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-2023)



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 - 2023)



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. 2023. / Отв. редактор О.А. Луканин, - М: ГЕОХИ РАН, 2023, 441 с. ISBN 978-5-905049-29-3.

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2023 года с описанием результатов оригинальных научных исследований, новых методов и идей, ориентированных на практическое решение широкого спектра проблем современной экспериментальной геохимии.

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

Editorial Board

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

Proceedings of Russian Anual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Moscow 2023 / Ed. O.A. Lukanin, M.: GEOKHI RAS, 2023, 441 p. ISBN 978-5-905049-29-3.

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 2023.

ISBN 978-5-905049-29-3

© Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2023

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ РТ ПАРАМЕТРАХ

УДК 551.14

ПРИЗНАКИ НАСЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛАМИ СОСТАВА ПРОТОЛИТА ПРИ КОРОВО-МАНТИЙНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

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

¹МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва),²ГЕОХИ РАН (Москва),³Университет Флоренции (Италия), ⁴Университет Эхиме (Япония) a.bendeliani@outlook.com

Аннотация. Твердые растворы высокобарных фаз (бриджманит, фазы D и Egg) являются индикаторами состава протолита на различных мантийных глубинах. Помимо низкого отношения Cr/Ti, на наличие коровой составляющей в мантийных породах может указывать компонентный состав минералов: присутствие (Mg, Fe) TiO₃, (Mg, Fe, Al) (Al, Si) O₃ в бриджманитах, (Na₂Ca)Ti₂Si₃O₁₂ – в высокобарных гранатах, NaAlSi₂O₆, Na(Mg_{0.5}Ti_{0.5})Si₂O₆, CaTi⁴⁺Al₂O₆ – в пироксенах, MgAlSiO₆H₃ – в фазе D. Корово-мантийное взаимодействие приводит к формированию минеральной ассоциации, близкой к вебстеритовому парагенезису.

Ключевые слова: эксперимент, корово-мантийное взаимодействие, фазы DHMS, бриджманит, титан, хром, алмазный парагенезис

Исследованы системы GLOSS (Plank, Langmuir, 1998) и GLOSS-перидотит, моделирующие трансформации океанического осадка с давлением в зонах субдукции, а также его взаимодействие с мантийным субстратом. Эксперименты проведены с использованием многопуансонных аппаратов высокого давления при 7–24 ГПа в диапазоне температур 900–1400 °C. Условия кристаллизации и состав полученных минеральных фаз (граната, пироксена, бриджманита, фазы D и Egg) определяют возможность их использования в качестве индикаторов протолита в верхней мантии (7–12 ГПа), переходной зоне (18 ГПа) и самой верхней части нижней мантии Земли (24 ГПа).

Для верхней мантии и отчасти переходной зоны проблема установления парагенезисов была практически решена еще в 80-х годах по результатам изучения включений в алмазах и мантийных ксенолитов в кимберлитах (Соболев, 1974). Большинство гранатов системы GLOSS можно отнести к эклогитовой ассоциации. В качестве одного из индикаторов эклогитового (корового) парагенезиса в составе гранатов можно выделить Na-Ti компонент (Na₂Ca)Ti₂Si₃O₁₂. Ввиду отсутствия кремния в октаэдрической позиции, появление такого компонента связано именно с особенностями протолита, а не с давлением. Составы некоторых гранатов, из зоны метаперидотита попадают лишь В крайнюю низкохромистую область дунит-гарцбургитового парагенезиса. При этом важно, что образование высокохромистых гранатов определяется не только концентрацией Cr₂O₃ в породе, но и высоким отношением Cr/Al. Таким образом, наиболее информативным будет оказываться соотношение хромистости и магнезиальности гранатов при их разграничении на парагенезисы. Аналогичные эффекты прослеживаются для пироксенов: высококальциевые пироксены в системе метаосадка можно однозначно отнести к эклогитовому парагенезису, на что указывает высокая доля жадеита и присутствие молекулы Чермака. В системе GLOSS-перидотит обнаруживается перекрытие полей, и минералы следует рассматривать как переходную вебстеритовую ассоциацию, а на участие корового материала указывает содержание одновременно высоких концентраций натрия и титана в составе компонента Na(Mg_{0.5}Ti_{0.5})Si₂O₆.

Для бриджманита также были получены новые свидетельства его индикаторной роли в составе протолита. В метаперидотите бриджманит обогащен хромом (до 0,8 мас.% Cr_2O_3). В метаосадке бриджманит содержит высокие концентрации титана (до 1,2 мас.% TiO₂) (Рис. 1а). Однако, если бриджманит сосуществует с *фазой D*, то наиболее информативным показателем оказывается соотношение Cr/Ti, поскольку *фаза D* эффективнее бриджманита накапливает хром и в меньшей степени концентрирует титан (Рис. 1).



Рис. 1. Составы бриджманитов по содержанию Ti и Cr. (a) – профили концентраций TiO₂ и Cr₂O₃ в бриджманитах, синтезированных в образце 3157 из зон mGLOSS и mPd, (б) – изменение отношения Cr/Ti и Al, ф.е. для бриджманитов настоящей работы в сравнении с литературными данными: (1) экспериментов в системах MORB (Litasov, Ohtani, 2005 и ссылки в ней), (2) экспериментов в перидотитовых системах (Litasov, Ohtani, 2003; Wang, Takahashi, 2000; Wood, 2000), (3) включений в природных алмазах перидотитового парагенезиса (Зедгенизов и др., 2015; Stachel et al., 2000; Hutchinson, 1997; Zedgenizov et al., 2020; Kaminsky et al., 2001).

Разграничение на парагенезисы можно производить также по составу водосодержащих фаз. В системах водонасыщенного перидотита и в упрощенных системах MASH и CMASH образуется магнезиальная $\phi asa D MgSi_2O_6H_2$ (Litasov et al., 2007; 2008; Ghosh, Schmidt, 2014) (Puc. 2a).



Рис. 2. Диаграммы, иллюстрирующие диапазоны составов фазы *D*, синтезированной в экспериментальных системах GLOSS и GLOSS-перидотит при 18 и 24 ГПа в диапазоне температур 1000–1400°C, по содержанию (а) (Mg+Fe) – Al–Si, (б) Al–(Mg+Fe), (в) TiO₂ (мас.%) – Al/(Mg+Fe) в сравнении с результатами экспериментов предыдущих лет (Liu et al., 2019 и ссылки в ней).

Глиноземистая разность фазы D Al₂SiO₆H₂ для таких систем не характера, а ее синтез был реализован только в упрощенных модельных системах Al₂O₃-SiO₂-H₂O (Boffa Ballaran, et al., 2010; Pamato et al., 2015). Это ставит под сомнение ее присутствие в природных условиях, поскольку в системах близких к природным коровым образуется магнезиально-глиноземистая разность фазы D, представляющей собой твердый раствор MgSi₂O₆H₂–MgAl₂O₆H₄ (Liu et al., 2019 и результаты настоящей работы), концентрации алюминия в которой достигают 33 мас.% Al₂O₃, что соответствует 55 мол.% MgAl₂O₆H₄ (рис. 2). В частности, в рамках настоящей работы был синтезирован очень широкий спектр составов такой фазы, который обусловлен замещением Si⁴⁺ = Al³⁺ + H⁺ (рис. 2). Присутствие в этой фазе титана может указывать на ее непосредственную кристаллизацию из осадочного субстрата. Иная ситуация характерна для ϕ aзы Egg, которая была обнаружена в виде включения в природном алмазе (Wirth et al., 2009), но синтезирована только в осадочных системах: ASH, пелита и GLOSS. Кристаллизация Mg-Egg (Bindi et al., 2020) невозможна непосредственно из корового субстрата без взаимодействия с мантийным. Таким образом, в качестве индикатора протолита можно рассматривать TiO₂ и Al₂O₃ в ϕ aзе D, а кристаллизация Mg-Egg определяет корово-мантийное взаимодействие.

Источники финансирования: РНФ 21–17–00147.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Зедгенизов Д.А., Шацкий В.С., Панин А.В., Евтушенко О.В., Рагозин А.Л., Каги Х. Свидетельства фазовых переходов минеральных включений в сверхглубинных алмазах из месторождения Сао-Луис (Бразилия) // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. С. 384–396.
- 2. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии // Новосибирск: Наука. 1974. 264 с.
- Bindi L., Bendeliani A.A., Bobrov A.V., Martosova E.A., Irifune T. Incorporation of Mg in Phase Egg, AlSiO₃OH: Toward a new polymorph of Phase H, MgSiH₂O₄, a carrier of water in the deep mantle // American Mineralogist. 2020. V. 105. P. 132–135.
- 4. Boffa Ballaran T., Frost D.J., Miyajima N., Heidelbach F. The structure of a superaluminous version of the dense hydrous-magnesium silicate phase D // American Mineralogist. 2010. V. 95. P. 1113–1116.
- Ghosh S., Schmidt M.W. Melting of phase D in the lower mantle and implications for recycling and storage of H₂O in the deep mantle // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. V. 145. P. 72–88.
- 6. Hutchinson M.T. Constitution of the deep transition zone and lower mantle shown by diamonds and their inclusions // Thesis submitted for the degree of Doctor Philosophy. University of Edinburgh. 1997.
- Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R., Griffin W.L., Khachatryan-Blinova G.K., Shiryaev A.A. Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil // Contrib Mineral Petrlo. 2001. V. 140. P. 734–753.
- Litasov K.D., Ohtani E. Effect of water on the phase relations in Earth's mantle and deep water cycle // in Ohtani, E., ed., Advances in High-Pressure Mineralogy: Geological Society of America Special Paper. 2007. V. 421. P. 115–156.
- Litasov K.D., Ohtani E. Phase relations in hydrous MORB at 18–28 GPa: Implications for heterogeneity of the lower mantle // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 2005. V. 150. P. 239–263.
- 10. Litasov K.D., Ohtani E. Stability of various hydrous phases in CMAS pyrolite–H₂O system up to 25 GPa // Physics and Chemistry of Minerals. 2003a. V. 30. P. 147–156.
- 11. Liu X., Matsukage K.N., Nishihara Y., Suzuki T., Takahashi E. Stability of the hydrous phases of Al-rich phase D and Al-rich phase H in deep subducted oceanic crust // American Mineralogist. 2019. V. 104. P. 64–72.

- 12. Pamato M.G., Myhill R., Boffa Ballaran T., Frost D.J., Heidelbach F., Miyajima N. Lowermantle water reservoir implied by the extreme stability of a hydrous aluminosilicate // Nat Geosci. 2015. V. 8. P. 75–79.
- 13. Plank T., Langmuir C.H. The chemical composition of subducting sediment and its consequenses for the crust and mantle // Chemical Geology. 1998. V. 145, p. 325–394.
- 14. Stachel T., Harris J.W., Brey G.P., Joswig W. Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses // Contrib Mineral Petrol. 2000. V. 140. P. 16–27.
- 15. Wang W., Takahashi E. Subsolidus and melting experiments of K-doped peridotite KLB-1 to 27 GPa: Its geophysical and geochemical implications // Journal of Geophysical research. 2000. V. 105. No. B2. P. 2855–2868.
- Wirth R., Vollmer C., Brenker F., Matsyuk S., Kaminsky F. Inclusions of nanocrystalline hydrous aluminium silicate «Phase Egg» in superdeep diamonds from Juina (Mato Grosso State, Brasil) // Earth Planet. Sci. Lett. 2007. V. 259. P. 384–399.
- 17. Wood B.J. Phase transformations and partitioning relations in peridotite under lower mantle conditions // Earth and Planetary Science Letters, 2000. V. 174. P. 341–354.
- 18. Zedgenizov D., Kagi H., Ohtani E., Tsujimori T., Komatsu K. Retrograde phases of former bridgmanite inclusions in superdeep diamonds // Lithos. 2020. V. 370–371. 105659.

INHERITANCE OF THE PROTOLITH COMPOSITION BY MINERALS UPON THE CRUST-MANTLE INTERACTION

Bendeliani A.A.^{1,2}, Bobrov A.V.^{1,2}, Bindi L.³, Irifune T.⁴

¹Geol Faculty, Moscow State University, ²Vernadsky Institute of Geochemistry and analytical Chemistry RAS, Moscow, ³Università degli Studi di Firenze, Firen a.bendeliani@outlook.com

Abstract. Solid solutions of high-pressure phases (bridgmanite, phases *D* and *Egg*) indicate the composition of protolith at various mantle depths. Along with the low Cr/Ti ratio, the presence of the crustal material in mantle rocks may be evident from the component composition of minerals: (Mg, Fe) TiO₃ and (Mg, Fe, Al) (Al, Si) O₃ in bridgmanite, (Na₂Ca)Ti₂Si₃O₁₂ in high-pressure garnet, NaAlSi₂O₆, Na(Mg_{0.5}Ti_{0.5})Si₂O₆, and CaTi⁴⁺Al₂O₆ in pyroxene, MgAlSiO₆H₃ in phase *D*. The crust-mantle interaction results in the formation of mineral assemblage close to the websteritic one.

Keywords: experiment, crust-mantle interaction, DHMS phases, bridgmanite, titanium, chromium, diamond paragenesis

УДК 123.456

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СО, NI, RE, OS, РТ МЕЖДУ FE-МЕТАЛЛИЧЕСКИМ И FE-СУЛЬФИДНЫМ РАСПЛАВАМИ В СИСТЕМЕ FE-FES-С ПРИ 4 ГПА, 1400°С: ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ, ХАЛЬКОФИЛЬНЫЕ И СИДЕРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

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

Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru

Аннотация. В системе Fe–FeS–C при 4 ГПа, 1400 °C определены коэффициенты разделения D (Mc/Ms) и распределения Kd (Mc/Ms) Fe, Co, Ni, Re, Os, Pt между Fe-металлическим (Mc) и Fe-сульфидным (Ms) расплавами. D (Mc/Ms) служили индикаторами сидерофильных и халькофильных свойств каждого из элементов, Kd (Mc/Ms) характеризовали межэлементные их соотношения при фракционировании. В ряду Fe-Os-Co-Re c D (Mc/Ms) > 1 преобладают сидерофильные свойства, которые возрастают с увеличением D (Mc/Ms): 1,2–1,5–1,6–12,6. В ряду Ni-Pt-S c D (Mc/Ms) < 1 преобладают халькофильные свойства, которые возрастают с увеличением D (Mc/Ms): 1,2–1,5–1,6–12,6. В ряду Ni-Pt-S c D (Mc/Ms): 0,9–0,6–0,1. Kd (Mc/Ms) Re/Os (8,4), Pt/Os (0,4) свидетельствуют о фракционировании Re и Pt относительно Os, смещению Re/Os и Pt/Os отношений и связанных с ними систем 187 Re/ 187 Os и 190 Pt/ 186 Os изотопов. Исходя из модели Mc-Ms расслоения при формировании сульфидного оруденения Норильского района, в интрузивах Норильского типа отношение Re/Os < 3 в них сходно с Ms компонентой, а в интрузивах Нижне-Норильского типа – с Mc компонентой, Re/Os > 10. Pt/Os отношения в пирротиновых рудах выше чем в экспериментальных Mc и Ms расплавах.

Ключевые слова: расслоение, металл, сульфид, эксперимент, руда, Норильск

Плавление и фазовые соотношения в системе базальт–FeS–Fe–C представляют интерес в связи с проблемами ранней дифференциации магматического океана (MO), фазового и химического состава метеоритов с формированием их металлических ядер и силикатной мантии, а также магматических железо-сульфидных месторождений. Этот интерес обусловлен тем, что при контаминации сульфидного расплава углеродом наблюдается расслоение сульфидного расплава на Fe-металлический (Mc) и Fe-сульфидный (Ms) расплавы, несмесимых с силикатными. Обстановка формирования MO (хондритовый состав протовещества) и магматического сульфидного оруденения Норильского района (состав платформеного чехла и фундамента) не исключают формирования Mc-Ms расплавов в этих процессах.

