНА ИЗ НАНОАЛМАЗА МЕТЕОРИТОВ

**Фисенко А.В., Семенова Л.Ф.**
*ГЕОХИ РАН, Москва (anat@chgnet.ru)*

# KINETICS OF XENON COMPONENTS ISOLATION FROM METEORITES NANODIAMOND

**Fisenko A.V., Semjonova L.F.**
*GEOKHI RAS, Moscow (anat@chgnet.ru)*

**Abstract.** The analysis of the release kinetics of the calculated components Xe-P3, Xe-S, Xe-prHL, and Xe-prP6e during pyrolysis of nanodiamonds from Orgueil (CI) and Indarch (EH3-4) meteorites has been carried out. The last two super-isotopically anomalous components used by us for the first time could have been formed in p- and r-processes of nucleosynthesis during the explosion of one of the type II supernovae. The main results of the analysis: the maxima of the release of xenon components are different, which indicates their presence in individual populations of diamond grains with different thermo-oxidative stability. The revealed association of Xe-prP6e with the Xe-S component shows that grains of SiC with Xe-S can be grains of the SiC-X type, formed in a type II supernova explosion.

*Keywords: nanodiamond, xenon components, SiC-X grains*

## Введение

При моделировании измеренных изотопных составов ксенона в наноалмазе метеоритов может быть использован такой альтернативный состав его компонентов, как состоящий из Xe-P3, Xe-S, Xe-prHL, Xe-prP6e (Fisenko, Semjonova, 2021). Использованные нами впервые две последние сверх изотопно аномальные компоненты состоят, в основном, из изотопов ксенона, образованных в p- и r-процессах нуклеосинтеза при взрыве, например, одной из сверхновых II типа. Нами проведено моделирование изотопных составов ксенона в алмазе метеоритов Orgueil и Indarch с использованием данных для ксенона, измеренных (Huss, Lewis, 1994a). Результаты моделирования показали, что вычисленные нами составы совпадают с измеренными в пределах 1-3 σ. Здесь мы приводим анализ результатов кинетики выделения вычисленных приведенных компонентов ксенона, а также Xe-S, для кислотно нерастворимых остатков (кно) этих метеоритов.

## Результаты и обсуждения

Гистограммы дифференциальных выделений компонентов Xe-P3 и Xe-S, а также аномальных компонентов Xe-prHL и Xe-prP6e, вычисленные нами по данным (Huss, Lewis, 1994a) для кно метеоритов Orgueil и Indarch, приведены на рис. 1 и 2. Отметим, что использованные данные (содержания $^{132}$Xe и изотопные составы ксенона) были получены при ступенчатом пиролизе кно этих метеоритов. Анализ приведенных гистограмм показал следующее:

1. При температуре выше 1000ºС, т. е. при начале интенсивной графитизации зерен наноалмаза, температуры максимумов выделения компонент Xe-P3 и Xe-prHL из кно Orgueil совпадают, и они меньше, чем таковая для Xe-prP6e (Рис. 1, гистограммы *1* и *2*). Для кно Indarch наблюдается другая картина, здесь температура максимума выделения Xe-P3 совпадает с Xe-prP6e, и они выше, чем таковая для Xe-prHL (Рис. 1, гистограммы *3* и *4*). Наблюдаемые различия в температурах максимумов выделения компонентов ксенона в таких разных метеоритах как Orgueil и Indarch указывают на то, что компоненты ксенона находятся в индивидуальных популяциях зерен наноалмаза с разной термо-окислительной стабильностью. Меньшая термостабильность аномальных компонент Xe-prHL относительно Xe-prP6e следует также из уменьшения величин отношения (Xe-prHL)/(Xe-prP6e), которые равны 3.73 и 1.57 для алмаза Orgueil и Indarch, соответственно.

2. Концентрации выделенного $^{132}$Xe-prHL (в $10^{-12}$ см$^3$/г/мин/ºС) непосредственно в ступенях до и после его максимального выделения для алмаза Orgueil равны 0.56, 2.31 и 0.39, тогда как для алмаза Indarch – 0.70, 2.44 и 1.25, соответственно (Рис. 2. - гистограммы *1* и *4*). Наблюдаемую разнонаправленность асимметричности концентрации компоненты Xe-prHL относительно максимума ее выделения из наноалмаза указанных метеоритов можно объяснить различной дефектностью, и тем самым скоростью графитизации зерен алмаза в Orgueil и Indarch. Это различие обусловлено, наиболее вероятно, разными условиями протекания процессов метаморфизма родительских тел этих метеоритов. В этом случае скорость графитизации зерен алмаза в Orgueil,

претерпевшего сильные водные изменения при относительно низкой температуре (около 100ºС) (Huss, Lewis 1994b), выше, чем таковая для метеорита Indarch, испытавшего высокотемпературный метаморфизм (около 630ºС) в восстановительных условиях. Возможно, что именно поэтому максимумы выделения $^{132}$Xe в лабораторных условиях при пиролизе Orgueil ниже, чем в Indarch, как видно из данных (Huss, Lewis, 1994a).

3. Максимумы выделения $^{132}$Xe-prP6e для алмаза Orgueil и Indarch смещены в более высокотемпературную область пиролиза относительно Xe-prHL (Рис. 2, гистограммы *2* и *4*). Асимметричность выделения Xe-prP6e для алмаза этих метеоритов одинакова, а именно концентрации $^{132}$Xe-prHL в ступени до максимума выше, чем после него: 0.083, 0.127, 0.013 и 0.22, 0.54, 0.09, соответственно. Вместе с тем относительная доля выделенного Xe-prP6e до температуры максимума из кно Orgueil существенно выше, чем из кно Indarch (50.0 % и 28.7 %, соответственно). Это превышение показывает, что доля низко температурных зерен с Xe-prP6e в кно Orgueil выше, чем в кно Indarch и это может быть связано с более высокой их дефектностью, обусловленной процессами окисления при метаморфизме. Поэтому наблюдаемое самое низко температурное выделение Xe-prP6e (около 680ºС) (Рис. 2, гистограмма *2*) может быть, наиболее вероятно, результатом графитизации наиболее дефектных зерен или поверхностной части этих зерен.

4. Более высокая температура выделения основной доли $^{132}$Xe-prP6e, чем Xe-prHL из кно метеоритов Orgueil и Indarch может быть обусловлена тем, что первая может содержатся как в зернах алмаза с менее дефектной кристаллической решеткой, так и в нанозернах SiC. Возможность зерен SiC быть фазой носителем $^{132}$Xe-prP6e следует из того, что в температурном интервале выделения основного количества $^{132}$Xe-prP6e наблюдается выделение Xe-S из кно обоих метеоритов (Рис. 2, гистограммы *2* и *3*, а также *5* и *6*). Существенно отметить, что для кно Indarch резкое увеличение концентрации выделения Xe-S в ступенях выше 1650ºС практически не сопровождается таковым для $^{132}$Xe-prP6e. Почти такая же картина наблюдается и для кно Orgueil, а именно, после 1600ºС $^{132}$Xe-prP6e также почти нет при увеличении содержания Xe-S хотя и в меньшей степени, чем для кно Indarch. Вероятно, в кно метеоритов Orgueil и Indarch существуют два типа зерен SiC. Один из них (обозначен нами как тип А) – наиболее вероятно, относительно низко температурный и содержит компоненту $^{132}$Xe-prP6e. Другой тип зерен SiC (обозначен как тип Б) более термостойкий и содержит только Xe-S. Резкое различие содержания Xe-S в зернах типа Б между кно Orgueil и Indarch, то есть метеоритами, испытавшими в основном сильные водные изменения и термальный метаморфизм соответственно, может быть обусловлено разной степенью сохранности этих зерен при метаморфизме. Можно предположить, что стабильность зерен SiC типа Б существенно меньше в процессах метаморфизма в окислительных условиях, чем в восстановительных. Отсутствие резкого уменьшения содержания Xe-S в зернах SiC типа А по сравнению с таковым в зернах типа Б можно объяснить их сильной экранировкой веществом матрицы в период метаморфизма. Для этого необходимо, например, чтобы зерна SiC типа А были более мелко зернистые, чем типа Б. Косвенным подтверждением мелко зернистости зерен SiC типа А является более низкая температура выделения из них Xe-S, чем из зерен типа Б. Тем не менее, влияние процессов окисления на зерна SiC типа А все же проявилось в появлении наиболее низко температурного выделения Xe-S в кно Orgueil с максимумом при 490ºС (Рис. 2, гистограмма *3*). Примечательно, что в области низких температур, как отмечалось выше, также наблюдается выделение $^{132}$Xe-prP6e с максимумом при около 680ºС. Вероятно, эти низко температурные выделения Xe-S и $^{132}$Xe-prP6e обусловлены зернами SiC типа А, наиболее дефектными в результате процессов окисления при метаморфизме. Отсутствие этих низко температурных выделений компонент ксенона в кно Indarch свидетельствует, что содержащие их зерна SiC типа А не стабильны при высоком термальном метаморфизме даже в восстановительных условиях. Можно предположить, что обозначенные нами зерна SiC типа А-это зерна SiC-X, то есть зерна SiC, образованные в сверхновой II типа (см., например, (Hoppe P. et al., 2019).

## Заключение

Анализ кинетики выделения вычисленных компонентов Xe-P3, Xe-prHL, Xe-prP6e и Xe-S из кно метеоритов Orgueil (CI) и Indarch (EH3-4) показал следующее.

1. Каждая из компонентов Xe-P3, Xe-prHL и Xe-prP6e находится в индивидуальных популяциях зерен наноалмаза с разной термо-окислительной стабильностью. Наблюдаемую разнонаправленность асимметричности концентрации компоненты Xe-prHL относительно максимума ее выделения из наноалмаза в Orgueil и Indarch можно объяснить различной дефектностью и тем самым скоростью графитизации зерен алмаза в этих метеоритах. Это различие обусловлено, наиболее вероятно, разными условиями протекания процессов метаморфизма родительских тел этих метеоритов. Возможно, что именно поэтому максимумы выделения в

лабораторных условиях $^{132}$Xe при пиролизе Orgueil ниже, чем в Indarch, как видно из данных (Huss, Lewis, 1994a).

2. Фазой носителем Xe-prP6e кроме наноалмаза могут быть также зерна SiC. Этими зернами могут быть SiC-X зерна, образующиеся при взрыве сверхновой II типа. Низко температурные выделения Xe-prP6e и Xe-S (490-680°C) из кно метеорита Orgueil показывают, что процессы окисления приводят к дефектности зерен SiC-X больше, чем зерен наноалмаза и тем самым к более низкой температуре их разрушения при пиролизе в лабораторных условиях. Таким образом, полученные нами данные для ксенона кно метеоритов Orgueil (CI) и Indarch (EH3-4), резко различных по химическому классу и петрологическому типу, при использовании компонентного состава Xe-prHL, Xe-prP6e и Xe-P3 вместе с Xe-S, показывают, что этот состав может быть использован также для анализа ксенона в наноалмазе различных типов метеоритов.

*Работа выполнена в рамках бюджетной темы № 137-2019-0002 института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН*

**Литература**

Fisenko A.V. and Semjonova L.F. (2021). Nanodiamonds of meteorites: extreme isotopic composition of xenon components. *In: 52th Lunar and Planetary Science Conference*, 1016.

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.

Huss G.R. and Lewis R.S. (1994a). Noble gases in presolar diamonds I: Three distinct component and their implication for diamond origins *Meteoritics* **29**, 791-810.

Huss G.R and Lewis R.S. (1994b). Noble gases in presolar diamonds II: component abundances reflect thermal processing. *Meteoritics* **29**, 811-829.

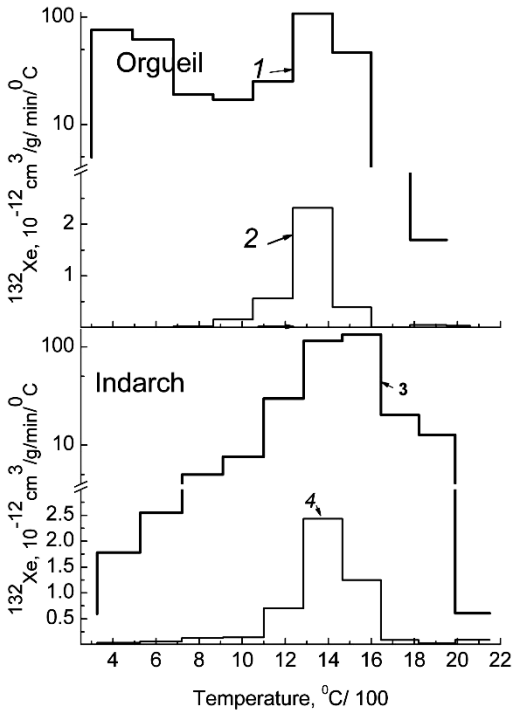



**Рис.1.** Гистограммы дифференциального выделения Xe-P3 и Xe-prHL из наноалмаза Orgueil и Indarch. Обозначения: 1 и 3 – гистограммы Xe-P3, 2 и 4 – гистограммы Xe-prHL.

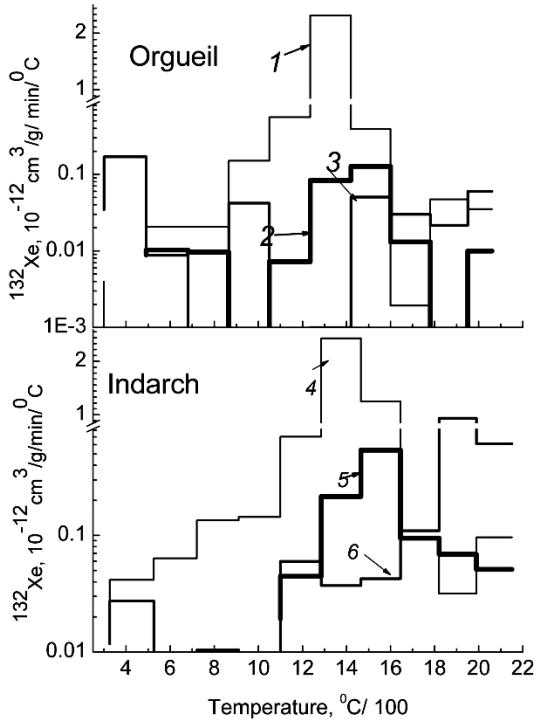



**Рис.2.** Гистограммы дифференциального выделения Xe-prHL, Xe-prP6e и Xe-S из наноалмаза Orgueil и Indarch. Обозначения: 1 и 4 – гистограммы Xe-prHL, 2 и 5 – гистограммы Xe-prP6e, 3 и 6 – гистограммы Xe-S.

УДК 552.6; 548/549

**МОДИФИЦИРОВАННАЯ FES -NI – NIS ЭВТЕКТИКА В УДАРНОМ ПРОЖИЛКЕ ПАЛЛАСИТА СЕЙМЧАН**

**Хисина Н.Р., Сенин В.Г., Бадюков Д.Д.**
*ГЕОХИ РАН, Москва (khisina@gmail.com)*

**MODIFIED FeS -Ni - NiS EUTECTIC IN THE SHOCK VEINS IN PALLASITE SEIMCHAN.**

**N.R. Khisina, D.D. Badyukov, V.G. Senin.**
*GEOKHI RAS. Moscow (khisina@gmail.com)*

**Abstract.** Phase transformations and microstructure of the rectilinear phosphate (Ph) - metal (Me) – sulfide (Sulf) shock veins between olivine grains in pallasite Seimchan were studied with SEM and EMPA. The middle zones of veins are composed of alternating phosphate and metal-sulfide segments formed due to liquid immiscibility between phosphate and metal-sulfide melts. Me-Sulf precipitates have the composition of a modified FeS – (Ni + NiS) eutectic, which have not yet been observed in meteorites. Mechanism of modification of FeS-FeNi eutectic to the FeS - (Ni + NiS) eutectic is discussed.

*Keywords: meteorites, pallasite Seymchan, eutectics, liquid immiscibility, metal-troilite intergrowths, shock melts*

**ВВЕДЕНИЕ.** Палласиты (подкласс железокаменных метеоритов) образованы включениями зерен оливина в FeNi металлической матрице. Современные модели происхождения палласитов основаны на представлениях о смешении вещества ядра и мантии в результате катастрофических ударных событий. Сеймчан относится к палласитам, в которых присутствуют три разных морфологических типа оливина: крупные угловатые зерна, округленные зерна и мелкие зерна обломочной формы. Недавно показано, что округленная морфология зерен оливина характеризует участки в Сеймчане, испытавшие локальное ударное плавление (Хисина и др., 2020). В таких участках наблюдается коалесценция и агрегирование ударно переплавленных зерен оливина с заполнением межзеренного пространства остаточным фосфат-металл-сульфидным расплавом. **Результаты и обсуждение.** Границы интерстициальных прожилков воспроизводят форму границ коалесцирующих соседних зерен оливина и имеют дугообразную или прямолинейную конфигурацию (Рис. 1). Дугообразные прожилки содержат троилит, FeNi металл и фосфат $Ca_{2.7}Mg_{0.3}(PO_4)_2$. Микроструктура и фазовый состав двух прямолинейных прожилков исследованы методами SEM и EMPA.

Прямолинейные фосфат-металл-сульфидные прожилки с плоскопараллельными границами наблюдаются в оливиновом кластере с тройным сопряжением зерен оливина (Рис. 1б). Микроструктура двух прямолинейных прожилков (Рис. 2) принципиально отлична от микроструктуры остальных прожилков в шлифе. Прожилок #1 имеет строение типа «сэндвича», образованного серединной фосфат(Ph)-металл (Me)-сульфидной (Sulf) прослойкой между двумя контактирующими с оливином слоями Fe-оксида (или Fe-оксидов).

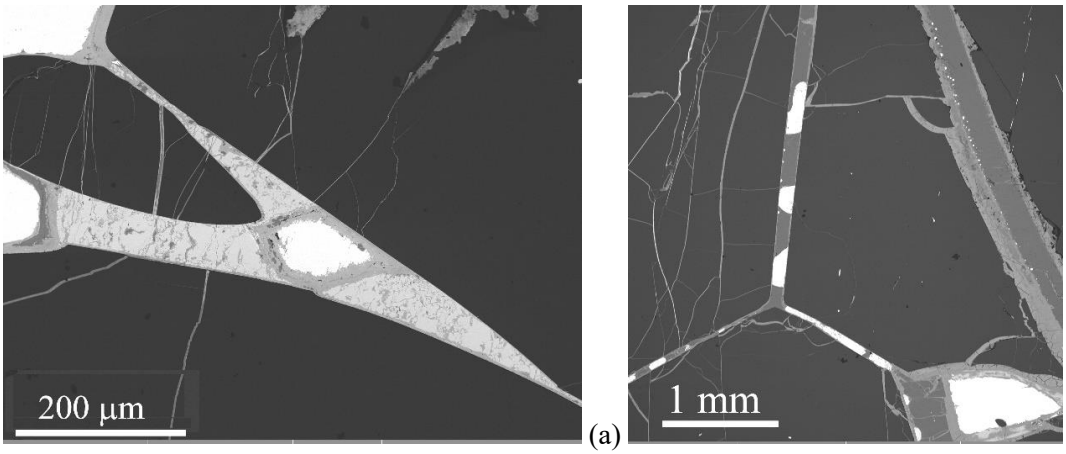
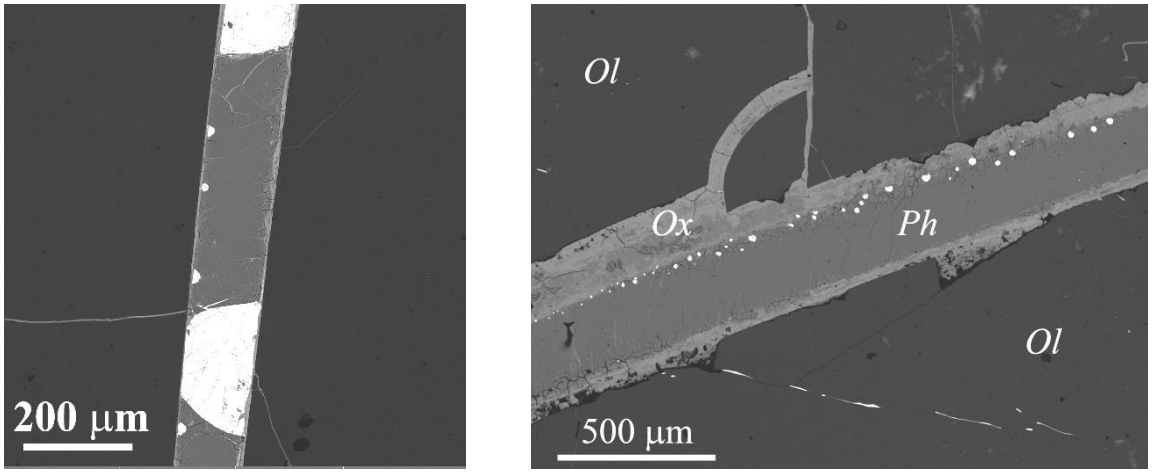



**Рис.1.** Дугообразный (а) и прямолинейный (б) фосфат-металл-сульфидные прожилки

Структура Ph –Me - Sulf прослойки характеризуется чередованием вдоль удлинения прожилка участков, выполненных фосфатом, с участками металл- сульфидных образований и демонстрирует жидкостную несмесимость фосфатного и металл-сульфидного расплавов (Рис. 2а). ***Структуры жидкостной несмесимости в прожилках указывают на локальное ударное плавление вещества прожилков.***

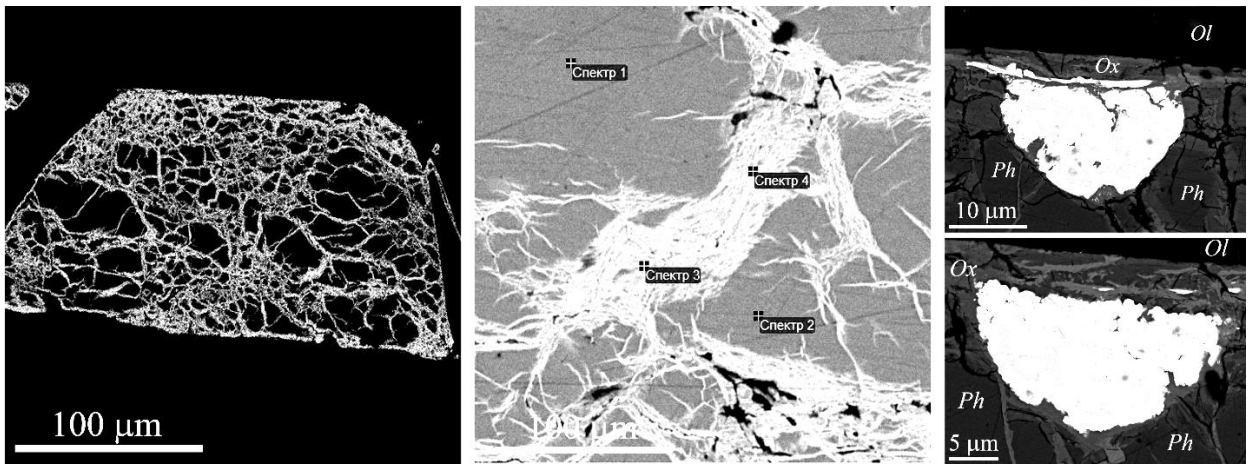
Оксидные пленки на контактах с оливином являются характерной особенностью не только Ph-Me-Sulf прямолинейного прожилка, но и прямолинейного фосфатного прожилка #2 (Рис. 2б). Как фосфатные выделения в прожилке (Рис. 2а), так и фосфат, образующий прямолинейный фосфатный прожилок (Рис. 2б), содержат мелкие Me-Sulf капли 2-й генерации, декорирующие поверхность оксидных кайм. Наличие 2-й генерации металл-сульфидных капель свидетельствует о том, что на стадии жидкостного разделения фосфатного и Me-Sulf расплавов в серединной зоне прожилков фосфатный расплав содержал некоторую долю Me –Sulf жидкости, которая при дальнейшем остывании расплава образовала позднюю генерацию мелких Me-Sulf капель на границе с каймой. Некоторые из этих капель (в зависимости от ракурса) имеют полусферическую форму (РИС. 3), что свидетельствует о смачиваемости оксидной пленки Me – Sulf расплавом. На основании этого следует вывод о том, что ***каймы на контактах прожилков с оливином образовались прежде затвердевания, заполнявшего прожилок фосфат – металл - сульфидного расплава.*** **В** отсутствии внутреннего источника кислорода для образования Fe-оксидных кайм, нами рассматривается сценарий двухэтапного процесса образования кайм в прожилке: кристаллизация кайм в ударном процессе с последующим окислением вещества кайм в условиях земного выветривания.




а) б)

**Рис. 2.** Прямолинейные прожилки #1 и #2. Фосфат-металл-сульфидный прожилок #1 (а) и фосфатный прожилок #2 (б) декорированы металл-сульфидными каплями.

Структура Me-Sulf образований характеризуется «островками» троилита FeS в окружении волокнисто-спутанных срастаний сульфида и металла **(**Рис. 3). Точки смешанных составов участков с волокнистой микроструктурой при их нанесении на тройную диаграмму в координатах Fe-Ni-S ложатся в область внутри треугольника составов FeS – NiS – Ni с отчетливым трендом составов FeS + Ni (Рис. 4)**.** Как **с**мешанные составы волокнистых Me-Sulf образований в составе фосфат-металл-сульфидной ассоциации в прожилке, так и смешанные составы второй генерации Me-Sulf капель в фосфате характеризуются парадоксальным отклонением от состава FeNi + FeS эвтектики в системе Fe-Ni-S, демонстрируя возрастание отношений S/Fe и Ni/Fe в серединной зоне расплава. В составе Me-Sulf образований полностью отсутствует металлическое железо. Данное явление формально означает или избыток серы в зоне расплава, или/и отделение от расплава порции железа. Морфология (Рис. 3) и химический состав (Рис. 4) выделений в участках с волокнистой микроструктурой являются результатом *преобразования* ***FeNi + FeS эвтектики в модифицированную эвтектику FeS + (Ni + NiS).***




а) б) в)

**Рис. 3.** Распределение Ni (а) и микроструктура (б) в металл-сульфидном участке прожилка #1, (в) – микроструктура металл-сульфидных капель на контактах с каймой.

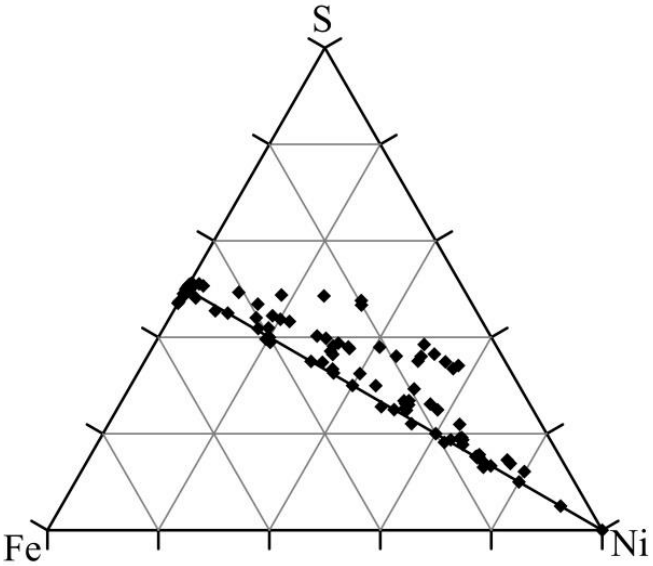



**Рис. 4.** Смешанные составы металл-сульфидных включений.

Отсутствие металлического Fe в составе Me-Sulf образований в серединной зоне прожилка позволяет предположить существование генетической связи между формированием модифицированной эвтектики FeS + (Ni + NiS) и образованием Fe-оксидных кайм. Наличие кайм указывает на то, что затвердевание Fe-Ni-S расплава в прожилке происходило в условиях температурного градиента между краевыми («холодными») зонами и серединной зоной прожилка, причем температурный градиент в прожилке возник еще на стадии прохождения ударной волны, а не в процессе постударного остывания и затвердевания ударного расплава. Столь неправдоподобное на первый взгляд предположение находит обоснование в модели, представленной в работе (Sharp and De Carli, 2006) для частного случая прохождения ударной волны вдоль прямолинейного прожилка, вещество которого имеет низкую плотность и низкую температуру плавления относительно вмещающего оливина. На границе двух сред (прожилок и оливин) происходит понижение скорости ударной волны и преломление фронта ударной волны, которое сопровождается резким градиентом давления с достижением высокого давления в серединной зоне прожилка при относительно невысоком давлении в краевых зонах. В результате на пике ударной волны температура в серединной части прожилка может превысить температуру плавления фосфата, тогда как вещество в краевых зонах может оставаться в твердом состоянии. Данная модель позволяет объяснить наблюдаемые парадоксы образованием в каймах высокобарной фазы сульфида железа $Fe_3S_2$ - фазы-предшественницы, впоследствии подвергнутой окислению в земных условиях. Синтезированные в системе Fe – FeS при высоких давлениях высокобарные сульфиды железа со стехиометрией $Fe_3S_2$, $Fe_2S$, $Fe_3S$ (Fei et al., 1997, 2000; Zhang, Fei, 2008) не закаливаются и в отличие от троилита плавятся инконгруентно; вероятно, поэтому в метеоритах эти фазы не обнаружены. Реакция преобразования троилита FeS с образованием в краевых зонах прожилка высокобарной фазы $Fe_3S_2$ (3FeS = $Fe_3S_2$ (кайма) + S (расплав)) объясняет наблюдаемые уменьшения Fe/S и Fe/Ni отношений и модифицирование FeNi-FeS эвтектики в ударном расплаве серединной зоны прожилка.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ.**

На основе полученных данных последовательность фазообразования и процесс затвердевания Ph-Me-Sulf расплава в прожилке можно представить следующим образом: ударное плавление с образованием обогащенного серой Ph - Me- Sulf расплава в серединной зоне прожилка и формированием твердых кайм, сложенных высокобарными сульфидом железа $Fe_3S_2$ → фазовое разделение Ph - Me- Sulf расплава в серединной части прожилка на фосфатную и металл-сульфидную жидкости по типу жидкостной несмесимости (при этом фосфатная жидкость содержала некоторое количество Me-Sulf жидкости) → выделение второй генерации Me-Sulf капель из фосфатной жидкости → кристаллизация фосфата $Ca_{2.7}Mg_{0.3}(PO_4)_2$ → затвердевание Me-Sulf расплава с образованием модифицированной эвтектики (Ni – NiS) + FeS → окисление кайм в условиях земного выветривания с образованием окислов и гидроокислов Fe. Модифицированная (Ni-NiS) + FeS эвтектика до сих пор не наблюдалась в метеоритах. Следует отметить, что Me-Sulf образования в прожилке Сеймчана обнаруживают полное сходство с Me-Sulf срастаниями в нодуле железного метеорита Дронино, но кардинально отличаются от структур FeS-FeNi эвтектических срастаний (МТЭС) в хондритах (Xie et al., 2014; Semenenko and Perron, 2005): (1) в хондритах Me/Tr отношение в МТЭС обычно выше эвтектического Me/Tr отношения, а отношение Me/Tr в Сеймчане ***ниже*** эвтектического отношения; (2) в хондритах фазовый состав МТЭС соответствует системе FeNi – FeS, а в Сеймчане фазовый состав Me-Sulf ассоциации соответствует системе Ni – FeS – NiS; (3) эвтектические металл-троилитовые срастания в хондритах имеют зернистую или дендритную структуру, а в Сеймчане Me-Sulf образования имеют волокнистую структуру модифицированной эвтектики. Причиной этих различий могут быть особенности распространения ударных волн в гетерогенных средах (Sharp & DeCarli, 2006). Существенную роль в производимых ударной волной эффектах играет геометрия и размер включений (или расплавных карманов), а также различие свойств ударного сопротивления включения и вмещающей породы. Полученные данные о микроструктуре и фазовом составе металл-сульфидных образований в Сеймчане и Дронино содержат новую информацию о процессах эволюции и фазообразования металл-сульфидных ударных расплавов в железокаменных (палласиты) и железных метеоритах.

**Литература**

Хисина Н.Р. и др. (2020) *Геохимия*. **65**, 9, 849– 860.
Y. Fei et al. (1995) *Science*, **268**, 1892–1894.
Y. Fei et al. (1997) *Science*, **275**, 5306.
Y. Fei et al. (2000) *Am. Miner*., **85**, 1830–1833.
V. Semenenko, Perron (2005) *Meteoritcs and Planet. Sci*., **40**, 2, 173-185.
T.G. Sharp and P.S. DeCarli, (2006) In: Meteorites and the Early Solar System II (eds. D.S. Lauretta and H.Y. McSween). Univ. Arizona Press, 653-677.
X. Xie et al. (2014) *Meteoritics and Planet. Sci*., **49**, 12, 2290–2304.

УДК 523.681

# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ И СОСТАВА ЧАСТИЦ КОСМИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ИЗ ТРЕПЕЛА И ПЕСКА ПУСТЫНИ

**Цельмович В.А.[1], Максе Л.П.[2]**
*[1]ГО «Борок» ИФЗ РАН», [2]БГУТ, Могилев, Республика Беларусь* (*tselm@mail.ru, larissa_maxe@rambler.ru)*

# COMPARATIVE ANALYSIS OF MICROSTRUCTURE AND COMPOSITION OF SPACE-ORIGINED PARTICLES FROM TREPEL AND DESERT SAND

**Tselmovich V.A.[1], Maxe L.P.[2]**
*[1]GO Borok IPE RAS, [2]BSUT, Mogilev. Republic of Belarus (tselm@mail.ru, larissa_maxe@rambler.ru)*

**Abstract.** A collection and database of magnetic microspheres (Mt-microspheres) and other space dust particles (SD) from the trepel of the field «Stalnoye» has been formed. To compare the morphology and composition of the Mt-microspheres from this collection, we selected plates with contrasting conditions, including the desert one (from the Kamil crater), which contains melting and oxidation particles from the traces of meteors, as well as from explosions over the desert surface. We compared the structure, morphology, and composition of Mt-microspheres in the collection «Stalnoye» with variants from the other collections, including desert sand, and drew analogies with the industrial technology of plasma chemical synthesis. The trepel plate contains several groups of microspheres that differ in the type of atmospheric plasma-chemical «treatment». The preservation of SD particles in the trepel is explained by the conditions of formation and accumulation of sedimentary matter in it. The «Stalnoye» collection represents a wide range of variations of SD particles, and, accordingly, the field «Stalnoye» can be considered a preserving plate-collector that was accumulated SD for about 30 million years.

*Keywords: trepel, space dust, Mt-microspheres, morphology, plate, collection*

Космическая пыль (КП), определяемая как микро- и нано размерные частицы, сформировавшиеся в космосе – основной внеземной компонент, пополняющий массу Земли. Вклад в массу Земли КП, часть которой по размерам относится к микрометеоритам, значительно больше, чем вклад массы метеоритных тел. В связи с этим геологические слои часто рассматриваются как набор больших информационных «планшетов» (далее планшетов), которые отражают космические процессы, оказавшие глобальное влияние на Землю. Информативность и ценность планшетов палеоотложений КП зависит от степени сохранности частиц в них.

**Планшеты-коллекторы и коллекции КП.** Значительная часть КП – сферические частицы размером от нескольких до десятков и до сотен микрометров. К информативным планшетам-коллекторам, собирающим и нативную КП, и продукты плавления и сгорания метеорных тел в атмосфере, относят и пустыни (пески Сахары), и льды (Антарктики), а также осадочные породы, сформировавшиеся до начала техногенной деятельности на планете. С целью сравнения морфологии и состава частиц КП из коллекции месторождения «Стальное» были выбраны два контрастных по температурным условиям планшета: пустынный с высокой температурой и Антарктический с низкой температурой пребывания частиц КП в земных условиях.

Итальянские ученые (Bignami et al., 2014) исследовали сферические частицы вещества космогенного происхождения, извлеченные из песка у границ относительно молодого метеоритного кратера Камил в пустынном регионе Египта. Пески пустыни у кратера Камил соответствуют критериям планшета-коллектора частиц КП, соответственно они имеют определенный информационный потенциал, особенно с учетом факта падения железного метеорита (на границе Египта и Судана). Результаты исследований позволили сформировать коллекцию сферических частиц – микрометеоритов и выявить особенности морфологии магнитных микросфер, содержащихся в песках внутри и за пределами кратера Камил.

Многовековые льды Антарктики представляют собой уникальный планшет-коллектор КП, поступавшей на Землю в прошлом и поступающей в настоящее время. Авторы исследования антарктических льдов (Rojas et al., 2021) представили результаты изучения коллекции микрометеоритов из антарктического планшета вблизи станции Конкордия (Антарктида). Из сверхчистого льда, путем его плавления, отделяли частицы КП, идентифицировали 1280 микрометеоритов и 808 космических сфер диаметром от 30 до 350 мкм. Результаты измерений были обработаны математически с использованием программ и графических построений распределения частиц по размерам и массовой доле. Авторы считают, что общая масса КП, поступающей до входа

в атмосферу, около 15 000 тонн в год, а масса КП, выпадающей по новым данным, оценивается как 5200 т ежегодно. Представленные авторами (Rojas et al., 2021), результаты и выводы исследования планшета антарктических льдов, касаются установления характера распределения по массе и размерам падающих частиц КП.

Обнаружение места, над которым в Антарктиде в воздухе взорвался метеорит, сбор материала с планшета-коллектора и его исследование дали возможность другим авторам (Ginneken et al., 2021) получить частицы крупной КП с отличительной морфологией. Изучив продукты плавления и конденсации вещества метеорита, авторы выдвинули свою теорию, они указывают, что не все метеоритные взрывные события оставили кратеры на поверхности Земли. Авторы (Ginneken et al., 2021) считают, что следует искать частицы КП в морских осадках, в которых могли накопиться микросферы, образовавшиеся во время воздушных взрывов метеоритов над поверхностью вод.

**Осадочная порода – трепел – планшет-коллектор**. Ранее авторами (Цельмович и др., 2020) было показано наличие Mt-микросфер в трепеле месторождения «Стальное» (Республика Беларусь, Хотимский район Могилевской области). Большое число обнаруженных в трепеле крупных и чистых, не поврежденных земными процессами, магнитных сфер предполагает обогащение некоторого стратиграфического уровня частицами КП. Была сформирована коллекция Mt-микросфер и других частиц КП, а также база данных коллекции (SEM изображения, элементный состав и др.). Трепел месторождения «Стальное» является природным композитным полиминералом, в котором преобладают смектиты и цеолиты при наличии до 25 % карбонатной составляющей (в форме кальцита).

**Классификации микрометеоритов.** Классификацию частиц КП, достигших Земли, предлагают авторы и коллективы различных стран, основываясь на своих коллекциях и данных. Обоснованную петролого-химическую классификацию микрометеоритов предложил коллектив авторов (Genge et al, 2008), основывая ее на анализе данных нескольких тысяч микрометеоритов, собранных во льдах Антарктики. Genge и соавторы считают, что некоторые отличительные особенности морфологии частиц позволяют отнести их к определенной группе микрометеоритов без или до изотопного анализа. В зависимости от степени термической переработки при входе в атмосферу они подразделили микрометеориты на несколько групп. Авторами (Genge et al, 2008) подчеркивается, что изменения, вызванные атмосферным нагревом, имеют характер деградации, эти процессы и состав стали критериями для классификации микрометеоритов.

Анализируя структуру и морфологию, с учетом значительных преобразований космогенного вещества в атмосфере Земли, модель его эволюции представили Дальневосточные ученые (Савельева и др., 2020). Они рассмотрели различные варианты происхождения сферических частиц, прогнозируя возможные коллекции, происхождение, состав, структуру и морфологию сферических частиц, предложили и отразили схемой модель поведения космогенной частицы в атмосфере Земли.

**Сравнительный анализ магнитных микросфер из трепела и других планшетов.** Наиболее обсуждаемые исследователями варианты образования магнитных космогенных микросфер мы выбрали в качестве базовых для сравнения. Первый из вариантов – Mt-сферы, упавшие в воду. Это, исходно, преимущественно железные крупные частицы КП (сотни микрометров), они очень быстро (за 5 секунд примерно) пролетают атмосферу, разогреваясь до плавления, успевают окислиться, кристаллизуются, опускаются на дно. Второй вариант – это Mt-сферы, которые образовались при полном сгорании метеорных тел и стали шлейфами-россыпями КП во льдах. Третий вариант – взрывной, в этом случае могли, частично, образоваться Mt-сферы, сплавленные по две, три и даже более крупные образования, упав во льды, все хорошо сохранились, не подвергаясь деструкции. Четвертый вариант – Mt-сферы, аналогичные коллекции сфер, обнаруженных в песках пустыни (в кратере Камил), которые могут иметь смешанный характер, включающий как частицы плавления и окисления из следов метеоров, так и частицы, образовавшиеся при взрывах метеорных тел в воздухе над поверхностью пустыни.

Используя SEM изображения, мы сравнили структуру, морфологию, состав Mt-микросфер в коллекции частиц, выделенных из планшета месторождения «Стальное», с указанными выше вариантами. В виду применяемого способа выделения в коллекции «Стальное» отсутствуют Mt-микросферы с силикатной составляющей в основе. В коллекции «Стальное» имеются крупные (более 250 мкм) и среднего размера Mt-микросферы (100 – 250 мкм) с выраженной дендритной структурой поверхности, а также зональной или смешанной. Часть средних и мелких Mt-микросфер (менее 100 мкм) имеет зональную кристаллическую поверхность. В то же время в коллекции «Стальное» мы выявили абляционные Mt-микросферы как мелкие, так и средние по размерам. В коллекции «Стальное» выявлено также присутствие расколотых Mt-микросфер, полых внутри, с выраженной асимметрией Mt оболочки и следами течения магнитно закрученного расплава на внутренней поверхности. В крупной фракции коллекции «Стальное» имеются Mt-микросферы, сплавленные из двух и трех отдельных сфер. Среди Mt-микросфер коллекции «Стальное»

встречаются поврежденные микровзрывом – это сферы с отверстиями, похожими на «выхлоп», а не усадочную полость. Внутренности таких поврежденных взрывом Mt-микросфер заполнены продуктами, напоминающими шлак или биоповреждение (в случае сухого способа выделения частиц). В коллекции «Стальное» отсутствуют микросферы, похожие на «выстреленные» Fe-Ni, но при этом обнаружены ленточные и нитевидные частицы Ni и сплавов.

Внутренняя часть дендритных Mt-микросфер напоминает усадочные раковины, которые образуются при кристаллизации металлов и сплавов. При этом встречаются провалы внутрь сфер и тонкостенные абляционные Mt-микросферы с рыхлым содержимым внутри (шлак, биоповреждения). Учитывая, что из космоса в атмосферу попадают частицы КП различные по размерам и форме, если они больше 50 мкм по размерам, то они нагреваются, расплавляются, окисляются, кристаллизуются, попадают в планшеты-коллекторы, а затем могут попасть и в коллекции. Истинно космогенные частицы КП – самые мелкие (менее 50 мкм без учета оболочки льда и др.) преодолевают атмосферу относительно спокойно и, на некоторое время, становятся частью атмосферных аэрозолей. В коллекции «Стальное» имеется еще мало изученная фракция Mt-микросфер с минимальными размерами. Мы предполагаем, что эта микро размерная КП частично теряется при выделении Mt-микросфер, так же, как и немагнитная составляющая КП.

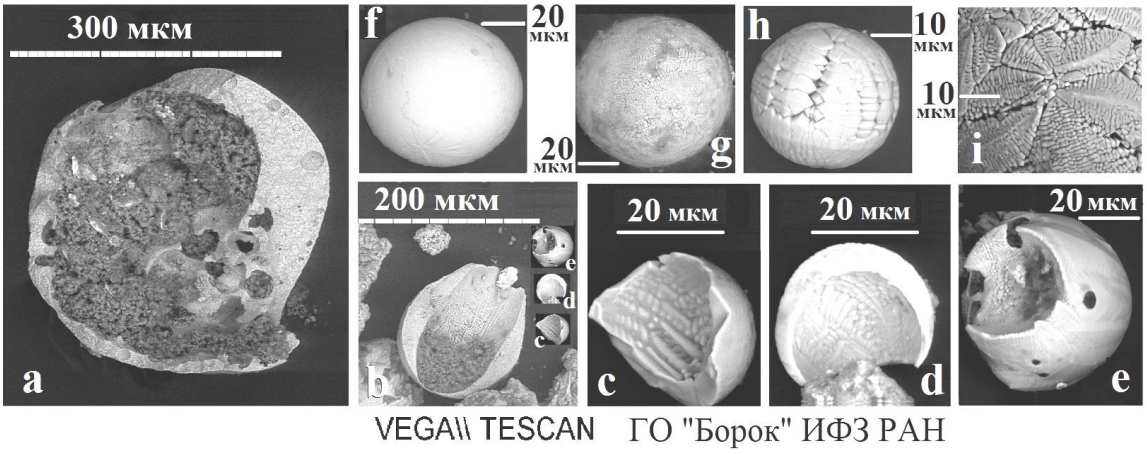



**Рис. 1.** Mt-микросферы из коллекции «Стальное»: a – крупная расколовшаяся сфера с включениями; b – расколовшаяся сфера с «выхлопом»; c – поврежденная полусфера со следами течения расплава; d – полусфера с асимметрией толщины стенок; e – сфера с асимметричным «выхлопом»; f – абляционная сфера; g – сфера со смешанной структурой; h – сфера с дендритной структурой; i – фрагмент поверхности крупной сферы с дендритной структурой.

**Плазмохимический синтез в атмосфере, консервация на дне.** Анализируя структуры и морфологию Mt-микросфер из коллекции «Стальное» и песка пустыни, мы провели аналогии с промышленной технологией плазмохимического синтеза. В ходе плазмохимического процесса в атмосфере Земли от тела метеора, от наиболее раскаленной – расплавленной зоны, происходит отрыв, а фактически срезание, части – капли расплава, переохлаждение и кристаллизация. В капле одновременно может протекать и термическое переохлаждение с теплоотводом и концентрационное, которое перераспределяет примеси в твердой и жидкой фазах, создавая слои или участки с избыточным содержанием примеси. Если примесь имеет более низкую температуру кристаллизации, то она вытесняется или «выстреливается». По мере удаления капли от источника с высокой температурой (области плазмы) она подвергается термическому переохлаждению, и скорость кристаллизации возрастает. Кристаллизация магнетита в капле протекает после сильного перегрева расплава (и окисления металла), но очень быстро. В еще остающейся части метеорного тела переохлаждение промежуточного слоя (под плазмой) вызывает образование капле-сфер или хондр, которые не могут оторваться без дополнительного подвода тепла, часть из них остаются в коре плавления и заметны в ней.

Большое концентрационное переохлаждение (большая концентрация примесей, достаточная ширина слоя) и медленная скорость кристаллизации (при малом температурном градиенте) создают условия для формирования дендритной структуры. При небольшом концентрационном переохлаждении, незначительном содержании примесей, но наличии большого градиента температур образуется ячеистая структура. Промежуточные варианты приводят к образованию смешанных структур – ячеисто-дендритных. Первичная ячеисто-дендритная и ячеистая структуры

обладают большей плотностью «укладки» и большей прочностью, в потенциале – сохранностью. Увеличение скорости кристаллизации и соответственно степени дисперсности первичной структуры (уменьшение ширины осей ячеек и их пограничных зон, ширины осей дендритов и расстояния между ними) влияет на механические свойства – улучшает прочность, сохранность.

Таким образом, в планшете трепела месторождения «Стальное» собраны несколько групп микросфер, которые отличаются типом атмосферной плазмохимической «обработки». Одни образованы сгорающими в атмосфере метеорами, другие – взрывами метеорных тел, а третьи – из открытого космоса преодолели атмосферу, сохранив или незначительно изменив свой состав, морфологию, структуру. Сохранность частиц КП в осадочной породе – трепеле объясняется условиями образования и накопления в нем осадочного вещества. Химическая «консервация» обеспечивалась практически постоянным наличием придонного геля, из которого образовывались алюмосиликаты – глины, цеолиты. В тоже время консервации КП в осадке на дне способствовала биота древнего моря, оставившая в трепеле кокколиты, панцири диатомей, радиолярий, минерализованные водоросли.

**Выводы.** В коллекции микрометеоритов – Mt-микросфер, извлеченных из трепела месторождения «Стальное», обнаружены сферы с дендритной, зональной смешанной структурой, абляционные, сплавленные друг с другом Mt-микросферы, а также – микросферы со следами «выхлопа» ядра наружу. Коллекция «Стальное» представляет широкий спектр частиц КП, входящих в различные классификации и группы, соответственно, месторождение «Стальное» можно считать консервирующим планшетом-коллектором КП, накапливавшейся около 30 миллионов лет. При сравнении частиц КП планшетов трепела, пустыни и Антарктиды морфология и состав в значительной степени совпадают, что указывает на единый космогенный (космический) механизм их происхождения.

Целенаправленное исследование стратиграфических уровней месторождения «Стальное» даст возможность получить важную научную информацию, получить полную фоновую и частные (по уровням) коллекции частиц КП за продолжительный геохронологический период Земли.

*Работа выполнена по гос. заданию ИФЗ РАН.*

**Литература**

Bignami L., C. Guaita, F. Pezzotta, and M. Zilioli. Micro-spherules near the Kamil crater.Mem. S.A. It. Suppl. Vol. 26, 25. 2014.

Genge M.J., C. Engrand, M. Gounelle, and S. Taylor. The classification of micrometeorites. Meteoritics & Planetary Science 43, Nr 3, 497–515 (2008).

Ginneken M. Van, S. Goderis, N. Artemieva, V. Debaille, S. Decrée, R.P. Harvey K.A. Huwig, L. Hecht, S. Yang, F.E.D. Kaufmann, B. Soens, M. Humayun, F. Van Maldeghem, M.J. Genge, P. Claeys. A large meteoritic event over Antarctica ca. 430 ka ago inferred from chondritic spherules from the Sør Rondane Mountains. 2021; **7**: eabc1008 31 March 2021.

Rojas J., J. Duprat, C. Engrand, E. Dartois, L. Delauche, M. Godard, M. Gounelle, J.D. Carrillo-Sánchez, P. Pokorný, J.M.C. Plane. The micrometeorite flux at Dome C (Antarctica), monitoring the accretion of extraterrestrial dust on Earth. Earth and Planetary Science Letters 560 (2021) 116794. www.elsevier.com/locate/epsl

Цельмович В.А., Максе Л.П. Микроструктура и состав частиц самородного железа космического происхождения. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2020). Москва.2020. С. 278-281.

Савельева О.Л., Савельев Д.П., Москалёва С.В. Космогенные сферулы в океане. ФГУП «Издательство «Наука», «Природа», № 7, 2020, стр. 31 – 36.
DOI: https://doi.org/10.7868/S0032874X20070042
URL: https://www.libnauka.ru/item.php?doi=10.7868/S0032874X20070042

УДК 551.14:554.015.4

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ИСПАРЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ РАСПЛАВОВ ХОНДР

**Яковлев О.И., Шорников С.И.**
*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (yakovlev@geokhi.ru)*

# EXPERIMENTAL DATA OF ALKALI COMPONENT EVAPORATION FROM CHONDRULE MELTS

**Yakovlev O.I., Shornikov S.I.**
*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry & Analytical Chemistry RAS, Moscow (yakovlev@geokhi.ru)*

**Abstract.** Geochemical problem of K and Na evaporation is a key one when deciphering physical and chemical origin conditions of chondrule melts of chondrites. Experimental data on $K_2O$ and $Na_2O$ evaporation from melts with diverse $SiO_2$ contents showed that the evaporation process depends clearly on acid-basic melt properties. Observed dependence is interpretated in the framework of D.S. Korzhinskii theory of acid-basic component interaction in the silicate melts. Examples of evaporation of the model compositions close to chondrules confirmed the main theoretical ideas that basic parameters of component activity – concentration and coefficient activity – manage of $K_2O$ and $Na_2O$ behaviors.

*Keywords: chondrules, evaporation, components activities, theory of acid-basic component interaction*

В настоящей статье обсуждается вопрос об образовании хондр хондритов и, в частности, вопрос об испарении калия и натрия из расплавов хондр. В метеоритике последний вопрос относятся к числу первостепенных и ему уделяется повышенное внимание исследователей. Считается, что изучение испарения щелочей даст ключ для понимания физико-химических условий образования хондр. Несмотря на успехи экспериментальных работ по испарению расплавов, достигнутые за последнее время, надо все же признать, что условия, при которых испаряются щелочные компоненты из расплавов хондр, остаются, по-прежнему, «загадочными» (Ebel et al., 2018). Так, например, известно, что калий в элементарной, оксидной, хлоридной и во многих других простых формах более летуч, чем натрий. Эта же закономерность наблюдается в экспериментах по испарению базальтовых и более основных расплавов (Яковлев и др., 1973; Kreutzberger et al., 1986; Ustunisik et al., 2014). Однако в статьях большинства авторов, изучающих испарение хондр, можно найти другие и даже противоположные суждения, подкрепленные, к тому же, экспериментальными данными. Например, в работе (Yu et al., 2003) читаем: «Широко распространено мнение, что калий и натрий одинаковы в своем поведении при испарении». И там же: «Для хондритовых расплавов и расплавов хондр очевидно, что Na испаряется быстрее K, пока содержание натрия не достигнет очень низких значений». Представление о высокой летучести натрия дало повод некоторым ведущим исследователям хондр утверждать, что именно «содержание натрия в хондрах дает самые жесткие ограничения на условия их образования» (Ebel et al, 2018). Как видим, представления исследователей о сравнительной летучести калия и натрия сильно различаются. В работах (Yu et al., 2003; Ebel et al., 2018) высказываются предположения, призванные объяснить причины данного противоречия. Так, например, в работе (Yu et al., 2003) обращается внимание на тот факт, что «бóльшие испарительные потери натрия наблюдаются в менее полимеризованном расплаве», то есть в расплаве с меньшим содержанием кремнезема. Та же закономерность наблюдалась и в отношении калия. Обобщив данные эксперимента по испарению калия и натрия, авторы высказали предположение, что причины противоречивого поведения щелочных компонентов следует искать в различиях их активностей, а, точнее, в различиях их коэффициентов активности в разных по составу расплавах. По нашему мнению, предположение авторов дает правильное направление исследования проблемы сравнительного испарения щелочей из расплавов хондр.

В статье почти 50-летней давности (Яковлев и др., 1973) вопросы относительной летучести калия и натрия при испарении расплавов были детально изучены, и было показано, что коэффициенты активности $Na_2O$ и $K_2O$ действительно являются важными факторами, определяющими процесс испарения. В данной статье мы представили экспериментальные данные по испарению $K_2O$ и $Na_2O$ из контрастных по кислотности расплавов – базальта и гранита.

Эксперименты были проведены в вакуумной камере в температурном интервале 1180–1450 °C, давлении $10^{-9}$ бар и времени испарения 30 мин. Полученные результаты позволили сделать два вывода: а) относительные потери калия и натрия при испарении определяются кислотностью-основностью расплава: в кислом (гранитном) расплаве испарение щелочных компонентов незначительно и заметно меньше, чем в основном (базальтовом) расплаве. В частности, если содержания $K_2O$ и $Na_2O$ в остаточном расплаве гранита относительно исходного их содержания оставались почти неизменными (максимальное уменьшение составляло 0.9 в интервале температур 1300–1400 °C), то в случае остаточного расплава базальта в том же температурном диапазоне эти отношения содержаний уменьшились примерно в 3 раза для $Na_2O$ и в 10 раз для $K_2O$; б) в результате испарения базальтового расплава наблюдается заметное уменьшение концентрации $K_2O$ по сравнению с $Na_2O$, в то время как в гранитном расплаве $K_2O$ испаряется слабее $Na_2O$, что приводит даже к некоторому росту отношения $K_2O$ / $Na_2O$ (рис. 1).

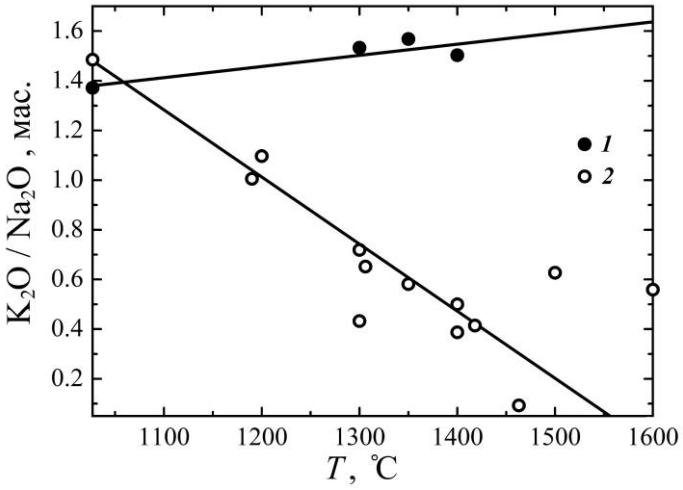



**Рис. 1.** Температурная зависимость соотношения $K_2O$ / $Na_2O$ в остаточных расплавах гранита (*1*) и базальта (*2*) при испарении в вакууме. На оси ординат показаны исходные отношения.

Первый наш вывод полностью совпадает с выводами выше названных авторов (Yu et al., 2003; Ebel et al., 2018), обративших внимание на зависимость испарения щелочей от общего состава расплава и корреляцию процесса с содержанием кремнезема. Установленная нами зависимость испарения щелочей от кислотности-основности расплава по сути является тем же самым, что и зависимость от содержания кремнезема, так как кремнезем является главным «носителем» кислотного свойства расплава. Что же касается второго вывода, то здесь мы, в отличие от зарубежных авторов, констатировали инверсию, то есть различное и даже противоположное поведение $K_2O$ и $Na_2O$ в различных по кислотности средах.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 1, удовлетворительно объясняются в рамках теории кислотно-основного взаимодействия Коржинского (Коржинский, 1959, 1963), которая раскрывает зависимость коэффициента активности компонента от кислотности расплава.

Применительно к испарению щелочей теория кислотно-основного взаимодействия предсказывает, что значения коэффициентов активности $K_2O$ и $Na_2O$ зависят от валового показателя основности расплава, которым является активность ионов кислорода ( $a_{O^{2-}}$ ). Ионы кислорода присутствует в расплаве вследствие частичной диссоциации щелочных и основных оксидных компонентов. Согласно теории Коржинского значения коэффициентов активности $K_2O$ и $Na_2O$ определяются активностью ионов кислорода:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{K_2O}}{\partial \ln a_{O^{2-}}} = \alpha_{K_2O} \text{ и } \frac{\partial \ln \gamma_{Na_2O}}{\partial \ln a_{O^{2-}}} = \alpha_{Na_2O}, \quad (1)$$

где $\gamma_{K_2O}$ и $\gamma_{Na_2O}$ – коэффициенты активности $K_2O$ и $Na_2O$, а $\alpha_{K_2O}$ и $\alpha_{Na_2O}$ – степени диссоциации $K_2O$ и $Na_2O$ в расплаве. Зависимости указывают на две тенденции: а) с ростом основности расплава или, что то же самое, активности ионов кислорода коэффициенты активности щелочей будут

повышаться; б) вследствие того, что $\alpha_{K_2O} > \alpha_{Na_2O}$ коэффициент активности $K_2O$ будет повышаться быстрее коэффициента активности $Na_2O$. Из этих зависимостей следует, что в ультраосновных и основных расплавах коэффициенты активности щелочных компонентов будет выше, чем в расплавах средних и кислых, и что с увеличением основности расплава отношения коэффициентов активностей $K_2O$ и $Na_2O$ будут увеличиваться. Обратная тенденция должна наблюдаться при уменьшении активности ионов кислорода, что должно происходить с ростом кислотности расплава или, что тоже самое, при увеличении в расплаве содержания кремнезема.

Для подтверждения предсказаний теории кислотно-основного взаимодействия мы рассчитали значения коэффициентов активностей $K_2O$ и $Na_2O$ в расплавах системы $K_2O$–$Na_2O$–$SiO_2$ (Kracek, 1931) в зависимости от содержания $SiO_2$ (от 35 до 60 мас. % $SiO_2$ при соотношении $K_2O$ / $Na_2O$ ≈ 3 / 4) и температурном интервале 1100–1500 °C. Термодинамические расчеты были выполнены в рамках модели ассоциированных растворов (Шорников, 2019). Исходными данными для расчетов коэффициентов активностей оксидов в расплавах системы $K_2O$–$Na_2O$–$SiO_2$ являлись значения стандартных энергий Гиббса для простых оксидов, а также для двойных и тройных соединений в конденсированном состоянии. Результаты расчетов представлены на рис. 2. На рис. 2а показано монотонное падение коэффициентов активностей $K_2O$ и $Na_2O$ с ростом содержания кремнезема в расплаве, что полностью соответствует положениям теории кислотно-основного взаимодействия. Следует заметить, что значения коэффициентов активности $K_2O$ почти на порядок меньше значений коэффициентов активности $Na_2O$, что свидетельствует о большей «связанности» в расплаве калия с кремнеземом по сравнению с натрием. На рис. 2б показано отношение коэффициентов активности $K_2O$ и $Na_2O$ в зависимости от содержания кремнезема в расплаве. Можно заметить, что в обозначенном нами интервале содержаний $SiO_2$ данное отношение упало почти в 3 раза. Таким образом, результаты расчетов подтверждают предсказанную теорией тенденцию о более сильном влиянии кислотного фактора на $K_2O$ по сравнению с $Na_2O$.