Впервые несмесимость Мс и Ms расплавов наблюдались в базальтовых стеклах эффузивных пород о. Диско, Гренландия (Pedersen, 1979), экспериментально рассмотрена в работах (Горбачев, Осадчий, 1980; Gorbachev et. al., 1980). Чувствительным индикатором этих процессов является распределение Re, Os, Pt, Ni, Co между Mc, Ms и силикатным (L) расплавами. В геохимическом отношении эти элементы характеризуются двойственными свойствами: сидерофильными, в процессах ранней дифференциации МО с отделением Mc расплава (ядро) от L расплава (примитивная мантия); халькофильными, в процессах формирования магматических сульфидных месторождений при Ms-L ликвации. В равновесиях Mc-L эти элементы эффективно концентрируются в Mc расплаве с коэффициентами разделения D Mc/L достигающих 3–6 порядков (Righter, 2011; Siebert et al., 2012; Brenann et al., 2016). В Ms-L равновесиях эти же элементы обладают также и халькофильными свойствами с D Ms/L достигающих также 3–6 порядков (Naldrett, 1989; Fleet et al., 1996; Kiseeva, Wood, 2013; Mungall, Brenan, 2014).

Геохимический интерес представляет выяснение, какие свойства, сидерофильные или халькофильные преобладают у каждого из этих элементов.

Фракционирование Re, Os, Pt, Ni, Co при Mc–Ms расслоении сульфидного расплава влияет на концентрации и межэлементные соотношения этих элементов в Mc, Ms и L расплавах. Оценка этого влияния представляет интерес, учитывая, что с отношениями Re/Os и Pt/Os связаны системы ¹⁸⁷Re/¹⁸⁷Os и ¹⁹⁰Pt/¹⁸⁶Os изотопов, основанные на β–распаде ¹⁸⁷Re до ¹⁸⁷Os и α–распаде ¹⁹⁰Pt до ¹⁸⁶Os, которые будут смещаться при изменении Re/Os и Pt/Os отношений в результате фракционирования между Mc и Ms расплавами.

Для оценки сидерофильных и халькофильных свойств Co, Ni, Re, Os, Pt и их межэлементных соотношений были использованы результаты экспериментального изучения распределения Co, Ni, Re, Os, Pt между Mc и Ms расплавами, образовавшихся при Mc–Ms расслоении C-содержащего сульфидного расплава в системе Fe–FeS–C при 4 ГПа, 1400 °C (Горбачев и др., 2022).

Эксперимент длительностью 4 часа проводили в ИЭМ РАН на установке НЛ-40 по многоампульной закалочной методике (Gorbachev, 1990) при 4 ГПа, 1400 °C. Температура измерялась Pt30Rh/Pt6Rh термопарой, давление при высоких температурах калибровалось по равновесию кварц–коэсит. Точность определения температуры и давления оценивается $B \pm 10^{\circ}$ C и ± 1 кбар (Литвин, 1990). Тонко растертая смесь синтетического пирротина состава Fe_{0.94}S_{1.0} (70 мас.%), металлического Fe (23 мас.%) (реактив марки XЧ) и технического углерода (7 мас.%) (реактив «сажа», марки П-803) с добавлением металлического Os, Re, Pt загружалась в графитовую ампулу, затем эта ампула помещалась в Pt ампулу, которая герметически заваривалась. После опыта ампулу распиливали, запрессовывали в полистирол. Полированные образцы изучали и анализировали на микрозонде в ИЭМ РАН.

При плавлении исходной рудной фракции, легкоплавкая выплавка представлена сульфидным расплавом, претерпевшем Mc-Ms расслоение, образующим при закалке прослои массивных сульфидов, матрица которых содержит микровключения закалочной Fe-металлической фазы игольчатой формы и включения глобулей Fe-металлической фазы размером от 5 до 20 мкм (Puc. 1).



Рис. 1. Микрофотография закаленного сульфидного расплава: 1 – матрица, 2 – микровключения закалочной Fe-металлической фазы, 3 – включения глобулей Fe-металлической фазы.



Рис. 2. Коэффициенты разделения рудных элементов между Мс и Мs расплавами.

В таблице 1 приведены концентрации Co, Ni, Re, Os, Pt и межэлементные отношения в Mc и Ms фазах, а также коэффициенты разделения каждого из элементов D Mc/Ms и коэффициенты распределения 2-х элементов между Mc и Ms расплавами, характеризующие их халькофильные и сидерофильные свойства. Коэффициенты разделения каждого из элементов D (Mc/Ms) приведены на рис. 2.

Элемент	С, мас.% в Мс	С мас.% в Ms	D Mc/Ms
S	1.45 ± 0.49	26.68 ± 0.56	0.05
Fe	88.18 ± 1.69	72.18 ± 0.80	1.22
Ni	0.37 ± 0.15	0.40 ± 0.12	0.92
Re	9.96 ± 1.49	0.79 ± 0.45	12.61
Os	0.54 ± 0.16	0.36 ± 0.06	1.50
Pt	0.39 ± 0.22	0.63 ± 0.10	0.62
Co	1.28 ± 0.16	0.80 ± 0.18	1.60
Отношение	в Мс n=21	в Ms n=16	Kd Mc/Ms
Re/Os	18.44	2.20	8.38
Pt/Os	0.72	1.75	0.41
Re/Pt	25.54	1.25	20.43
Ni/Co	0.29	0.50	0.58

Таблица 1. Концентрации рудообразующих элементов в Мс и Мs фазах, коэффициенты разделения и распределения этих элементов между Мс и Мs расплавами.

Оценка халькофильных и сидерофильных свойств Co, Ni, Re, Os, Pt, коэффициенты разделения каждого из элементов D (Mc/Ms) между Mc и Ms расплавами. Индикатором сидерофильных и халькофильных свойств – относительного сродства элемента к Mc и Ms фазам являются коэффициенты разделения каждого из элементов между Mc и Ms расплавами, выраженные как отношение весовых концентраций (C) данного элемента в Mc расплаве к его концентрации в Ms расплаве: D (Mc/Ms) = C (Mc)/C (Ms). В элементах с D (Mc/Ms) = 1 сидерофильные и халькофильные свойства проявлены одинаково. В элементах с D (Mc/Ms) > 1 преобладают сидерофильные свойства, а с D (Mc/Ms) < 1 – халькофильные свойства. Чем больше значения D (Mc/Ms) отличаются от 1, тем сильнее сидерофильные свойства (при D >1) или халькофильные свойства (при D <1).

Как видно из приведенных в таблице 1 и на рис. 2 данных, у Fe, Co, Re, Os коэффициенты разделения D (Mc/Ms) > 1, следовательно, у каждого из этих элементов сидерофильные свойства преобладают над халькофильными. Сидерофильные свойства возрастают с увеличением D (Mc/Ms) 1,22–1,50–1,60–12,61 в последовательности Fe<Os<Co<Re. В этом ряду наиболее сильным сродством к Fe-металлическая фазе (сидерофильностью) выделяется Re, с D (Mc/Ms) = 12,61. Другие элементы ряда – Fe, Os, Co характеризуются не столь контрастными различиями сидерофильных и халькофильных свойств с невысокими (< 2) значениями D (Mc/Ms).

В ряду элементов S, Ni, Pt с D (Mc/Ms) <1 преобладают халькофильные свойства, которые возрастают с уменьшением D (Mc/Ms) в последовательности Ni < Pt < S. Увеличение халькофильности характеризуют коэффициенты разделения D (Mc/Ms), которые уменьшаются в последовательности: 0,92–0,62–0,05. Ni и Pt с невысокими значениями D (Mc/Ms) характеризуются не столь контрастными различиями сидерофильных и халькофильных свойств. Значимые D (Mc/Ms) серы свидетельствуют о ее растворимости в Fe-металлических расплавах.

Фракционирование Co, Ni, Re, Os, Pt при Mc и Ms расслоении, коэффициенты распределения 2-х элементов между Mc и Ms расплавами. Индикатором межэлементных соотношений Re, Co, Ni, Os и Pt при фракционировании в результате Mc и Ms расслоения сульфидных расплавов являются коэффициенты распределения 2-х элементов, например Re и Os, между Mc и Ms расплавами, характеризующие обменные реакции этих элементов при распределении между Mc и Ms расплавами: Re(Ms)+Os(Mc) = Re(Mc)+Os(Ms), из константы равновесия которой, при допущении идеальности обменной реакции (равенстве 1 коэффициентов активности (или их отношения) Re и Os в Mc и Ms расплавах) следует: Kd_{i/j} (Mc /Ms) = (C_i/C_j) Mc/(C_i/C_j) Ms = D_i (Mc) / D_j (Ms).

В ассоциации Re-Os и Re-Pt высокие значения коэффициента распределения Kd Mc/Ms Re/Os (8,38) и Kd Mc/Ms Re/Pt (20,43) свидетельствуют об эффективном фракционировании Re относительно Os и Pt при Mc–Ms расслоении сульфидного расплава за счет перераспределения Re в Fe-металлическую фазу. Этот эффект будет приводить к заниженным отношениям Re/Os и ¹⁸⁷Re/¹⁸⁷Os в Ms расплаве и аномально низким отношениям Re/Pt в Ms расплаве.

В ассоциации Pt–Os и Ni-Co, исходя из значений Kd Mc/Ms Pt/Os = 0,41 и Kd Mc/Ms Ni/Co = 0,58 при Mc-Ms раслоении можно ожидать заниженных отношениях Pt/Os и Ni-Co в Ms расплаве по сравнению с Mc расплавом. Однако относительно невысокие значения Kd Mc/Ms Pt/Os и Ni/Co (0,41 и 0,58) указывают на не столь существенные вариации отношений Pt/Os, ¹⁹⁰Pt/¹⁸⁶Os и Ni/Co при Mc и Ms расслоении.

Геологическое приложение. В работе (Горбачев и др., 2021) была рассмотрена возможность участия Мс и Мѕ расслоения при формировании сульфидного оруденения в ходе траппового магматизма Норильского района. Индикатором такого процесса могут служить Re/Os и Pt/Os отношения в магматических сульфидах из интрузивов района и в экспериментальных Мс и Мѕ расплавах. В таблице 2 приведены отношения Re/Os в сульфидах интрузивных комплексов Норильского района.

Тип оруденения	Интрузивы	Re/Os*
Норильский тип	Норильск I	1,61
	Талнахский	0,98 (1,0-2,4)
	Хараелахский	1.76 (1,6-8,8)
	Г. Черная	0,65
	Г. Зуб	2,7 (1,9–3,5)
	Ю. Пясина	1.60 (1,0-2,2)
	Вологочанский	2,25 (1,9–2,6)
Нижне-Норильский тип	Нижний Талнахский	17,65 (13,7–21,6)
	Нижний Норильский	11, 80 (6,5–17,1)
Эксперимент	Mc	18,44
	Ms	2,20

Таблица. 2. Отношения Re/Os в сульфидах интрузивных комплексов Норильского района и эксперименте.

Примечание: * данные (Адамская и др., 2017)

Так как в процессе кристаллизационной дифференциации сульфидного расплава концентрации Pt увеличиваются от пирротиновых до халькопиритовых типов руд, а концентрации Os остаются постоянными (Горбачев, 2006), то для оценки Pt/Os отношения в сульфидах использовались содержания Pt и Os в наименее дифференцированных, пирротиновых рудах (таблица 3).

Интрузивы		Pt, ppm	Os, ppm	Pt/Os
Норильск-1		30461 ± 25108 n=11	$\begin{array}{c} 295\pm275\\ n{=}11 \end{array}$	103.3
Хараелахский		2705 ± 1057 n=16	$22,3 \pm 16,3$ n=12	121,3
Талнахский		2049 ± 2015 n=11	$76,4 \pm 46,0$ n=11	26,8
Мс		0.39 ± 0.22 n=21	0.54 ± 0.16 n=16	0.72
эксперимент	Ms	0.63 ± 0.10 n=21	$\begin{array}{c} 0.36\pm0.06\\ n{=}16 \end{array}$	1.75

Таблица 3. Распределение Pt и Os в пирротиновых рудах интрузивных комплексов Норильского района и эксперименте.

Pt/Os отношение в сульфидах интрузивов Норильск 1 и Хараелахский одного порядка, 101,4 и 121,2; более низкие – в сульфидах Талнахского интрузива – 26,8.

Таким образом, исходя из модели Mc-Ms расслоения при формировании сульфидного оруденения Норильского района, в интрузивах Норильского типа отношение Re/Os <3 сходно с Ms компонентой, а в интрузивах Нижне-Норильского типа – с Mc компонентой, Re/Os> 10. Pt/Os отношения в пирротиновых, наименее дифференцированных рудах месторождений Талнахского рудного узла выше, чем в экспериментальных Mc и Ms расплавах.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022–0001, при поддержке гранта РНФ № 21–17–00119.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Адамская Е.В., Бадинова В.П., Беляцкий Б.В. и др. Изотопная геология Норильских месторождений. Изд. ВСЕГЕИ. Санкт-Петербург. 2017 г.
- 2. Горбачев Н.С. Минералогическая и геохимическая зональность сплошных сульфидных руд Октябрьского месторождения и ее генезис // Геология рудных месторождений. 2006. Т. 48. №. 6. С. 540–556.
- 3. Горбачев Н.С. Источники и условия формирования сульфидо-силикатных магм Норильского района // Геология рудных месторождений. 2012. Т. 54. №. 3. С. 195–220.
- 4. Горбачев Н.С., Осадчий Е.Г. Несмесимость в расплавах как фактор ранней дифференциации метеоритов и планет // Доклады академии наук СССР. 1980. Т. 255. № 3. С. 693–697.
- 5. Горбачев Н.С., Шаповалов Ю.Б., Костюк А.В., Горбачев П.Н., Некрасов А.Н., Султанов Д.М. Фазовые соотношения в системе Fe-S-C при Р=0,5 ГПа, Т=1100–1250 °C: расслоение Fe-S-C расплава и его роль в формировании магматических сульфидных месторождений // Доклады Академии наук, 2021, Т. 497, № 1, стр. 23–29.
- 6. Горбачев Н.С., Костюк А.В., Горбачев П.Н., Некрасов А.Н., Султанов Д.М. Плавление и фазовые соотношения в системе FeS-Fe-C при P= 4 ГПа, T= 1400 °C: поведение Re

при FeS-FeC расслоении Fe-S-C расплава // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 2022 г., М: ГЕОХИ РАН. Стр. 21–25

- 7. Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука. 1991. 312 С.
- 8. Brenan J.M., Bennett N.R., Zajacz Z. Experimental results on fractionation of the highly siderophile elements (HSE) at variable pressures and temperatures during planetary and magmatic differentiation // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2016. V.81(1). 1–87.
- Fleet, M.E., Crocket, J.H., Stone, W.E. Partitioning of platinum-group elements (Os, Ir, Ru, Pt, Pd) and gold between sulfide liquid and basalt melt // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1996. V. 60. N.13. P. 2397–2412.
- 10. Gorbachev N.S. Fluid-magma interaction in sulfide-silicate systems // International Geology Review. 1990. V. 32. №. 8. P. 749–836
- Gorbachev N.S., Osadchii E.G., Baryshnikova G.V. Immiscibility in Ore-Silicate Melts as a Factor in the Early Differentiation of Meteorites and Planets // Lunar and Planetary Science Conference. 1980. V. 11. P. 348–350.
- Kiseeva E.S. and Wood B.J. A simple model for chalcophile element partitioning between sulphide and silicate liquids with geochemical applications // Earth Planet. Sci. Lett. 2013. 383, 68–81.
- 13. Mann U., Frost D.J., Rubie D.C., Becker H. and Audertat A. Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir and Pt between liquid metal and silicate at high pressures and high temperatures-Implications for the origin of highly siderophile element concentrations in the Earth's mantle // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. 84, 593–613.
- 14. Mungall J.E. and Brenan J.M. Partitioning of platinum-group elements and Au between sulphide liquid and basalt and the origins of mantle-crust fractionation of the chalcophile elements // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. 125, 265–269.
- 15. Naldrett A.J. Magmatic Sulfide Deposits. Oxford Monographs on Geology and Geophysics. No 14. 1989.
- Pedersen A.K. Basaltic glass with high-temperature equilibrated immiscible sulphide bodies with native iron from Disko, central West Greenland // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1979. V. 69. No. 4. P. 397–407.
- 17. Righter, K. (2011). Prediction of metal-silicate partition coefficients for siderophile elements: An update and assessment of PT conditions for metal-silicate equilibrium during accretion of the Earth. Earth and Planetary Science Letters, 304(1–2), 158–167.
- Siebert J., Corgne A. and Ryerson F.J. (2011) Systematics of metal-silicate partitioning for many siderophile elements applied to Earth's core formation. Geochim. Cosmochim. Acta 75, 1451–1489.