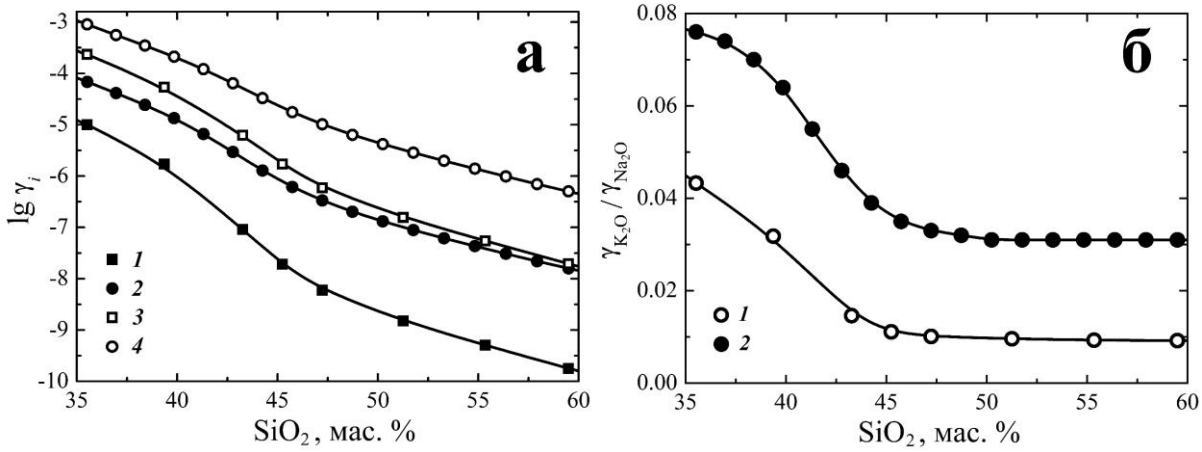



**Рис. 2.** Зависимость коэффициентов активностей $K_2O$ (*1, 2*) и $Na_2O$ (*3, 4*) (**а**) и их соотношения (**б**) от содержания $SiO_2$ в расплавах системы $K_2O$–$Na_2O$–$SiO_2$ с массовым отношением $K_2O$ / $Na_2O$ ≈ 3 / 4 при температурах 1100 (*1, 3*) и 1400 °C (*2, 4*).

Теоретический анализ взаимосвязи активности компонента и скорости испарения был представлен в работе (Яковлев и др., 1973). В кратком изложении эта взаимосвязь заключается в следующем. Скорость испарения вещества в вакууме с учетом активности компонента описывается модифицированным уравнением Герца-Кнудсена:

$$J = \varphi(\gamma x p^{\circ}) / \sqrt{2\pi RTm}\ , \qquad (2)$$

где J – скорость испарения или поток вещества при испарении с поверхности расплава; φ – коэффициент испарения вещества; *p* – давление насыщенного пара вещества; *m* – молекулярный вес вещества; *R* – газовая постоянная; *T* – абсолютная температура. При равновесии многокомпонентного расплава со своим паром парциальное давление *i*-того компонента (*p*) определяется активностью (*a*) этого компонента в расплаве. Связь парциального давления компонента с активностью выражена в обобщенном законе Рауля-Генри: $p = p^{\circ}a$, где $p^{\circ}$ – равновесное давление пара *i*-того вещества, взятого в чистом виде, при данной температуре. В свою

очередь активность компонента по определению выражается произведением концентрации компонента ($x$) на его коэффициент активности ($\gamma$), то есть $a = \gamma x$.

Соотношение (2) показывает, что скорость испарения компонента из многокомпонентного расплава определяется не только давлением данного компонента, взятого в чистом виде, но также его концентрацией в расплаве и коэффициентом активности. Применительно к скоростям испарения $K_2O$ и $Na_2O$ выражение можно записать:

$$J_{K_2O} = \varphi_{K_2O} \overset{\circ}{p}_{K_2O} x_{K_2O} \gamma_{K_2O} \,/\, \sqrt{2\pi RTm_{K_2O}}\,, \tag{3}$$

$$J_{Na_2O} = \varphi_{Na_2O} \overset{\circ}{p}_{Na_2O} x_{Na_2O} \gamma_{Na_2O} \,/\, \sqrt{2\pi RTm_{Na_2O}}\,. \tag{4}$$

Отсюда легко получить выражение для соотношения скоростей испарения щелочных оксидов при некоторой температуре:

$$\frac{J_{K_2O}}{J_{Na_2O}} = \frac{\varphi_{K_2O} \overset{\circ}{p}_{K_2O} x_{K_2O} \gamma_{K_2O}}{\varphi_{Na_2O} \overset{\circ}{p}_{Na_2O} x_{Na_2O} \gamma_{Na_2O}} \sqrt{\frac{m_{Na_2O}}{m_{K_2O}}}\,, \tag{5}$$

которое, пренебрегая константами ($m$) и переменными, зависящими исключительно от температуры ($\varphi$ и $p°$), можно значительно упростить:

$$\frac{J_{K_2O}}{J_{Na_2O}} \sim \frac{x_{K_2O} \gamma_{K_2O}}{x_{Na_2O} \gamma_{Na_2O}}\,. \tag{6}$$

Соотношение (6) наглядно показывает, что коэффициенты активности $K_2O$ и $Na_2O$ является важнейшими параметрами, определяющими характер фракционирования при испарении. Как было показано выше коэффициенты активности $K_2O$ и $Na_2O$ определяются кислотно-основными свойствами расплава. Отсюда следует, что соотношение $\gamma_{K_2O} / \gamma_{Na_2O}$ неизбежно будет отражаться на величине $K_2O$ / $Na_2O$ в остаточных продуктах испарения, что в действительности и наблюдается в результатах экспериментов, представленных на рис. 1. Тем самым мы подтверждаем правильность предположения зарубежных авторов, что коэффициенты активности $K_2O$ и $Na_2O$, связанные с содержанием кремнезема в расплаве, являются важными факторами, управляющими процессом испарения.

**Литература**


Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий // Докл. АН СССР. 1959. Т. 128. № 2. С. 383–386.

Коржинский Д.С. Соотношение между активностью кислорода, кислотностью и восстановительным потенциалом при эндогенным минералообразовании // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1963. № 3. С. 54–63.

Яковлев О.И., Косолапов А.И., Кузнецов А.В., Нусинов М.Д. Особенности испарения K и Na из расплавов в вакууме // Вест. МГУ. 1973. № 5. С. 85–88.

Ebel D., Alexander C.M. O'D., Libourel G. Vapor-melt exchange: constraints on chondrite formation conditions and processes / Chondrules. Records of protoplanetary disk processes (Eds. Russell S.S., Connolly H.C., Krot A.N.). Cambridge: University Printing House, 2018. P. 151–174.

Kracek F.C. The ternary system, $K_2SiO_3$–$Na_2SiO_3$–$SiO_2$ // J. Phys. Chem. 1931. V. 31. № 10. P. 2529–2542.

Kreutzberger M.E., Drake M.J., Jones J.H. Origin of the earth's Moon: constraints from alkali volatile trace elements // Geochim. Cosmochim. Acta. 1986. V. 50. № 1. P. 91–98.

Ustunisik G., Ebel D.S., Nekvasil H. Vapor evolution during degassing of alkalis in Cl-free and Cl-bearing melts: experimental insights into chondrule formation // XXXXV LPI. 2014. Abs. #2171.

Shornikov S.I. Thermodynamic modelling of evaporation processes of lunar and meteoritic substance // Geochem. Int. 2019. V. 57. № 8. P. 865–872.

Yu Y., Hewins R.H., Alexander C.M. O'D., Wang J. Experimental study of evaporation and isotopic mass fractionation of potassium in silicate melts // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. № 4. P. 773–786.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОМАТЕРИАЛОВ

УДК 553.546:544.77

# СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СУПЕРКВАРЦИТОВ ВОСТОЧНОГО САЯНА И ВЛИЯНИЕ НА НИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ (T=450 $^{O}$C) И ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ (T=450 $^{O}$C, P=1 КБАР) ОБРАБОТОК

**Акимов В.В.**
*ИГХ СО РАН, Иркутск (vladlen_akimov@mail.ru)*

# STRUCTURAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF MECHANICALLY ACTIVATED SUPERQUARCITES OF THE EAST SAYAN AND THE INFLUENCE ON THEM BY THERMAL (T = 450 $^{O}$C) AND HYDROTHERMAL (T = 450 $^{O}$C, P = 1 kbar) TREATMENT

**Akimov V.V.**
*IGC SB RAS, Irkutsk (vladlen_akimov@mail.ru)*

**Abstract.** Structural and chemical properties (SCHP) were studied: hygroscopicity, aggregation of particles with the formation of stable polycrystals, particle size distribution, parameters of dislocation structures of mechanically activated (MA) crystals of superquartzite (SQ) from the Bural-Sardyk deposit and the effect of thermal annealing (TA) on these properties in air at T = 450 °C and autoclave hydrothermal treatment (HTT) at T = 450 °C and P = 1 kbar. Thermogravimetric analysis showed that the maximum hygroscopicity for the sample (40 min MA) is about 2 wt %. This parameter is slightly lower for MA samples for 60 and 120 min. Due to the aggregation of fine particles ~ 0.3 μm after 40 min MA, stable polycrystals with a size of ~ 10-30 μm are formed. At MA for more than 40 min, a highly disordered (amorphous) near-surface layer is formed on the particles, while the “particle” core is characterized by a developed block structure. TA and HTT of samples significantly affect the SCS. The amorphous near-surface layer is not preserved during TA and HTT. According to preliminary data, during HTT this layer dissolves, and during HA it exfoliates from the particle and self-disperses, which leads to a sharp increase in the specific surface area. The thickness of this layer can be up to several tens of nanometers. Thus, MA, TA and HTT of SQ can be used to obtain geomaterials (based on silica) with the required functional properties.

*Keywords: geomaterials, mechanochemical activation (MA), superquartzites (SQ), thermal annealing (TA), hydrothermal treatment (HTT), structural and chemical properties (SCHP)*

Геоматериалы на основе кремнезема и с заданными структурно-химическими свойствами (СХС) могут оказаться перспективными для солнечной энергетики, фотоники, катализа, использоваться в металлургии для футеровки печей или ковшей, в производстве керамических материалов и др. Поэтому крайне важно знать и влиять на СХС в соответствии с их дальнейшим применением.

Природные кварциты уникального месторождения Бурал-Сардык (Восточный Саян, Россия) уже сейчас широко используются в качестве перспективного сырья для выплавки солнечного кремния и получения кварцевого стекла с широким спектром оптических свойств. Среди этих кварцитов особое место занимают суперкварциты (СК), поскольку характеризуются низким содержанием примесей, обладают высокой фазовой однородностью (фактически представляют чистый □-кварц), высокой ростовой монодисперсностью (зернистостью), малой дефектностью и низким содержанием газово-жидких включений. Другими словами, СК обладают уникальными исходными СХС, которые способствуют исследованиям механохимического эффекта в "чистом виде".

Цель данной работы заключалась в определении фазовой и химической однородности, гигроскопичности, характеристик дислокационных структур (типа и плотности дислокаций), функции распределения кристаллитов по размерам, зернистости, удельной поверхности и пористости механоактивированных (МА) образцов СК и влияния на эти параметры (фактически СХС) отжига на воздухе (ТО) при температуре 450$^{o}$C и автоклавной гидротермальной обработки (ГТО) при температуре 450$^{o}$C и давлении 1 кбар.

Механохимический эффект на кварце и кварцитах изучается достаточно продолжительное время - с середины прошлого века. Качественного было установлено, что с увеличением времени измельчения и / или энергонапряженности мелющих аппаратов наряду с диспергированием частиц

происходят еще два важных процесса: образование поверхностного сильно разупорядоченного (аморфизованного) и химически активного слоя, а также слипание, агрегация, а затем и агломерация частиц $SiO_2$. Собственно эти три процесса и определяют СХС механоактивированных частиц кварца, а в нашем случае СК.

Модифицированный, учитывающий анизотропию уширения рентгеновских линий в зависимости от дислокационной структуры, метод Вильямсона-Холла (ВХ) (Ungar, et al. 1999) использовался для определения параметров доминирующей дислокационной структуры: характера распределения дислокаций (хаотическое распределение или упорядоченные скопления в виде сеток или стенок дислокаций), плотность дислокаций ($\rho$), расстояния между стенками или сетками дислокаций (величины ОКР - $D$) и расстояния между дислокациями в стенке или сетке дислокаций ($d$), а также параметры логнормального распределения кристаллитов по размерам: средневзвешанные диаметры по площади $\langle L \rangle_s$ и по объему $\langle L \rangle_v$. Эти параметры приведены в Таблице 1. Их анализ показывает, что при МА 40 мин и выше происходит существенная перестройка дислокационной структуры. Хаотическое распределение дислокаций сменяется упорядоченными структурами с сильно полигонизированными дислокациями ($d$ составляет 9 нм при 40 мин МА). При этом параметры логнормального распределения кристаллитов по размерам для всех МА образцов остаются на одном уровне, что свидетельствует о том, что диспергирование частиц СК в целом заканчивается в течение первых 20 мин. По данным СЭМ и ЛД (выделены в Табл.1 желтым и зеленым цветом) процессы агрегации и агломерации частиц проявляются при 40 мин МА и выше. Для этих образцов наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам с максимумами $d_1$ и $d_2$. $d_1$ характеризует размер агрегированных частиц, а $d_2$ – "кажущийся" размер диспергированных частиц. Детальный анализ СЭМ изображений агрегированных частиц показывает, что они в основном состоят из частиц размером ~300 нм (Рис. 1). Данные определения удельной поверхности методом БЭТ (табл. 2) и рассчитанные из них размеры частиц также указывают на то, что их размеры составляют порядка 300 нм (в табл. 1 они выделены коричневым цветом). Таким образом, "истинный" размер диспергированных частиц при МА составляет ~300 нм.

Открытым остается вопрос о природе и толщине ($h$) дефектного (аморфизованного) слоя, образующегося при МА. Если ориентироваться на данные рентгеноструктурного анализа (РСА), то природа этого слоя связана с пластической деформацией СК. Хотя она не характерна для силикатных матриц, но при локальном разогреве и повышенных давлениях, возникающих при МА, этот процесс вполне реален. Тогда параметры упорядоченных дислокационных структур должны описывать структурное состояние приповерхностного слоя и толщина ($h$) должна находиться в пределах $d<h<D$, т. е. составлять несколько десятков нанометров (Табл.1).

О химической активности этого слоя можно судить по данным о гигроскопичности МА образцов. Наибольшей гигроскопичность (до 2 мас %) обладает образец с более дефектным слоем, а именно образец 40 мин МА. Чуть меньшей гигроскопичностью характеризуются образцы 60 и 120 мин МА.

При ГТО этот дефектный слой не сохраняется. По-видимому, он или растворяется, или перекристаллизуется, при этом характер распределения дислокаций вновь становится хаотическим, удельная поверхность и микропористость уменьшаются (Табл.2).

Также этот слой не сохраняется и при ТО. По-видимому, он отслаивается от основного "ядра" частицы и самодиспергируется. Об этом свидетельствуют резкое увеличение удельной поверхности, снижение микропористости и уменьшение медианного диаметра частиц логнормального распределения до значений первых нанометров (1.7 нм).

Таким образом, МА, ТО и ГТО СК могут с успехом использоваться для получения геоматериалов (на основе кремнезема) с заранее заданными или требуемыми функциональными свойствами.

**Таблица 1.** Параметры дислокационной структуры и средние значения распределения частиц по размерам, полученные разными методами: рентгеноструктурного анализа (РСА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (БЭТ), лазерной дифракцией (ЛД).

| Время МА, min | Характер распределения дислокаций | Параметры дислокационной структуры | | | Параметры логнормального распределения кристаллитов по размерам | | | | СЭМ | БЭТ | ЛД | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | [1]$D$, nm, | [2]$d$, nm | [3]$\rho$*$10^{15}$, $m^{-2}$ | [4]$\langle L\rangle_S$, nm | [5]$\langle L\rangle_V$, nm | [6]$D_o$, nm | [7]$\sigma$ | [8]$d_a$, μm | [9]$d_s$, μm | $d_1$, μm | $d_2$, μm |
| 0 | хаотическое | 56 | 30 | 1.1 | 29.4 | 56 | 12.1 | 2.05 | | | 170 | 33 |
| 20 | упорядоченное | 46 | 15 | 4.4 | 21.8 | 46 | 9.5 | 2.02 | | 0.32 | | 1.7 |
| 40 | упорядоченное | 52 | 9 | 12.4 | 21.9 | 52 | 10.0 | 1.99 | $d_1$=24, $d_2$=5.3 (0.3)* | 0.29 | 27 | 1.7 |
| 60 | упорядоченное | 40 | 12 | 6.9 | 18.5 | 40 | 7.1 | 2.09 | | 0.29 | 26 | 1.8 |
| 120 | упорядоченное | 36 | 14 | 5.1 | 22.4 | 36 | 13.8 | 1.810 | $d_1$=36, $d_2$=6.7 | 0.28 | 25 | 3.1 |
| ГТО (40) | хаотическое | 43.5 | 43 | 0.5 | 17.5 | 43.5 | 3.6 | 2.4 | 1.9 | 0.34 | | |
| ГТО (120) | хаотическое | 44 | 27 | 1.4 | 17.2 | 44 | 3.3 | 2.47 | 2.8 | 0.36 | | |
| ТО (120) | упорядоченное | 45 | 17 | 3.5 | 14.5 | 45 | 1.7 | 2.73 | 2.8 | 0.13 | | |

*Примечание:* *арифметический средневзвешенный диаметр частиц, слагающих агрегированные частицы по данным СЭМ; [1]величина областей когерентного рассеяния (ОКР); [2]расстояние между дислокациями в упорядоченных скоплениях дислокаций; [3]плотность дислокаций; [4]средневзвешанный диаметр частиц по площади; [5]средневзвешанный диаметр частиц по объему; [6]медианная величина диаметра кристаллитов; [7]относительная ширина логнормального распределения; [8] арифметический средневзвешенный диаметр частиц по данным анализа снимков СЭМ; [9]расчет диаметров частиц из данных по удельной поверхности.

**Таблица 2.** Удельная поверхность и параметры микропористости механически активированных кристаллов суперкварцитов до и после термической или гидротермальной обработок, рассчитанные по методу БЭТ.

| Образец | Время МА, мин | После механоактивации | | | После термической обработки на воздухе, T=450 °C | | | После автоклавной гидротермальной обработки, T=450 °C, P= 1 кбар | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $S_{sur}$, м$^2$/г | $V_{pore}$, см$^3$/г | $r_{pore}$, nm | $S_{sur}$, м$^2$/г | $V_{pore}$, см$^3$/г | $r_{pore}$, nm | $S_{sur}$, м$^2$/г | $V_{pore}$, см$^3$/г | $r_{pore}$, nm |
| Qtz-1 | 20 | 7.1 | 0.020 | 6.3 | 16.5 | 0.006 | 1.6 | | | |
| Qtz-2 | 40 | 7.9 | 0.030 | 7.2 | 13.8 | 0.005 | 1.4 | 6.7 | 0.006 | 1.3 |
| Qtz-3 | 60 | 8.0 | 0.031 | 7.3 | 14.8 | 0.013 | 1.6 | | | |
| Qtz-4 | 120 | 8.3 | 0.033 | 7.3 | 17.2 | 0.009 | 1.6 | 6.4 | 0.008 | 1.3 |

Qtz – суперкварцит с м. «Бурал-Сардык» (Восточный Саян, Россия).

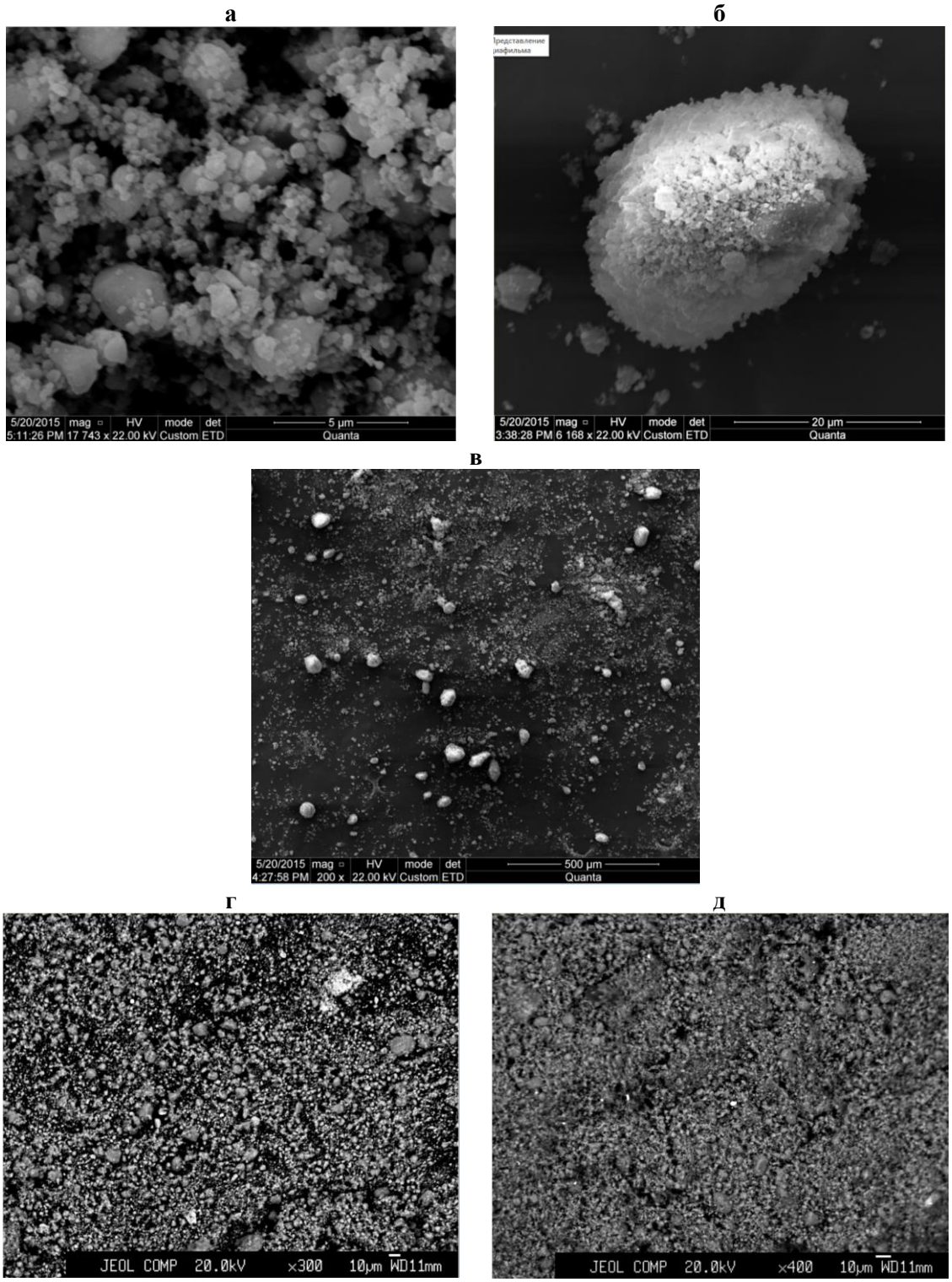



**Рис. 1.** Данные СЭМ и РСМА механически активированных 120 min (**а**, **б** и **в**), термически (**г**) и гидротермально (**д**) обработанных образцов этих же суперкварцитов с м. «Бурал-Сардык» (Восточный Саян). Агрегационные структуры МА частиц СК (**б**, **в**) не сохраняются после ГТО или ТО (**г, д)**.

*Работы выполняются в рамках гранта РФФИ № 20-05-00291.*

**Литература**

Ungar T., Dragomir I., Revesz A., Borbely A. The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice. Journal of Applied Crystallography. 1999; v32, N5, P.992-1002.

УДК 549.731.11; 543.42

**КР-СПЕКТРОСКОПИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО КРИЗЕЛИТА AL2GEO4(OH, F)2 ПРИ ДАВЛЕНИИ ДО 30 ГПА**

**Спивак А.В.[1], Сеткова Т.В.[1], Боровикова Е.Ю.[2], Квас П.С.[1,2], Балицкий В.С.[1], Захарченко Е.С.[1]**
*[1]ИЭМ РАН,Черноголовка, [2]МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва (spivak@iem.ac.ru)*

**RAMAN SPECTROSCOPY OF SYNTHETIC KRIESELITE $Al_2GeO_4(OH, F)_2$ AT PRESSURE UP TO 30 GPa**

**SpivakA.V.[1], Setkova T.V.[1], Borovikova E. Yu.[2], Kvas P.S.[2], Balitsky V.S.[1], Zakharchenko E.S.[1]**
*[1]IEM RAS, Chernogolovka, [2]Lomonosov MSU, Moscow (spivak@iem.ac.ru )*

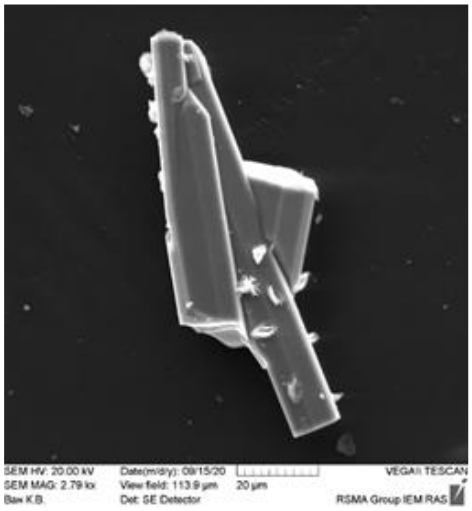
**Abstract.** Spontaneous crystals of krieselite (Ge-topaz) were synthesized with using hydrothermal method at temperature 600 °C and pressure 100 MPa. The formula of the synthesized crystals was determined as $Al_{2.00}(Ge_{0.87}Si_{0.09}Al_{0.04})O_4(F_{1.36}OH_{0.64})$. Raman spectroscopy showed the main differences between spectra of krieselite and topaz at normal conditions. Using *in situ* Raman spectroscopy at high pressures, the dependence of the shift in the position of the main bands of the Raman spectrum on pressure was established.
According to the data of Raman spectroscopy, it was revealed that the structure of krieselite does not undergo serious changes up to 30 GPa.

*Keywords: krieselite, topaz, germanium, synthesis, Raman spectroscopy, high pressures, structure*

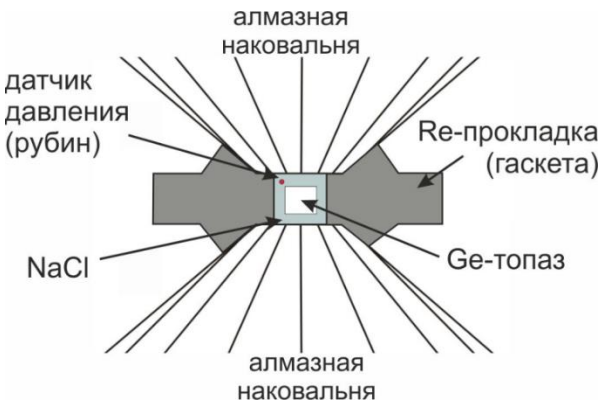
Ge-замещённый аналог топаза [$Al_2GeO_4(F, OH)_2$], известный в природе как кризелит, найден в виде агрегатов и сростков кристаллов длиной до 50 мкм в жилах Цумеб, Намибии (Schlüter et al., 2010). Германиевый аналог ромбического алюмосиликата (топаза) синтезирован при высоких термобарических параметрах (температура 650 °C, давление 2 ГПа) (Wunder, 1997).

Химические деформации, которые могут возникнуть в структуре топаза при вхождении в неё более крупного катиона Ge, эквивалентны изменениям структуры под воздействием высокого давления. В одной из работ, посвящённой изучению влияния давления на структуру топаза, описаны изменения при взаимном расположении главных структурных элементов топаза (Gatta et al., 2014). Задачи данной работы: (1) синтез кристаллов кризелита достаточного размера для физических методов исследования; (2) изучение структурных особенностей полученных кристаллов методом КР-спектроскопии при нормальных условиях и при высоких давлениях.

Опыты по синтезу были выполнены гидротермальным методом в автоклавах при температуре 650 °C и давлении 100МПа в Институте экспериментальной минералогии РАН. В результате воздействия кислых фторидных растворов с избытком $GeO_2$ на турмалин эльбаитового состава образовался кризелит в виде сростков и отдельных бесцветных кристаллов призматического габитуса размером до 100 мкм (Рис. 1).




(А)




(Б)

**Рис. 1.** (А) - SEM изображение кристалла синтетического кризелита; (Б) - схема сборки ячейки высокого давления с алмазными наковальнями для КР-спектроскопии при высоких давлениях.

Синтезированные кристаллы изучались на сканирующем электронном микроскопе CamScanM2300 (VEGA TS 5130MM) со спектральным анализатором Link INCA Energy-350 в ИЭМ РАН. По полученным данным химическая формула кристаллов Ge-топаза была определена как $Al_{2.00}(Ge_{0.87}Si_{0.09}Al_{0.04})O_4(F_{1.36}OH_{0.64})$.

Для изучения структурных особенностей кризелита при нормальных условиях и под давлением использовался метод спектроскопии комбинационного рассеяния. КР-спектры образцов снимались на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70ºС детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с непрерывным твердотельным одномодовым лазером с длиной волны излучения 532 нм. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 50´ в пятно диаметром ~5 μm. Интенсивность возбуждения непосредственно перед образцом составляла ~0.7 мВт. Время накопления сигнала составляло 540 сек (3x180 сек). КР-спекрты кризелита (Ge-топаза) в ячейке с алмазными наковальнями были получены при давлениях до 30 ГПа с шагом 1-2 ГПа. В работе использовались наковальни с 16ти-гранной огранкой, с размером кулетты 250 мкм, диаметр отверстия в рениевой прокладке 100 мкм. В качестве среды, передающей давление, использовался NaCl. Для определения давления в камере использована шкала флюоресценции рубина. На рис. 1б представлена схема загрузки аппарата образцом-кристаллом кризелита (Ge-топаза) и рубином. Полученные спектры обработаны в программе Fytik 1.3.1.

На рис. 2 представлены КР-спектры для кризелита и топаза при нормальных условиях.