DISTRIBUTION OF Co, Ni, Re, Os, Pt BETWEEN Fe-METALLIC AND Fe-SULPHIDE MELTS IN THE Fe-FeS-C SYSTEM AT 4 GPa, 1400 °C: FRACTIONATION, CHALCOPHILIC AND SIDEROPHILIC PROPERTIES

Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Nekrasov A.N., Gorbachev P.N., Sultanov D.M. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS gor@iem.ac.ru, nastya@iem.ac.ru

Abstract. In the Fe–FeS–C system at 4 GPa, 1400 °C, the coefficients of separation D (Mc/Ms) and distribution coefficients Kd (Mc/Ms) of Fe, Co, Ni, Re, Os, Pt between Fe-metallic (Mc) and Fe-sulfide (Ms) melts were obtained. D (Mc/Ms) served as indicators of the siderophilic and chalcophile properties of each of the elements, Kd (Mc/Ms) characterized their interelement ratios during fractionation. In the Fe-Os-Co-Re series with D (Mc/Ms) > 1, siderophilic properties predominate, which increase with increasing D (Mc/Ms): 1,2–1,5–1,6–12,6. In the series Ni-Pt-S with D (Mc/Ms) < 1, chalcophile properties predominate, which increase with decreasing D (Mc/Ms): 0,9–0,6–0,1. Kd (Mc/Ms) Re/Os (8,4), Pt/Os (0,4) indicate the fractionation of Re and Pt with respect to Os, the shift of Re/Os and Pt/Os ratios and related systems ¹⁸⁷Re/¹⁸⁷Os μ ¹⁹⁰Pt/¹⁸⁶Os isotopes. Based on the model of Mc-Ms layering during the formation of sulfide mineralization in the Norilsk region, in the Norilsk-type intrusions the ratio Re/Os < 3 is similar to the Ms component, and in the Nizhne-Norilsk-type intrusions it is similar to the Ms component, Re/Os > 10. Pt /Os ratios in pyrrhotite ores are higher than in experimental Mc and Ms melts.

Keywords: metal, sulfide, silicate, liquation, experiment, distribution of Re

УДК 549.1:549.057

РОЛЬ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ (С, S, АНТРАЦЕН С14H10) В ПРОЦЕССЕ МИГРАЦИИ РАСПЛАВА ЖЕЛЕЗА ЧЕРЕЗ ТВЕРДУЮ СИЛИКАТНУЮ МАТРИЦУ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Жимулев Е.И., Чепуров А.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Грязнов И.А.

ИГМ СО РАН, Новосибирск ezhimulev@igm.nsc.ru

Аннотация. Экспериментально апробирована предложенная ранее модель миграции Fe и FeNi расплавов через твердую силикатную матрицу, состоящую из зерен оливина, с интерстициями, заполненными следующими составами: графитом, серой, смесью графита с серой, антраценом при 5.5 ГПа и 1600 °C. Модель подразумевает растворение вещества интерстиций в металлическом расплаве с последующим проникновением расплава в образовавшиеся полости. Сделана оценка скорости проникновения металлического расплава сквозь оливиновую матрицу при параметрах экспериментов в зависимости от содержания легких элементов и размера зерен оливина. Показана возможность синтеза алмаза в процессе миграции металлического расплава через твёрдую силикатную матрицу, интерстиции которой заполнены графитом. Результаты экспериментов показывают, что легкие элементы такие как C, S, а также их соединения с водородом (на примере антрацена) могли играть важную роль в процессе дифференциации внутренних оболочек Земли.

Ключевые слова: дифференциация, оливин, железо-никелевый расплав, высокие Р-Т параметры

К настоящему времени предложено три основных механизма дифференциации Земли на ранней стадии её образования: металлический дождь (Stevenson, 1990; Rubie et al., 2003; Wood et al., 2006); диапиро- и дайкообразование (Karato and Murthy, 1997; Rubie et al., 2007); просачивание расплавленной металлической фазы сквозь матрицу твердых силикатных зерен (пород) (Stevenson, 1990; Rushmer et al., 2000).

<u>Металлический дождь</u>. В этой модели подразумевается полное плавление металлической и силикатной фаз. В результате возникли две несмешивающиеся жидкости (металл и силикат), которые сепарировались в силу различной плотности фаз (Stevenson, 1990; Rubie et al., 2003; Wood et al., 2006).

Две следующие модели основаны на полном плавлении металлической фазы и лишь частичном плавлении силикатной.

<u>Диапиро- и дайкообразование.</u> Опустившись на нерасплавленную или частично расплавленную мантию из магматического океана, капли железа собирались в большие образования – 1–10 км в диаметре и более. Предполагается, что диапиры образовывались при вязкой деформации силикатной фазы, а при хрупких деформациях образовывались дайки из металлической фазы (Karato and Murthy, 1997; Rubie et al., 2007).

<u>Просачивание</u> расплавленной металлической фазы сквозь матрицу твердых силикатных зерен (пород) (Stevenson, 1990; Rushmer et al., 2000). Способность просачивания жидкости через твердую матрицу зависит от двухгранного угла (θ), образованного жидкостью в контакте с двумя гранями твердых зерен (Von Bargen, Waff, 1986). Если $\theta \le 60^{\circ}$, то жидкость просачивается по границам твердых зерен, образуя при этом связанную сеть сосудов (т. е. не рвется на отдельные капли). При $\theta > 60^{\circ}$ жидкость накапливается в виде капель в межзерновых пространствах и сеть не возникает. По экспериментальным данным угол смачиваемости оливина расплавом железа (железоникелевым) расплавом превышает 60° и просачивание не происходит. В данном сообщении приводятся обобщающие экспериментальные данные по механизму просачивания металлического расплава сквозь матрицу твердых силикатных зерен при участии легких элементов (на примере С, S) и углеводородов (на примере антрацена

(C₁₄H₁₀)). Основные постулаты предложенного механизма: наличие легких элементов и соединений (углеводородов) в ранней Земле и их хорошая растворимость в железном / железо-никелевом расплаве (Рис. 1).



Рис. 1. Графическое изображение модели просачивания Fe расплава сквозь оливиновую матрицу (на примере смеси оливина и графита).

Экспериментальное моделирование проводили на беспрессовом многопуансонном аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС) при температуре 1600 ±25 °C и давлении 2.0 – 5.5±0.2 ГПа (табл. 1). Продолжительность экспериментов составляла до 5 часов.

No	Параметры			Состав мас %					
	эксперимента								
	Р	T °C	Время	N	ſеталл	Оливин	С	S	Антрацен
	GPa		МИН			-			$C_{14}H_{10}$
				Fe	FeNi(36)				
1	2.0	1600	30	35	-	65	-	-	-
2	5.5	1600	60	35	-	65	-	-	-
3	5.5		15	33	-	65	2	-	-
4	5.5	1600	120	33	-	65	2	-	-
5	2.0	1600	5	33	-	61	6	-	-
6	2.0	1600	60	33	-	65	2	-	-
7	5.5	1600	300	33	-	64	3	-	-
8	5.5	1600	300	33	-	60	4	3	-
9	5.5	1600	8	33	-	62	2	3	-
10	5.0	1600	60	-	33	67	-	-	-
11	3.0	1600	60	-	33	65	-	-	2
12	3.0	1600	60	-	33	63	-	-	4
13	5.0	1600	300	-	33	61	-	-	6
14	5.0	1600	30	-	33	59	-	-	8

Таблица 1. Условия и параметры экспериментов.

Реакционный объем ячейки высоко давления собирали следующим образом: во втулку из MgO помещали равномерно перемешанную смесь оливина (фракция 0.5–1 мм) с графитом, серой и графитом или антраценом в соответствующих пропорциях (табл. 1).

Сверху на данную смесь помещали таблетку железа (железо-никелевого сплава (инвар 36H)).

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

В результате проведенных экспериментов было установлено: во всех экспериментах, использовали смесь оливин+графит (графит+сера; антрацен) наблюдалось гле просачивание металлического расплава внутрь оливиновой матрицы (рис. 2). В экспериментах, когда использовали оливин без добавок растворимого компонента, просачивания не наблюдалось. Во время опыта происходит растворение данных элементов металлическим расплавом, после чего расплав заполняет образовавшиеся в результате растворения полости межзернового пространства. Скорость просачивания зависит от количества межзернового легко растворимого компонента. Максимальная скорость просачивания расплава металла наблюдалась при максимальных количествах легко растворимых веществ – опыты: № 8 до 6 мм/ч и № 14 до 8 мм/ч (Табл. 1.)



Рис. 2. Просачивание сквозь оливиновую матрицу: а. расплав железа, оливин+графит; б. расплав железа, оливин+графит+сера; с. железо-никелевый расплав оливин+антрацен.

Таким образом, экспериментально доказано, что просачивание расплава железа (железо-никелевого расплава) через оливиновую матрицу при высоких Р-Т параметрах при участии легких элементов (С, S) или углеводородов (антрацена) возможно. Полученные новые экспериментальные результаты необходимо учитывать при создании корректной модели эволюции внутренней структуры Земли, планет земной группы и малых планет.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23–27–00129).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Karato S.I., Murthy V.R. Core formation and chemical equilibrium in the Earth. Part I: Physical considerations // Physics of the Earth and Planet. Inter. 1997. V.100. P.61–79.
- Rubie D.C., Melosh H.J., Reid J.E., Liebske C., Righter K. Mechanisms of metal-silicate equilibration in the terrestrial magma ocean // Earth and Planet. Sci. Lett. – 003. – 205. – P. 239–255.
- Rubie D.C., Nimmo F., Melosh H.J. Formation of Earth's Core // Treatise on Geophysics / D.J. Stevenson, Ed. – Elsevier, Amsterdam, 2007. – V. 9: Evolution of the Earth. – P. 51–90.

- 4. Rushmer T., Minarik W.G., Taylor G.J. Physical processes of core formation // Origin of the Earth and Moon / Ed. by Canup R.M. and Righter K. Tucson, AZ: University of Arizona Press, 2000. P.227–244.
- 5. Stevenson D.J. Fluid dynamics of core formation // H.E. Newsom, J.H. Drake (Eds.), Origin of the Earth. Oxford University Press, New York, 1990. P.231–249.
- Von Bargen N. and Waff H.S. Permeabilities, interfacial areas and curvatures of partially molten systems: Results of numerical computations of equilibrium microstructures // J. Geophys. Res. – 1986. – V.91. – P. 9261–9276.
- 7. Wood B.J., Walter M.J., and Wade J. Accretion of the Earth and segregation of its core // Nature. 2006. V. 441. P.825-833.

THE ROLE OF LIGHT ELEMENTS (C, S, ANTHRACEN C₁₄N₁₀) IN THE PROCESS OF MIGRATION OF IRON MELT THROUGH A SOLID SILICATE MATRIX EXPERIMENTAL MODELING

E.I. Zhimulev, A.I. Chepurov, V.M. Sonin, A.A. Chepurov, I.A. Gryaznov

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

Abstract. The previously proposed model of migration of Fe and FeNi melts through a solid silicate matrix consisting of olivine grains with interstices filled with the following compositions: graphite, sulfur, a mixture of graphite and sulfur, and anthracene at 5.5 GPa and 1600 °C was experimentally tested. The model implies the dissolution of the interstitial substance in the metal melt, followed by the percolation of the melt through the formed cavities. The rate of penetration of metal through olivine matrix at P-T parameters mentioned above depending on the content of light elements and the grain size of olivine is estimated. The possibility of diamond synthesis during the migration of metal melt through a solid silicate matrix with the interstices filled with graphite is shown. The results of the experiments demonstrated that light elements such as C, S, as well as their compounds with hydrogen (for example, anthracene) could play an important role in the processes of differentiation of the Earth's material.

Keywords: differentiation, olivine, iron-nickel melt, high P-T parameters

УДК 552.13

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В МАНТИЙНЫХ ПОРОДАХ НА ГРАНИЦЕ С ЯДРОМ ЛУНЫ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Иванова М.В.¹, Бобров А.В.^{1,2}

¹ Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, ²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет mv.iva.nova@yandex.ru

Аннотация. Согласно данным лазерной локации Луны и миссии GRAIL (Gravity Recovery and Interior Laboratory), в основании лунной мантии на границе с внешним ядром может располагаться частично расплавленная зона. Эта зона предположительно находится на глубине около 1200 км, имеет мощность 150–200 км и обогащена FeO, TiO₂ по сравнению с окружающей мантией. В данной работе на основании экспериментального изучения системы CaO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ (CFMASTi), моделирующей вещество нижнего слоя мантии Луны на контакте с жидким ядром, были выявлены главные особенности фазовых отношений в субликвидусной и субсолидусной частях системы с повышенным содержанием титана (10 мас.%) при температурах 1000–1600 °C и фиксированном давлении 4.5 ГПа. Полученная фазовая ассоциация включает в себя: оливин, энстатит, диопсид, гранат мэйджоритового типа, рутил, ильменит и расплав. Определены зависимости фазовых отношений от температур. Результаты экспериментальных исследований подтверждают возможность частичного плавления субстрата в температурном диапазоне 1450–1600 °C на глубинах порядка 1200–1400 км.

Ключевые слова: Луна, фазовые отношения, мантия, эксперимент

Одна из главных проблем геофизики и геохимии Луны – проблема изучения её глубинных оболочек. Особое место в исследовании глубинных оболочек небесных тел занимают экспериментальные методы, связанные с физико-химическим моделированием эндогенных процессов и детальным изучением фазовых ассоциаций, образованных в условиях высоких давлений и температур. В последние годы переосмысление результатов сейсмического эксперимента программы США «Аполлон» (Apollo, 1969–1972 г.), предоставленных комплектом приборов для исследования поверхности Луны Apollo Lunar Surface Experiments Package (ALSEP), в совокупности с данными лазерной локации и миссии Gravity Recovery and Interior Laboratory (GRAIL) привело к обнаружению свидетельств существования частично расплавленного слоя в нижней мантии Луны на границе с ядром (Кронрод и др., 2015; Khan et al., 2014; Weber et al., 2011). Наличие такого слоя накладывает существенные ограничения на модели внутреннего строения Луны, её термохимическую эволюцию. Поэтому экспериментальная проверка выдвинутой гипотезы о возможном наличии расплава в переходной зоне, как и установление соответствия предполагаемых фазовых ассоциаций полученным в эксперименте, необычайно важны для совершенствования теоретического знания о недрах земного спутника.

Для установления фазовых отношений в системе, моделирующей вещество нижнего слоя мантии Луны на контакте с жидким ядром, нами была изучена упрощённая модельная система CaO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ (CFMASTi) при фиксированном давлении 4.5 ГПа и температурах 1000–1600 °C.

Эксперименты проводились в камере высокого давления НЛ-13T с тороидальным уплотнением типа «наковальня с лункой» в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук. Для опытов использовалась ячейка, изготовленная из прессованной смеси MgO и BN в соотношении 3:1, с полезным рабочим объёмом 0.1–0.15 см³ и диаметром 30 мм (диаметр лунки – 13 мм). Образец загружался в

цилиндрическую полость графитового нагревателя размером 2.5 × 2.5 мм, который, в помещён твердофазовую ячейку. Калибровка давления свою очередь, был В температуре основана осуществлялась при комнатной И на изменении электросопротивления висмутовой проволоки во время реперных фазовых переходов в висмуте при 2.55 (Bi I – Bi II); 2.7 (Bi II – Bi III); 7.7 (Bi III – Bi V) ГПа соответственно. Калибровка температуры производилась с помощью термопар Pt₇₀Rh₃₀/Pt₉₄Rh₆ (ПР30/6) и оценки зависимости температуры от электрической мощности нагрева. Погрешность поддержания и измерения температуры для центральной части образца составляет ±10 °C (Сироткина и др., 2016).

Анализ образцов, собранных в ходе миссии Apollo показал, что только наиболее богатые титаном расплавы будут нейтрально плавучими по отношению к лунной мантии (Parker et al., 2012). В то же время присутствие высокотитанистых фаз, таких как ильменит, может способствовать снижению температуры плавления субстрата на глубинах 1200–1400 км. Именно поэтому в настоящей работе был выбран упрощённый шестикомпонентный состав, полученный в результате инверсии геофизических данных с учетом уравнений фазовых равновесий (Khan et al., 2014), отвечающий веществу нижнего слоя мантии Луны на границе с ядром и удовлетворяющий требованию генерации расплавов достаточной плотности. От других моделей переходного слоя его отличает повышенное содержание TiO_2 и заниженные содержания Al_2O_3 , SiO_2 . В качестве исходных материалов для заданных составов системы использованы порошкообразные химически чистые оксиды в количествах (мас.%): 40 % SiO_2 ; 10 % TiO_2 ; 2 % Al_2O_3 ; 14 % FeO; 30 % MgO; 4 % CaO.

В настоящей работе было проведено 4 серии опытов для каждой из температур. Условия экспериментов при давлении 4.5 ГПа в диапазоне температур 1000–1600°С и полученные фазовые ассоциации представлены в Таблице 1.

Образец №	T, ℃	Фазовая ассоциация (об.%)
165	1000	Ol(22 %)+Opx(45 %)+Cpx(20 %)+Rt(10 %)+FeO(3 %)
166	1100	Ol(21 %)+Opx(43 %)+Cpx(19 %)+Grt(4 %)+Rt(10 %)+FeO(3 %)
147	1200	Ol(27 %)+Opx(44 %)+Cpx(8 %)+Grt(8 %)+Rt(6 %)+Ilm(7 %)
163	1300	Ol(28 %)+Opx(44 %)+Cpx(6 %)+Grt(7 %)+Rt(6 %)+Ilm(9 %)
167	1400	Ol(29 %)+Opx(43 %)+Cpx(4 %)+Grt(9 %)+Rt(6 %)+Ilm(9 %)
161	1500	Ol(26 %)+Opx(46 %)+Cpx(3 %)+Grt(6 %)+Rt(4 %)+Ilm(4 %)+L(11 %)
162	1600	Ol(29 %)+Opx(46 %)+Grt(4 %)+Rt(1 %)+Ilm(7 %)+L(13 %)

Таблица 1. Условия опытов и фазовые ассоциации при температурах 1000–1600 °С и давлении 4.5 ГПа в системе CFMASTi. В скобках указаны объёмные содержания фаз.

Для опытов при температурах 1000–1100 °С характерна мелкозернистая рыхлая основная масса, сложенная диопсидом, энстатитом и скоплениями оливина. В большом количестве присутствуют субидиоморфные зёрна рутила размером до 80 мкм. Также встречаются единичные зёрна гранатов. Экспериментальные образцы, полученные при 1200 °С, отличаются наличием ильменита (Рис. 1, а). Он образует как самостоятельные зёрна, так и каймы вокруг рутила. Зёрна оливина и энстатита становятся более идиоморфными и крупными. Морфология образцов, полученных при температуре 1300 °С, заметно отличается от таковой при более низких температурах укрупнением минералов, в том числе рудных, и увеличением доли ильменита (Рис. 1, б). Редкие

гранаты близки к изометричным и достигают 50 мкм. В дальнейшем, с повышением температуры опытов до 1400 °С, слабо увеличиваются доля граната и оливина. Диопсид обнаруживается лишь в качестве небольших включений (около 2 мкм) в основной массе и гранатах. При 1500 °С в целом сохраняются пропорции минералов, но наблюдается изменение структуры образцов. Появляется интерстициальный тонкозернистый агрегат скелетных кристаллов, который был интерпретирован как закалённый расплав, представленный ильменитом и пироксенами (Рис. 1, в). Повышение температуры до 1600 °С приводит к исчезновению клинопироксена в продуктах опытов и увеличению доли расплава (Рис. 1, г).



Рис. 1. Фотографии структур экспериментальных образцов при 4.5 ГПа и 1200–1600 °С в отраженных электронах.

Магнезиальность клинопироксенов практически не коррелирует с температурными условиями, в то время как для ортопироксенов она понижается с увеличением температуры. Содержание TiO₂ в пироксенах имеет тенденцию увеличиваться по мере повышения температуры, но не превышает 0.89 мас.% в ортопироксене и 0.43 мас.% в клинопироксене. На основе обратной зависимости содержаний TiO₂ от SiO₂ в пироксенах сделан вывод об изоморфном замещении кремния титаном в тетраэдрической позиции T. Также установлены обратные зависимости между содержаниями Al₂O₃ и MgO, Al₂O₃ и SiO₂, что, в совокупности с увеличением концентраций глинозема на фоне повышения температуры, указывает на чермаковский тип замещения по схеме: Al(M1) + Al(T) \leftrightarrow Mg(M1) + Si(T).

Гранаты, синтезированные в системе, характеризуются избыточными концентрациями кремнезема, которые достигают 3.1 ф.е., и, соответственно, относятся к мэйджоритовому типу (Gasparik, 2002). Концентрации алюминия в гранатах достигают 25.41 мас.% Al_2O_3 , железа – 13.56 мас.% FeO, а магния – 18.96 мас.% MgO. При этом гранаты в низкотемпературных опытах, при 1100 °C, имеют наибольшие концентрации CaO (до 11.48 мас.%), которые не достигаются при более высоких температурах. Содержания титана варьируют в пределах 1–3 мас.% TiO₂ и слабо увеличиваются с температурой, как и концентрации CaO.

Оливин имеет широкие вариации составов от Fo60 до Fo90. В среднем его магнезиальность незначительно снижается с повышением температуры. Концентрация CaO не превышает 0.15 мас.% и слабо увеличивается от низкотемпературных опытов к высокотемпературным. Предполагается изоморфизм $Mg^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+}$ в позиции M2. Содержания TiO₂ достигают 4.31 мас.% при 1000–1100 °C, но резко снижаются при 1200 °C, с появлением ильменита в продуктах опытов. Согласно экспериментальным и природным данным (Матросова и др., 2021), вхождение титана не характерно для оливина, поэтому в оливинах, полученных в настоящей работе в низкотемпературных условиях, примесь этого элемента, по-видимому, связана с мельчайшими включениями в центральных частях оливиновых зерен. При температурах выше 1200 °C содержания TiO₂ не превышают 0.5 мас.%. Содержания алюминия, как и кальция, крайне малы и составляют менее 0.12 мас.%, но не демонстрируют явной температурной зависимости.

Составы рудных минералов, таких как рутил и ильменит, достаточно стабильны и практически не зависят от температурных условий. Они выступают как главные концентраторы титана. Также в ильмените отмечается изоморфное замещение $Fe^{2+} \leftrightarrow Mg^{2+}$, при этом содержания MgO достигают 14 мас.%. В связи с этим его можно идентифицировать как пикроильменит, который в земных условиях является индикаторным минералом кимберлитов.

Расплав в опытах при 4.5 ГПа и 1500–1600 °С в «сухой» системе CFMASTi представляет собой не характерное для более кислых составов закаленное однородное стекло, а является более сложной, многофазной смесью закалочной природы. Он фиксируется по дендритной структуре в интерстициях. Состав расплава был оценен путем проведения масс-балансовых расчетов (Арискин и др., 2000) и представлен в Таблице 2. Модальные содержания минералов установлены в программах ImageJ и CT-An по снимкам экспериментальных образцов в отраженных электронах.

Компоненты (мас.%)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO
1500 °C	4	30	2	28	17	18
1600 °C	12	34	3	13	14	23

Таблица 2. Рассчитанный состав расплава в системе CFMASTi при 4.5 ГПа и 1500–1600 °C.

Таким образом, результаты настоящей работы подтверждают возможность частичного плавления субстрата в температурном диапазоне 1450–1600 °C на глубинах порядка 1200– 1400 км. Степень и температура плавления хорошо согласуются с расчётными и экспериментальными литературными данными (Antonangeli et al., 2015; Mallik et al., 2019; Parker et al., 2012; Weber et al., 2011), а минеральная ассоциация соответствует спрогнозированной в моделях (Кронрод и др., 2011; Кусков и др., 2019; Khan et al., 2014). Важно отметить присутствие в полученных нами экспериментальных образцах граната и кальциевого пироксена. Гранат установлен в продуктах опытов до температур порядка 1550 °C, диопсид – до 1500 °C. В других экспериментальных работах, где состав частично расплавленного слоя аппроксимируется составом Fe-Ti кумулатов или их смесью с мантийным веществом Луны после 50 %-ной кристаллизации лунного магматического океана в пропорции 1:1 (Mallik et al., 2019), гранат и кальциевый пироксен фиксируются только до 1400 °C. Тем не менее, в соответствии с новейшими экспериментальными данными (Jing et al., 2022), гранат в лунной мантии стабилен при давлениях более 3 ГПа и температурах менее 1700 °C, а кальциевый пироксен – при давлениях более 3 ГПа и температурах до 1600 °C, что подтверждается текущим исследованием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Арискин А.А., Бармина Г.С. Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм // М: Наука, 2000, 363 с.
- 2. Кронрод В.А., Кусков О.Л. Моделирование химического состава и размеров ядра Луны инверсией сейсмических и гравитационных данных // Физика Земли, 2011, № 8, 62–80 с.
- 3. Кронрод Е.В., Кронрод В.А., Кусков О.Л. Ограничения на тепловой режим и содержание урана в веществе Луны для модели магматического океана с условиями частичного плавления мантийного вещества в окрестности ядра // Механика, управление и информатика, 2015, т. 7, № 3, 89–101 с.
- 4. Кусков О.Л., Кронрод Е.В., Кронрод В.А. Влияние термального состояния на химический состав мантии и размеры ядра луны // Геохимия, 2019, т. 64, № 6, 567–584 с.
- 5. Матросова Е.А., Бобров А.В., Бинди Л., Пущаровский Д.Ю. Минералы титана и их ассоциации в мантии Земли: обзор природных и экспериментальных данных // Геохимия, 2021, т. 66, № 8, 675–693 с.
- 6. Сироткина Е.А., Бобров А.В., Каргальцев А.А., Игнатьев Ю.А., Кадик А.А. Влияние малых концентраций алюминия на состав и условия кристаллизации мэйджорит– кноррингитовых гранатов: эксперимент при 7.0 ГПа и 1500–1700 °С // Геохимия, 2016, № 7, 596–606 с.
- 7. Antonangeli D., Morard G., Schmerr N.C., Komabayashi T., Krisch M., Fiquet G., Fei Y. Toward a mineral physics reference model for the Moon's core // PNAS, 2015, v. 112, № 13, pp. 3916–3919.
- 8. Gasparik T. Experimental investigation of the origin of majoritic garnet inclusions in diamonds // Physics and Chemistry of Minerals, 2002, v. 29, pp. 170–180.
- 9. Jing J.J., Lin Y., Knibbe J.S., Wim van Westrenen. Garnet stability in the deep lunar mantle: Constraints on the physics and chemistry of the interior of the Moon // Earth and Planetary Science Letters, 2022, v. 584, № 117491, pp. 1–13.
- 10. Khan A., Connolly J.A.D., Pommier A., Noir J. Geophysical evidence for melt in the deep lunar interior and implications for lunar evolution // Journal of Geophysical Research Planets, 2014, v. 119, pp. 2197–2221.
- 11. Mallik A., Ejaz T., Shcheka S., Garapic G. A petrologic study on the effect of mantle overturn: Implications for evolution of the lunar interior // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, v. 250, pp. 238–250.
- Parker M.V., Sanloup C., Sator N., Guillot B., Tronche E.J., Perrillat J.P., Mezouar M., Rai N., Westrenen W.V. Neutral buoyancy of titanium-rich melts in the deep lunar interior // Nature Geoscience, 2012, v. 5, pp. 186–189.
- 13. Weber R.C., Lin P., Garnero E.J., Williams Q., Lognonné P. Seismic detection of the lunar core // Science, 2011, v. 331, pp. 309–312.

PHASE RELATIONS IN MANTLE ROCKS AT THE BOUNDARY WITH THE MOON'S CORE: EXPERIMENTAL MODELING

Ivanova M.V.¹, Bobrov A.V.^{1, 2}

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, ²Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, mv.iva.nova@yandex.ru

Abstract. According to the data of the Lunar Laser Ranging and the GRAIL (Gravity Recovery and Interior Laboratory) mission, a partially molten zone may be located at the base of the lunar mantle at the

boundary with the outer core. This 150–200 km thick zone is presumably located at a depth of about 1200 km and is enriched with FeO, TiO₂ compared to the surrounding mantle. In this paper, based on the experimental study of the CaO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ (CFMASTi) system modeling the substance of the lower mantle layer of the Moon in contact with the liquid core, the main features of phase relations in the subliquidus and subsolidus parts of the system with a high titanium content (10 wt.%) at temperatures of 1000–1600 °C and a fixed pressure of 4.5 GPa were revealed. The resulting phase association includes: olivine, enstatite, diopside, garnet, rutile, ilmenite and melt. The dependences of phase relations on temperatures are determined. The results of experimental studies confirm the possibility of partial melting of the matter in the temperature range of 1450–1600 °C at depths of about 1200–1400 km.

Keywords: Moon, phase relations, mantle, experiment

УДК 549.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ *IN SITU* ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСТШПИНЕЛЕВЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ MG-AL-CR-О ДО 30 ГПА

Искрина А.В.^{1,2}, Бобров А.В.^{1,2,3}, Спивак А.В.², Захарченко Е.С.², Хасанов С.С.⁴, Кузьмин А.В.⁴

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, г. Москва, ²Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка, ³Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва, ⁴Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, iskrina.av888@gmail.com

Аннотация. В зонах субдукции происходит обогащение мантийных глубин коровым веществом. Базальт, по сравнению с пиролитом, содержит более высокие концентрации SiO₂, Al₂O₃, CaO, FeO, Na₂O, K₂O. Предполагается, что так называемые постшпинелевые фазы (Akaogi et al., 1999) со структурами феррита кальция, титаната кальция и марокита являются концентраторами коровых элементов в переходной зоне и нижней мантии. В данной работе проводилось *in situ* изучение системы Mg-Al-Cr-O. Были синтезированы фазы состава Mg₂(Al, Cr)₂O₅ и Mg(Cr, Al)₂O₄. Фаза Mg₂(Al, Cr)₂O₅ имеет модифицированную структуру людвигита (*Pbam*), а фаза Mg(Cr, Al)₂O₄ имеет структуру кальциотитаната и кристаллизуется в пространственной группе *Cmcm*. Она была изучена до 30 ГПа в ячейке с алмазными наковальнями. В результате было установлено, что при достижении 12–16 ГПа происходит смена цвета кристалла с зеленого на красный, что сохраняется при дальнейшем повышении давления. Это изменение не является стабильным, при снижении давления кристалл снова становится зеленым. Вышеописанные фазы, несомненно, стабильны в мантийных условиях и могут рассматриваться как фазы-концентраторы коровых элементов в мантии Земли.