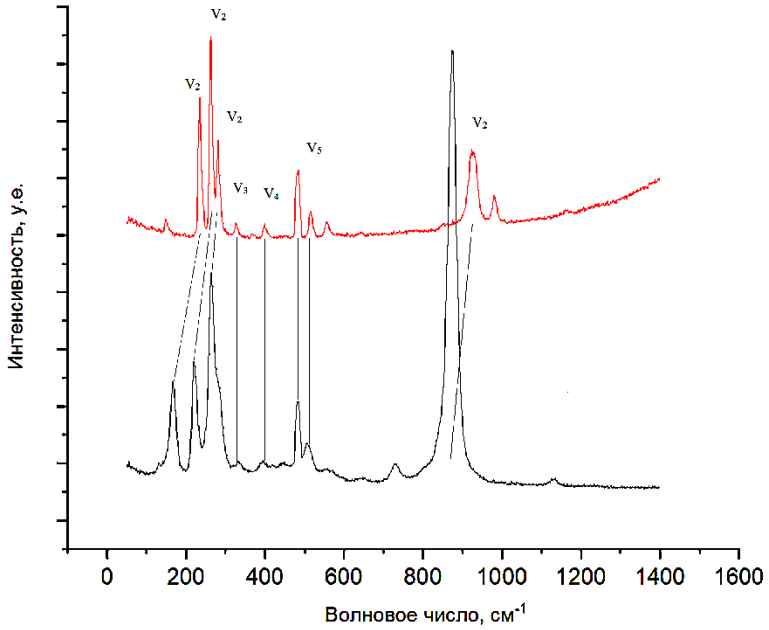



**Рис. 2.** КР-спектры синтетических кризелита (черный) и топаза (красный) при нормальных условиях.

Основное отличие спектров кризелита и топаза связано с вхождением в структуру топаза германия, что приводит смещению полос (Табл. 1), связанных с колебаниями тетраэдров [GeO4] и [SiO4], а также с симметричными деформационными колебаниями Ge-O и Si-O.

Данные КР-спектроскопии при давлениях до 30 ГПа представлены на рисунке 3. Можно проследить изменение положений основных полос КР-спектра кризелита с увеличением давления. По мере повышения давления в ячейке, положение основных полос в КР-спектре образца постепенно смещается в сторону увеличения значения волнового числа. При этом при давлении ~10 ГПа появляется дополнительная полоса при 890 см$^{-1}$, сохранявшее своё положение при увеличении давления до 20 ГПа, с дальнейшим увеличением давления интенсивность данной полосы уменьшается до полного ее исчезновения. Подобное появление дополнительной полосы в результате разделения основной полосы 924,6 см$^{-1}$ при 10,8ГПа наблюдается у природного топаза (Huang et al., 2010).

**Таблица 1.** Положение основных полос (см$^{-1}$) КР-спектров синтетических кризелита и топаза.

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Al_2SiO_4(F, OH)_2$ топаз | 239,8 | 268,1 | 286,3 | 332,5 | 403,5 | 457,2 | 852,9 | 924,6 | 991,7 |
| $Al_2GeO_4(F, OH)_2$ кризелит | 182,3 | 226,4 | 277,7 | 300,3 | 407,5 | 460,3 | 742,4 | 885,4 | - |

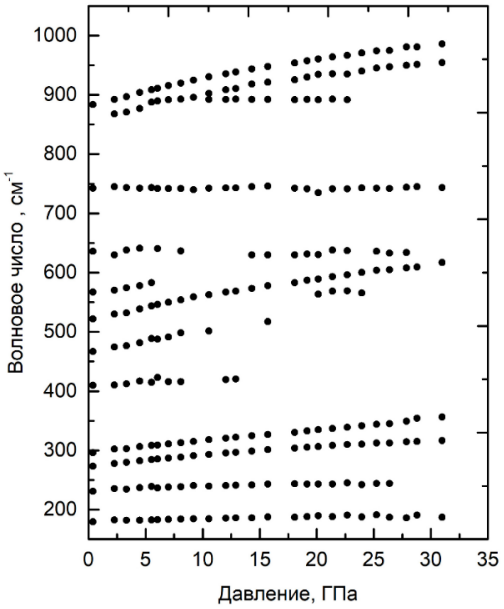



**Рис. 3.** Изменение положения основных полос КР-спектра кризелита при увеличении давления.

Впервые гидротермальным методом при температуре 600 °С и давлении 100 МПа при перекристаллизации эльбаита были получены спонтанные кристаллы кризелита (Ge-топаза) достаточного размера и качества для физических методов исследования.

Электронно-зондовый анализ показал, что содержание Ge в составе синтезированных кристаллов составляет 0.87 ф.е., при этом кристаллохимическую формулу можно представить как $Al_{2.00}(Ge_{0.87}Si_{0.09}Al_{0.04})O_4(F_{1.36}OH_{0.64})$.

КР-спектроскопия при нормальных условиях показала основные отличия спектра кризелита от спектра топаза.

Методом *in situ* КР-спектроскопии при высоких давлениях была установлена зависимость сдвига положения основных полос КР-спектра от давления. По данным КР-спекроскопии выявлено, что структура кризелита не претерпевает серьёзных изменений при увеличении давления до 30 ГПа, при этом фон и относительный размер плеча у основных полос в спектре увеличился не значительно, что может указывать на слабое разупорядочение структуры.

*Работа выполнена в рамках государственных заданий АААА-А18-118020590140-7 и АААА-А18-118020590140-6 Института экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН.*

**Литература**

Gatta G.D., Morgenroth W., Dera P., Petitgirard S., Liermann H.-P. Elastic behavior and pressure-induced structure evolution of topaz up to 45 GPa. Phys. Chem. Minerals – 2014. 41(8), p. 569–577.

Huang S., Xu J., Chen C., Li B., Ye Zh., Chen W., Kuang Yu. Fan D., Zhou W., Ma M. Topaz, a Potential Volatile-Carrier in Cold Subduction Zone: Constraint from Synchrotron X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy at High Temperature and High Pressure. Minerals. 2010. 10(9). 780.

Schlüter J., Geisler T., Pohl D., Krieselite S.T., $Al_2GeO_4(F, OH)_2$: A new mineral from the Tsumeb mine, Namibia, representing the Ge analogue of topaz N. Jb. Miner. Abh. – 010. 187/1. P. 33–40.

Wunder B. Ge-analogues of aluminium silicates: High-pressure synthesis and properties of orthorhombic $Al_2GeO4(OH)_2$. Eur. J. Mineral. – 1997. 9. P. 1147–1158.

УДК 550.46

**ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ КИСЛЫХ ДРЕНАЖНЫХ ВОД В ОТВАЛАХ ПОРОД, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДЫ**

**Алексеев В.А.**
*ГЕОХИ РАН, Москва (alekseyev-v@geokhi.ru)*

**FACTORS AFFECTING THE RATE OF FORMATION OF ACIDIC DRAINAGE WATER IN THE DUMPS OF ROCKS CONTAINING SULFIDES**

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

**Abstract.** This current environmental problem is primarily related to the oxidation of pyrite, the most common sulfide. Pyrite oxidation accelerates with increasing temperature, pH, $Fe^{3+}$ and $O_2$ concentrations in the solution, in the presence of iron-oxidizing bacteria, and temperature and pressure gradients. It slows down in the presence of some ligands and other sulfides (galvanic effect), with an increase in grain size and water content in pores. The rate of the overall reaction is controlled not by the oxidation of $Fe^{2+}$ in solution or the diffusion of $O_2$ in the surface layer, but by the reactions on the surface and the rate of delivery of $O_2$ into the dump. Modeling of dump weathering is not yet able to accurately predict the composition of draining water due to the simplification of calculations and models, but it has proved effective in assessing the impact of various parameters on the rate of the process. To improve the models, it is important to use reliable rate equations for both pyrite and other minerals that neutralize solutions.

*Keywords: acidic rock drainage, pyrite oxidation rate, influencing factors*

Выветривание отвалов пород, содержащих сульфиды (в первую очередь самый распространенный пирит), может приводить к образованию кислого дренажа пород (КДП) с высоким содержанием металлов, что создает серьезную экологическую проблему. Целью настоящей работы является критический анализ экспериментальных и расчетных данных по оценке эффективности и точности измерения отдельных параметров, влияющих на скорость окисления пирита (*r*). Это важно для построения адекватных предсказывающих моделей.

В присутствии кислорода и воды пирит ($FeS_2$) окисляется по реакциям (Chandra, Gerson, 2010):

$$FeS_2 + 3.5O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+, \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + 0.25O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 0.5H_2O, \quad (2)$$

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+, \quad (3)$$

$$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ . \quad (4)$$

Здесь окислителем является не только $O_2$, но и $Fe^{3+}$. Реакции (1) и (3) идут параллельно со скоростями, которые при 25°C определяются уравнениями (Williamson, Rimstidt, 1994):

$$r_1 = 10^{-8.19} m_{DO}^{05} m_{H^+}^{-0.11}, \quad \text{при pH 3-10} \quad (5)$$

$$r_3 = 10^{-6.07} m_{Fe^{3+}}^{0.93} m_{Fe^{2+}}^{-0.4}. \quad \text{при pH 0.5- 3} \quad (6)$$

где *r* – скорость окисления пирита (моль $м^{-2}$ $с^{-1}$), *m* – моляльности (моль/кг) растворенных компонентов, обозначенных подстрочными индексами (*DO* – растворенный кислород). Общая скорость окисления пирита может быть представлена суммой уравнений (5) и (6). При pH <3 основной вклад в общую скорость дает уравнение (6), а при pH> 3 уравнение (5) (Рис. 1а).

Реакция (2) в кислых растворах протекает очень медленно (Рис. 1б, линия 2). Поэтому считается, что реакция (2) контролирует скорость последующей реакции (3), для которой она поставляет окислитель $Fe^{3+}$ (Singer, Stumm, 1970). Это верно лишь для стерильных условий, а в природных условиях при pH 1.5-3.5) реакция (2) ускоряется железоокисляющими бактериями на 6 порядков (Рис. 1б, пунктир), в то время как реакция (3) ускоряется лишь на порядок (Рис. 1в).

Расхождения в скоростях окисления разных образцов пирита с разным содержанием изоморфных примесей достигают 1 порядка (Williamson, Rimstidt, 1994). Влияние температуры на *r* оценивается в 2 порядка, если учитывать реальные значения интервала температур (0-70°C) и энергии активации (56 кДж/моль). Сильный сдерживающий эффект оказывают фосфат и оксалат (Рис. 1г). В смеси с другими сульфидами пирит действует как катод и растворяется медленнее, а другие сульфиды действуют как анод и растворяются быстрее (гальванический эффект) (Рис. 1д).

Величина *r* увеличивается с увеличением доли воздуха в порах, но со временем она уменьшается (Рис. 1е). Последнее обычно объясняется осаждением на поверхности зерен пирита слоя твердых продуктов реакции, которые препятствуют свободному доступу $O_2$ к свежей поверхности пирита. Этот процесс описывается гипотезой сокращающегося сферического ядра, в которой используется коэффициент диффузии кислорода через корку продуктов реакции.

Другое, возможно более правдоподобное объяснение связано с растворением активных

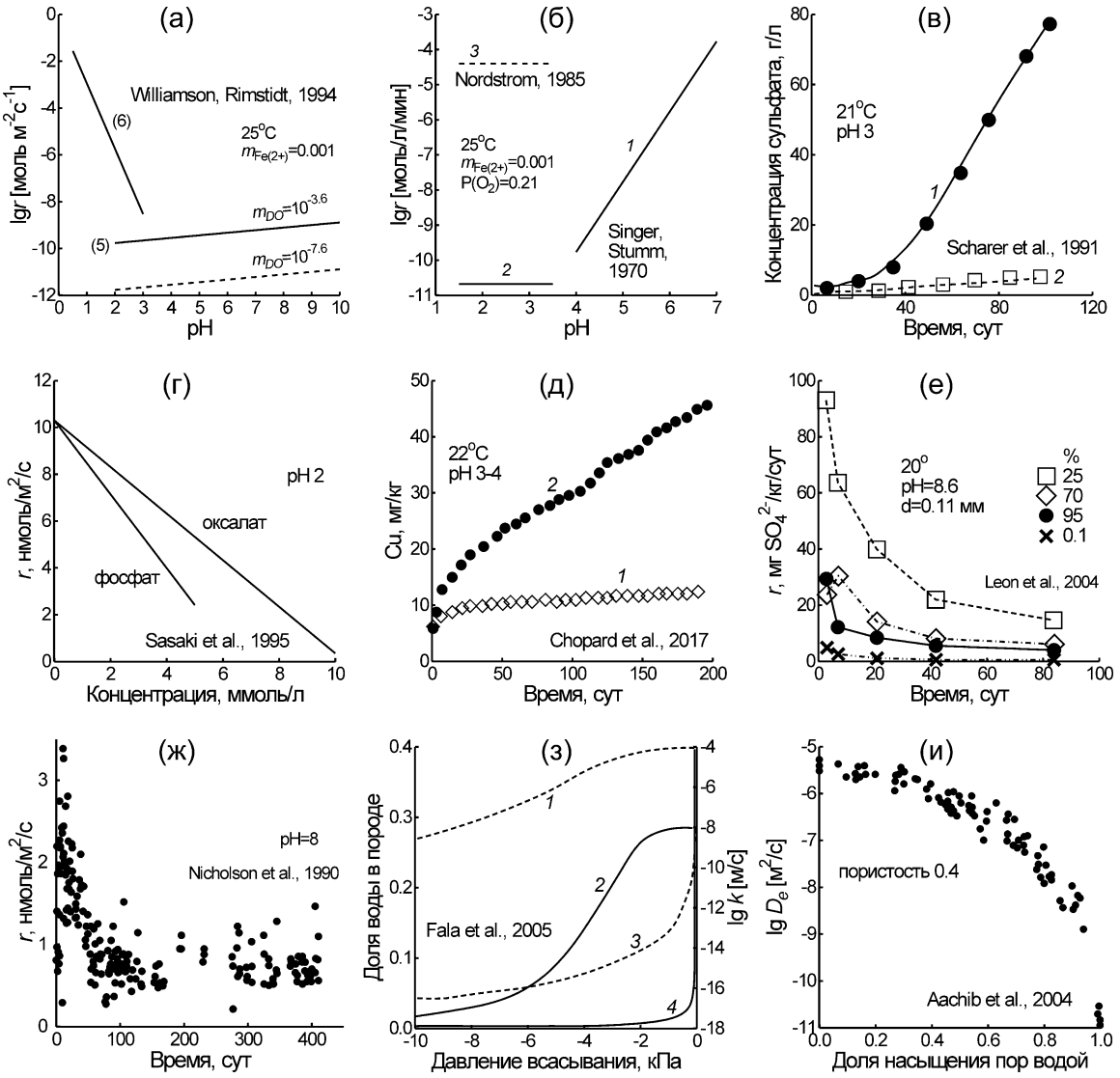



**Рис. 1.** Зависимости, влияющие на образование кислого дренажа пород:
(а) *r* – pH для реакций окисления пирита (уравнения (5) и (6)). Величина $m_{Fe(III)}$ определялась растворимостью $Fe(OH)_3$.
(б) *r* – pH для реакции (2) при отсутствии бактерий (*1, 2*) и в их присутствии (*3*).
(в) Концентрация $SO_4^{2-}$ – время при окислении пирита в присутствии бактерий (*1*) и в их отсутствии (*2*).
(г) *r* пирита – концентрация фосфата или оксалата.
(д) ΣCu в растворе – время при растворении чистого халькопирита (*1*) и его смеси с пиритом (*2*).
(е) *r* – время при разном содержании воды в порах пирита.
(ж) *r* – время в присутствии воды и воздуха в порах пирита.
(з) Доля воды (*2, 4*) и гидравлическая проводимость *k* (*1, 3*) для песка (*1, 2*) и гравия (*3, 4*) в зависимости от всасывающего давления.
(и) Коэффициент диффузии кислорода в порах ($D_e$) в зависимости от доли воды.

ультратонких частиц и поверхностных дефектов, которые образовались при измельчении минерала и исчезли в результате растворения. Такой механизм типичен, например, для породообразующих

минералов (Gautier et al., 2001), которые при длительном времени растворяются с постоянной скоростью, нормированной к геометрической площади поверхности исходных зерен. Для пирита длительность опытов обычно не превышала 100 сут (Рис. 1е), что было недостаточным, чтобы выйти на плато с постоянной скоростью окисления. В более длительных опытах скорость окисления пирита уменьшалась в первые 100 сут, но потом она оставалась примерно на одном уровне, хотя ее колебания были довольно значительными (Рис. 1ж).

pH растворов после дренирования отвалов определяется соотношением содержаний минералов, производящих и потребляющих кислоту, а также скоростями выветривания этих минералов. Более благоприятны близнейтральные дренирующие растворы, т. к. растворяющиеся тяжелые металлы сорбируются гидроксидом Fe(III) или соосаждаются вместе с ним. Для предсказания состава дренажных вод обычно используют статические и кинетические тесты, которые, однако, имеют ряд недостатков. Статические тесты не учитывают кинетику растворения минералов, а кинетические тесты ограничены во времени и искажают результаты вследствие различий условий в отвалах и в лабораторных гумидных ячейках.

Более перспективным может оказаться математическое моделирование процесса выветривания отвалов горных пород с использованием известных законов физики и химии с параметрами, измеренными экспериментально или непосредственно в отвалах для конкретных случаев. Преимущество этого метода заключается в возможности рассчитывать эволюцию процесса для больших интервалов времени (десятки лет) как в прошлое (проверка соответствия модели природному объекту), так и в будущее (предсказание поведения КДП).

Для описания фильтрации воды в пористых отвалах обычно используют уравнение Ричардса (Bouchemella et al., 2015). Гидравлические свойства пористой среды в этом уравнении (кривая удержания воды и гидравлическая проводимость) описываются с помощью эмпирических моделей, коэффициенты в которых определяются экспериментально для конкретных пород (рис. 1з). Такое ограничение обусловлено тем, что эти функции зависят от многих параметров, которые трудно учесть расчетным путем. Это распределение пор по размеру, состав и структура поверхности пор, форма пор. Использование разных эмпирических моделей для описания гидравлических свойств пористой среды может приводить в некоторых случаях к существенно разным результатам моделирования.

Кислород, необходимый для окисления пирита, поставляется внутрь отвала в основном путем диффузии молекул $O_2$ в воздушной или водной среде, заполняющей поры. Для пор с переменным содержанием воды и воздуха вычисляется эффективный коэффициент диффузии $D_e$. Для этого используют различные диффузионные модели с подгоночными параметрами, значения которых определяются экспериментально на конкретных породах. С увеличением доли воды в порах от 0 до 1 величина $D_e$ уменьшается на 5 порядков (рис. 1и), что соответствует пропорциональному уменьшению скорости окисления пирита.

В моделировании КДП вместо уравнения скорости окисления пирита иногда используют уравнение скорости реакции (2) окисления $Fe^{2+}$ в растворе (Gerke et al., 1998), ошибочно принимая реакцию (2) за стадию, контролирующую скорость всей реакции. Иногда уравнение скорости окисления пирита вообще не рассматривается, учитывается лишь стехиометрия реакции. В этом случае контролирующей стадией всего процесса считается медленный транспорт $O_2$ к поверхности зерен пирита (Molson et al., 2005). Однако истощение $O_2$ у пирита должно приводить к замедлению его окисления (пунктир на рис. 1а), т. е. в моделировании нужно учитывать и то, и другое. К сожалению, в моделировании КДП почти не используется кинетика растворения породообразующих минералов, хотя таких данных накоплено много. Их использование позволило бы оценить эффективность нейтрализации КДП для конкретных случаев, т. е. приблизить модели к природным объектам.

Размер кусков в отвалах варьирует от <0.1 мкм до >1 м, но в моделях все куски условно рассматриваются в виде сфер одинакового размера (эквивалентный диаметр) с такой же площадью поверхности, как для фактической смеси частиц разного размера (Aubertin et al., 1998). Эти сферы эволюционируют в рамках гипотезы сокращающейся сферы (Chandra, Gerson, 2010; Molson et al., 2005), где используют дополнительный коэффициент диффузии кислорода через корку вторичных минералов на поверхности сфер. Этот коэффициент обычно используют в качестве подгоночного параметра моделей (Gerke et al., 1998; Molson et al., 2005; Wilson et al., 2018), причем его величина сильно различается ($10^{-11}$-$10^{-15}$ м$^2$/с), что заставляет сомневаться в ее достоверности. Гипотеза плохо подходит для отвалов и в геометрическом смысле, т. к. мелкие зерна сульфидов располагаются внутри более крупных кусков вмещающей породы (Ghorbani et al., 2011).

Перемещение воздуха внутрь отвала является более эффективным механизмом поставки кислорода к пириту, чем диффузия. Оно происходит в более крупных порах под действием градиента давления (ветер, уменьшение объема воздуха при потреблении $O_2$) или температуры (выделение тепла при окислении пирита) (Lefebvre et al., 2001).

Моделирование показало свою эффективность в выявлении дополнительных факторов, ускоряющих или замедляющих образование КДП. В частности, подтверждена эффективность использования мелкозернистого покрытия в качестве капиллярного барьера, замедляющего доступ $O_2$ внутрь отвала (Molson et al., 2005). В моделировании КДП существует большое число уравнений и параметров со своими погрешностями, которые суммируются и могут привести к неверным решениям. Поэтому важной задачей моделирования остается уточнение используемых уравнений и параметров, измеренных независимым способом.

**Литература**


Aachib M., Mbonimpa M., Aubertin M. (2004) Measurement and prediction of the oxygen diffusion coefficient in unsaturated media, with applications to soil covers. *Water, Air, Soil Pollut.* **156** (1-4), 163-193.

Aubertin M., Ricard J.-F., Chapuis R.P. (1998) A predictive model for the water retention curve: application to tailings from hard-rock mines. *Can. Geotech. J.* **35**, 55-69.

Bouchemella S., Seridi A., Alimi-Ichola I. (2015) Numerical simulation of water flow in unsaturated soils: Comparative study of different forms of Richards's equation. *Eur. J. Env. Civil Eng.* **19** (1), 1-26.

Chandra A.P., Gerson A.R. (2010) The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surf. Sci. Rep.* **65** (9), 293-315.

Chopard A., Plante B., Benzaazoua M., Bouzahzah H., Marion P. (2017) Geochemical investigation of the galvanic effects during oxidation of pyrite and base-metals sulfides. *Chemosphere* **166**, 281-291.

Fala O., Molson J., Aubertin M., Bussière B. (2005) Numerical modelling of flow and capillary barrier effects in unsaturated waste rock piles. *Mine Water Environ.* **24** (4), 172-185.

Gautier J.-M., Oelkers E.H., Schott J. (2001) Are quartz dissolution rates proportional to B.E.T. surface areas? *Geochim. Cosmochim. Acta* **65** (7), 1059–1070.

Gerke H.H., Molson J.W., Frind, E.O. (1998) Modelling the effect of chemical heterogeneity on acidification and solute leaching in overburden mine spoils. *J. Hydrol.* **209**, 166-185.

Ghorbani Y., Becker M., Mainza A., Franzidis J.-P., Petersen J. (2011) Large particle effects in chemical/biochemical heap leach processes – A review. *Miner. Eng.* **24**, 1172–1184.

Lefebvre R., Hockley D., Smolensky J., Lamontagne A. (2001) Multiphase transfer processes in waste rock piles producing acid mine drainage: 2. Applications of numerical simulation. *J. Contam. Hydrol.* **52** (3-4), 165-186.

León E.A., Rate A.W., Hinz C., Campbell G.D. (2004) Weathering of sulphide minerals at circum-neutral-pH in semi-arid/arid environments: Influence of water content. *Proc. 3rd Australian New Zealand Soils Conf. 5-9 Dec. 2004* (ed. B. Singh). Vol. 1. University of Sydney. P. 1-7.

Molson J.W., Fala O., Aubertin M., Bussiere B. (2005) Numerical simulations of pyrite oxidation and acid mine drainage in unsaturated waste rock piles. *J. Contam. Hydrol.* **78** (4), 343-371.

Nicholson R.V., Gillham R.W., Reardon E.J. (1990) Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 2. Rate control by oxide coatings. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54** (2), 395-402.

Nordstrom D.K. (1985) The rate of ferrous iron oxidation in a stream receiving acid mine effluent. In: *Selected Papers in the Hydrologic Sciences* (ed. S. Subitzky). U.S. Geological Survey Water Supply Paper 2270, Washington, DC, 113–119.

Sasaki K., Tsunekawa M., Hasebe K., Konno H. (1995) Effect of anionic ligands on the reactivity of pyrite with Fe(III) ions in acid solutions. *Colloids Surf. A* **101** (1), 39-49.

Scharer J.M., Garga V., Smith R., Halbert B.E. (1991) Use of steady state models for assessing acid generation in pyritic mine tailings. In: *2nd Int. Conf. on the Abatement of Acidic Drainage*. V. 2. Montreal, CANMET, 211-230.

Singer P.C., Stumm W. (1970) Acid mine drainage – the rate limiting step. *Science* **167** (3921), 1121–1123.

Williamson M.A., Rimstidt J.D. (1994) The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** (24), 5443-5454.

Wilson D., Amos R.T., Blowes D.W., Langman J.B., Ptacek C.J., Smith L., Sego D.C. (2018) Diavik Waste Rock Project: A conceptual model for temperature and sulfide content dependent geochemical evolution of waste rock – Laboratory scale. *Appl. Geochem.* **89**, 160-172.

УДК 543.51, 553.086, 543.062, 546.65, 546.791, 546.795, 553.08

# ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ СТАРЫХ И НОВЫХ ХВОСТОВ ХВОСТОХРАНИЛИЩА РУДНИКА КАРНАСУРТ (ЛОВОЗЁРСКИЙ МАССИВ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

**Ермолаева В.Н.[1,2], Бычкова Я.В.[3], Когарко Л.Н.[2], Михайлова А.В.[2], Ван К.В.[1]**

*[1]Институт экспериментальной минералогии РАН (ИЭМ РАН), Черноголовка; [2]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва; [3]Московский государственный университет (МГУ), Москва (cvera@mail.ru)*

# LEACHING OF RARE-EARTH AND RADIOACTIVE ELEMENTS FROM OLD AND NEW TAILINGS OF TAILINGS DAM FROM KARNASURT MINE (LOVOZERO MASSIF, KOLA PENINSULA)

**Ermolaeva V.N.[1,2], Bychkova Ya.V.[3], Kogarko L.N.[2], Mikhailova A.V.[2], Van K.V.[1]**

*[1]Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), Chernogolovka Moscow district; [2]Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS (GEOKHI RAS), Moscow; [3]Moscow State University (MSU), Moscow (cvera@mail.ru)*

**Abstract.** Efficiency of leaching of rare-earth (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu) and radioactive (Th и U) elements with 4 % solution of HCl and mixes of 4 % solution of HCl with 2 % solutions of ammonium oxalate, ammonium difluoride and trilone B from old and new tailings of tailings dam from Karnasurt mine (Lovozero massif) was studied. For their determination in solutions was applied highly sensitive mass-spectrometry with inductive coupled plazma (ICP-MS).

*Keywords: Lovozero massif, rare-earth and radioactive elements, leaching, ICP-MS analysis*

## Введение

Изыскания альтернативных сырьевых источников редких металлов и разработка эффективных технологических решений для их переработки являются актуальной задачей. Для изучения эффективности извлечения Th, U и *REE* в настоящей работе проведены эксперименты по их выщелачиванию из старых и новых хвостов хвостохранилища рудника Карнасурт (Ловозёрский массив, Кольский полуостров). В качестве реагентов использовались 4 % раствор HCl, а также смеси 4 % раствора HCl с 2 % растворами оксалата аммония, дифторида аммония и трилона Б. Целью проводимых работ по выщелачиванию является сравнение эффективности извлечения редкоземельных и радиоактивных элементов разными реагентами. Массив практически целиком сложен предельно щелочными (агпаитовыми до ультраагпаитовых) породами. Ранее нами были проведены эксперименты по выщелачиванию вышеперечисленных компонентов из эвдиалитового, эгиринового и лопаритового концентратов Ловозёрского массива (перспективного источника для производства РЗМ в России), в ряде случаев показавшие высокую степень и избирательный характер извлечения радиоактивных и редкоземельных элементов (Ермолаева и др., 2019; Ермолаева и др., 2020).

Исследование исходного химического состава хвостов проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, 20 кВ, 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчёта состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составил 157-180 нм. Диаметр зоны возбуждения – не более 5 мкм. Время накопления сигнала составляло 100 секунд. В качестве стандартов использовались: $MgF_2$ на F, альбит на Na, MgO на Mg, $Al_2O_3$ на Al, $SiO_2$ на Si, $LaPO_4$ на P, $FeS_2$ на S, NaCl на Cl, санидин на K, волластонит на Ca, $SrF_2$ на Sr, $BaF_2$ на Ba, монофосфаты *REE* (La, Ce, Pr, Nd), PbTe на Pb, $ThO_2$ на Th, $UO_2$ на U; чистые Ti, Mn, Fe, Zn, Y, Zr, Nb, Hf и Ta на соответствующие элементы. По данным электронно-зондового микроанализа старые хвосты сложены преимущественно натролитом, анальцитом, нефелином, эгирином, арфведсонитом, в качестве дополнительных минеральных фаз содержит также ломоносовит, луешит и ринкит; новые хвосты сложены преимущественно натролитом, нефелином, содалитом, КПШ, альбитом, эгирином, в качестве дополнительных минеральных фаз содержит также фторапатит, эвдиалит, лопарит.

Для проведения опытов по выщелачиванию хвосты перетирали до пудры, отбирали навеску массой 100 мг, заливали 20 мл реагента (по 3 опыта с каждым реагентом) и оставляли при комнатной температуре в закрытых пластиковых пробирках на 30 дней. Затем смесь отфильтровывали,

отбирали аликвоту 50 мкл и разводили до 1 мл. Осадки разлагали, полученные растворы разводили до 50 мл. Для приготовления растворов для ICP MS анализа использовались пластиковые резьбовые градуированные лабораторные пробирки с крышкой на 15 и 50 мл (Axygen, США). Растворы взвешивали на электронных весах серии Adventurer Pro, аликвотные части растворов отбирались пипетками Eppendorf Research на 100 и 1000 мкл. Для определения концентраций элементов в растворах выщелачивания брали аликвотную часть раствора (50 мкл), разбавляли до 1 мл и проводили анализ.

Для определения общего содержания Th, U и *REE* пробы разлагали смесью 1.5 мл HF : $HNO_3$=5:1 и 0.5 мл 10.5Н HCl в микроволновой печи Mars, далее выпаривали их 3 раза под ИК-лампами, добавляя к сухим солям по 1 мл 10.5Н HCl и разбавляли до 50 мл 0.5Н $HNO_3$, перемешивали и оставляли до полного растворения осадка (около 3 суток). Далее брали аликвоту (150 мкл), разводили до объема 15 мл и проводили анализ. Для измерения использовали многоэлементные калибровочные стандарты.

Измерение содержания элементов в растворах, полученных в результате выщелачивания, а также в растворах, полученных в итоге разложения исходных хвостов, проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) на масс-спектрометре высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме Finnigan Element 2. Пределы обнаружения (ПО) элементов составляли от 0.01 нг/г для тяжелых и средних по массе элементов (U, Th, *REE* и др.) Погрешность анализа составляла 1-3 отн. %.

**Результаты и их обсуждение**

Усреднённые содержания % выщелачивания *REE*, Th и U из старых и новых хвостов хвостохранилища рудника Карнасурт представлены в таблицах 1,2 и на рисунках 1,2.