Ключевые слова: постипинелевые фазы, переходная зона, нижняя мантия, in situ исследование, структура, Раман-спектроскопия

Шпинель – широко распространённый минерал, встречающийся в различных геологических обстановках. В работе (Reid, Ringwood, 1969) высказано предположение о существовании структуры типа кальциоферрита CaFe₂O₄ (CF), кальциотитаната CaTi₂O₄ (CT) и марокита в качестве постшпинелевых фаз в условиях мантии Земли (Decker, Kasper, 1957, Rogge et al., 1998, Giesber et al., 2001). 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 восьмивершинники AO_8 и октаэдры BO_6 . Существует два типа октаэдрических позиций BO_6 в структуре CF и один тип октаэдрической позиции BO_6 в структуре CT. Среди постшпинелевых выделяются структуры с центрированной *Cmcm* (*Bbmm*) и с примитивными *Pnma* (*Pmcn*), *Pbcm* (*Pmab*) ячейками.

В зонах субдукции происходит обогащение мантийных глубин коровым веществом. Базальт, по сравнению с пиролитом, содержит более высокие концентрации SiO₂, Al₂O₃, CaO, FeO, Na₂O, K₂O. Предполагается, что постшпинелевые фазы (Akaogi et al., 1999) являются концентраторами коровых элементов в переходной зоне и нижней мантии. В данной работе проводилось *in situ* изучение системы Mg-Al-Cr-O.

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 MgO, Al₂O₃ и Cr₂O₃ 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 Mg-Al-Cr-O при давлениях 22 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-Ka 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 (МоКа – излучение, λ =0.71073 Å) в ИФТТ РАН (Черноголовка).

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

В экспериментах при давлениях 22 и 24 ГПа были синтезированы фазы состава Mg₂(Al, Cr)₂O₅ и Mg(Cr, Al)₂O₄. Они представляет собой зеленые кристаллы размером от 30 до 60 мкм. Для дальнейшего исследования были отобраны монокристаллы.

Фаза Mg₂(Al, Cr)₂O₅ имеет модифицированную структуру людвигита (*mLd*) (пространственная группа *Pbam*), которая также наблюдалась для соединений Mg2Al2O5 и Fe₂Cr₂O₅ (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)₂O₄ имеет структуру кальциотитаната и кристаллизуется в пространственной группе *Стст.* 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) O₆, 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 вышеописанные фазы, несомненно, стабильны в мантийных условиях и могут рассматриваться в качестве концентраторов коровых элементов в глубинных оболочках Земли.

Источники финансирования: РНФ (грант № 21–17–00147), РФФИ (грант № 20–35– 90095\20), работа выполнялась в рамках научного плана Лаборатории глубинных геосфер МГУ им. М.В. Ломоносова и в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022–0001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Akaogi M., Hamada Y., Suzuki T., Kobayashi M. and Okada M. (1999) High-pressure transitions in the system MgAl₂O₄-CaAl₂O₄: A new hexagonal aluminous phase with implication for the lower mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* 115, 67–77.
- 2. Decker B.F. and Kasper J.S. (1957) The structure of calcium ferrite. *Acta Crystallogr.* 10, 332–337.
- 3. Giesber H.G., Pennington W.T. and Kolis J.W. (2001) Redetermination of CaMn₂O₄. Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 57, 329–330.
- 4. Reid A.F. and Ringwood A.E. (1969) Newly observed high pressure transformations in Mn₃O₄, CaAl₂O₄, and ZrSiO₄. *Earth Planet. Sci. Lett.* 6, 205–208.
- 5. 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 CaTi₂O₄. *J. Solid State Chem.* 141, 338–342.
- 6. Sugano S, Tanabe Y., Tsujikawa I. (1958) Absorption Spectra of Cr³⁺ in Al₂O₃. *J. Phys. Soc. Japan.* 13 (195), 880–899.

EXPERIMENTAL IN SITU INVESTIGATION OF POSTSPINEL PHASES IN THE Mg-Al-Cr-O SYSTEM UP TO 30 GPa

Iskrina A.V.^{1,2}, Bobrov A.V.^{1,2,3}, Spivak A.V.², Zakharchenko E.S.², Khasanov S.S.⁴, Kuzmin A.V.⁴

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow

²D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka ³Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow ⁴Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka iskrina.av888@gmail.com

Abstract. In the subduction zones, the mantle depths are enriched by crustal matter. Basalt, in comparison with pyrolyte, contains higher concentrations of SiO₂, Al₂O₃, CaO, FeO, Na₂O, K₂O. It is assumed that the so-called postspinel phases (Akaogi et al., 1999) with structures of calcium ferrite, calcium titanate and marokite are concentrators of crustal elements in the transition zone and the lower mantle. In this work, an *in situ* study of the Mg-Al-Cr-O system was carried out. The phases of Mg₂(Al, Cr)₂O₅ and Mg(Cr, Al)₂O₄ composition were synthesized. The Mg₂(Al, Cr)₂O₅ phase has a modified ludwigite (*Pbam*) structure, and the Mg(Cr, Al)₂O₄ phase has a calcium titanate structure and crystallizes in the *Cmcm* space group. It was studied up to 30 GPa in a diamond anvil cells (DAC). As a result, it was found that when 12–16 GPa is reached, the color of the crystal changes from green to red, which persists with a further increase in pressure. This change is not stable, as the pressure decreases, the crystal turns green again. The phases described above are undoubtedly stable in mantle conditions and can be considered as host-phases for crustal elements in the Earth's mantle.

Keywords: postspinel phases, transition zone, lower mantle, in situ investigation, structure, Raman spectroscopy

УДК 552.11

ПЕРИТЕКТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОЛИВИНА В АЛМАЗООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ КАРБОНАТ-СИЛИКАТ-(С-О-Н) ПРИ 6 ГПА

Кузюра А.В., Литвин Ю.А., Спивак А.В.

ИЭМ им. Ак. Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка Моск.обл. shushkanova@iem.ac.ru

Аннотация. Экспериментально при 6 ГПа и 700–1200 °С (условия верхней мантии) исследовано влияние компонентов сверхкритического С-О-Н-флюида (при содержании 7.5 мас. %) на фазовые отношения при плавлении многокомпонентной алмазообразующей системы оливин – жадеит – диопсид – (Mg-Fe-Ca-Na-карбонаты) – (С-О-Н). Установлена перитектическая реакция оливина и жадеит-содержащего расплава с образованием граната как ключевой механизм ультрабазитбазитовой эволюции алмазообразующих расплавов. Сверхкритический С-О-Н-флюид при плавлении многокомпонентной алмазообразующей системы оливин – жадеит – диопсид – (Mg-Fe-Са-Nа-карбонаты) – (С-О-Н) в эксперименте оказывает существенное влияние на фазовые отношения. Его компонент СО2 как метасоматический агент активно участвует в дополнительной карбонатизации силикатных твердых фаз и расплавов алмазообразующих сред. H₂O-компонент флюида совместно с карбонатными соединениями алмазообразующей системы существенно понижают температуру ее ликвидусной и солидусной границ, включая и температуру установленной перитектической реакции оливина и жадеит-содержащего расплава. После завершения кристаллизации полностью смесимого силикат-карбонат-флюидного расплава в субсолидусе алмазообразующей системы обнаруживаются фаза сверхкритического водного флюида и водосодержащий карбонат несквегонит MgCO₃×3H₂O, идентифицированный методом Раман-спектроскопии.

Ключевые слова: алмазообразующая система, верхняя мантия, С-О-Н-флюид, ультрабазитбазитовая эволюция, силикат-карбонат-флюидная, перитектические реакции, сверхкритическая гидротермальная система

мантийно-карбонатитовой теорией B соответствии с генезиса алмаза И ассоциированных фаз (Litvin, 2017), ростовые среды алмазов формировались при воздействии крупных восходящих потоков сверхкритических С-О-Н-флюидов. Этими потоками осуществлялся СО2-метасоматоз коренных силикатных минералов мантии с образованием карбонатов Mg, Fe, Ca, Na и их расплавов. Среди силикатных пород верхней мантии возникали очаги многокомпонентного силикат-карбонатного вещества. Их объемы возрастали в результате СО2-карбонатизации силикатов, а также растворения минералов мантии в образовавшихся карбонатных, а затем и в полностью смесимых силикат-карбонатных расплавах. При понижении температуры алмазообразующего очага возникают силикат-карбонатные растворы-расплавы углерода, пересыщенные к алмазу, чем обеспечивается его спонтанная кристаллизация. В результате формируются как алмазы с парагенными включениями ассоциированных минералов, так и алмазоносные перидотиты и эклогиты. Сверхкритические флюидные компоненты CO₂ и H₂O растворялись в ростовых силикат-карбонатных расплавах и захватывались растущими алмазами. Алмазоносные породы и алмазы с включениями были транспортированы из верхней мантии кимберлитовыми магмами в земную кору вместе с ксенолитами перидотитовых и эклогитовых пород, вмещающих для мантийных алмазообразующих очагов (Dawson, 1980; Маракушев, 1984).

Изучение ксенолитов алмазоносных перидотитов и эклогитов в кимберлитах (Литвин и др., 2020), а также парагенных включений перидотитовых и эклогитовых минералов в алмазах кимберлитовых месторождений (Соболев, 1974) позволило предположить

вероятность ультрабазит-базитовой эволюции алмазообразующих расплавов на глубинах верхней мантии. Исследование протекания геохимических реакций, приводящих к такой эволюции, могут быть решены только с помощью экспериментального моделирования в сочетании с теоретическими физико-геохимическими методами изучения фазовых равновесий.

Экспериментально показано, что эволюция ультрабазитовых магм верхней мантии должна контролироваться перитектической реакцией ортопироксена и расплава с образованием клинопироксена (Литвин, 1991; Литвин и др., 2016). При этом критически важное пограничное изменение составов расплавов верхней мантии от ультрабазитовых к базитовым обеспечивается перитектической реакцией оливина и жадеит-содержащего расплава с образованием граната в эксперименте без участия флюидных компонентов (Литвин и др., 2019).

Экспериментально при 6 ГПа исследована роль сверхкритического С-О-Н-флюида (при содержании 5.0 мас. %) во фракционной ультрабазит-базитовой эволюции расплавов верхне-мантийной силикатной системы оливин-жадеит-диопсид-(С-О-Н) (Литвин, Кузюра, 2021). Обнаружено, что СО₂-компонент флюида практически полностью расходуется на метасоматическую карбонатизацию коренных минералов верхней мантии. В результате среди продуктов экспериментов идентифицировано множество мелких зерен карбонатов Mg, Fe, Ca и Na. При воздействии СО₂ на силикатные минералы образуются примесные карбонаты, которые ассимилируются в полностью смесимых силикат-карбонатных расплавах.

Цель работы – моделирование физико-химической возможности ультрабазитбазитовой эволюции мантийного алмазообразующего вещества и определение влияния С-О-Н-флюида на этот процесс.

Задачами работы являлись:

- 1. Экспериментальные исследования при 6 ГПа влияния сверхкритического С-О-Нфлюида при его повышенном содержании 7.5 мас. % на фазовые отношения при плавлении многокомпонентной алмазообразующей системы оливин – жадеит – диопсид – (Mg-Fe-Ca-Na-карбонаты) – (С-О-Н-летучие).
- 2. Оценка реакционной активности сверхкритического H₂O-флюида как гидротермального компонента в субсолидусной минеральной ассоциации, исследуемой алмазообразующей системы.

В данной работе экспериментальные исследования фазовых отношения при плавлении модельной мантийной алмазообразующей карбонат-силикат-флюидной системы оливин Ol (Mg, Fe)₂SiO₄] – жадеит Jd [NaAlSi₂O₆] – диопсид Di [CaMgSi₂O₆] – Mg-Fe-Ca-Na-карбонаты – С-О-Н-флюид выполнены при давлении 6 ГПа и в диапазоне температур 700–1200 °С в аппарате тороидного типа «наковальня с лункой» в ИЭМ РАН. Источником флюида является дигидрат щавелевой кислоты, который в процессе опытов разлагался с образованием CO₂, H₂O. Закалочные образцы изучались с применением сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа CamScanMV230 (VEGA TS 5130MM) с энергодисперсионным анализатором Link INA Energy-350 (ускоряющее напряжение 20 kV), для идентификации постсолидусных фаз использовалась КР-спектроскопия с помощью установки, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70 °С детектором ССD Pixis2K и микроскопом Olympus с непрерывным твердотельным одномодовым лазером с длиной волны излучения 532 нм.

По результатам опытов построена фазовая диаграмма политермического сечения Ol₇₄Carb^{*}_{18.5}(C-O-H)_{7.5} – Omp₇₄Carb_{18.5}(C-O-H)_{7.5} (Рис. 1). Положение перитектической точки Р при 64 мас. % граничного Ol-содержащего компонента политермического сечения и 1000–1020 °C определяется совместным влиянием (С-О-Н) – флюида и карбонатной

составляющей алмазообразующей системы. Оливин эффективно растворим в карбонатносиликатном расплаве, чем активизируется его перитектическая реакция с жадеитовым компонентом.

Эксперименты свидетельствуют 0 том, что В силикат-карбонат-флюидной алмазообразующей системе перитектическая реакция имеет место, на солидусе образуется ультрабазитовая (Ol+Cpx/Omp+Carb+L) с переходом к базитовой (Grt+Omp+Carb+L) ассоциации (Рис. 2). Средний состав образующегося оливина соответствует (Mg58Fe42)2SiO4. Составы клинопироксена / омфацита характеризуются содержаниями жадеитового компонента NaAlSi₂O₆ в пределах 10-67 мас. %. Гранаты имеют гроссулярпироповые составы с вариацией содержания пиропового компонента в пределах 10-46 мас. %. Для гранатов характерно спонтанное зародышеобразование, их размеры достигают 200 микрон (Рис. 2а). Гранаты являются продуктами перитектической реакции (Р) оливина с жадеит-содержащим полностью смесимым силикат-карбонатным расплавом с растворенным сверхкритическим водным флюидом.

СО₂-компонент флюида способствует частичной карбонатизации ультрабазитовых силикатный компонентов расплавов с образованием карбонатных фаз – арагонита, магнезита, (Mg-Fe)-, (Mg-Ca-Fe) – и (Na-Ca) – карбонатов, такие фазы фиксируются в образцах при солидусной и околосолдидусной температурах, а также в смесях с закалочными клинопироксенами / омфацитами.





Рис. 1. Экспериментальные фазовые отношения при плавлении в политермическом сечении OL74Carb 18.5(C-O-H)7.5 – Omp74Carb 18.5(C-O-H)7.5 ультрабазит-базитовой алмазообразующей системы Ol-Jd-Di-(C-O-H). Р – перитектическая точка.

Рис. 2. СЭМ-фото экспериментальных образцов:

a) Ультрабазитовая ассоциация: Обр 3292, [(Ol₈₀Omp₂₀)₈₀Carb₂₀]_{92.5}COH_{7.5}, 930 °C, выдержка 120 мин;

б) Базитовая ассоциация: Обр. 3326
[(Ol₄₀Omph₆₀)₈₀Carb₂₀]_{92.5}COH_{7.5},
950 °С, выдержка 90 мин.

В условиях эксперимента проявляется реакционная активность сверхкритического флюидного H₂O-раствора как гидротермального компонента в субсолидусе алмазообразующей системы Ol-Jd-Di-(реакционный Grt) – MgCO₃-FeCO₃-CaCO₃-Na₂CO₃-(C-O-H-флюид). Могут формироваться локализованные резервуары воды и жеоды, обнаруживаемые в герметических Pt ампулах после их вскрытия при нормальных давлении и температурах (Puc. 3a). Вероятно, в PT-условиях эксперимента они возникали как скопления сверхкритических H₂O-флюидов среди силикат-карбонатного вещества.