**Таблица 1**. Средние содержания % выщелачивания *REE*, Th и U из старых хвостов рудника Карнасурт.

| **Компонент** | **% выщелачивания** | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Реагент** | HCl | HCl+ оксалат аммония | HCl+ дифторид аммония | HCl+ трилон Б |
| **La** | 60.78 | 63.37 | 14.39 | 59.19 |
| **Ce** | 62.20 | 64.86 | 15.28 | 61.02 |
| **Pr** | 61.57 | 63.46 | 17.36 | 60.77 |
| **Nd** | 63.32 | 65.44 | 18.56 | 63.84 |
| **Sm** | 72.39 | 75.13 | 19.50 | 74.03 |
| **Eu** | 80.00 | 79.46 | 40.15 | 80.35 |
| **Gd** | 75.47 | 75.21 | 23.20 | 82.71 |
| **Tb** | 80.04 | 77.69 | 23.13 | 76.38 |
| **Dy** | 83.63 | 84.72 | 29.81 | 84.20 |
| **Ho** | 86.87 | 83.62 | 32.37 | 82.88 |
| **Er** | 81.31 | 81.04 | 30.92 | 80.58 |
| **Tm** | 96.94 | 99.09 | 31.97 | 85.73 |
| **Yb** | 79.54 | 79.52 | 28.74 | 77.24 |
| **Lu** | 99.99 | 87.49 | 29.75 | 72.40 |
| **Th** | 47.61 | 49.41 | 9.07 | 36.34 |
| **U** | 60.64 | 77.07 | 81.41 | 61.18 |

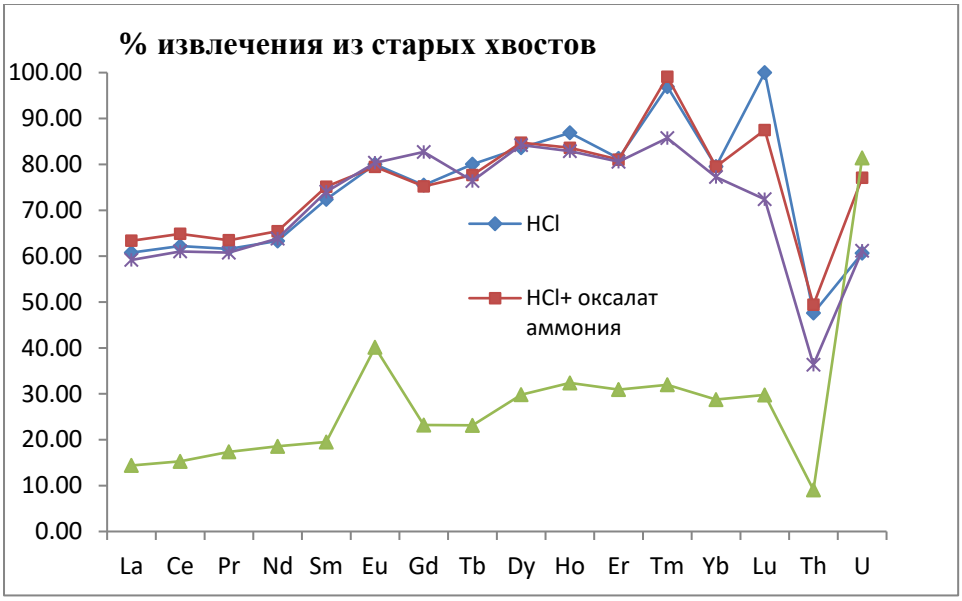



**Рис. 1.** Результаты выщелачивания *REE*, Th и U (в % от исходного содержания) из старых хвостов (Ловозёрский массив, Кольский полуостров) растворами: *1* – HCl, *2* – HCl+оксалата аммония, *3* – HCl+дифторида аммония, *4* – HCl+трилона Б по данным ICP MS.

**Таблица 2.** Средние содержания % выщелачивания *REE*, Th и U из новых хвостов рудника Карнасурт.

| **Компонент** | **% выщелачивания** | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Реагент** | HCl | HCl+ оксалат аммония | HCl+ дифторид аммония | HCl+ трилон Б |
| **La** | 34.99 | 36.90 | 12.25 | 33.57 |
| **Ce** | 33.76 | 35.51 | 12.35 | 32.24 |
| **Pr** | 45.25 | 47.52 | 16.98 | 43.54 |
| **Nd** | 48.72 | 50.91 | 18.08 | 46.59 |
| **Sm** | 56.38 | 58.87 | 19.11 | 54.70 |
| **Eu** | 58.92 | 60.66 | 32.31 | 57.46 |
| **Gd** | 90.19 | 93.41 | 32.47 | 94.23 |
| **Tb** | 92.52 | 99.94 | 33.70 | 92.16 |
| **Dy** | 66.37 | 69.29 | 26.05 | 63.55 |
| **Ho** | 66.03 | 70.38 | 26.58 | 65.08 |
| **Er** | 80.49 | 87.83 | 33.89 | 80.15 |
| **Tm** | 71.41 | 82.24 | 33.40 | 73.06 |
| **Yb** | 68.86 | 74.22 | 30.35 | 65.94 |
| **Lu** | 77.83 | 76.48 | 31.85 | 65.93 |
| **Th** | 37.46 | 37.77 | 12.68 | 29.29 |
| **U** | 50.93 | 62.48 | 63.10 | 49.19 |

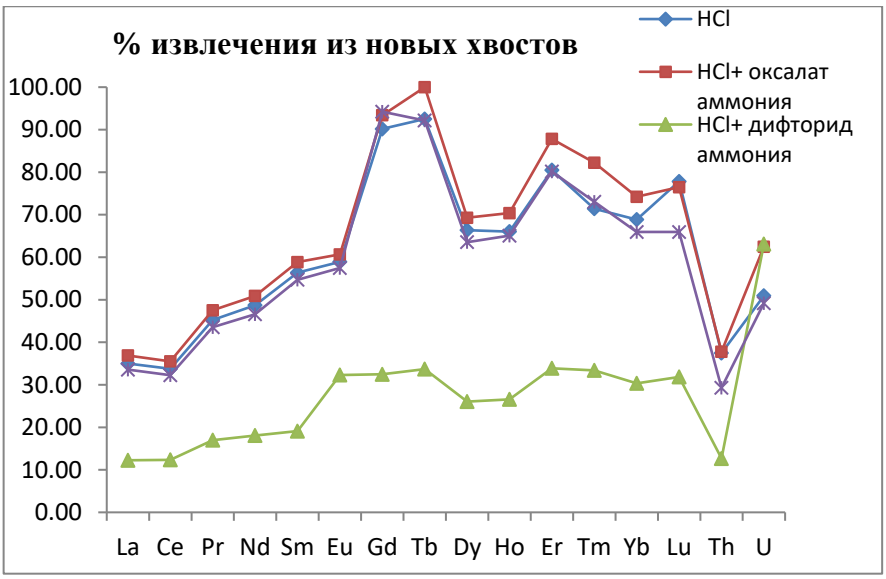



**Рис. 2.** Результаты выщелачивания *REE*, Th и U (в % от исходного содержания) из новых хвостов (Ловозёрский массив, Кольский полуостров) растворами: *1* – HCl, *2* – HCl+оксалата аммония, *3* – HCl+дифторида аммония, *4* – HCl+трилона Б по данным ICP MS.

В случае старых хвостов наблюдается эффективное извлечение *REE*, Th и U (36.3-100 %) всеми растворами, за исключением смеси раствора HCl и дифторидом аммония (11.2-49.5 %), которая весьма эффективно извлекает только U (81.4 %) (Табл. 1, Рис. 1). В случае новых хвостов также наблюдается очень эффективное извлечение *REE*, Th и U всеми растворами (29.3-99.9 %), за исключением смеси раствора HCl и дифторидом аммония (12.3-33.9 %), которая эффективно извлекает только U (63.1 %) (табл. 2, рис. 2). Как было показано ранее (Ермолаева и др., 2019), в случае эвдиалитового концентрата эффективную степень выщелачивания *REE*, Th и U проявляют все растворы, кроме смеси раствора HCl с раствором трилона Б. Из лопаритового концентрата все растворы одинаково плохо извлекают вышеперечисленные элементы (0-3 %), а в случае эгиринового концентрата *HREE* показывают несколько более высокую степень выщелачивания (17.6-56.4 %), чем *LREE* (7.0-19.9 %); Th и U показывают среднюю степень извлечения всеми растворами (8.3-39.8 %) (Ермолаева и др., 2020). Такая степень извлечения может быть связана с нахождением этих элементов в лопаритовом и эгириновом концентратах в боле трудноизвлекаемой форме (в виде породообразующих силикатов, а также в виде акцессорных оксидов – лопарита и пирохлора), тогда как в эвдиалитовом концентрате и хвостах, видимо, большая часть этих элементов входит в состав акцессорных силикатов (торит, ловозерит), силикофосфатов (стенструпин, карнасуртит), фосфатов (монацит, рабдофан), в том числе подвергшихся гидротермальному изменению, в более легкоизвлекаемой форме.

Полученные данные демонстрируют избирательный характер извлечения *REE*, Th и U различными растворами из старых и новых хвостов рудника Карнасурт.

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

**Литература**

Ермолаева В.Н., Бычкова Я.В., Когарко Л.Н., Михайлова А.В., Ван К.В. Выщелачивание редкоземельных и радиоактивных элементов из эвдиалитового концентрата рудника Карнасурт (Ловозёрский массив, Кольский полуостров) // Труды всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЭСЭМПГ-2019). Москва: ГЕОХИ РАН, 17-19 апреля 2019 г. С. 362-364.

Ермолаева В.Н., Бычкова Я.В., Когарко Л.Н., Михайлова А.В., Ван К.В. Выщелачивание редкоземельных и радиоактивных элементов из эгиринового и лопаритового концентратов рудника Карнасурт (Ловозёрский массив, Кольский полуостров) // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2020). Москва: ГЕОХИ РАН, 14-15 апреля 2020 г. С. 300-303.

УДК 550.4.02, 553.9

**ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ЗАОНЕЖЬЯ**

**Котельников А.Р.[1], Ахмеджанова Г.М.[1], Сук Н.И.[1], Котельникова З.А.[1,2], Белоусова Е.О.[1], Мартынов К.В.[1,3], Ананьев В.В.[4], Чубаров В.М.[4], Криночкина О.К.[5]**

*[1]ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская область; [2]ИГЕМ РАН, Москва; [3]ИФХЭ РАН, Москва; [4]ИВиС ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский; [5]МГСУ, Москва (kotelnik@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ru, vdovinaok@mail.ru)*

**STUDY OF CARBON-BEARING ROCKS OF ZAONEZHYA**

**Kotelnikov A.R.[1], Akhmedzhanova G.M.[1], Suk N.I.[1], Kotelnikova Z.A.[1,2], Belousova E.O.[1], Martynov K.V.[1,3], Ananiev V.V.[4], Chubarov V.M.[4], Krinochkina O.K.[5]**

*[1]IEM RAS, Chernogolovka, Moscow district; [2]IGEM RAS, Moscow; [3]IPCE RAS, Moscow; [4]IVS RAS, Petropavlosk-Kamchatskii; [5]MGSU, Moscow (kotelnik@iem.ac.ru, kotelnik@igem.ru, vdovinaok@mail.ru)*

**Abstract.** Geochemical treatment of the composition of the carbon-bearing rocks of Zaonezhie was carried out. It is shown that the geochemical spectra of biophilic elements (V, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, U) show a high convergence of their compositions with the compositions of coal. The study of the mineral composition of carbon-bearing rocks has been carried out. Thermobarogeochemical methods were used to study fluid inclusions in quartz veins. The maximum value of TP-parameters of metamorphism was recorded using a calcite-dolomite thermometer and a phengite barometer (T=400 °C; P=5 ± 1 kbar), and the formation of muscovites and chlorites correspond to the late stages of the process: T = 300-150 °C; P = 3.3-1 kbar. The study of leaching of elements from carbon-containing rocks at T=25; 90 and 200 °C was carried out experimentally. The influence of temperature and composition of solutions on the process of hydrolytic leaching is shown.

*Keywords: carbon-bearing rocks, fluid inclusions, leaching, lithophilic, chalcophilic, biophilic elements*

Для оценки условий генезиса и эволюции углеродсодержащих пород (УСП) Заонежья (Южная Карелия) проведено изучение шунгитов из Максовского и Зажогинского карьеров.

В основном, исследование проводили методом рентгеноспектрального микроанализа, а также методом рентгенофлуоресцентного анализа, часть элементов параллельно анализировали на атомно-абсорбционном спектрометре «Квант». Для этого силикатную часть пробы переводили в раствор методом кислотного разложения.

### Анализ вещества углеродсодержащих пород

Анализ чисто углеродистого вещества углеродсодержащих пород (шунгитов) из Максовского карьера показал следующий средний состав (в мас.%): C – 79.89(4.15); O – 5.50(2.34); Na – 0.11(0.23); K – 0.18 (0.27); S – 0.30(0.05); Cl – 0.11(0.20); Sum – 86.08. Силикатное вещество не обнаружено. Можно отметить доминирование калия над натрием в солевой нагрузке, и небольшие количества серы и хлора. Вариация содержания углерода незначительна ($V_x$=5.2 %). Анализ состава шунгитов, проведенный Р.В. Садовничим (2016), показал довольно большое содержание рентгеноаморфного вещества – до 53 мас.%. Изученные нами образцы из карьеров Зажогино и Максово, содержали до 40 мас % углеродистого вещества. Мы также выполнили частичные анализы силикатного вещества УСП на содержание малых и примесных элементов (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Ba, Nb, Mo, Pb, Th, U) методами рентгенофлуоресцентного и атомно-абсорбционного анализов. Для этих данных были рассчитаны парные коэффициенты корреляции с учетом доверительной вероятности 95 %. При этом принимали, что распределение элементов в УСП соответствует нормальному.

Можно оценить происхождение изученных УСП, используя метод корреляции спектров малых и примесных элементов с различными породами и полезными ископаемыми, имеющими органогенное происхождение. Такими объектами для сравнения были выбраны 1) черные сланцы (Юдович, Кетрис, 1994); 2) нефти различных регионов России (Калинин, 2009); 3) каменный уголь (Юдович, Кетрис 2002; Ketris, Yudovich, 2009; Арбузов и др., 2019); 4) асфальтиты (Маракушев, 2009). Было показано, что по геохимическим спектрам биофильных элементов (V, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, U) наблюдается высокая сходимость составов УСП с составами черных сланцев (Рис. 1а) и каменных углей (Рис. 1б). Очевидно, что высокая корреляция с черными сланцами по

всем малым элементам обусловлена долей литофильных элементов вулканогенно-осадочного происхождения в углеродсодержащих породах, в то время как доля биофильных элементов сближает состав УСП с каменными углями.

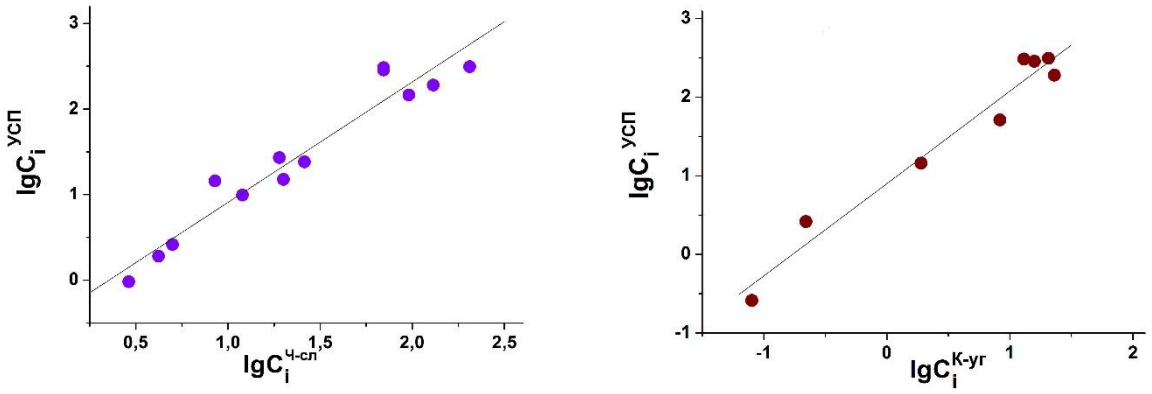



**Рис. 1.** Корреляция концентрации малых и примесных элементов углеродсодержащих пород (УСП) и черных сланцев (Ч-сл) (а), каменных углей (К-уг) (б) по биофильным элементам.

### Минералы углеродсодержащих пород

Проведено изучение минерального состава углеродсодержащих пород. Найденные следующие минералы.

Группа сульфидных минералов: пирит, пирротин, халькопирит, сфалерит, пентландит, сульфоселенид свинца, мышьяк-содержащий пирит.

Фосфаты: апатит, монацит.

Оксиды: главным образом кварц, часто включающий в себя углеродистое вещество и сульфидные минералы. По классификации Р.В. Садовничего (2016) это типичный колломорфный кварц, генетически связанный с био- и хемогенными условиями образования протомаксовитового вещества. Встречаются также прожилки кварца.

Карбонаты: в метаморфизованных карбонатно-силикатных породах, обрамляющих массивы УСП, найдены магнийсодержащий кальцит, а также доломит с содержанием FeO до 1.6 мас %.

Силикаты: в породах карьера Максово достаточно широко распространен титанит. Из вторичных минералов можно отметить каолинит.

Алюмосиликаты. Обширная группа минералов, представленная структурными типами (1) каркасных минералов (группа полевых шпатов); (2) слоистых силикатов (группа слюд – биотит, фенгит, парагонит); (3) диортосиликаты – алланит (структурно близкий к эпидоту). Также иногда встречается довольно редкий минерал пумпелиит. В изученных образцах встречены отдельные зерна эпидота и хлорита.

### Изучение флюидных включений

Для исследования флюидных включений (ФВ) были отобраны кварцсодержащие образцы из углеродсодержащих пород района п.Толвуя. Это были образцы из Максовского карьера (жильный кварц) и участка Толвуя-Тетюгино (окварцованный лидит). Во всех образцах были проведены микротермометрические исследования ФВ в кварцах. Показано, что эти включения представлены типами Ж и Г+Ж.

Средняя соленость раствора составляет 11.62 (% NaCl-экв) при среднеквадратичной погрешности ($S_x$) 2.8 (для n=6). Средняя плотность флюида, определенная по температурам гомогенизации, составляет 0.95 г./см$^3$ (n=10; $S_x$=0.01). Составы минералообразующих растворов из окварцованных лидитов – 11.62 (% NaCl-экв) – практически такие же, как и для кварцевых жил Максовского карьера – 9.85 (% NaCl-экв). Наличие сингенетичных типов включений Г+Ж и Ж косвенно свидетельствует об образовании их из расслоенного флюида.

### Минеральная термометрия и барометрия

Для целей минеральной термометрии были выбраны образцы вмещающих УСП карбонатно-силикатных пород (участок Толвуя-Тетюгино) и образцы углеродсодержащих пород, в которых встречены необходимые парагенезисы.

Оценка температур минералообразования по составам мусковитов (в присутствии парагонита) (Yoder, Eugster, 1955; Попов, 1969) дает следующий интервал значений: 200-410°C. Расчет по хлоритовому термометру (Cathelineau & Nieva, 1985) показал значение T=240±10 °C.

Расчет давления по составам фенгитов (Massonne and Schreyer, 1987) для значений температуры 400 °C дает следующий интервал величин: 3.5 ÷ 6.8; среднее 5.5±1.4 кбар. Другая группа фенгитов, присутствующих в УСП Максово, удовлетворяющих критериям: Si(ф.е.)>3.25; ∑(K+Na)>0.7 и SumVI = 1.86 ÷ 2.27 показывает значения давлений от 7.6 до 9.8 кбар, среднее 8.2 ±0.8 кбар.

Показано, что значения давления, полученное различными методами в целом согласуются друг с другом. Давления, оцененные по флюидным включениям в кварце на 0.5 – 1 кбар ниже, чем определенные по составам фенгитов. Очевидно, пик метаморфизма максовитов фиксировался по кальцит-доломитовому и мусковит-парагонитовому термометрам и фенгитовому барометру (T=400 °C; P=5.5±1.4 кбар). Для 400 °C по ФВ определены давления от 4.2 до 5.9 кбар (среднее 5.0±0.4 кбар), а хлориты и мусковит ($X_{Na}^{Ms}$ = 0.012) фиксировали поздние стадии процесса: T=240-200 °C; давление от 2.3 до 1.5 кбар.

На основе геохимического анализа составов УСП в можно сделать вывод об их генезисе из органоминерального вещества, являющегося смесью «сапропелевого» органического остатка с вулканогенно-осадочным веществом и значительным количеством кремнезема, привнесенного глубинными флюидами.

**Составы поверхностных вод**

Исследованы составы поверхностных вод карьеров Зажогино и Максово. Показана корреляция их составов с содержанием элементов в углеродсодержащих породах по литофильным, биофильным, халькофильным, сидерофильным и редкоземельным элементам (Рис. 2).

Экспериментально проведено исследование выщелачивания элементов из углеродсодержащих пород при T = 25; 90 и 200°C. Установлена корреляция составов полученных растворов с содержанием элементов в углеродсодержащих породах (Рис. 3). Показано влияние температуры и состава растворов на процесс гидролитического выщелачивания.

**Литература**

Арбузов С.И., Вергунов А.В., Ильенок С.С., Иванов В.А., Иванов В.П, Соктоев Б.Р. Геохимия, минералогия и генезис редкометалльно-угольного месторождения в пласте XI на юге кузнецкого бассейна // Геосферные исследования. 2019. № 2 С. 35–61.

Калинин Е.П. Геохимическая специфика нефти и ее природа // Вестник института Геологии Коми научного центра УрО РАН. 2009. № 1. С. 6-12.

Маракушев А.А. Геохимия и генезис черных сланцев // Вестник института Геологии Коми научного центра УрО РАН. 2009. № 7. С. 2-4.

Попов А.А. Калий и натрий в природных мусковитах и парагонитах // Труды минералогического музея им. А.Е. Ферсмана. 1969. вып. 19. С. 61-69.

Садовничий Р.В. Минералого-технологические особенности шунгитовых пород максовского месторождения (Зажогинское рудное поле). Диссерт. на соиск. уч. степ. кандидата геолого-минералогических наук. Петрозаводск. 2016. 137 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ «Наука». 1994. 304 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Неорганическое вещество углей. Екатеринбург: УрО РАН. 2002. 423 с.

Cathelineau M, Nieva D. A chlorite solid solution geothermometer The Los Azufres (Mexico) geothermal system // Contrib Mineral Petrol. 1985. V. 91. P. 235-244

Massonne H.J., Schreyer B.W. Phengite geobarometrie based on the limiting assemblage with K–feldspar, phlogopite, and quarz. Contrib. Mineral. Petrol. 1987. Vol. 96, № 2. P. 212-224.

Yoder H.S., Eugster H.P. Synthetic and natural muscovites //Geochim. et Cosmochim. Acta, 1955, № 8, p. 225-238.

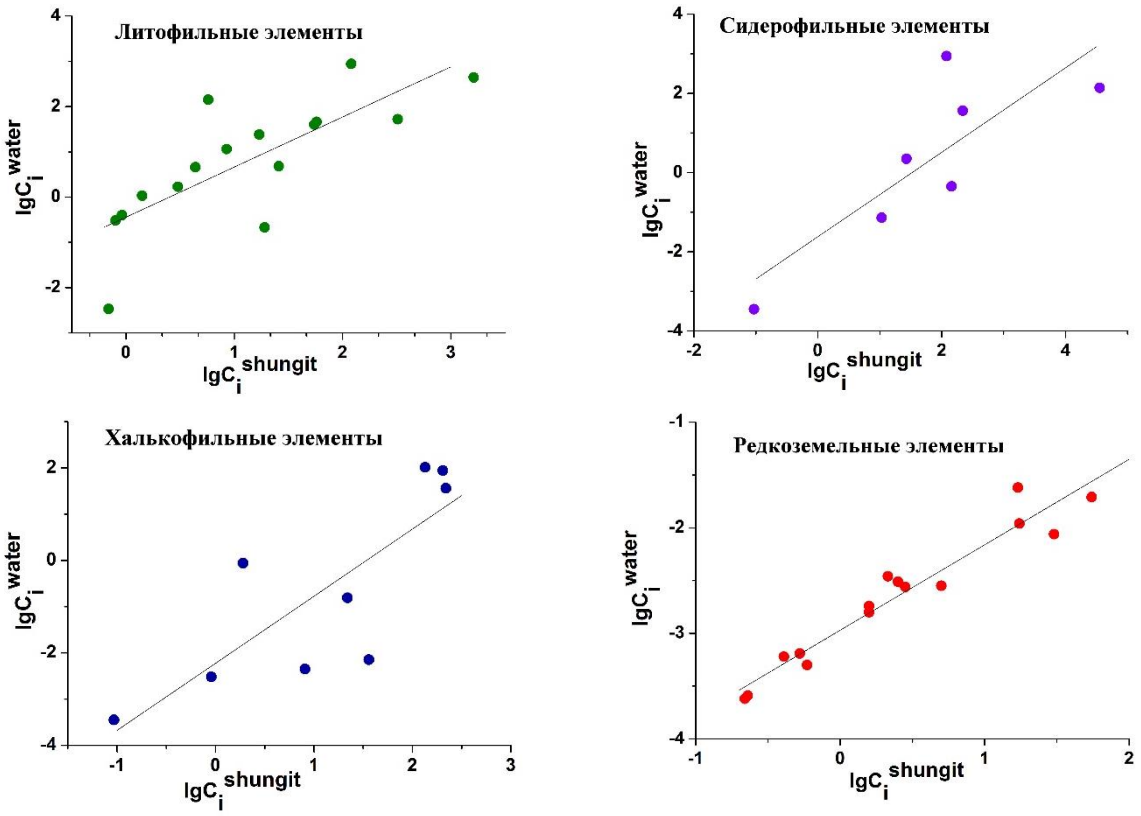
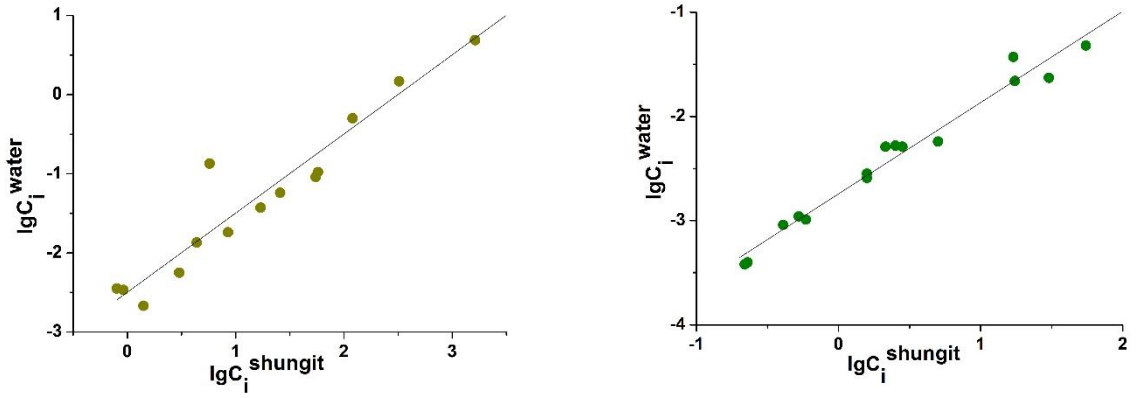



**Рис. 2.** Корреляция составов поверхностных вод (water) с содержанием элементов в углеродсодержащих породах (shungit).




**а** **б**

**Рис. 3.** Корреляция составов растворов (water) с содержанием элементов в углеродсодержащих породах (shungit) в опытах по выщелачиванию: а – для литофильных, б – для редкоземельных элементов.

*Работа выполнена при поддержке программы АААА-А18-118020590150-6.*

УДК 548.58+549.

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРИДОВ И ДАВЛЕНИЯ ФЛЮИДА НА РАСТВОРИМОСТЬ $NB_2O_5$**

**Котова Н.П.**
*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область (kotova@iem.ac.ru)*

**EFFECT OF FLUORIDE CONCENTRATION AND FLUID PRESSURE ON $Nb_2O_5$ SOLUBILITY**

**Котова N.P.,**
*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (kotova@iem.ac.ru)*

**Abstract.** The influence of fluoride concentration and fluid pressure on niobium oxide solubility in HF solutions with a concentration of 0.1 and 1 m at 550° C and 50, 100, 200 and 500 MPa is experimentally studied. It is established that in 0.1 and 1.0 m HF solutions Nb content decreases by an order of magnitude with increasing pressure from 50 to 200 MPa. With a further increase in pressure to 500 MPa, the niobium content practically does not change and remains in the range of $10^{-3.5}$ mol/kg $H_2O$ in 0.1m HF solution and $10^{-1.7}$ mol /kg $H_2O$ in 1 m HF solution.

*Keywords: experiment, oxide niobium, hydrothermal solubility, pressure, fluoride solutions*

Разработка научно-обоснованных критериев прогноза и поиска месторождений экономически-важных металлов требует более четких представлений об условиях их образования, формах переноса рудных элементов, их поведении в различных физико-химических средах. Экспериментальные исследования растворимости рудных минералов при контролируемых физико-химических параметрах необходимы для создания надежных баз экспериментальных данных, необходимых 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 крупных месторождений и обоснованности существующих генетических гипотез их происхождения. Параметры исследований охватывают T-P-X-f($O_2$) условия, отвечающие магматическим и гидротермальным процессам минерало- и рудообразования. Вопрос о генетической связи магматизма и гидротермального рудообразования для эндогенных месторождений рудных элементов, *P-T* условиях источника рудоносного раствора, остается дискуссионным. Экспериментальные и термодинамические исследования растворимости рудных минералов являются необходимой ступенью этих исследований. Поэтому, оценка предельных концентраций рудных элементов в гидротермальных растворах в широкой области T-P-X параметров, необходимых для построения количественной модели процесса рудообразования, является актуальной проблемой рудогенеза.

Получены зависимости равновесных содержаний Nb при растворении оксида ниобия ($\beta$-$Nb_2O_5$) в 0.1 and 1 m HF растворах при 550 °C и 50, 100, 200 и 500 MPa. Длительность опытов составляла 10-18 суток. Опыты при 550 °C и 50, 100 МПа проводились на гидротермальной установке высокого давления УВД-1000 в заваренных платиновых пробирках с применением ампульной методики. Эксперименты при 550 °C и 200, 500 МПа были проведены на установке высокого газового давления УВГД-10000 с внутренним нагревом (газовая бомба). Она позволяет достигать давления до 6 МПа и температуры до 1400ºC. Точность регулировки температуры составляет ±5 °C, давления ±5МПа. 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 пирофиллита. 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 микрозондового методов анализа (Cam Scan MV2300 (VEGA 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 тренды зависимости растворимости оксида ниобия от давления в 0.1 and 1m растворах HF идентичны. В обоих случаях при увеличении давления от 50 до 200 МПа наблюдается уменьшение растворимости оксида ниобия примерно на 1 порядок для 1m раствора HF, и на 1.5 порядка для 0.1m раствора HF.

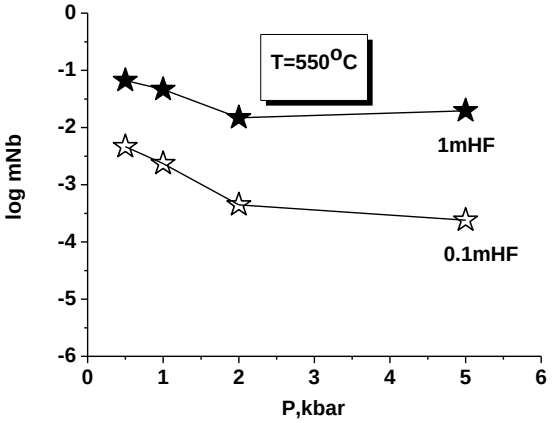



**Рис. 1.** Влияние концентрации HF и давления флюида на растворимость $Nb_2O_5$ при T=550°C (звездочки – 0.1 m HF, заштрихованные звездочки - 1 m HF)

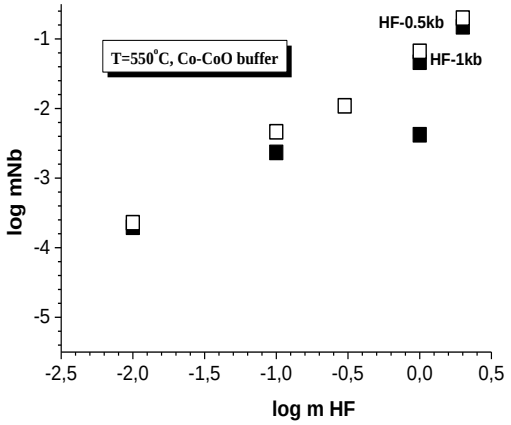



**Рис. 2.** Влияние концентрации HF и давления флюида на растворимость $Nb_2O_5$ при T=550°C (квадраты - при P = 0.5 кбар, заштрихованные квадраты -при 1 кбар)

При дальнейшем повышении давления от 200 МПа до 500 МПа равновесное содержание ниобия практически не изменяется, оставаясь на прежнем уровне ($10^{-3.5}$ mol/kg $H_2O$ для 0.1 m раствора HF и $10^{-1.75}$ mol/kg $H_2O$ для 1m раствора HF) (Рис. 1).

Сравнение результатов экспериментов по растворимости оксида ниобия во фторидных растворах показало, что при T = 550°C и P=50, 100, 200 и 500 MPa при низких концентрациях фторидов (0.1 m HF) растворимость $Nb_2O_5$ примерно на 1-1.3 порядка ниже, чем при более высоких концентрациях (1m HF).

Экспериментально установлено, что понижение давления флюида с 100 до 50 МПа в растворах HF мало влияет на растворимость $Nb_2O_5$ (Рис. 2) (Котова, 2014). При низких концентрациях HF (менее
$10^{-2}$ m) содержание ниобия в растворе составляет $10^{-3.5}$ mol/kg $H_2O$. С повышением концентрации фтора-иона растворимость $Nb_2O_5$ сильно возрастает и при концентрации HF- 1m и выше достигает значительных величин ($10^{-2}$-$10^{-1.5}$ mol/kg $H_2O$), вполне достаточных для реального массопереноса ниобия гидротермальными растворами (Котова;2012).

Проведенные исследования подтверждают ранее сделанный вывод том, что растворимость простых оксидов ($Ta_2O_5$ и $Nb_2O_5$) в большей степени зависит от концентрации фторидных флюидов. P - T условия мало влияют на растворимость ниобия и тантала.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-05-00307.*

**Литература**

Kotova N.P. (2014) Experimental study of $Nb_2O_5$ solubility in fluoride solutions at 550°C and 500 bar, Experiments in Geosciences, V.20, N1, p. 38-39

Kotova N.P. (2012) 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, V.18, N1, p. 123-125

УДК 551.590.3

# ИЗМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ТОРФЯНЫХ ТОЛЩ ПРИ ГЛОБАЛЬНЫХ ПОХОЛОДАНИЯХ, СВЯЗАННЫХ С АКТИВИЗАЦИЯМИ ЭКСПЛОЗИВНОГО МАГМАТИЗМА

**Цельмович В.А., Куражковский А.Ю.**
*ГО «Борок» ИФЗ РАН, Борок, Ярославская обл.* (tselm@mail.ru)

# CHANGES IN MINERAL COMPOSITION OF PEAT THICKNESS UNDER GLOBAL COOLING ASSOCIATED WITH ACTIVATIONS OF EXPLOSIVE MAGMATISM

**Tselmovich V.A., Kurazhkovsky A. Yu.**
*GO Borok IPE RAS., Borok, Yaroslavl oblast (tselm@mail.ru)*

**Abstract.** The influence of the activation of explosive volcanism (536 AD) and the subsequent cooling on the ecosystems of peat bogs that formed on the territory of Russia was investigated. The studied peat strata of two bogs had coordinates (55° N, 88° E, and 58° N, 38° E, Kemerovo and Yaroslavl regions). The position of the peat horizons presumably corresponds to the 536 event and was determined by the radiocarbon method. The bottom of these horizons was respectively located at a depth of 120 cm and 105 cm. Micromineralogical studies showed that at these depth peat is enriched in ferro-silicate spherules with a diameter of 0.1-10 microns and is characterized by a relatively high remanent magnetization and density. The thickness of the layer enriched in ferro-silicate spherules and having a relatively high remanent magnetization is on average 7 cm. The thickness of the layer with increased density was 10-20 cm. The probable time interval between the change and restoration of ecosystems was about 200 years.

*Keywords: explosive volcanism, global cooling, peat bogs, microspherules*

Из исторических хроник известно, что в районе 536 г. н. э. произошло катастрофическое событие, оказавшее негативное влияние на развитее как европейской, так, вероятно, и общепланетарной цивилизации. Причина этого события окончательно не установлена. Есть данные, что в районе 536 г. имела место значительная активизация эксплозивного магматизма (Larsen et al., 2008; Siebert, Simkin, 2002). При этом существует предположение, что активизация магматизма могла совпадать или могла быть спровоцирована импактным событием (Баренбаум, 2013).

Торфяные толщи, сформировавшиеся в голоцене, являются перспективными объектами, результаты исследования которых, могут использоваться в ходе аргументации гипотез, объясняющих природу катастрофических событий. В настоящей работе мы исследовали особенности минералогического состава горизонтов торфа, сформировавшегося после события 536 г. Кроме того, предпринята попытка сделать оценку влияния этого события на изменения биоты в регионах, в которых формировались торфяные отложения.

Нами исследованы керны торфяных отложений, отобранные в регионах, разнесенных по географической долготе (Кемеровской и Ярославской областях) и удаленных от мест вероятных активизаций эффузивного магматизма. Координаты точек отбора кернов составляли (55º с. ш., 88º в. д, и 58º с. ш, 38º в. д., соответственно). Возраст горизонтов торфа определялся радиоуглеродным методом. В исследуемых толщах скорости торфонакопления различались незначительно. Горизонты торфа, соответствующие событию 536 года, находились на глубинах 120 см и 105 см. Измерения величины остаточной намагниченности насыщения (Irs) и плотности (ρ) кубических образцов торфа (с размером ребра 2 см) показали, что вблизи горизонтов 120 и 105 см торф имел относительно высокую плотность ρ и Irs. Плотность торфа зависела как от количества минерального вещества в его образцах, так и от состояния биоты. Величина Irs определялась, прежде всего, количеством минерального вещества в образцах торфа. На рис. 1 показана динамика изменений этих параметров по мощности исследуемых торфяных толщ.

Из рис. 1 видно, что подробность отбора образцов в исследуемых толщах и детальность определения динамики петромагнитных параметров несколько различались. Тем не менее, в обеих толщах зафиксирован горизонт с повышенными значениями Irs. Его мощность составляла несколько (в среднем 7 см). Мощность горизонта с повышенной плотностью торфа в среднем была около 15 см. Магнитометрические измерения (Irs) позволили обнаружить, что горизонт торфа,

образовавшийся в районе 536 года, содержал повышенное количество минерального вещества (рис. 1а, б).

Микроанализ, проведенный с помощью микроанализатора Тескан Вега 2, показал, что этот горизонт (по сравнению с другими горизонтами) обогащен относительно мелкими (10–0.1 мкм) ферросиликатными микросферами (рис. 2а - д), предположительно вулканического происхождения. Такие частицы, в отличие от органических могут в существенной степени определять значения величины Irs. Частицы, имеющие в основном алюмосиликатный состав, часто содержат наноразмерные выделения магнетита и проявляют магнитные свойства. Аналогичные частицы были выделены нами из вулканического пепла (вулкан расположен на Северном Кавказе, рис. 2 е, оптический микроскоп). Вышележащие горизонты (10–20 см) обладали повышенной плотностью. При этом особенности их плотности определялись не количеством минерального вещества, а были связаны с биотическими изменениями.

Исследование торфяных толщ позволило установить, что событие 536 года сопровождалось повышенным выпадением ферросиликатных частиц и изменениями биоты. Судя по мощности горизонта, обладающего повышенной плотностью, интервал между изменением и восстановлением биоты составлял 100–200 лет. Можно предположить, что эффузивный магматизм оказал влияние на минералогический состав горизонтов торфа на глубине 120 и 105 см. При этом мелкие (менее 10 мкм) ферросиликатные частицы могли переноситься воздушными массами. Такое предположение кажется логичным, поскольку при западно–восточном переносе относительные изменения Irs в отложениях Ярославской области были выше, чем в отложениях Кемеровской области. Тем не менее, наше исследование не позволяет полностью исключить космогенную причину катастрофы 536 года.

Возможным механизмом происхождения мелких алюмосиликатных частиц может быть не только выброс с вулканическими пеплами, но и их дополнительная диспергация молниями, возникающими в пепловых облаках (Чернева и др., 2013). Обилие алюмосиликатных шариков, обнаруженных нами в торфе, может быть индикатором вулканического извержения 536 года.

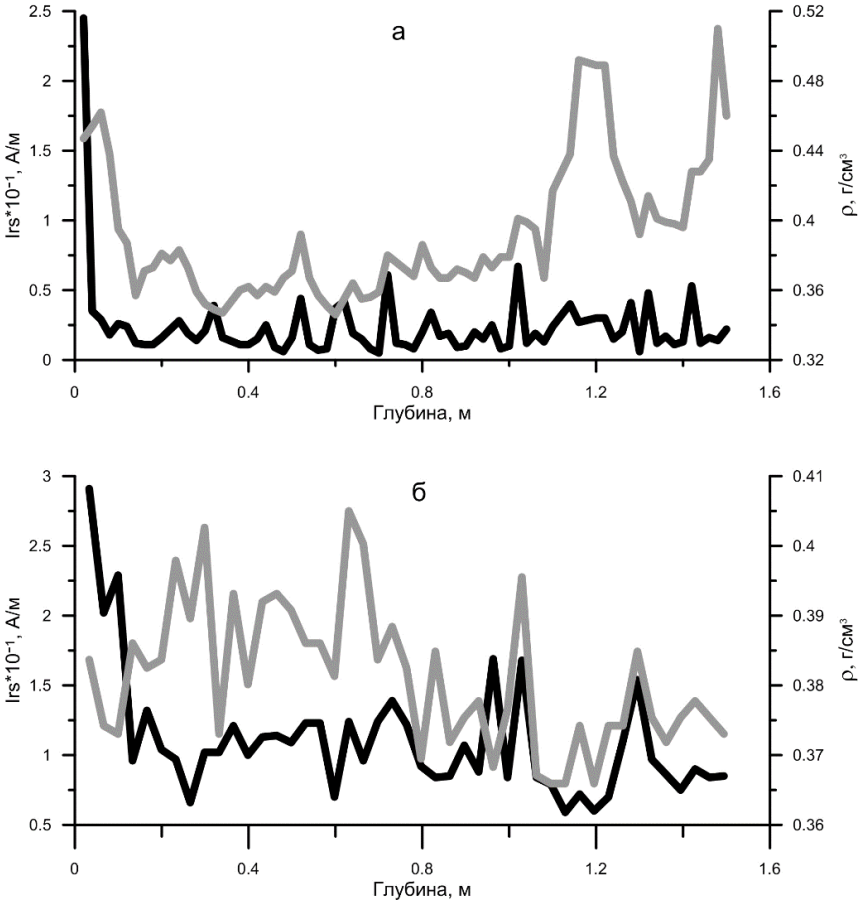



**Рис. 1.** Изменения Irs (черная кривая) и ρ (серая кривая) по мощности торфяных толщ в Кемеровской (а) и Ярославской областях.

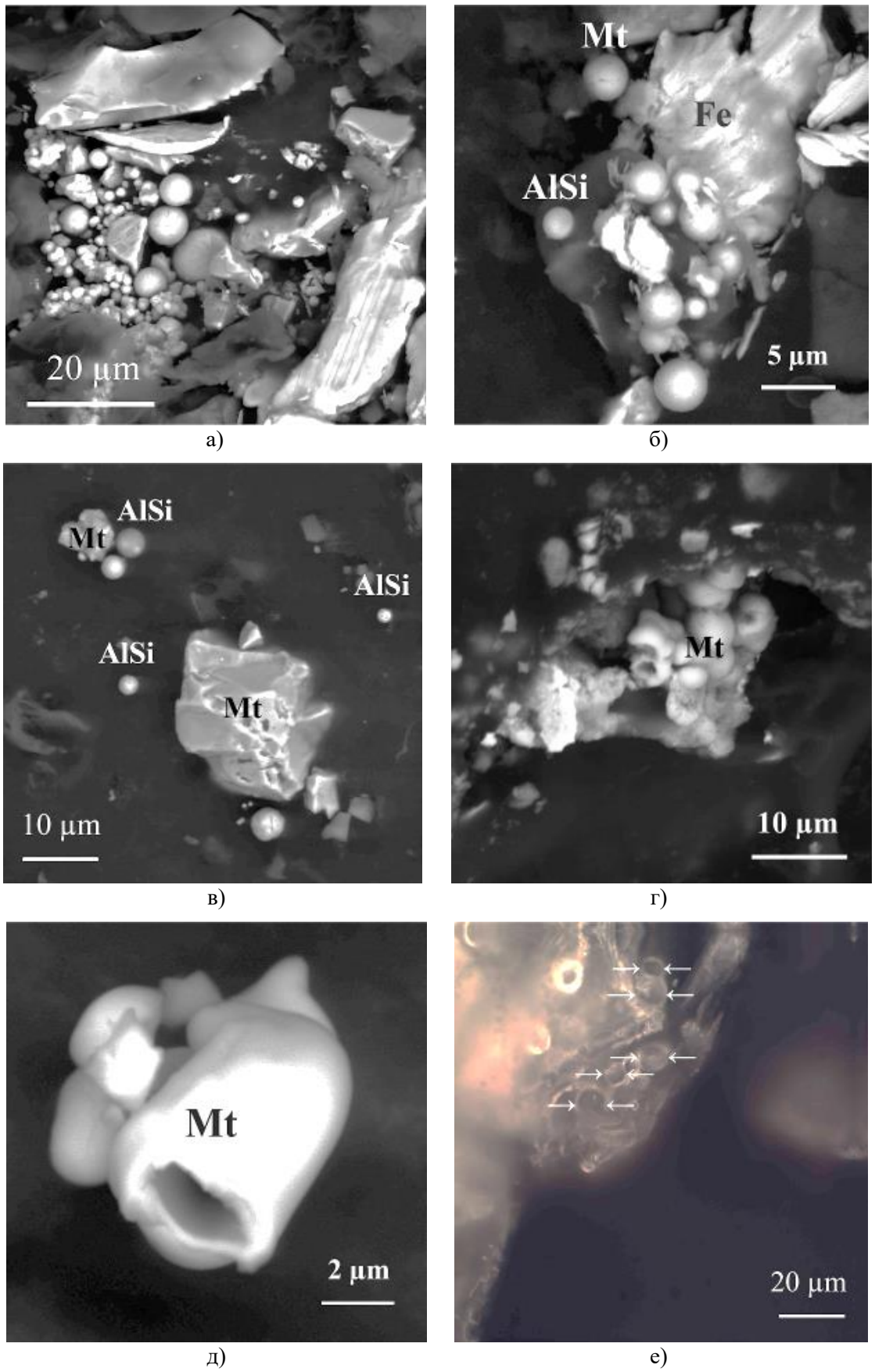



**Рис. 2:** а) общий вид выделенных минеральных частиц, микросферы и самородное железо, Mt; б) алюмосиликатные (AlSi) с примесью железа и Mt микросферы и самородное Fe; в) AlSi микросферы и вулканический Mt; г) группа мелких магнетитовых микросфер; д) отдельные частицы Mt; е) AlSi микросферы из вулканического пепла, вулкан Северного Кавказа.

*Работа выполнена по госзаданию ИФЗ РАН.*

**Литература**

Баренбаум А.А. Возможный механизм нагрева пород литосферы галактическими кометами // Уральский геологический журнал. 2013. № 1 (91). С. 21-39.

Чернева Н.В., Мельников А.Н., Holzworth R.H, Иванов А.В., Дружин Г.И., Фирстов П.П. Идентификация молний с облаками пепла эксплозивных извержений Камчатки. Солнечно-земные связи и физика предвестников землетрясений. VI международная конференция 9 - 13 сентября 2013 г., с. Паратунка, Камчатский край. Сборник тезисов докладов VI Международной конференции. Петропавловск-Камчатский, 2013 г. С. 362-367.

Larsen L.B., Vinther B.M., Briffa K.R., Melvin T.M., Clausen H.B., Jones P.D., Siggaard-Andersen M.-L., Hammer C.U., Eronen M., Grudd H., Gunnarson B.E., Hantemirov R.M., Naurzbaev M.M., Nicolussi K. New ice core evidence for a volcanic cause of the A.D. 536 dust veil // Geophys. Res. Letters. 2008. V. 35. L04708. doi: 10.1029/2007GL032450.

Siebert L., Simkin T. Volcanoes of the World. 2002. URL: http://www.volcano.si.edu/gvp/world/

УДК 550.42

# ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРОГЕНА БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ, МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И СПОСОБЫ ИЗУЧЕНИЯ

**Бугаев И.А.[2], Бычков А.Ю.[1], Калмыков Г.А.[1], Калмыков А.Г.[1]**
*[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, [2]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, (Iliabougaev@gmail.com)*

# MINERAL-COMPONENT MODEL OF BAZHENOV FORMATION OF SURGUT ARCH (WESTERN SIBERIA)

**Bugaev I.A.[2], Bychkov A.Y.[1], Kalmykov G.A.[1], Kalmykov A.G.[1]**
*[1]Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow, [2]V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS (Iliabougaev@gmail.com)*

**Abstract**: The Bazhenov Formation is the main source rock containing up to 25-35 wt % kerogen, which is converted into oil and gas throughout its geological history. However, the characteristics of kerogen, such as composition and structure, are poorly understood. This work is devoted to the problem of efficient extraction of kerogen and assessment of some of its characteristics.As a result of a complex of studies, a modified method of kerogen extraction was developed, which includes the sequential dissolution of hydrocarbon compounds and the mineral matrix of the rock. The influence of various stages on the residual composition of rocks is shown, and some results are demonstrated that make it possible to differentiate kerogen by chemical structure. However, the problem of kerogen release has not been completely resolved; further research is needed to achieve a better result.

*Keywords: oil source rocks, Bazhenov formation, kerogen, shale oil, hydrothermal conditions*

Баженовская свита, как нефтематеринская толща изучается многими учеными на протяжении уже нескольких десятков лет. В ней содержится большое содержание керогена, достигающее до 25-35 мас. %, который диагенезе и катагенезе, на протяжении его геологической истории превращается в нефть и газ. Баженовская свита накапливалась при различных условиях. Осадконакопление происходило при изменении морских обстановок, трансгрессии и регрессии бассейнов, окислительно-восстановительных условий, привнос терригенного материала из прибрежных и глубоководных частей моря. В результате таких изменений происходила смена органического вещества (растительного детрита, планктона), которые в результате геологической деятельности превращался в кероген разного состава. При этом степень преобразования ОВ по территории разнится, в результате чего количество углеводородного сырья, как в самой свите, так и в вышележащих отложениях варьирует в широком интервале.

Кероген – твердая часть органического вещества, нерастворимая в органических растворителях, имеющая сложное химическое строение и обладающее потенциалом для генерации углеводородных соединений в будущем. При этом кероген в настоящее время изучен недостаточно, в связи, с чем предсказания ресурсного потенциала, равно как и особенностей формирования баженовской свиты обладают недостаточной точностью. Для решения этой проблемы используется выделение и исследование керогена различными разрушающими методами. Исследование включает в себя и определение элементного состава, количество алифатических и ароматических углеводородов, двойные и тройные связи и другие характеристики. Данная работа посвящена выделению и изучению керогена и изменение его состава в зависимости от минеральной матрицы породы.

Цель работы – разработка модифицированной методики по выделению керогена из пород баженовской свиты и изучение его характеристик.

Возможные методы изучения: определение состава (CNHSO) и структуры керогена, пиролиз, ЯМР-спектроскопия, расчет энергии деструкции керогена и гидротермальный термолиз для определения потенциала и степени зрелости породы.

По современной классификации ресурсы и запасы баженовской свиты подразделяют на подвижную нефть, сорбированные углеводороды и нефтегенерационный потенциал керогена (Рис. 1).

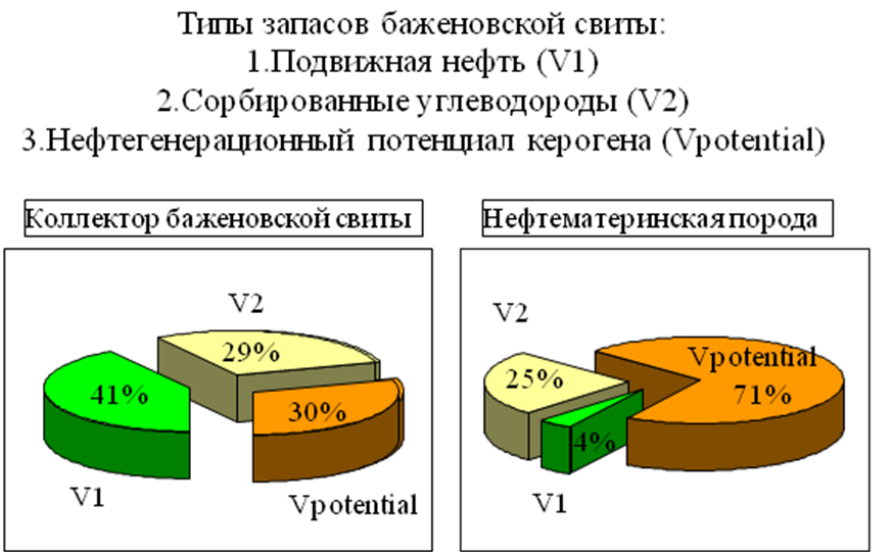



**Рис. 1**. Ресурсы и запасы баженовской свиты.

Основные проблемы при выделении керогена связны с тем, что ОВ образует с другими компонентами органоминеральные комплексы. Минералы, находящиеся в породе, образуют тонкие срастания с органическим веществом, что мешает их более полному удалению. Выбор реагентов должен позволять сохранить структуру и состав керогена.

В строении баженовской свиты принимают участие кремнистые породы, карбонатные породы, а также породы смешанного состава, такие как глинисто-кремнистые, карбонатно-глинисто-кремнистые и прочие (Балушкина, 2009; Балушкина и др., 2013)

Для баженовской свиты характерно большое количество кремневых пород, в которых практически весь кремнезем имеет биогенную природу. Основные проблемы при выделениb керогена связны с тем, что ОВ образует с другими компонентами органоминеральные комплексы. Минералы, находящиеся в породе, образуют тонкие срастания с органическим веществом, что мешает их более полному удалению. Поэтому выбор реагентов для воздействия на ОВ очень важен и должен позволять сохранить структуру и состав керогена. На первом этапе происходит удаление битумоидов путем экстракции, после чего происходит растворение всей минеральной матрицы. Еще одна проблема при изучении керогена состоит в том, что органика преобразуется, в том числе в результате бактериальной деятельности, из-за чего частично минералы могут оказаться внутри самого керогена, что делает их неизвлекаемыми. Основной принцип выделения керогена связан с его уникальной химической стойкостью. Органическое вещество осадочных пород практически не взаимодействует с неокисляющими минеральными кислотами. В результате была разработана модифицированная методика выделения керогена, включающая в себя последовательное растворение углеводородных соединений, карбонатов, глинистого и кремнистого материала, потом дорастворение того, что могло быть покрыто глинистыми и кремнистыми минералами и удаление пирита. Схема выделения керогена представлена на Рис. 2.

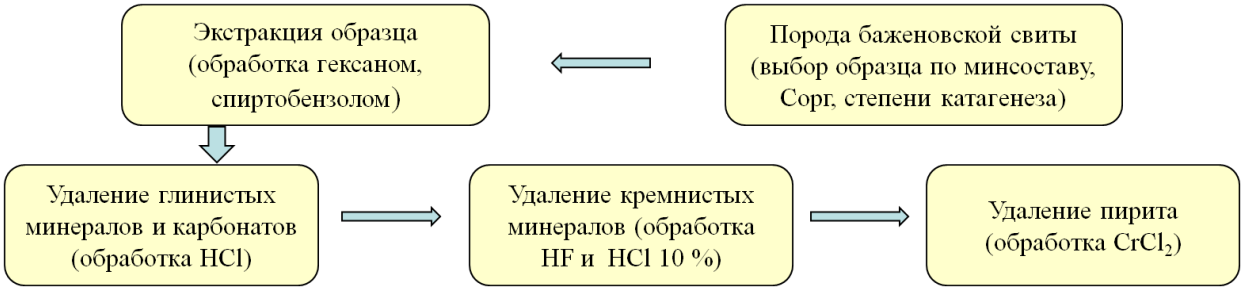



**Рис. 2.** Поэтапное выделение керогена из пород баженовской свиты.

После выделения керогена были проведены исследования, результаты которых показавают влияние различных стадий на остаточный состав пород, продемонстрированы некоторые

результаты, позволяющие дифференцировать кероген по химическому строению. Однако проблема выделения керогена не решена полностью, необходимы дальнейшие исследования, чтобы добиться лучшего результата. Для проверки качества выделения, определения оставшихся нерастворенных компонентов минеральной матрицы и выявления, возможных, новообразованных минералов, полученный кероген анализировался на растровом электронном микроскопе с рентгеноспектральным микроанализом. По полученным результатам выявлено образование новых фторсодержащих компонентов и нерастворенного пирита (Рис. 3).

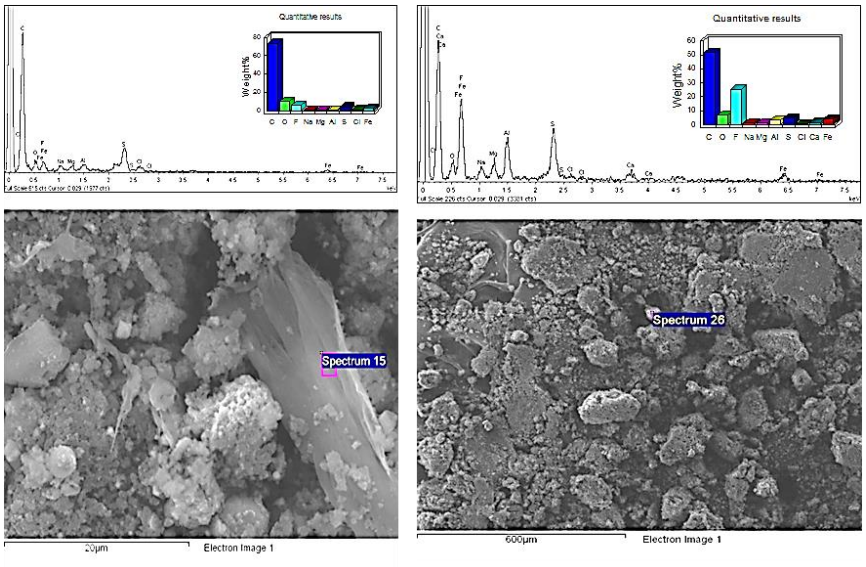



**Рис. 3.** Проведение исследований методом РЭМ на выделенном керогене.

Анализ CNHS позволяет получить соотношения показателей H/C и O/C оценить степень катагенеза органического вещества, тип керогена и определить его нефтегенерационный потенциал. Нанесенные координаты полученных точек показывают, что в основном кероген является типом II-S, с высоким содержанием H/C и низким O/C, в морских резко восстановительных обстановках с переходом в тип III, в котором преобладают остатки высших наземных растений с низким содержанием H/C и высоким O/C (Рис. 4).

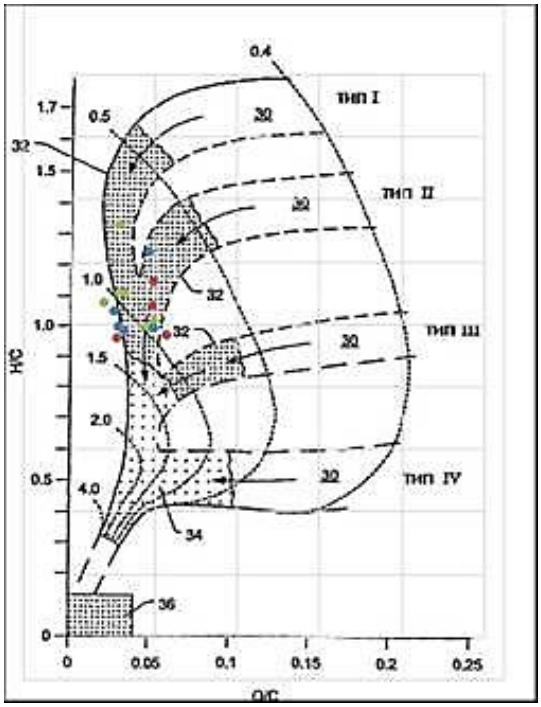



**Рис. 4.** Соотношения показателей H/C и O/C в образцах баженовской свиты, нанесенные на диаграмму Ван-Кревелена: красный – скв. А, синий – скв. Б, зеленый – скв. В.

Исследования ЯМР-спектроскопии позволили получить качественную и количественную информацию о смеси органических соединений, извлечь дополнительную информацию о составе образцов нефти, такие как соотношение ароматических и алифатических структур, что показывает на тип органического в исследуемых образцах керогена (рис. 5).