Использование КР-спектроскопии при анализе вещества, заполняющего такие структуры, позволило среди привычных карбонатов и силикатов идентифицировать водосодержащий карбонатный минерал несквегонит (Nes) MgCO₃·3H₂O как индивидуально, так и в виде парагенного включения в гранате (Рис. 3б).

Таким образом, возможность ультрабазит-базитовой эволюции алмазообразующих флюид-содержащих расплавов экспериментально продемонстрирована в данном исследовании. Сверхкритический С-О-Н-флюид (при содержании 7.5 мас. %) оказывает существенное влияние на фазовые отношения при плавлении многокомпонентной алмазообразующей системы оливин – жадеит – диопсид – (Mg-Fe-Ca-Na-карбонаты) – (С-O-H) в эксперименте при 6 ГПа и 700 – 1400 °С. Его компонент СО₂ как метасоматический агент активно участвует в дополнительной карбонатизации силикатных твердых фаз и расплавов алмазообразующих сред. При этом сверхкритический флюид H₂O, растворенный в карбонат-силикатных расплавах существенно понижает их температуры плавления, включая и температуру перитектической реакции оливина и жадеит-содержащего расплава. Вместе с тем сверхкритический флюид H₂O является физико-химическим фактором активизации гидротермальных процессов, в которые вовлекаются минералы субсолидусной ассоциации алмазообразующих систем верхней мантии.



Рис. 3. СЭМ–фото экспериментальных образцов, демонстрирующие реакционную активность сверхкритического флюидного H₂O-раствора а) Обр № 3291, [(Ol₈₀Omp₂₀)₈₀Carb₂₀]_{92.5}COH_{7.5}, 1020 °C, выдержка 95 мин. С жеодами; б) Обр № 3309, [(Ol₃₀Omp₇₀)₈₀Carb₂₀]_{92.5}COH_{7.5}, 950 °C, 90 мин. С несквегонитом Nes.

Источники финансирования: тема FMUF-2022-0001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Соболев Н.В. (1974) Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука. 264 с.
- 2. Литвин Ю.А. (1991) Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. Москва, Наука.
- 3. Литвин Ю.А., Кузюра А.В. (2021) Перитектическая реакция оливина при 6 ГПа в системе оливин–жадеит–диопсид–гранат–(С-О-Н) как ключевой механизм эволюции магматизма верхней мантии. Геохимия, Т. 66, № 9, с. 771–798.
- 4. Литвин Ю.А., Кузюра А.В., Бовкун А.В., Варламов Д.А., Лиманов Е.В., Гаранин В.К. (2020) Генезис алмазоносных пород из ксенолитов верхней мантиии в кимберлитах. Геохимия 65(3), 209–236.
- 5. 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.
- 6. Литвин Ю.А., Спивак А.В., Кузюра А.В. (2016) Основы мантийно-карбонатитовой концепции генезиса алмаза. Геохимия (10), 873–892.
- 7. Маракушев А.А. (1984) Нодули перидотитов в кимберлитах как индикаторы глубинной структуры литосферы. В кн.: Доклады советских геологов на XXYII сессии Международного геологического конгресса. Петрология, М. Наука, стр. 153–160.
- 8. Dawson J.B. (1980) Kimberlites and their Xenoliths. Berlin, Springer-Verlag. Xii+252 p.
- 9. Litvin Yu. A. (2017) Diamonds and Associated Phases. Springer Mineralogy, 137 p.

PERITECTIC REACTION OF OLIVINE IN DIAMOND FORMING SYSTEM CARBONATE – SILICATE – (C-O-H) – FLUID AT 6 GPA Kuzyura A.V., Litvin Yu. A., Spivak A.V.

IEM RAS, Chernogolovka shushkanova@iem.ac.ru

Abstract. The influence of the components of the supercritical C-O-H-fluid (at a content of 7.5 wt %) on the phase relations during melting of the multicomponent diamond-forming system olivine-jadeite-diopside-(Mg – Fe-Ca-Na-carbonates) – (C-O-H) was revealed experimentally at 6 GPa and 700 – 1200 °C (conditions of the upper mantle). The peritectic reaction of olivine and jadeite-bearing melt with the formation of garnet has been established as the key mechanism of the ultrabasic-basic evolution of diamond-forming melts. The supercritical C-O-H-fluid during the melting of the multicomponent diamond-forming system olivine – jadeite – diopside – (Mg-Fe-Ca-Na-carbonates) – (C-O-H) in the experiment has a significant effect on the phase relations. Its CO₂-component as a metasomatic agent is actively involved in the surplus carbonatization of silicate solid phases and melts of diamond-forming system, significantly decreases the temperature of the liquidus and solidus boundaries, including the temperature of the established peritectic reaction of olivine and jadeite-bearing melt. After crystallization of a completely miscible silicate-carbonate-fluid melt is finished, a supercritical aqueous fluid phase and hydrous carbonate nesquegonite MgCO₃×3H₂O was found in the subsolidus of the diamond-forming system. It was identified by Raman spectroscopy.

Keywords: diamond-forming system, upper mantle, C-O-H fluid, ultrabasic-basic evolution, silicatecarbonate-fluid, peritectic reactions, supercritical hydrothermal system УДК 552.13

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ К-РИХТЕРИТА В ПРИСУТСТВИИ ФЛЮИДА К₂CO₃-NA₂CO₃-CO₂-H₂O

Лиманов Е.В.¹, Бутвина В.Г.¹, Сафонов О.Г.¹, Спивак А.В.¹, Ван К.В.¹, Воробей С.С.²

¹ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская обл ²ГЕОХИ РАН, Москва. limanov.ev@iem.ac.ru

Аннотация. Экспериментально исследована реакция образования К-Na-рихтерита в ассоциации энстатит + диопсид в присутствии флюида K₂CO₃-Na₂CO₃-CO₂-H₂O при 3 ГПа и 1000 °C, моделирующей процесс его генерации в перидотитах верхней мантии. Образование рихтерита имеет прямую зависимость от отношений (H₂O+CO₂)/(K₂CO3+Na₂CO₃) и K₂CO₃/Na₂CO₃ во флюиде. Высокая концентрация щелочных компонентов во флюиде приводит к разложению клинопироксена, образованию оливина, а также изменению компонентного состава пироксена и амфибола. Флюиды с высокой концентрацией калиевого компонента ответственны за образование К-рихтерита, схожего по составу с перидотитовым. В ряде случаев такой флюид приводит к разложению к-рихтерит близкого по составу к лампроитовым аналогам. Полученные закономерности могут быть использованы при оценке давления, активностей компонентов флюида и условий образования К-рихтерита.

Ключевые слова: модальный мантийный метасоматоз, эксперимент, К-рихтерит, водно-солевой флюид, К/Na отношение

Модальный мантийный метасоматоз – процесс преобразования мантийных пород под воздействием флюидов / расплавов различного состава и происхождения, в результате которого образуются минералы не характерные для первичного перидотитового парагенезиса (флогопит, амфибол, сульфиды, карбонаты и др). Активности H₂O и / или CO₂ рассматриваются как ведущие факторы данного процесса (O'Reilly, Griffin, 2013), но очевидна также определяющая роль активностей щелочных компонентов. Особые соотношения активностей K, Na и H₂O ответственны за образование К-рихтерита – специфического амфибола, характерного для высоких стадий модального мантийного метасоматоза. Он характеризует наиболее метасоматизированные разности ксенолитов перидотитов в кимберлитах, отражающих трансформацию изначальных гранатовых лерцолитов и гарцбургитов, через флогопит содержащие разности с гранатом или без него в породы, где гранат отсутствует (Jones et al., 1982; Erlang et al., 1987; van Achterbergh et al., 2001). Хюбнер и Папике (Hübner & Papike, 1970) первые синтезировали К-рихтерит, обосновав его устойчивость к высокому давлению меньшим молярным объемом в сравнении с флогопит диопсидовым комплексом. Поле стабильности чистой фазы КNaCaMg₅Si₈O₂₂(OH)₂ простирается до давлений чуть выше 14 ГПа. Максимальная термическая стабильность составляет примерно 1450 °С при 10 ГПа (Trønnes, 2002). Его образование происходит в ходе реакции $8En + Di + [1/2K_2O + 1/2Na_2O + H_2O] = K-Rct + I/2Na_2O + I/2NA_2O$ 2Fo. Эта реакция была исследована при 1000 °С и 3 ГПа, в присутствии флюида К₂CO₃-Na₂CO₃-CO₂-H₂O, в трех сериях экспериментов, отличающихся К/Na отношением (в ммоль): I – K/Na=1:1; II – K<Na \approx 30:70; III – K>Na \approx 70:30 с переменным отношением (Na₂CO₃+K₂CO₃)/(H₂O+CO₂) по массе (см. табл. 1). В качестве стартовых веществ использовались гелевые смеси состава энстатита MgSiO₃ и диопсида CaMgSi₂O₆ в пропорции 8:1 по молям. Флюид задавался смесями синтетических Na₂CO₃, K₂CO₃ и щавелевой кислоты C₂H₂O₄*H₂O. Эксперименты проводились на аппарате высокого давления «наковальня с лункой» НЛ-40 в ИЭМ РАН, выдержка составила 8 часов.

В І серии опытов при низкой концентрации солей стабильна ассоциация из двух пироксенов и оливина (рис. 1а) присутствие которого в системе при данных условиях может быть связано с распадом геля энстатита по реакции Mg₂Si₂O₆ = Mg₂SiO₄ + SiO₂ (в расплаве). В сериях экспериментов I и II при отношениях (K₂CO₃+Na₂CO₃)/(CO₂+H₂O) во флюиде 30/70 и 40/60 по массе амфибол в ассоциации с пироксенами и оливином образуется в виде крупных (200–500 мкм) субидиоморфных кристаллов (рис. 1б). При высокой концентрации щелочей во флюиде клинопироксен встречается лишь в виде включений в других фазах. В серии III идиоморфные кристаллы амфибола размером до 700 мкм образуются уже при отношении (K₂CO₃+Na₂CO₃)/(CO₂+H₂O) = 10/90. Он также образуется при отношениях (K₂CO₃+Na₂CO₃)/(CO₂+H₂O) = 40/60, 50/50, 60/40, но не обнаружен в продуктах опытов с отношением 20/80 и 30/70. Вместо амфибола в III-20 и III-30 в системе присутствуют агрегаты игольчатых кристаллов К расплава.

$Na_2CO_3 + K_2CO_3 / H_2O + CO_2 Mac.\%$	10/90	20/80	30/70	40/60	50/50	60/40	
Система I (K/Na=1:1)							
К ммоль	0,008	0,016	0,024	0,032	0,040	0,048	
Na ммоль	0,008	0,015	0,023	0,030	0,038	0,045	
Продукты	Ol	Ol	Ol	Ol	Ol	Ol	
	Срх	Срх	Срх	Срх	Cpx*	-	
	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	
	-	-	Amph	Amph	Amph	Amph	
Сис	стема I I	(K <na)< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td></na)<>					
К ммоль	0,005	0,010	0,017	0,020	0,027	0,032	
Na ммоль	0,011	0,023	0,032	0,045	0,054	0,066	
Продукты	-	Ol	Ol	Ol	Ol	Ol	
	Срх	Срх	Срх	Срх	Срх	Cpx*	
	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	
	-	-	Amph	Amph	Amph	Amph	
Система I I I (K>Na)							
К ммоль	0,010	0,020	0,031	0,041	0,053	0,062	
Na ммоль	0,005	0,009	0,013	0,018	0,021	0,026	
Продукты	Ol	Ol	Ol	Ol	Ol	Ol	
	Срх	Срх	Срх	Срх	Срх	Срх	
	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	
	Amph	-	-	Amph	Amph	Amph	

Габлица 1.	Стартовые к	оличества К	и Na и	продукты	опытов.
------------	-------------	-------------	--------	----------	---------

Примечание: * – фаза, сохранившаяся исключительно в виде включения. Закалочный расплав присутствует во всех опытах.

Установлено, что стабильность рихтеритового амфибола зависит не только от общей концентрации солевых компонентов во флюиде, но и от К/Na отношения в нем. При относительно низких отношениях К/Na (30/70 и 50/50) К-рихтерит начинает образовываться при (K₂CO₃+Na₂CO₃)/(CO₂+H₂O) = 30/70 и 40/60. Флюиды с высоким содержанием калиевого компонента стабилизируют К-рихтерит в область более низкой

общей концентрации солей. Образование К-рихтерита в системе III при небольших и высоких содержаниях соли может быть связано с попеременным влиянием активностей воды и щелочных компонентов на его стабильность. Сравнение составов амфибола в трех системах (рис. 1 в) показывает, что в системах с высоким К/Na отношением образуются более богатые калием амфиболы. Они имеют схожий состав с К-рихтеритом природных метасоматизированных перидотитов. Сравнение амфиболов в продуктах наших экспериментов с амфиболами из работы Р. Циммерманна с соавторами (Zimmerman et al., 1997) указывает на наличие зависимости К/Na отношения от давления. Полученные тренды изменения минеральных ассоциаций и компонентного состава минералов перидотитов верхней мантии в ходе модального мантийного метасоматоза должны учитываться при оценке давления, активностей компонентов флюида и условий генерации К-рихтерита.



Рис. 1. Фотографии образцов в отраженных электронах: а) I-10; б) II-40. Условные обозначения: Ol – оливин, Cpx – клинопироксен, Opx – ортопироксен, Amp – амфибол, Q* – закалочная фаза. в) Cравнение синтезированных К-рихтеритов с природными амфиболами: синие (Wagner, Velde, 1986) и голубые (Erlank, 1973) круги – рихтериты из лампроитов, жёлтые (Jones et al., 1982) и оранжевые (Erlank, 1973) – К-рихтериты из метасоматизированных перидотитов, розовые – К-рихтериты из ксенолитов MARID (Waters et al., 1989), красные – из флогопиткалийрихтеритовых (PKP) перидотитов (Waters et al., 1989), светло-серое поле – амфиболы I системы, серое поле – II системы, тёмно-серое поле – III системы. г) Сравнение амфиболов с аналогами из работы Р. Циммерманна и др. (Zimmerman et al., 1997): чёрные круги – настоящее исследование 1000 °C, 3 ГПа, серые – 800 °C, 250 МПа, белые – 700 °C, 250 МПа. Чёрная точечная линия отражает линейную регрессию наших данных, серая линия – для амфиболов при 800 °C и 250 МПа.