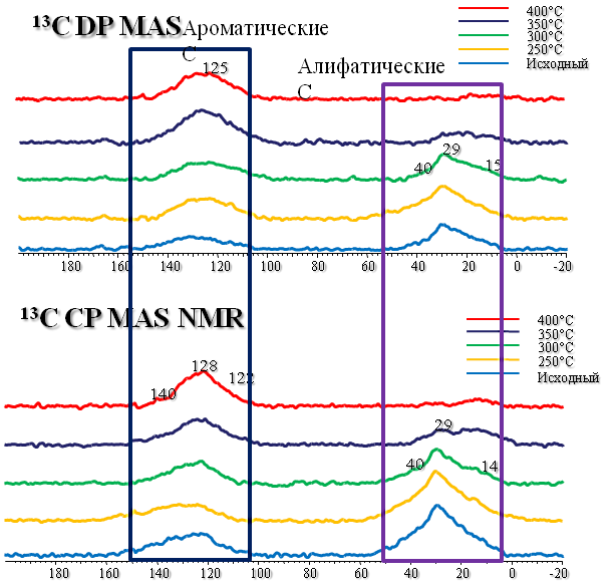



**Рис. 5.** Соотношение ароматических и алифатических структур, как важнейший показатель типа органического вещества, при использовании ЯМР-спектроскопия.

- ✓ По результатам исследования, в зависимости от содержания органического вещества и содержания пирита в породе, количество выделенного керогена составляет 65-100 %.
- ✓ Определение элементного состава и плотности керогена.
- ✓ Восстановление структуру разных степеней зрелости.
- ✓ Выделение керогена позволяет изучить строение и природу керогена по площади, восстановить условия формирования свиты с точки зрения зон обитания разных живых организмов, повысить точность геологических и бассейновых моделей, увеличить эффективность предсказания новых месторождений.

**Заключение:** Разрабатывая методику извлечения и изучения структуры керогена в породах БС необходимо учесть решения следующих задач: выбор образцов по минерально-компонентному составу, с повышенным содержанием органического вещества, минимальным количеством пирита, степень зрелости керогена, определение наилучших физико-химических параметров. Для решения поставленных задач необходимо детальное изучение большого количества образцов, изменения способа воздействия неорганических кислот на минеральную матрицу пород, без изменения химической структуры керогена, проведение экспериментов по влиянию паров реагентов и температурного режима.

**Литература**

Баженова О.К., Бурлин Ю.К. и др. Геология и геохимия нефти и газа Москва – 2000 г., 384 стр.

Балушкина Н.С., Калмыков Г.А., Кирюхина Т.А., Коробова Н.И., Корост Д.В., Соболева Е.В., Ступакова А.В., Фадеева Н.П., Хамидуллин Р.А., Шарданова Т.А. Закономерности строения баженовского горизонта и верхов Абалакской свиты в связи с перспективами добычи нефти из них. // Геология нефти и газа 2013 - № 3 - с. 48-61

Калмыков Г.А., Балушкина Н.С. Модель нефтенасыщенности порового пространства пород баженовской свиты Западной Сибири и ее использование для оценки ресурсного потенциала. М.: ГЕОС, 2017, 247 с.

УДК 553.22+551.2

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ (ТИТАНОМАГНЕТИТА, ЗОЛОТА) ИЗ ПРИБРЕЖНО-МОРСКИХ И ТЕХНОГЕННЫХ РОССЫПЕЙ ЮГА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ

**Молчанов В.П.[1], Медков М.А.[2]., Юдаков А.А.[2]**
*[1]Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Россия, [2]Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия (vpmol@mail.ru)*

# INVESTIGATION OF THE POSSIBILITIES OF EXTRACTING USEFUL COMPONENTS (TITANOMAGNETITE, GOLD) FROM COASTAL-MARINE AND MAN-MADE PLACERS IN THE SOUTH OF THE RUSSIAN FAR EAST

**Molchanov V.P.[1], Medkov M.A.[2], Yudakov A.A.[2]**
*[1]Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia, [2]Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the RAS, Vladivostok, Russia (vpmol@mail.ru)*

**Abstract.** The basics of the original technology for the development of man-made and beach placers of the Krinichny node (south of Primorye) have been developed. At the same time, methods of processing titanomagnetites using powder metallurgy techniques, as well as leaching of precious metals with thiocarbamide-thiocinate solutions with their simultaneous demercurization were used. The use of this scheme for extracting useful components from placer material will allow to involve numerous man-made and offshore placers in the south of the Russian Far East into industrial circulation in compliance with resource-saving principles and without causing significant damage to the environment.

*Keywords*: *coastal-marine and man-made placers, titanomagnetite, gold, pyro-hydrometallurgy, ecology*

Приморье относится к числу наиболее старых районов золотодобычи России. Интенсивная эксплуатация россыпных месторождений золота на протяжении многих веков привела к истощению их геологических запасов, что не могло не отразиться на резком снижении объемов добычи благородных металлов (БМ). Вместе с тем, есть весомые основания полагать, что золотой потенциал Приморья далеко не исчерпан. Одним из альтернативных источников БМ являются техногенные россыпи (отходы старой золотодобычи), поскольку в процессе эксплуатации извлекались, в основном, лишь крупные частицы свободного металла (освобожденного от горной породы), а мелкие и тонкие, на долю которых приходится не менее половины первоначальных запасов БМ объектов, терялись в отвальных хвостах обогащения. Известно, что многие россыпи региона являются комплексными, вмещая, помимо золота, другие минералы, содержащие полезные компоненты (титаномагнетит), в том числе и связанное золото, заключенное внутри зерен этих минералов. При отработке россыпей такие полезные компоненты также перемещались в хвосты из-за несовершенства технологий обогащения. Другим потенциальным резервом БМ являются металлоносные россыпи Приморского шельфа. Современные методы извлечения полезных компонентов создают предпосылки к переоценке всех этих объектов с целью их комплексного освоения без нанесения серьезного ущерба окружающей среде.

Основной целью наших исследований является создание на основе надежной минералого-геохимической информации основ малоотходной технологии максимально полного извлечения полезных компонентов из прибрежно-морских и техногенных россыпей Криничного узла с использованием методов пиро-гидрометаллургии. Разработанные технические решения создадут предпосылки к промышленному освоению этих объектов без нанесения серьезного ущерба окружающей среде.

В качестве базового объекта исследований избрана генетически единая россыпная система Криничного узла: аллювиальная россыпь р. Б. Рудневка и пляжная россыпь бухты Руднева, аккумулирующие значительные ресурсы золота и титаномагнетита (Патык Кара, 2008). Внимание к россыпепроявлениям узла привлечено их благоприятным географическим положением в густонаселенном прибрежном районе юга Приморского края (близ города Находка) и развитой инфраструктурой, обеспечивающей эффективность использования современных технологий извлечения полезных ископаемых. Самородное золото добывалось здесь задолго до прихода первых русских землепроходцев (Анерт, 1928). Весьма активно добыча велась и в послереволюционное время. В итоге многовековой эксплуатации аллювиальная россыпь была полностью отработана.

При этом извлечение драгоценного метала долгое время производилось с помощью технологий, основанных на применении ртути. В последнее десятилетие эксплуатации (до середины 90-х годов прошлого столетия) окончательные доводочные операции осуществлялись на шлихообогатительных установках, где извлечение самородного металла осуществлялось с использованием концентрационных столов и, опять же, металлической ртути. Все это привело к образованию значительных скоплений отвальных хвостов золотодобычи объемами в многие тысячи куб. метров с высокими концентрациями ртути. Возникла проблема – могут ли эти отходы быть вполне доступным сырьем для промышленной деятельности либо только одним из существенных источников загрязнения окружающей среды. Вопрос этот весьма актуален вследствие того, что р. Б. Рудневка используется для водоснабжения ряда населенных пунктов, а морской пляж бухты Руднева в летнее время является зоной массового отдыха.

Для решения поставленных задач потребовалось выполнить комплекс минералогических и технологических исследований. В пределах изученных россыпей было отобрано десять крупнообъемных проб (техногенная – пять, прибрежно-морская - пять) весом до 500 кг каждая, которые и послужили предметами исследований. Отобранные шлиховые пробы предварительно прошли гравитационное обогащение с последующим разделением посредством магнитной и электромагнитной сепарации на магнитную, электромагнитную и немагнитную фракции. Полученный гравитационный концентрат техногенных скоплений характеризуется высоким выходом магнитной фракции (до 80 %), низким – электромагнитной (18-19 %) и немагнитной (1-2 %).

Магнитная фракция по химическому составу отвечает высокотитанистой разновидности магнетита с низким уровнем накопления хрома. Доля посторонних примесей мала. В электромагнитной фракции, помимо ильменита, составляющего основу материала, отмечаются единичные зерна хромита. Неэлектромагнитная фракция, в сущности, представляет собой смесь циркона и сфена (75-80 % от общей массы) при ведущей роли первого. Из рудных минералов преобладают сульфиды (в основном пирит, сфалерит, галенит), в меньших количествах присутствуют киноварь, минералы висмута, самородное золото и металлическая ртуть.

Вещественные характеристики черного шлиха из пляжной россыпи идентичны аналогам из старых отвалов.

Комплексному освоению техногенных и пляжных россыпей может помочь малоотходная технология извлечения полезных компонентов с использованием методов пиро-гидрометаллургии. В качестве исходных продуктов при исследованиях использовался шлиховой материал магнитной и неэлектромагнитной фракций, концентрирующих основную массу соответственно титаномагнетита и циркона, золота, металлической ртути. В процессе переработки титаномагнетитового концентрата использовались приемы порошковой металлургии, а БМ в свою очередь извлекались с применением гидрометаллургических схем.

Пирометаллургия. Основным рудным компонентом россыпи бухты Руднева является титаномагнетит $nFeTiO_4 \cdot (1-n)Fe_3O_4$ (Buddington et al, 1964), который наблюдается в виде округлых зерен нарушенных октаэдров и остроугольных обломков и представляет собой твердый раствор с изоморфным вхождением титана в решетку магнетита. Наряду с титаномагнетитом в шлиховом материале присутствуют в незначительном количестве оксиды и силикаты в виде ильменита и пироксенов, причем ильменит ($FeTi0_3$) образует зерна с хорошо выраженными кристаллографическими формами в виде пластинчатых гексагональных кристаллов.

Технологический процесс переработки магнитной фракции песков методами порошковой металлургии (Molchanov et al., 2019) включает обогащение шлиха, тонкий помол, восстановление концентрата, прессование и спекание порошкового материала. Для удаления немагнитных составляющих применялась двухкратная магнитная сепарация. В результате из песка был выделен богатый железом титаномагнетитовый концентрат следующего состава: $Fe_3O_4$ - 85,32 мас.%, $TiO_2$ - 8,25, MnO - 0,57, $V_2O$ - 0,47, $Cr_20_3$ - 0,06, $Zr0_2$ - 0,02 мас.%.

Для получения металлической фазы титаномагнетитовый концентрат подвергается восстановительному отжигу в водороде. Восстановление титанового компонента (ульвошпинели) водородом можно представить элементарными превращениями: $Fe_2TiO_4 \rightarrow FeTiO_3 + Fe$ м$\rightarrow$Fe м + $TiO_2$. Эти химические превращения выполняются в условиях медленного образования продуктов реакции, когда успевают сформироваться фазы соответствующего состава. В экспериментальных исследованиях изучено влияние режимов обработки титаномагнетитового концентрата на процесс его восстановления. Пробы по 5-10 г. обрабатывались в среде водорода при температурах 750-10000 С в течение одного-трех часов. Установлено, что в процессе восстановительного отжига масса

титаномагнетитового концентрата спекается, образуя агломерат, прочность которого возрастает с температурой отжига. Поэтому обработанные пробы порошка необходимо подвергать дроблению на шаровой мельнице. Обработанный при температуре 7500 С порошок не спекается, и после трех часов реакции удается получить полностью металлизованное железо. Из полученного порошка путем холодного прессования при удельном давлении 7 т/см$^2$ и спекании в вакууме при температуре 11500 °С изготавливались образцы. Микрозондовое исследование металлографических шлифов спекшегося материала показывает четко дифференцируемую структуру сплава из двух фаз: железа, содержащего титан, и фазы, образованной оксидами титана, ванадия, алюминия, магния и других элементов.

В результате выполненных экспериментов из титаномагнетита удалось получить высоколегированные порошки железа различной дисперсности, обладающие высокой сыпучестью и имеющие подходящую для дальнейших переделов структуру, что особенно актуально в связи с возрастающим дефицитом эффективных инструментальных материалов.

Одним из путей решения этой проблемы является создание композиционных материалов на базе титаномагнетитового концентрата, в частности таких, в которых связующей фазой является железо, а остальные компоненты представлены оксидами, карбидами и карбо-нитридами других металлов. Такой материал обладает высокой гомогенностью структуры, однородностью свойств, равномерной усадкой, точным воспроизведением заданной конфигурации, по износостойкости способен конкурировать с абразивными материалами типа карбидосталей. По теплофизическим свойствам материал сопоставим с жаростойкими сплавами ферритного состава. К его достоинствам относятся сочетание высокой температуры плавления с малым коэффициентом термического расширения и высокой коррозионной устойчивостью.

Гидрометаллургия. После прохождения стадии электромагнитной сепарации немагнитные составляющие гравитационного концентрата, включающие основную массу золота и металлической ртути, послужили исходным сырьем для гидрометаллургических исследований, основанных на растворении полезных компонентов активными реагентами при контакте с выщелачивающими растворами. Обычно выщелачивание БМ осуществляется с помощью цианидов, что сопряжено со значительным ухудшением экологической обстановки (Лодейщиков, 2012). Ранее нами установлено (Molchanov et al., 2020), что золото из указанного вида сырья эффективно извлекается при выщелачивании тиокарбамидно-тиоцинатными растворами. Поскольку широкому промышленному использованию тиокарбамидного растворения БМ препятствует относительно высокая цена тиокарбамида и его потери на стадиях фильтрации и извлечения золота, предложен процесс извлечения золота из тиокарбамидных растворов с использованием жидкостной экстракции, как возможного способа снижения потерь тиокарбамида при переработке золотосодержащих концентратов. Кроме того, использование жидкостной экстракции на стадии извлечения золота и серебра из растворов выщелачивания, позволяет селективно извлекать благородные металлы с дополнительным отделением от примесей. Единственная проблема, которая возникает в этом случае – это вывод накапливающихся в обороте Fe, As, и Cu. Тем не менее, эта проблема разрешима, поскольку технология предусматривает полную нейтрализацию оборотных растворов известью после пяти – семи циклов выщелачивания для снижения общего солевого фона.

В качестве экстрагентов были использованы трибутилфосфат (ТБФ), дифенилтиомочевина (ДФТМ) и их смесь. Установлено, что образующаяся в процессе выщелачивания тиокарбамидные комплексы золота практически не экстрагируются индивидуальными экстрагентами и слабо экстрагируются смесью ДФТМ с ТБФ. Вместе с тем золото экстрагируется ТБФ, а также смесью ДФТМ с ТБФ с высокими коэффициентами распределения при введении в тиокарбамидные растворы тиоцинат-ионов. При этом установлено, что выделение тиоцината натрия в тиокарбамидные растворы не ухудшает показатели извлечения золота на стадии выщелачивания и, что особенно важно, экстракция не сопровождается переходом в органическую фазу тиокарбамида, поскольку золото экстрагируется в форме тиоцинатных комплексов. Таким образом, использование жидкостной экстракции на стадии извлечения золота из растворов выщелачивания позволяет избежать потерь тиокарбамида.

Необходимо отметить, что при наличии в растворах выщелачивания ртути, последняя почти полностью переходит в органическую фазу. В этой связи нами предпринята попытка выделения всех металлов из органической фазы, минуя стадию промывки. Проведенные исследования показали, что наиболее эффективно металлы из органической фазы осаждаются боргидридом натрия. Так, при обработке экстракта раствором, содержащим 0,5 моль/л $NaBH_4$, на границе раздела фаз появляется черный осадок. При этом экстрагент не разрушается и не теряет способности

экстрагировать БМ. Отфильтрованный межфазный осадок после промывки концентрированной азотной кислотой подвергался окислительной плавке. Сквозное извлечение золота по вышеуказанной схеме достигает 91 %.

Таким образом, в результате проведенных работ разработаны основы оригинальной малоотходной технологии извлечения полезных компонентов из шлихового материала техногенной и прибрежно-морской россыпей с использованием комплекса методов гравитации, электромагнитной сепарации и пиро - гидрометаллургии. На первом этапе исходные пески прошли гравитационное обогащение с последующим разделением магнитной и электромагнитной сепарацией на магнитную, электромагнитную и немагнитную фракции. На втором - магнитный материал, представленный титаномагнетитом, прошел тонкий помол, восстановительный обжиг в водороде и спекание порошкового материала. На третьем этапе немагнитные составляющие, которые включают основную массу золота и ртути, послужили исходным сырьем для воздействия тиокарбамидно-тиоцинатным растворов. Применение этой схемы переработки металлоносных песков позволило не только получить самородное золото и порошки железа различной дисперсности, но и провести демеркуризацию шлихов. Внедрение этой малоотходной технологии обогащения позволит впервые вовлечь в промышленный оборот многочисленные техногенные и пляжные россыпи юга Дальнего Востока с соблюдением ресурсосберегающих принципов и без нанесения существенного урона экологической обстановке.

**Литература**

Анерт Э.Э. Богатство недр Дальнего Востока. Хабаровск: Книжное дело, 1928. 923 с.

Лодейщиков В.В. Возможности и перспективы промышленного использования нецианистых растворителей золота и серебра. // Золотодобыча. 2012. № 166. С. 8-13.

Патык Кара Н.Г. Минерагения россыпей: типы россыпных провинций. Москва: ИГЕМ РАН, 2008. 528 с.

Buddington A.F., Lindsley D.H. Irontitanium oxide minerals and synthetic equivalents // Journal of Petrology. 1964. № 5. 310–357.

Molchanov V.P., Yudakov A.A. Industrial processing of coastal-marine placers of titanomagnetite. Marine science and technology for sustainable development. Vladivostok: POI FEB RAS. 2019. 101 p.

Molchanov V.P., Yudakov A.A., Medkov M.A. Eco-friendly technology of commercial components (titanium, cold) recovering. Procedia Environmental Science, Engineering and Management. 2020. 8 (2), 389-395

УДК 620.186.8

# МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА МАГНИТНОЙ И ДОМЕННОЙ СТРУКТУР В МИНЕРАЛАХ ПРИ ПОМОЩИ ФЕРРОКОЛЛОИДА

**Цельмович В.А., Афиногенова Н.А.**
*ГО «Борок» ИФЗ РАН (tselm@mail.ru)*

# MICROSCOPIC DIAGNOSTICS OF MAGNETIC AND DOMAIN STRUCTURES IN MINERALS WITH FERROCOLOID

**Tselmovich V.A., Afinogenova N.A.**
*BGO IPE RAS, (tselm@mail.ru)*

**Abstract.** Application of the magnetic ferrocolloidal liquids on samples with magnetic and nonmagnetic parts in their composition actually visualizes the structure of magnetic particles, namely: magnetite-ilmenite intergrowths, heterophase decay structures, grain distribution of zones with different magnetization, and under certain conditions it is possible to diagnose domain structure, including the determination of the domain walls dimensions. In this paper there are presented overviews of experimental works on the study of the magnetic microstructure of samples from various collections with magnetic fluids and micrographs of the studied structures with magnetic contrast usage obtained with a ferrocolloid application.

*Keywords: ferrocolloid, domain structure, ferrimagnet, magnetic structure*

Магнитные жидкости (МЖ) (коллоидные растворы ферромагнетиков или ферритов в обычных жидкостях) интенсивно исследуются с 70-х годов. Основная особенность МЖ _- это сочетание текучести с большой магнитной восприимчивостью. Это происходит из-за того, что в обычную жидкость внедряется очень большое количество мелких сферических частиц со средним размером 6–10 нанометров, которые являются постоянными наномагнитами. При приближении магнитного поля в МЖ возникают разнообразные структурные и ориентационные фазовые переходы. Межчастичное взаимодействие зависит от концентрации магнитных частиц в растворе.

## Доменная структура

Свойства доменной структуры (ДС) определяют процессы намагничивания и перемагничивания. Магнитная доменная структура – совокупность областей в магнитной подсистеме магнитных материалов, которые связывают микроскопические магнитные характеристики с их макроскопическими свойствами. Магнитная ДС существует при температурах ниже температуры магнитного фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние и в определённых интервалах значений напряжённости внешнего магнитного поля. Равновесная магнитная ДС определяется минимумом полной энергии магнетика, а также энергией обменного взаимодействия, магнитной анизотропией, магнитостатической и магнитоупругой энергиями. Вид магнитной ДС зависит от особенностей магнитной анизотропии (число осей лёгкого намагничивания), ориентации ограничивающих кристалл поверхностей относительно кристаллографических осей, различных дефектов (магнитные и немагнитные включения, дефекты упаковки, дислокации и пр.) (Вонсовский, 1971(а); Вонсовский, 1971(б); Кандаурова и др., 1977; Тикадзуми, 1987).

Представление о магнитных доменах в ферромагнетиках введено П. Вейсом в 1907. При дроблении магнитостатических полюсов на поверхностях образца и при полном замыкании магнитного потока внутри ферромагнетика уменьшается его магнитостатическая энергия, и, как следствие, образуется доменная структура. Магнитная доменная структура возникает лишь в тех случаях, когда энергия, затрачиваемая на её образование, меньше убыли магнитостатической энергии. В кристаллах малых размеров, меньших размера однодоменности rc, реализуется однодоменное состояние. На расстояниях $r < rc$ короткодействующее обменное взаимодействие играет более важную роль, чем дальнодействующее магнитостатическое. С этим связана невозможность образования ДС в кристаллах размерами $r < rc$. Размер доменов в ферромагнетиках $10^{-4}$–$10^{-2}$ см.

Изменение температуры, напряжения, магнитного поля оказывают большое влияние на магнитную ДС в ферромагнетиках. Нагрев и последующее охлаждение образцов могут приводить к изменению их кристаллической структуры и магнитной ДС. В отличие от ферромагнетиков, в ферримагнетиках и антиферромагнетиках существует несколько магнитных подрешёток. В

ферримагнетиках из-за наличия обменного взаимодействия между подрешётками результирующая намагниченность практически не меняется в магнитных полях напряжённостью до 10–100 кЭ. В связи с этим магнитные свойства ферримагнетиков, в частности образование магнитной ДС, оказываются обычно идентичными свойствам ферромагнетиков. В сильных магнитных полях (порядка 100 кЭ) ориентация намагниченностей подрешёток относительно друг друга может измениться: например, коллинеарное положение может стать неколлинеарным.

В антиферромагнетиках на поверхностях нет магнитостатических полюсов, но магнитная ДС в них присутствует. Смежные домены в антиферромагнетиках могут отличаться направлением вектора антиферромагнетизма, а также направлением одной из главных осей тензора деформации. Деформация антиферромагнетика, приводящая к образованию двойниковой магнитной ДС, возникает при температурах ниже точки Нееля. Причины образования магнитной ДС в антиферромагнетиках до конца не выяснены. Магнитную ДС экспериментально наблюдают с помощью метода магнитной суспензии; методов, основанных на эффекте Керра и эффекте Фарадея; электронно-микроскопических методов; метода магнитной нейтронографии и др.

Существует огромное число конфигураций ДС в магнитных кристаллах и аморфных магнетиках. В одном и том же магнитном материале ДС зависит от многих факторов: формы, размеров и кристаллографической ориентации образцов. Научный интерес состоит в том, чтобы в данной огромной вариации конфигураций ДС найти их общие черты и рассчитать количественные параметры ДС в зависимости от фундаментальных магнитных свойств (намагниченности насыщения, анизотропии, обмена) и геометрических характеристик (размеры, форма, ориентация ограничивающих поверхностей). Найденная связь позволяет указать основные закономерности поведения ДС под влиянием внешних воздействий: поля, температуры, механических напряжений и т. д. Это позволяет построить модель ДС с самой низкой энергией (Hubert et al., 1998).

**Метод порошковых фигур Акулова – Биттера**

Метод порошковых фигур Акулова – Биттера (магнитной суспензии) был применен при первых наблюдениях ДС, которые подтвердили её существование и состоит в нанесении на хорошо полированную поверхность магнитного материала магнитной суспензии (взвешенные в жидкости однодоменные частицы магнетита $Fe_3O_4$). Эти частицы притягиваются в область доменных границ, поскольку наибольший градиент поля вблизи края доменов. При этом прорисовываются доменные границы. При наблюдениях магнитной суспензией важна тщательная подготовка поверхности. Один из первых методов визуализации магнитного поля является метод "магнитных опилок" и магнитной суспензии. Этот метод визуализации с помощью мелких (5-20 нм) магнитных частиц, диспергированных в различных средах (магнитные жидкости или суспензии). Оптический контраст создается благодаря концентрации этих частиц в участках с наибольшими градиентами магнитного поля, а также оптической анизотропии, возникающей под действием магнитного поля.

**Практическое применение ферроколлоида в научно-значимых образцах**

Все микрофотографии получены на микроскопе Olympus BX51M.

А) магнетит-ильменитовые сростки. На микрофотографиях (Рис. 1а, б) расположены крупные магнетитовые зерна (темный фон зерна) с ильменитовыми сростками (светлый фон).

Б) структуры гетерофазного распада. На микрофотографиях (Рис. 2) изображены титаномагнетитовые зерна как с начальным этапом гетерофазного окисления (ГФО) - появление ильменита вдоль трещины, по краю зерна, редкими скоплениями под воздействием сторонних факторов, так и хорошо оформленные ламели состава $FeTiO_3$. По данным фотографиям можно определить области катионной диффузии на титаномагнетитовых зернах. Можно легко оценить ширину ламелей ильменита, не прибегая к использованию иного высокотехнологичного оборудования.

В) распределение по зерну зон с различной намагниченностью. Благодаря ферроколлоиду на исследуемом образце создается хорошо визуализируемый цветовой контраст, по которому можно оценить на магнитном зерне зоны с различной намагниченностью. Более темный цвет принадлежит наиболее сильным в магнитном плане зонам магнетита, светлые части принадлежат магнетиту с замещенными вакансиями катионов на примеси, снижающие его намагниченность, а также на являющимся немагнитным ильменит.

**Выводы.** В ходе экспериментальной работы по использованию ферроколлоида на различных природных и синтетических объектах, которые предварительно были тщательно приготовлены и отполированы с помощью паст и алмазных суспензий с микронным размером зерен, нами получены научно-значимые микрофотографии, на которых можно увидеть различные структуры, такие, как:

1. Магнетит-ильменитовые сростки (Рис. 1). 2. Структуры гетерофазного распада (Рис. 2). 3. Начальная стадия ГФО по трещинам зерна ТМ (Рис. 2а). 4. Распределение по зерну зон с различной намагниченностью (Рис. 3б), 5. ДС в титаномагнетитовых зернах из базальта (Рис. 4.) и на поверхности синтетического титаномагнетита (Рис. 5).

Этот метод себя отлично зарекомендовал и имеет такие достоинства, как: сравнительно простая технология, отсутствие больших финансовых затрат, адаптированность к полевым испытаниям, наглядность результатов, быстрота получения результата.

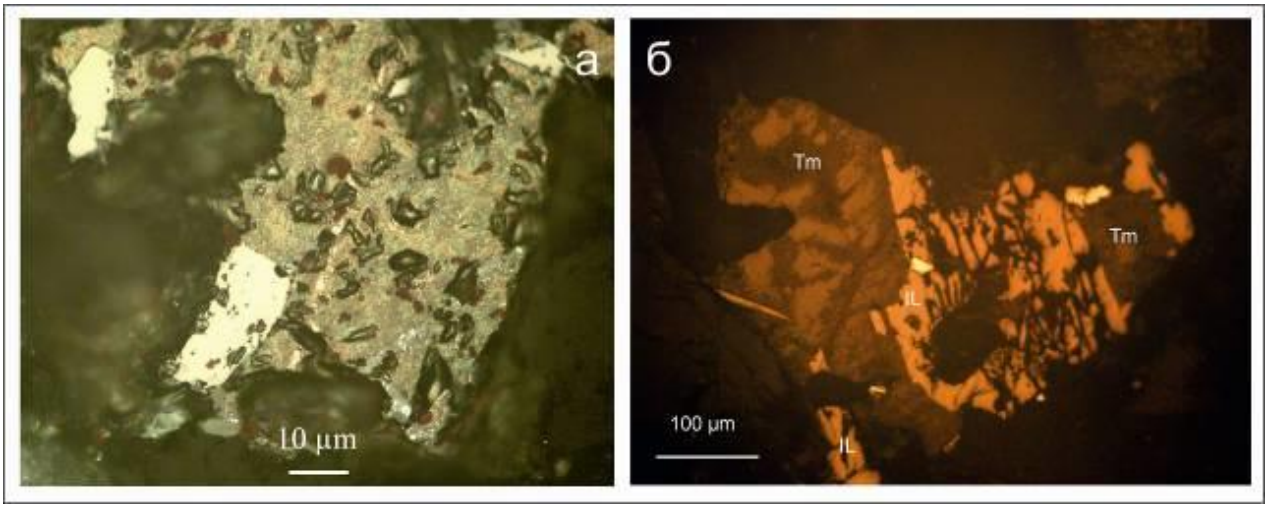



**Рис. 1.** Сростки титаномагнетита и ильменита.

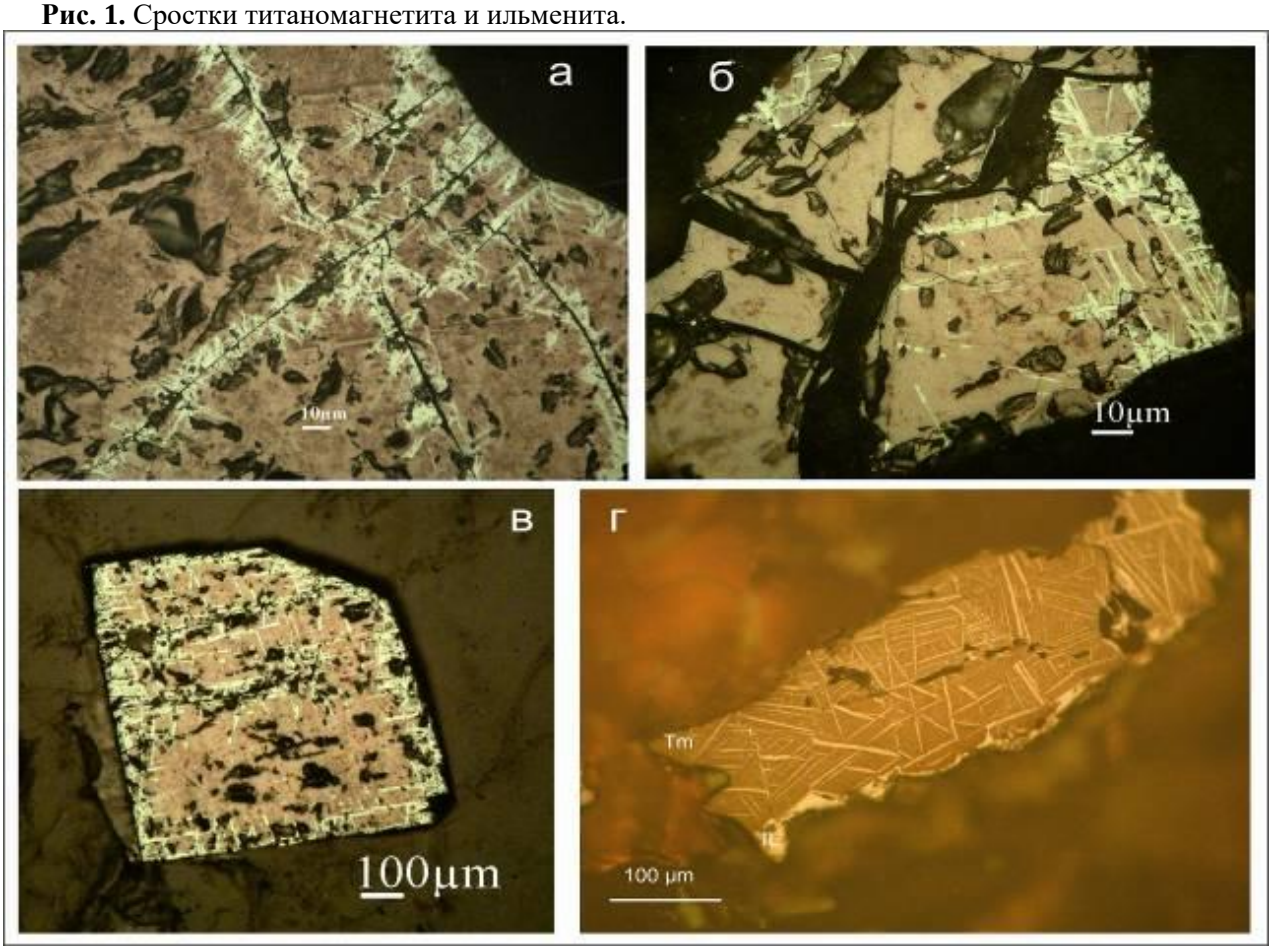



**Рис. 2**. Начальная стадия ГФО по трещинам зерна ТМ а) фрагмент зерна ТМ; б) зерно, окисленное с одной стороны; в) зерно с начальной стадией ГФО по всем краям; г) равномерно ГФО зерно.