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 23–27– 00065, <u>https://rscf.ru/project/23–27–00065.</u>
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- 1. Erlank A. Kimberlite potassic richterite and the distribution of potassium in the upper mantle. // International Kimberlite Conference: Extended Abstracts. V. 1. 1973. P. 103–106.
- 2. Erlank A.J., Waters F.G., Hawkesworth C.J., Haggerty S.E., Allsopp H.L., Rickard R.S., Menzies M.A. Evidence for mantle metasomatism in peridotite nodules from the Kimberley pipes, South Africa. // Mantle metasomatism, Academic Press. 1987. P. 221–311.
- Hübner S.J., Papike J.J. Synthesis and crystal chemistry of sodium-potassium richterite (Na, K) NaCaMg₅Si₈O₂₂(OH, F)₂: a model for amphiboles. // Am. Mineral. 1970. V. 55, P.1973– 1992
- 4. Jones A.P., Smith J.V., Dawson J.B. Mantle metasomatism in 14 veined peridotites from Bultfontein Mine, South Africa. // The Journal of Geology. 1982. V. 90, № 4. P. 435–453.
- 5. Kaur G., Mitchell R.H. Mineralogy of the P-12 K-Ti-richterite diopside olivine lamproite from Wajrakarur, Andhra Pradesh, India: implications for subduction-related magmatism in eastern India. // Mineralogy and Petrology. V. 110, № 2–3, 2015. P. 223–245.
- O'Reilly S.Y., Griffin W.L. Mantle metasomatism. In Metasomatism and the chemical transformation of rock (Eds. Harlov D.E., Austerheim H.), Berlin Heidelberg: Springer, 2013, P. 471–533.
- 7. Trønnes, R.G. Stability range and decomposition of potassic richterite and phlogopite end members at 5–15 GPa. // Mineralogy and Petrology. 2002. V. 74, № 2–4. P. 129–148.
- van Achterbergh E., Griffin W.L., Stiefenhofer J. Metasomatism in mantle xenoliths from the Letlhakane kimberlites: estimation of element fluxes. // Contributions to Mineralogy and Petrology. V. 141, № 4. 2001. P. 397–414.
- 9. Wagner C., Velde D. The mineralogy of K-richterite bearing lamproites. // American Mineralogist. V. 71, № 1–2. 1986. P. 17–37.
- 10. Waters F.G., Erlank A.J., Daniels L.R.M. Contact relationships between MARID rock and metasomatised peridotite in a kimberlite xenolith. // Geochemical journal. V. 23, № 1. 1989. P. 11–17.
- 11. Zimmermann R., Gottschalk M., Heinrich W., Franz G. Experimental Na-K distribution between amphiboles and aqueous chloride solutions, and a mixing model along the richterite-K-richterite join. // Contributions to Mineralogy and Petrology. V. 126, № 3. 1997. P. 252–264.

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF K-RICHTERITE FORMATION IN THE PRESENCE OF K2CO3-Na2CO3-CO2-H2O FLUID.

Limanov E.V.¹, Butvina V.G.¹, Safonov O.G.¹, Spivak A.V.¹, Van K.V.¹, Vorobey S.S.² ¹IEM RAS, Chernogolovka, Moscow region, ²GEOKHI RAS, Moscow limanov.ev@iem.ac.ru

Abstract. The formation reaction of K-Na-richterite in the enstatite + diopside association in the presence of $K_2CO_3-Na_2CO_3-CO_2-H_2O$ fluid at 3 GPa and 1000 °C was experimentally studied, simulating its generation in upper mantle peridotites. The formation of richterite is directly dependent on the ratios $(H_2O+CO_2)/(K_2CO_3+Na_2CO_3)$ and K_2CO_3/Na_2CO_3 in the fluid. A high concentration of alkaline components in the fluid leads to the decomposition of clinopyroxene, the formation of olivine, and a change in the composition of pyroxene and amphibole. Fluids with a high potassium content are responsible for the formation of K-richterite, which is similar in composition to peridotite. In some cases, such a fluid leads to the decomposition to lamproite. The regularities obtained can be used to estimate the pressure, the activities of the fluid components, and the conditions for the formation of K-richterite.

Keywords: modal mantle metasomatism, experiment, K-richterite, water-salt fluid, K/Na ratio

УДК 549.6+552.16:552.48

СОВМЕЩЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЭКЛОГИТ – ГЛАУКОФАНСЛАНЦЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ: І. МАКСЮТОВКИЙ КОМПЛЕКС (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Федькин В.В.

Институт экспериментальной минералогии им. ак. Д.С. Коржинского PAH vfedkin@iem.ac.ru

Аннотация. В высокобарных метаморфических комплексах коровых базитовых эклогитов – Максютовском на Южном Урале и Атбашинском на Южном Тянь-Шане – рассматриваются взаимосвязанные совмещенные процессы их метаморфической и метасоматической эволюции. Процессы термобарической направленности, определяют изменения РТ параметров метаморфизма и приводят к образованию контрастных серий пород. Такие серии формируются в результате тектонического внедрения (меланжа) высокобарных эклогитовых включений (отдельных блоков, будин, прослоев и линз) в толщу слабо метаморфизованной вмещающей матрицы и их дальнейшего совместного (когерентного) развития. На регрессивном этапе развития комплекса к термобарическим процессам присоединяются процессы петрохимического (метасоматического) плана, в результате которых происходят изменения валового химического состава пород. В этой статье рассматриваются материалы по Максютовскому относительно глубинному комплексу. Во втором сообщении цикла представлены результаты изучения Атбашинского комплекса умеренного давления.

Ключевые слова: высокобарный метаморфизм, термобарические процессы, петрохимические изменения, Максютовский комплекс, Атбашинский эклогит-глаукофансланцевый комплекс, тектонический меланж, когерентные процессы, РТ тренды эволюции метаморфизма

Известно, что классический (изохимический) метаморфизм практически всегда сопровождается метасоматозом, флюидным воздействием, в результате которого происходят химические изменения состава пород, минеральные реакции, процессы растворения и переотложения компонентов. Фактически, реальную итоговую картину метаморфического комплекса, его финальный облик и состояние формирует сочетание метаморфических и метасоматических (совместимых) когерентных процессов. Термобарические (метаморфические) процессы определяют РТ параметры минеральных равновесий и общий уровень метаморфизма, в то время как под действием процессов петрохимического плана происходят метасоматические изменения валового химического состава пород. В данной работе рассматриваются взаимосвязанные процессы метаморфической и метасоматической эволюции коровых базитовых эклогитов, которые формируются в зонах сочленения крупных геоструктурных элементов земной коры в условиях постоянной тектонической активности, меняющегося режима метаморфизма и достаточно высокой подвижности флюидных потоков (Добрецов, Соболев, 1977; Соболев, Шацкий, 1986; Dobretsov et al., 1996). В связи с этим, процессы метасоматоза и метаморфических преобразований тесно связаны между собой и определяют финальный итог развития комплекса. Задача решается методами фазового соответствия и минералогической термобарометрии на основе Grt¹-Cpx-Pl-Qz равновесия – главного информационного источника условий образования НР пород.

В качестве объекта исследования были выбраны известные хорошо изученные Максютовский эклогит-глаукофансланцевые комплексы: Южном Урале на И Атбашинский на Тянь-Шане. Оба Южном комплекса входят систему В

¹ Обозначения минералов по Whitney, Evans, 2010

Урало-Монгольского внутриконтинентального герцинского складчатого пояса. Располагаясь в коллизионной зоне сочленения континентальной окраины и палеоокеана, оба комплекса имеют близкое литологическое строение. Нижняя высокобарная часть разреза представляет собой краевые части континентальных плит в виде базитовой эклогитовой Верхняя, офиолитоподобная пачки. толща является частью палеоокеанической коры с фрагментами континентальных обломков (Dobretsov et al., 1996). Комплексы имеют близкие температурные и возрастные границы, но различаются по уровню давления своего образования. Относительно глубинный Максютовский комплекс, формировался в рифтогенной зоне в поле устойчивости алмаза и коэсита при T=700-750 °C и P=3,0-3,2 ГПа (Lennykh, et al., 1995; Dobretsov et al., 1996; Beane, Leech, 2007). Атбашинский террейн умеренного давления трассирует важнейшую тектоническую границу между Срединным и Южным Тянь-Шанем. Он образовался в островодужной обстановке, в области стабильности парагенезиса Ab-Jd-Qz при T=650-700 °C и P=1,2-1,4 ГПа (Федькин, 2004). Различия в условиях формирования этих комплексов позволяют выявить и сравнить возможные особенности протекания совместных метаморфических и метасоматических процессов их развития.

Вопросы метаморфизма Максютовского комплекса обсуждаются в литературе на протяжении десятков лет (Чесноков, Попов, 1965; Lennykh, et al., 1995; Dobretsov et al., 1996; Beane, Leech, 2007) и термобарическая история его развития описана достаточно детально. Полученные данные (Вализер и др., 2013; Федькин, 2020, Fedkin et al., 2021) подтверждают максимальные параметры начального этапа метаморфизма: T=800→900 °C – на проградной стадии и T=910→730 °C, на ретроградной этапе, при Р=3,5 ГПа, которые сохранились в высокобарных эклогитовых включениях (будинах, прослоях и линзах) нижней части комплекса в результате тектонического меланжа. Проградные и ретроградные РТ тренды, построенные по составам фаз Grt-Cpx-Pl-Qz парагенезиса, образуют сопряженные пары, характеризующие режимы отдельных этапов (циклов) развития комплекса (Табл. 1).

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

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

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

На рис. 1 приведен один из многочисленных примеров (Федькин, 2020) инверсионной зональности граната из эклогитовой будины участка Антинган. Состав граната в равновесии с Срх, Рl и Qz фиксирует последовательный переход от РT условий тектонического меланжа к стадии когерентного развития породы вмещающего комплекса. Включения остаточных и новообразованных минералов (Срх, Pl, Qz) в зональном зерне граната позволяют проследить его прогрессивный рост и оценить величину равновесного давления (P=1,35 ГПа) на начальной стадии формирования породы (Рис. 1а). Затем зональность граната меняется на обратную, фиксируя снижение температуры:

617→518 °C в процессе когерентного развития вмещающей матрицы (Рис. 1с). На регрессивной стали зерна граната постепенно окружаются Qz-Ms-Chl скоплениями, усиливается трещиноватость и раздробленность гранатовых включений, заметны следы вращения и перемещения их в массе вмещающей породы.



Рис. 1. Последовательное проградно-ретроградное развитие эклогитовой будины участка Антинган в ходе включения ее в когерентный процесс ретроградного метаморфизма: (a) – проградный этап 473–657 оС, (b) – промежуточная стадия 427–555 оС, (c) – ретроградный этап на когерентном этапе развития комплекса 617–518°C

Подобные термобарические процессы четко фиксируются на каждом этапе развития комплекса, в то время как петрохимический состав высокобарных пород (толеитовых базальтов) практически не меняется (Volkova, et al., 2004; Leech, Ernst, 2000; Schulte, Blümel, 1999). Метасоматоз на этом этапе затруднен из-за пульсационного характера метаморфизма и высокой плавучести погружаемой пластины. В нижней высокобарной части комплекса первые признаки метасоматических изменений проявляются на более поздних стадиях метаморфизма в виде зон мусковитизации, прожилковых скоплений зональных гранатов, хлоритовых оторочек вокруг граната. В зернах граната появляются текстуры атоллового и ажурного граната, подтверждающие наличие жидкости в HP условиях (Beane, Sorensen, 2007). Лишь на третьем этапе в эклогитовых ассоциациях в результате петрохимических процессов появляется низкотемпературные фазы Zo, Gln, Chl (Вализер, 2011).

В верхней (офиолитовой) пластине комплекса в метасоматизированных базальтах, включенных в антигоритовый серпентинит-матричный меланж (Beane, Liou, 2005), вследствие Ca-Mg метасоматоза происходит образование родингитов и карбонатных минеральных ассоциаций, серпентинизация окружающего перидотита и кристаллизация крупных кристаллов лавсонита, замещенного впоследствии мусковитом, клиноцоизитом и гранатом. Эти признаки показывают повышенный уровень давления и принадлежность верхней пачки пород к офиолитоподобной фациальной сери. Изменения валового состава пород комплекса по основным породообразующим компонентам не так заметны вследствие того, что большинство геохимических работ обычно нацелены на редкие, рассеянные и редкоземельные элементы для изучения геохимии и источника протолита.

Более четкие признаки метасоматических изменений валового состава пород появляются при завершении процессов тектонического меланжа на когерентном этапе развития террейна. В базитовой части комплекса в ряду пород от неизмененных эклогитов к ретроградным крупнокристаллическим слюдоносным эклогитам фиксируется заметное снижение содержаний Са, Ті, Na и рост К (Beane, Sorensen, 2007). В К-метасоматизированных метабазальтах верхней части комплекса рост концентраций К сопровождается повышением содержания Ва. Именно с калиевым метасоматозом связаны процессы дальнейшей мусковитизации пород комплекса и массового образования

мусковитовых псевдоморфоз по лавсониту (Schulte and Sindern, 2002; Beane and Liou, 2005). Снижение активности натрия показывает, что развитие глаукофановых пород комплекса не связано с привносом натрия, а происходила за счет перераспределения Са и Na между другими фазами.

На завершающем (четвертом) этапе развития комплекса когерентные процессы термобарического и петрохимического плана идут в противоположных направлениях: по линии ретроградного метаморфизма и повышения активности метасоматических процессов. Это выражается в резком снижении параметров Grt-Cpx равновесий под воздействием флюидных потоков, которые усиливают реакционную способность растворенных во флюиде компонентов и снижают действие интенсивных РТ параметров метаморфизма за счет естественного охлаждения поднимающегося комплекса.

Выводы и заключения

- Исходная конкуренция двух противоположных петрофизических процессов разного уровня – тектонического меланжа высокобарных эклогитовых включений и их последующего совместного когерентного развития с вмещающей гнейсосланцевой матрицей приводят к образованию контрастных серий пород на раннем этапе формирования комплекса и к их сохранению вплоть до заключительных ступеней метаморфизма;
- 2. Сочетание когерентных процессов метаморфического (термобарического) плана и метасоматической (петрохимической) направленности в разных частях комплекса реализуется по-разному. В базитовой пачке комплекса химический состав исходных пород практически не меняется. Признаки метасоматоза проявлены лишь в виде морфологических изменений граната или его замещений цоизитом или глаукофаном. Более заметные процессы метасоматоза видны в верхней офиолитовой части комплекса: образование *лавсонитовых* метасоматизированных базальтов, родингитов, серпентинитового меланжа, карбонат-содержащих, актинолитовых и хлоритовых пород. Причиной этого может быть пространственная разобщенность или временной разрыв происхождения этих пачек.
- Петрохимические процессы базитовой и офиолитовой части комплексов существенно различаются по набору подвижных элементов: более основных (Mg, Fe, Ti, Ca) для эклогитовых пород, и легко подвижных (Ca, K, Na, Al, Si) – для офиолитоподобных образований.
- 4. Финальный этап эволюции комплекса связан с волной кислотного выщелачивания, вызывающей процессы интенсивной К-Ва мусковитизации пород всего комплекса.
- 5. Видимый процесс активной глаукофанизации пород комплексов не связан с существенным привносом натрия, а вызван перераспределением Са и Na среди других минералов.

Работа выполнена в рамках Госзадания FMUF-2022–0004, рег. № 1021051302305–5–1.5.2 и Программы Фулбрайт Института Международного образования, гранты 2011 и 2015 гг.