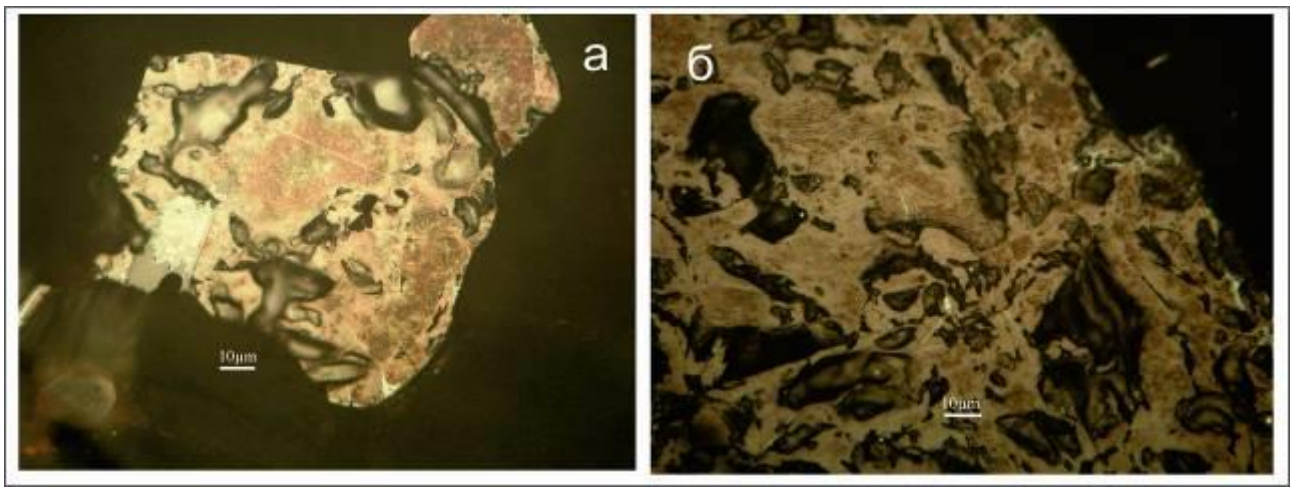



**Рис. 3**. Зерна с начальной стадией ГФО, неоднородной намагниченностью и видимой доменной структурой.

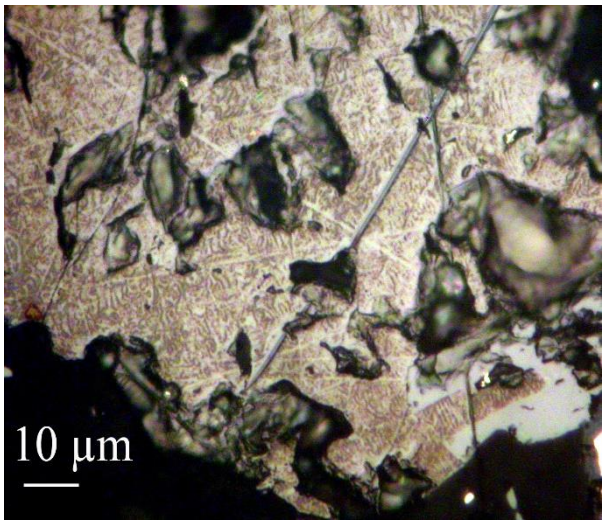



**Рис. 4.** Доменная структура зерна титаномагнетита из базальта.

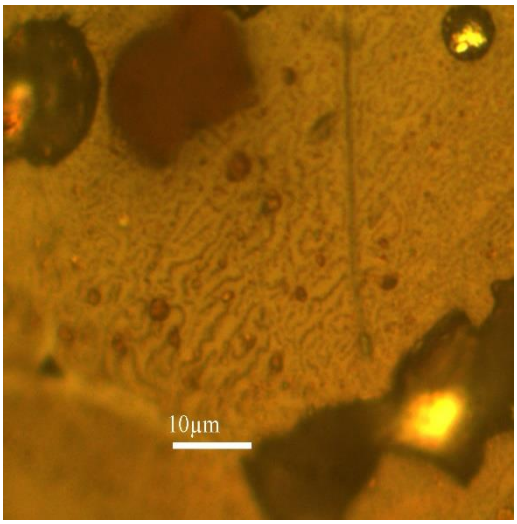



**Рис. 5.** Доменная структура на синтетическом титаномагнетите.

*Работа выполнена в рамках гос. задания ИФЗ РАН.*

**Литература**

Hubert, R. Schäfer, Magnetic Domains**.** The Analysis of Magnetic Microstructures, Springer, 1998. 720 pp., 400 figs.

Вонсовский С.В. Магнетизм. М., Наука, 1971(а), 1031 с.

Вонсовский С.В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро-, и ферримагнетиков. // Москва, Наука, 1971(б) 1, 805 с.

Кандаурова Г.С., Оноприенко Л.Г. Основные вопросы теории магнитной доменной структуры. УрГУ, Свердловск, 1977 г. 135 с.

Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и их при менения. // Москва, "МИР", 1987, 420 с.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ


**А**кимов В.В. 233
Алексеев В.А. 240
Алферьева Я.О. 112
Ананьев В.В. 248
Аранович Л.Я. 94
Афиногенова Н.А. 266
Ахмеджанова Г.М. 124, 127, 248

**Б**адюков Д.Д. 221
Балицкий В.С. 120, 158, 237
Баренбаум А.А. 169
Баталева Ю.В. 5, 61
Белоусова Е.О. 248
Бенделиани А.А. 9
Берковский Е.М. 116
Бинди Л. 9, 45
Бобров А.В. 9, 13, 29, 45
Бондаренко Г.В. 94
Борздов Ю.М. 5, 61, 89
Боровикова Е.Ю. 53, 237
Брай Г.П. 21
Бубликова Т.М. 120, 158
Бугаев И.А. 258
Булатов В.К. 21
Бурова А.И. 13
Бутвина В.Г. 17, 42
Бухтияров П.Г. 81, 94, 98
Бычков А.Ю. 116, 145, 258
Бычкова Я.В. 244

**В**ан К.В. 42, 124, 244
Варламов Д.А. 101, 149, 152
Вирюс А.А. 105, 108
Воробей С.С. 42
Воропаев С.А. 65
Вудланд А. 21

**Г**енералова Е.А. 183
Гирнис А.В. 21
Горбачев Н.С. 25, 33
Горбачев П.Н. 25, 138
Гришакина Е.А. 175, 210

**Д**амдинов Б.Б. 124
Демидова С.И. 179
Долгоносов А.А. 187
Дорофеева В.А. 183
Дубровинский Л.С. 29
Душенко Н.В. 65

**Е**рмолаева В.Н. 149, 152, 244

**Ж**аркова Е.В. 69

**З**аикин П.А. 49
Заикина О.О. 49
Захарова Е.В. 134
Захарченко Е.С. 13, 53, 57, 237
Зиновьева Н.Г. 77, 112

**И**ванов А.А. 187
Иванова М.А. 165
Ирифуне Т. 9, 45
Искрина А.В. 29, 158

**К**алинин Г.М. 149, 152
Калмыков А.Г. 258
Калмыков Г.А. 258
Каргальцев А.А. 73
Квас П.С. 237
Ковальская Т.Н. 149, 152
Ковальский Г.А. 149, 152
Когарко Л.Н. 244
Кононкова Н.Н. 73
Косова С.А. 17
Костюк А.В. 25, 33
Котельников А.Р. 105, 112, 124, 127, 248
Котельникова З.А. 127, 248
Котова Н.П. 252
Кривенко А.П. 187
Криночкина О.К. 248
Кронрод В.А. 190, 194
Кронрод Е.В. 190, 194
Кузин А.М. 161
Кузьмин А.В. 29, 158
Кузюра А.В. 38
Куражковский А.Ю. 254
Кусков О.Л. 190, 194

Куюнко Н.С. 198

**Л**аврентьева З.А. 202, 206
Лаптев Ю.В. 131
Лауринавичус К.С. 187
Лебедев Е.Б. 85
Лиманов Е.В. 42
Лин В.В. 155
Литвин Ю.А. 38, 57
Лубкова Т.Н. 116
Луканин О.А. 69, 73
Люль А.Ю. 202, 206

**М**аксе Л.П. 225
Малик Н.А. 65
Мартынов К.В. 134, 248
Матросова Е.А. 45
Медков М.А. 262
Минаева М.С. 165
Мироненко М.В. 142
Миронов Д.Д. 175, 210
Михайлова А.В. 244
Молчанов В.П. 262

**Н**екрасов А.Н. 25, 33, 94, 138
Николаева И.Ю. 116
Новиков М.П. 138
Новоселов И.Д. 89

**П**авлова Т.А. 214
Пальянов Ю.Н. 5, 61, 89
Перетяжко И.С. 105
Персиков Э.С. 81, 94, 98
Плюснина О.Е. 108

**Р**усак А.А. 73, 77, 112

**С**авина Е.А. 105
Сафонов О.Г. 17, 42
Севастьянов В.С. 65, 187
Семенова Л.Ф. 218
Сенин В.Г. 221
Сеткова Т.В. 53, 120, 158, 237
Сидкина Е.С. 142
Сокол А.Г. 49
Сокол И.А. 49
Спивак А.В. 13, 29, 53, 57, 158, 237
Сук Н.И. 105, 124, 127, 248
Султанов Д.М. 25, 33

**Т**арнопольская М.Е. 116

**Ф**едотенко Т. 29
Фисенко А.В. 218
Фурман О.В. 61

**Х**асанов С.С. 158
Хвостиков В.А. 77, 112
Хёфер Х. 21
Хисина Н.Р. 221
Ходоревская Л.И. 101

**Ц**ельмович В.А. 225, 254, 266

**Ч**айчук К.Д. 149, 152
Чаритон С. 29
Чевычелов В.Ю. 105, 108
Чепуров А.А. 155
Черткова Н.В. 13
Чубаров В.М. 248

**Ш**ныкин Б.А. 187
Шорников С.И. 165, 229

**Щ**екина Т.И. 77, 112

**Ю**даков А.А. 262

**Я**кименко А.А. 145
Яковлев О.И. 229

# ОГЛАВЛЕНИЕ

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ PT ПАРАМЕТРАХ ..... 5**

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОССТАНОВЛЕННЫХ СЕРНЫХ ФЛЮИДОВ НА ПРОЦЕССЫ АЛМАЗООБРАЗОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ СУБДУКЦИИ**
Баталева Ю.В., Борздов Ю.М., Пальянов Ю.Н. ..... 5

**ПРИЗНАКИ КОРОВО-МАНТИЙНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ: РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПРИ 7-24 ГПА.**
Бенделиани А.А., Бобров А.В., Бинди Л., Ирифуне Т. ..... 9

**ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ ИЛЬМЕНИТ-ОЛИВИН-$H_2O$ ПРИ 6 ГПА**
Бурова А.И., Черткова Н.В., Спивак А.В., Бобров А.В., Захарченко Е.С. ..... 13

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ ХРОМИТ-РУТИЛ/ИЛЬМЕНИТ-$K_2CO_3$-$H_2O$-$CO_2$ ПРИ 2.0 ГПА: ПРИЛОЖЕНИЕ К МАНТИЙНОМУ МЕТАСОМАТОЗУ**
Бутвина В.Г., Косова С.А., Сафонов О.Г. ..... 17

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ БРАЙТА В АЛМАЗАХ**
Гирнис А.В., Булатов В.К., Вудланд А., Брай Г.П., Хёфер Х. ..... 21

**ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ FE–S–C**
Горбачев Н.С., Костюк А.В., Горбачев П.Н., Некрасов А.Н., Султанов Д.М. ..... 25

**ПЛАВЛЕНИЕ ГРАНАТ-СОДЕРЖАЩЕГО КАРБОНАТИТА ПРИ ПАРАМЕТРАХ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ (T=950-1400 °C, P=4 ГПА)**
Костюк А.В., Горбачев Н.С., Некрасов А.Н., Султанов Д.М. ..... 33

**ПЕРИТЕКТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОЛИВИНА В СИСТЕМЕ ОЛИВИН–ЖАДЕИТ–ДИОПСИД–ГРАНАТ±(C-O-H) КАК КЛЮЧЕВОЙ МЕХАНИЗМ УЛЬТРАБАЗИТ-БАЗИТОВОЙ ЭВОЛЮЦИИ ВЕРХНЕ-МАНТИЙНОГО МАГМАТИЗМА (ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ 6 ГПА)**
Кузюра А.В. ..... 38

**ОБРАЗОВАНИЕ K-РИХТЕРИТА В ПРИСУТСТВИИ ФЛЮИДА $K_2CO_3$-$NA_2CO_3$-$CO_2$-$H_2O$. ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ 3 ГПА**
Лиманов Е.В., Бутвина В.Г., Сафонов О.Г., Ван К.В., Воробей С.С. ..... 42

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ $MGAL_2O_4$–$MGCR_2O_4$: ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ**
Матросова Е.А., Бобров А.В., Бинди Л., Ирифуне Т. ..... 45

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ**
Сокол А.Г., Заикин П.А., Заикина О.О., Сокол И.А. ..... 49

**КР-СПЕКТРОСКОПИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО БРУНОГАЙЕРИТА ($FE_2GEO_4$) ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 30 ГПА**
Спивак А.В., Боровикова Е.Ю., Сеткова Т.В., Захарченко Е.С.. ..... 53

**ФОРМИРОВАНИЕ И СТАБИЛЬНОСТЬ АРЕНСИТА Г-$FE_2SIO_4$ ПРИ 15-20 ГПА**
Спивак А.В., Литвин Ю.А., Захарченко Е.С. ..... 57

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЫ НА СУЛЬФИДИЗАЦИЮ ОЛИВИНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ**
Фурман О.В., Баталева Ю.В., Борздов Ю.М., Пальянов Ю.Н.. ..... 61

**ОБРАЗОВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГМ ..... 65**

**ИЗОТОПИЯ УГЛЕРОДА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД И ГАЗОВ КАМЧАТКИ**
Воропаев С.А., Малик Н.А., Севастьянов В.С., Душенко Н.В. ..... 65

**РЕДОКС СОСТОЯНИЕ МИНЕРАЛОВ ШПИНЕЛЕВЫХ ЛЕРЦОЛИТОВ – МАНТИЙНЫХ КСЕНОЛИТОВ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ БАЗАЛЬТОВ РАЗЛИЧНЫХ РЕГИОНОВ**
Жаркова Е.В., Луканин О.А. ..... 69

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ МОДЕЛЬНОГО СОСТАВА $SIO_2$-MGO-FEO, В ПРИСУТСТВИИ ГРАФИТА И КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ, ПРИ ВЫСОКИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ**
Русак А.А., Луканин О.А., Кононкова Н.Н., Каргальцев А.А. ..... 73

**ОСОБЕННОСТИ СУБЛИКВИДУСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ВЫСОКОФТОРИСТОЙ МОДЕЛЬНОЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ)**
Русак А.А., Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г., Хвостиков В.А. ..... 77

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ФЛЮИД-РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ ..... 81**

**ИССЛЕДОВАНИЕ СРАВНИТЕЛЬНОГО ВЛИЯНИЯ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ $H_2$ И AR (ДО 400 МПА) НА ВЯЗКОСТЬ АЛЬБИТОВОГО И АНДЕЗИТОВОГО РАСПЛАВОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 1200–1400$^{O}$C**
Бухтияров П.Г., Персиков Э.С. ..... 81

**ВЛИЯНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ НА ЭВОЛЮЦИЮ БИОСФЕРЫ**
Лебедев Е.Б. ..... 85

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАРБОНАТИЗАЦИИ ГРАНАТОВ ЭКЛОГИТОВОГО И ЛЕРЦОЛИТОВОГО ПАРАГЕНЕЗИСОВ В УГЛЕКИСЛОМ И ВОДНО-УГЛЕКИСЛОМ ФЛЮИДАХ ПРИ 6,3 ГПА И 950-1250 °C**
Новоселов И.Д., Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М. ..... 89

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБИДА ЖЕЛЕЗА (FE3C) С ВОДОРОДОМ ПРИ ТЕМПРАТУРАХ 1000–1150 $^{O}$C И ДАВЛЕНИЯХ 30 -100 МПА**
Персиков Э.С., Аранович Л.Я., Бухтияров П.Г., Некрасов А.Н., Бондаренко Г.В. ..... 94

**ВЯЗКОСТЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА**
Персиков Э.С., Бухтияров П.Г. ..... 98

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АМФИБОЛА С $H_2O$-NACL-KCL ФЛЮИДОМ ПРИ 750$^{O}$C, 700 МПА: ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ И РАСПЛАВОВ**
Ходоревская Л.И., Варламов Д.А. ..... 101

**НИЗКОБАРИЧЕСКОЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ МЕРГЕЛИСТОГО ИЗВЕСТНЯКА ИЗ ПИРОМЕТАМОРФИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА МОНГОЛИИ (ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ)**
Чевычелов В.Ю. ..... 105

**О РАСТВОРИМОСТИ ФТОРИДОВ В РАСПЛАВЕ ПРИРОДНОГО КАЛИЕВОГО СИЕНИТА**
Чевычелов В.Ю., Плюснина О.Е., Вирюс А.А. ..... 108

**ПОВЕДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МОДЕЛЬНОЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЫ С ВОДОЙ И ФТОРОМ**
Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г., Русак А.А., Хвостиков В.А., Алферьева Я.О., Котельников А.Р. ..... 112

*ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РУДООБРАЗОВАНИЕ* ..... 116

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 300˚С И ДАВЛЕНИИ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ВОДЫ**
Берковский Е.М., Тарнопольская М.Е., Николаева И.Ю., Лубкова Т.Н., Бычков А.Ю. ..... 116

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РАСТВОРИМОСТИ ТЕНОРИТА И МАЛАХИТА В ВОДЕ И РАСТВОРАХ АММИАКА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 100 ºС**
Бубликова Т.М., Сеткова Т.В., Балицкий В.С. ..... 120

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТА СУЛЬФИДНЫХ И СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ В ГРАДИЕНТНЫХ УСЛОВИЯХ В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ ГЕНЕЗИСА ТЕЛЕТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**
Котельников А.Р., Дамдинов Б.Б., Сук Н.И., Ахмеджанова Г.М., Ван К.В. ..... 124

**ИЗУЧЕНИЕ КАТИОНООБМЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ГАЛЛИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ $(NA,K)GASI_3O_8$ С ВОДНО-СОЛЕВЫМ ФЛЮИДОМ**
Котельников А.Р., Сук Н.И., Ахмеджанова Г.М., Котельникова З.А. ..... 127

**ТИПИЗАЦИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ЗОЛОТОРУДНОГО СУЛЬФИДООБРАЗОВАНИЯ ПО РЕЖИМУ REDOX УСЛОВИЙ В $CO_2$-СОДЕРЖАЩИХ ФЛЮИДАХ (РАСЧЕТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)**
Лаптев Ю.В. ..... 131

**ВЛИЯНИЕ ФОНОВОГО СОСТАВА РАСТВОРА НА ДИФФУЗИЮ ЭЛЕМЕНТОВ РАО В ГЛИНЯНЫХ ЗАЩИТНЫХ БАРЬЕРАХ**
Мартынов К.В., Захарова Е.В. ..... 134

**О ЗОНАЛЬНОСТИ КУЛАРИТА**
Новиков М.П., Некрасов А.Н., Горбачев П.Н. ..... 138

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПОРОДЫ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА**
Сидкина Е.С., Мироненко М.В. ..... 142

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI) В РАСТВОРАХ HF ПРИ 25-230ºС И ДАВЛЕНИИ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ВОДЫ**
Якименко А.А., Бычков А.Ю. ..... 145

*СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ* ..... 149

**СИНТЕЗ ЦИРКОНИЙ- И НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ ГРАНАТОВ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ**
Ковальская Т.Н., Ермолаева В.Н., Калинин Г.М., Варламов Д.А., Ковальский Г.А., Чайчук К.Д. .. 149

**СИНТЕЗ ЭВДИАЛИТОПОДОБНЫХ ФАЗ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**
Ковальская Т.Н., Ермолаева В.Н., Калинин Г.М., Варламов Д.А., Ковальский Г.А., Чайчук К.Д. .. 152

**СИНТЕЗ СУБКАЛЬЦИЕВОГО ХРОМИСТОГО ПИРОПА В ПРИСУТСТВИИ PR-SM-СОДЕРЖАЩЕГО ФЛЮИДА.**
Лин В.В., Чепуров А.А. ..... 155

**ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И СТРУКТУРА БРУНОГАЙЕРИТА ($FE_2GEO_4$)**
Сеткова Т.В., Балицкий В.С., Спивак А.В., Искрина А.В., Кузьмин А.В., Бубликова Т.М., Хасанов С.С. ..... 158

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ, РАСПЛАВОВ И ФЛЮИДОВ** ..... 161

**О МЕХАНИЗМЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ УПРУГОЙ ЭНЕРГИИ В ЗЕМНОЙ КОРЕ ДЛЯ АКТИВИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**
Кузин А.М. ..... 161

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ MGO–FEO–$SIO_2$**
Шорников С.И., Иванова М.А., Минаева М.С. ..... 165

**ПЛАНЕТОЛОГИЯ, МЕТЕОРИТИКА И КОСМОХИМИЯ** ..... 169

**ПРОИСХОЖДЕНИЕ КОМЕТ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ (ОБЗОР ГИПОТЕЗ). КОМЕТОАСТЕРОИДНАЯ КОНЦЕПЦИЯ**
Баренбаум А.А. ..... 169

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ АТМОСФЕРЫ МАРСА ПО КЛИМАТИЧЕСКИМ БАЗАМ ДАННЫХ MCD И MAOAM ДЛЯ АНАЛИЗА УСЛОВИЙ ПОДДЕРЖАНИЯ ЖИЗНИ ЗЕМНОГО ТИПА**
Гришакина Е.А., Миронов Д.Д. ..... 175

**ОБ УСЛОВИЯХ СОХРАНЕНИЯ ВЕЩЕСТВА УДАРНИКА В ЛУННОМ РЕГОЛИТЕ**
Демидова С.И. ..... 179

**ЗНАЧЕНИЕ D/H В МОЛЕКУЛЕ ВОДЫ В ОБЪЕКТАХ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ КАК ИНДИКАТОР ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОКОЛОСОЛНЕЧНОЙ НЕБУЛЕ**
Дорофеева В.А., Генералова Е.А. ..... 183

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ АБИОГЕННОГО СИНТЕЗА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ РАННЕЙ ЗЕМЛИ**
Иванов А.А., Севастьянов В.С., Шныкин Б.А., Кривенко А.П., Долгоносов А.А., Лауринавичус К.С. ..... 187

**ОГРАНИЧЕНИЯ НА СОДЕРЖАНИЯ ВЕЩЕСТВА ГИДРОСИЛИКАТОВ В ЖЕЛЕЗОКАМЕННОМ ПРОТОЯДРЕ ГАНИМЕДА**
Кронрод В.А., Кронрод Е.В., Кусков О.Л. ..... 190

**ОГРАНИЕНИЯ НА ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ И СОСТАВ ЛУНЫ НА ОСНОВАНИИ СЕЙСМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ WEBER ET AL. (2011)**
Кронрод Е.В., Кусков О.Л., Кронрод В.А. ..... 194

**ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА РАВНОВЕСНЫХ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ РАЗЛИЧНЫХ УДАРНЫХ КЛАССОВ**
Куюнко Н.С. ..... 198

**ИЗУЧЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА РАЗМЕРНЫХ ФРАКЦИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭНСТАТИТОВОГО ХОНДРИТА ABEE EH4**
Лаврентьева З.А., Люль А.Ю. ..... 202

**О ВЛИЯНИИ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СИДЕРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ ОТДЕЛЬНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ L-ГРУППЫ**
Люль А.Ю., Лаврентьева З.А. ..... 206

**ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ЛИШАЙНИКОВ ВИДА XANTHORIA PARIETINA, HYPOGYMNIA PHYSODES И PARMELIA SULCATA К СУТОЧНЫМ ПЕРЕПАДАМ ТЕМПЕРАТУР НА ПОВЕРХНОСТИ МАРСА**
Миронов Д.Д., Гришакина Е.А. ..... 210

**ПРИМЕНЕНИЕ ДАННЫХ О ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ТРЕКОВ *VH* ЯДЕР КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ В СИЛИКАТНОМ ВЕЩЕСТВЕ ИЗ МЕТЕОРИТОВ В ПРОЦЕССЕ ИЗУЧЕНИЯ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ ПАЛЛАСИТОВ**
Павлова Т.А. ..... 214

**КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ КСЕНОНА ИЗ НАНОАЛМАЗА МЕТЕОРИТОВ**
Фисенко А.В., Семенова Л.Ф. ..... 218

**МОДИФИЦИРОВАННАЯ FES -NI – NIS ЭВТЕКТИКА В УДАРНОМ ПРОЖИЛКЕ ПАЛЛАСИТА СЕЙМЧАН**
Хисина Н.Р., Сенин В.Г., Бадюков Д.Д. ..... 221

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ И СОСТАВА ЧАСТИЦ КОСМИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ИЗ ТРЕПЕЛА И ПЕСКА ПУСТЫНИ**
Цельмович В.А., Максе Л.П. ..... 225

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ИСПАРЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ РАСПЛАВОВ ХОНДР**
Яковлев О.И., Шорников С.И. ..... 229

***ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОМАТЕРИАЛОВ* ..... 233**

**СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СУПЕРКВАРЦИТОВ ВОСТОЧНОГО САЯНА И ВЛИЯНИЕ НА НИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ (T=450 $^{O}$C) И ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ (T=450 $^{O}$C, P=1 КБАР) ОБРАБОТОК**
Акимов В.В. ..... 233

**КР-СПЕКТРОСКОПИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО КРИЗЕЛИТА AL2GEO4(OH, F)2 ПРИ ДАВЛЕНИИ ДО 30 ГПА**
Спивак А.В., Сеткова Т.В., Боровикова Е.Ю., Квас П.С., Балицкий В.С., Захарченко Е.С. ..... 237

***ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОЭКОЛОГИЯ* ..... 240**

**ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ КИСЛЫХ ДРЕНАЖНЫХ ВОД В ОТВАЛАХ ПОРОД, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДЫ**
Алексеев В.А. ..... 240

**ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ СТАРЫХ И НОВЫХ ХВОСТОВ ХВОСТОХРАНИЛИЩА РУДНИКА КАРНАСУРТ (ЛОВОЗЁРСКИЙ МАССИВ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)**
Ермолаева В.Н., Бычкова Я.В., Когарко Л.Н., Михайлова А.В., Ван К.В. ..... 244

**ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ЗАОНЕЖЬЯ**
Котельников А.Р., Ахмеджанова Г.М., Сук Н.И., Котельникова З.А., Белоусова Е.О., Мартынов К.В., Ананьев В.В., Чубаров В.М., Криночкина О.К. ..... 248

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРИДОВ И ДАВЛЕНИЯ ФЛЮИДА НА РАСТВОРИМОСТЬ $NB_2O_5$**
Котова Н.П. ..... 252

**ИЗМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ТОРФЯНЫХ ТОЛЩ ПРИ ГЛОБАЛЬНЫХ ПОХОЛОДАНИЯХ, СВЯЗАННЫХ С АКТИВИЗАЦИЯМИ ЭКСПЛОЗИВНОГО МАГМАТИЗМА**
Цельмович В.А., Куражковский А.Ю. ..... 254

***МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА*** ..... **258**

**ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРОГЕНА БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ, МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И СПОСОБЫ ИЗУЧЕНИЯ**
Бугаев И.А., Бычков А.Ю., Калмыков Г.А., Калмыков А.Г. ..... 258

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ (ТИТАНОМАГНЕТИТА, ЗОЛОТА) ИЗ ПРИБРЕЖНО-МОРСКИХ И ТЕХНОГЕННЫХ РОССЫПЕЙ ЮГА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ**
Молчанов В.П., Медков М.А.., Юдаков А.А. ..... 262

**МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА МАГНИТНОЙ И ДОМЕННОЙ СТРУКТУР В МИНЕРАЛАХ ПРИ ПОМОЩИ ФЕРРОКОЛЛОИДА266**
Цельмович В.А., Афиногенова Н.А. ..... 266

***АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ*** ..... **270**

Научное издание

**ТРУДЫ ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ (ВЕСЭМПГ-2021)**

**Москва, 2021 г.**

Ответственный редактор д.г.-м.н., проф. О.А. Луканин.

Доклады печатаются, в основном, в авторской редакции.

Художественый редактор В.Е. Куликовский.
Технический редактор Е.Л. Тихомирова.
Корректор: О.Б. Вереина.

Компьютерная верстка и набор произведены
в Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции
Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского.

Подписано в печать 15.11. 2021 г. Формат 60x84/8
Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 32,3.
Тираж 40 экз. Заказ № 21-1.
Полиграфическая база ГЕОХИ РАН.
Москва 119991, ул. Косыгина, 19.