Автор благодарит директора Ильменского государственного заповедника П.М. Вализера за помощь в проведении полевых работ, за творческую дискуссию и полезное обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Вализер П.М. 2011 Гранат из эклогитов комплексов высокого давления Урала. // Литосфера. 2011. № 5, с. 53–69
- 2. Вализер П.М. и др. Жадеит-гроссуляровый эклогит максютовского комплекса, Южный Урал // Литосфера. 2013. Т. 4. С. 50–61.
- 3. Добрецов Н.Л., Соболев Н.В. 1977. Глаукофансланцевые пояса. // В кн. Метаморфические комплексы Азии. Н: Наука, с. 283–288.
- 4. Соболев Н.Ш., Шацкий В.С. Проблемы генезиса эклогитов метаморфических комплексов. // Геология и геофизика. 1986. № 9.
- 5. Федькин В.В. Минералогическая геотермобарометрия в развивающихся метаморфических системах. // В сб. «Экспериментальная минералогия: некоторые итоги на рубеже столетий». 2004. М. Наука, т. 2, с. 172–187.
- 6. Федькин В.В. Четыре эпизода термальной эволюции эклогитов Максютовского комплекса (Южный Урал). // Геология и Геофизика, 2020. т. 61. с. 666–684, DOI:10.15372/GiG2019182
- 7. Чесноков, Попов, 1965 Увеличение объема кварцевых зерен в эклогитах Южного Урала. // Докл. АН СССР 1965. Т. 162. № 4. Стр. 909–910.
- Beane, R.J., Leech, M.L. The Maksyutov Complex: The first UHP terrane 40 years later. // Convergent Margin Terranes and Associated Regions // Geol. Soc. Am. Spec. Paper. 2007. V. 419. P. 153–169.
- Beane R.J., and Liou J.G. Metasomatism in Serpentinite Mélange Rocks from the High-Pressure Maksyutov Complex, Southern Ural Mountains, Russia // International Geology Review. 2005. V. 47. P. 24–40.
- Beane, R., and Sorensen, S.S. Protolith signatures and element mobility of the Maksyutov subducted slab, Southern Ural Mountains, Russia: Inter. Geol. Review. 2007. V. 49. P. 52– 72.
- Dobretsov, N.L., Shatsky, V.S., Coleman, R.G., Lennykh, V.I., Valizer, P.M., Liou, J.G., Zhang, R., and Beane, R.J. Tectonic setting of ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Maksyutov Complex, Ural Mountains, Russia. // Intern. Geology Review. 1996. V. 38. P. 136–160.
- Fedkin, V.V., et al., 2021 Petrotectonic origin of mafic eclogites from the Maksyutov subduction complex, south Ural Mountains, Russia. // Geological Society of America Special Paper. 2021. V. 552, P. 177–195,
- Leech, M.L., and Ernst, W.G. Petrotectonic evolution of the high to ultrahigh-pressure Maksyutov Complex, Karayanova area, south Ural Mountains, Russia: structural and oxygen isotopic constraints. // Lithos, 2000. V. 52. P. 235–252.
- Lennykh V.I., et al., Petrotectonic evolution of the Maksyutov Complex, Southern Urals, Russia: implications for ultrahigh-pressure metamorphism // Int. Geol. Rev., 1995, v. 37, p. 584–600.
- Schulte, B., and Sindern, S. K-rich fluid metasomatism at high-pressure metamorphic conditions: Lawsonite decomposition in rodingitized ultramafite of the Maksyutov Complex, southern Urals (Russia): Journal of Metamorphic Geology. 2002. V. 20. P. 529–541. doi: 10.1046/j. 1525–1314.2002.00387.x.
- Schulte, B., and Sindern, S. K-rich fluid metasomatism at high-pressure metamorphic conditions: Lawsonite decomposition in rodingitized ultramafite of the Maksyutov Complex, southern Urals (Russia): Journal of Metamorphic Geology. 2002. V. 20. P. 529–541. doi: 10.1046/j. 1525–1314.2002.00387.x.
- 17. Volkova, N.L., et al., Geochemical signatures for eclogite protolith from the Maksyutov Complex, South Urals: Journal of Asian Earth Sciences. 2004. V. 23. P. 745–759.
- Whitney, D.L., Evans, B.W. Abbreviations for names of rockforming minerals. Am. Mineral. 2010. V. 95. P. 185–187.

COMBINED PROCESSES OF FORMATION OF ECLOGITE-GLAUCOPHAN SCHIST COMPLEXES: I. MAKSYUTOV COMPLEX (SOUTHERN URAL)

Fedkin V.V.

D.S. Korzhinski Institute of Experimental Mineralogy Russian Academy of Sciences vfedkin@iem.ac.ru

Abstract. In high-pressure metamorphic complexes of crustal mafic eclogites – Maksyutov in the Southern Urals and Atbashi in the Southern Tien Shan – the interconnected combined processes of their metamorphic and metasomatic evolution are considered. Thermobaric processes determine changes in the PT parameters of metamorphism, lead to the formation of contrasting series of rocks. Such series are formed, as a result, of tectonic intrusion (mélange) of high-pressure eclogite inclusions (individual blocks, boudins, layers and lenses) into the thickness of a weakly metamorphosed host matrix and their further joint (coherent) development. At the regressive stage of development of the complexes, the processes of the petrochemical (metasomatic) plan join the thermobaric processes, as a result, of which the bulk chemical composition of the rocks changes. The first article deals with materials on the relatively deep Maksyutov complex. The second paper presents the results of the study of the Atbashi complex formed at moderate pressure.

Keywords: high-pressure metamorphism, thermobaric processes, petrochemical alterations, Maksyutov complex, Atbashi complex, tectonic mélange, coherent processes, PT path in metamorphism evolution

УДК 549.6+552.16:552.48

СОВМЕЩЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЭКЛОГИТ-ГЛАУКОФАНСЛАНЦЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ: П. КОМПЛЕКС АТБАШИ (ЮЖНЫЙ ТЯНЬ-ШАНЬ).

Федькин В.В.¹, Котова Л.С.^{1,2}

¹Институт экспериментальной минералогии им. ак. Д.С. Коржинского РАН ²Института геологии им. М.М. Адышева НАН Кыргызской Республики vfedkin@iem.ac.ru, fedkin@chgnet.ru

Аннотация. В цикле статей под общим названием «Совмещенные процессы формирования эклогит-глаукофансланцевых комплексов» рассматриваются взаимосвязанные процессы метаморфической и метасоматической эволюции двух высокобарных комплексах коровых базитовых эклогитов – процессы их. В первой статье обсуждались петрологические и петрохимические данные по относительно глубинному Максютовскому комплексу (Южный Урал). В этом сообщении представлены результаты изучения Атбашинского комплекса (Южный Тянь-Шань) умеренного давления. Термобарические процессы прогрессивной направленности, определяют изменения РТ параметров метаморфизма и приводят к образованию контрастных серий пород – высокобарных эклогитовый включений (будин, блоков, прослоев и линз) в толще слабо метаморфизованной гнейсосланцевой матрицы. На регрессивном этапе развития комплекса процессы метаморфизма сопровождаются процессами петрохимического (метасоматического) плана, в результате которых происходят изменения валового химического состава пород, минеральные реакции, процессы растворения и переотложения компонентов. Когерентное процессов приводит окончательному совмещение этих к формированию эклогитглаукофансланцевых комплексов.

Ключевые слова: высокобарный метаморфизм, термобарические процессы, петрохимические изменения, Максютовский комплекс, Атбашинский эклогит-глаукофансланцевый комплекс, тектонический меланж, когерентные процессы, РТ тренды эволюции метаморфизма

Вопрос когерентного развития коровых базитовых эклогитов, поставленный в предыдущей статье этого сборника (Федькин, 2023), рассматривался на примере относительно глубинного Максютовского комплекса. В данной работе обсуждение поставленного вопроса продолжается на материале Атбашинского (Южный Тянь-Шань) комплекса умеренного давления. Оба комплекса принадлежат к одному и тому же Урало-Монгольскому складчатому поясу, во многом похожи по существу своего происхождения (температурному и возрастному интервалам развития, литологическому набору пород и др.), но различаются по условиям образования (уровню пикового метаморфизма) и характеру метаморфических и метасоматических процессов. Эволюционная история Атбашинского эклогит-глаукофансланцевого комплекса изучена на основе детального петрографического анализа минеральных взаимоотношений, петрохимического валового состава высокобарных и вмещающих пород (Котова, 1989), петрологической истории метаморфизма (Добрецов, 1974; Добрецов, Соболев, 1977; Федькин, 2004), что позволило установить взаимосвязь когерентных метаморфических и метасоматических и метасоматических событий в ходе развития комплекса.

Петрографический анализ минеральных взаимоотношений высокобарных и вмещающих пород позволил установить последовательных минеральных превращений исходных эклогитов и пироксенитов в низкотемпературные сланцы, кварциты и мусковитовые кварцитосланцы (Рис. 1). Определяются две независимые линии таких преобразований, в результате которых породы высокобарных будин и блоков, внедренные в процессе тектонического меланжа (центральная часть рисунка 1), преобразуются в пространственно разобщенные группы низкотемпературных пород условно базитового и офиолитового ряда (соответственно, правая и левая части диаграммы на рис. 1). Петрографическое разнообразие пород Атбашинского комплекса аккумулирует в себе совместное влияние термобарических (метаморфических) процессов и петрохимических (метасоматических) изменений под влиянием меняющейся флюидной обстановки на разных ступенях развития террейна.

Термобарическая история формирования Атбашинского комплекса изучена на основе детального микрозондового анализа состава и зональности ключевых породообразующих минералов в парагенезисе Grt^2 -Cpx-Pl-Qz равновесия – главном информационном источнике условий образования HP пород. Высокобарные породы – эклогитовые будины, прослои и линзы сохранились во вмещающем гнейсосланцевом комплексе в результате процессов тектонического меланжа на раннем этапе его развития, фиксируя в составах ключевых породообразующих минералов максимальные параметры метаморфизма: Р до 11–13 кбар и T=350–650 °C (Добрецов, 1974, Добрецов, Соболев, 1977; Федькин 2004). Вмещающий их глаукофансланцевый комплекс формировался на регрессивной стадии метаморфизма в результате его совместного когерентного развития с высокобарными эклогитовыми телами и блоками в интервале P=2–7 кбар и T=300–600 °C.

На стадии тектонического меланжа в центральных частях крупных эклогитовых будин и в отдельных изолированных телах прогрессивная зональность граната ($X_{Prp}=0,24-0,56$) и омфацитовый состав пироксена ($X_{Jd}=0,4-0,6$) фиксируют положительные PT тренды их первичного формирования (Федькин, 2004). По мере приближения к контакту с вмещающими породами в эклогитах и пироксенитах появляются Grt±Cpx+Gln и Grt±Cpx+Zo породы, затем Gln-Ms-Chl и Cb-Pl-Qz сланцы. Проградные PT тренды развития пород смещаются в область более низкого давления. При P~5–7 кбар в Grt-Cpx ассоциациях намечается разворот PT тренда эволюции метаморфизма по часовой стрелке («clockwise»), фиксируя переход к когерентному этапу развития комплекса (Puc. 2).



Офиолитовая	Тектонический	Базитовый
часть	меланж	комплекс

Рис. 1. Преобразование пород эклогитглаукофансланцевого комплекса хр. Атбаши (Котова, 1989). Показана принадлежность отдельных групп пород к основным литологическим частям комплекса.



Sample 5-120w

Рис. 2. Термобарические условия формирования комплекса Атбаши. Разворот РТ трендов пород при переходе от режима тектонического меланжа к когерентному этапу развития (Федькин, 2004).

² Обозначения минералов по Whitney, Evans, 2010

Прогрессивная зональность Fe-Mg минералов меняется на обратную. Максимальные параметры Grt-Cpx-Pl-Qz равновесия не превышают P=5–6 кбар и T=550–600 °C. В кристаллических сланцах матричного комплекса образуется пироксен второй генерации с минимальной долей жадеитового компонента (X_{Jd}=0,03–0,08). В ассоциации с Grt, Pl и Qz такой состав пироксена показывает параметры, принципиально отличные от HP условий образования эклогитовых тел и включений. Темперный интервал устойчивости «вторичных» Grt-Cpx ассоциаций опускаются до 300–400 °C при P=1,5–2,3 кбар.

Термобарическую эволюцию высокобарных образований базитового ряда (эклогитов и пироксенитов), перемещенных в комплекс в процессе тектонического меланжа, сопровождают процессы петрохимических изменений валового состава пород. На первом этапе из эклогит-пироксеновых пород происходит вынос оснований, главным образом Са, в меньшей степени Fe, Mg и Na, происходит их замещение на Grt±Px-Gln- или Grt±Px-Zo-породы (Puc. 3). Вынос Fe и Ca способствует замещению пироксена глаукофаном или цоизитом, в зависимости от соотношенияя выносимых компонентов. Высвобождение Fe и Mg приводт к образованию вторичных Fe-Mg минералов. Местами среди метабазитовых пород появляются офиолитоподобные ассоциации с карбонатами, Srp, Tlc, Act, Chl и Pl. Подобные совмещения базитовой и офиолитовой пород происходит под воздействием метасоматических процессов разной направленности, на подобии описанным в Тянь-Шаньском метаофиолитовом поясе «C3 Китай», примыкающего с юга к комплексу Атбаши (Lű, Bucher, 2018).

Второй этап петрохимических изменений начинается на переходном периоде развития комплекса от стадии тектонического меланжа к когерентной стадии при снижении давления до 5–7 кбар. Состав исходных пород под влиянием метасоматических процессов меняется в двух направлениях. В группе базитовых пород происходит снижение содержания кальция с 30–35 % до 20 %, в офиолитоподобных ассоциациях напротив идет увеличение содержания Са до 40–50 % (4а, тренды I и II).



Рис. 3. Диаграмма Si-Mg, Ca-Fe пород Атбашинского комплекса. Оконтурены поля: 1 – эклогитов и пироксенитов; 2 – Grt-Px-Gln и Grt-Px-Zo пород; 3 – Gln-Grt и Zo-Grt пород; 4 – Cpx-Gln-Qz пород; 5 – Chl-Cc и Act пород; 6 – Tc сланцев; 7 – Chl-Cc-Qz пород; 8 – кварцитосланцев; 9 – кварцитов (Котова, 1989).

Рис. 4. Диаграмма Si-Fe, Mg, Ca-Al. Рисские цифры – этапы преобразования пород: (а) – I, II этапов и (b) – II и III этапов. Оконтурены поля: 1 – эклогитов и пироксенитов, 2 – Gln и Zo пород, 3 – эклогитовых сланцев, 4 – Chl-Cb, Act и Tlc пород, 5 – Ab пород, 6 – Px-Gln-Qz пород, 7 – Chl-Cb-Qz пород, 8 – Px-Gln кварцитосланцев и кварцитов, 9 – Mu кварцитосланцев.

За счет выноса Na и Al происхдит образование Ab, Chl, Tlc пород; по Zo и Grt развиваются Ep и Chl. На диаграмме Si-Mg, Ca-Fe (Puc. 3) появляются поля Tlc сланцев, Chl-Cc и Act пород, а также поля Cpx-Gln-Qz и переходных Chl-Cc-Qz пород. Активная карбонатизация эклогитов и пироксенитов говорит о высокой активности углекислоты и Ca на этом этапе. Алюминий, при этом, остается инертным компонентом и концентрируется в мусковите и гранате.

Третий этап алохимических преобразований пород комплекса происходит под контролем привноса кремния и калия, за счет чего усиливаются процессы окварцевания и мусковитизации (Рис. 4b, тренд III). Этот этап протекает при низких параметрах метаморфизма. В ходе процесса кислотного выщелачивания из эклогитов и пироксенитов продолжается вынос Са, Fe, Mg, затем Na и Al. При высокой актвности углекислоты идет привнос кремнзема и калия. Образвание глаукофановых пород происходит без привноса натрия за счет перераспределение кальция и натрия в карбонатные фазы и в плагиоклаз (Добрецов, 1974; Котова, 1989). Затем за счет привноса кремня и калия идет мусковитизация и интенсивнре окварцевание пород комплекса вплоть до образования мусковитовых кварцитосланцев и кварцитов.

Причинами совместного нахождения разнородных метасоматических образований по одним и тем же исходным породам может быть пространственная разобщенность отдельных участков комплекса с последующим их объединением, либо временной разрыв метасоматического воздействия при перемене флюидного режима. Первая причина петрографическими подтверждается данными, вторая – наличием вторичных прожилковых карбонатных включений в породах базитовой толщи, перекристаллизацией граната и пироксена в матрице породы с образованием «вторичных эклогитов» и карбонат-содержащих ассоциаций с Chl, Act, Tlc, Ab и Srp. Оба фактора могут быть связаны с влиянием близлежащего метаофиолитового пояса «СЗ Китай» в южной части Атбашинского террейна (Lű, Bucher, 2018). На заключительном этапе развития комплекса оба процесса перекрываются мощной волной кислотного выщелачивания и щелочного которые нивелирует их различия и приводит к повсеместной метасоматоза, мусковитизации и окварцеванию пород комплекса.

Выводы и заключения

1. Высокобарные породы Атбашинского эклогит-глаукофансланцевого комплекса (эклогитовые тела и будины) образовались в процессе тектонического меланжа на раннем этапе развития комплекса. Вмещающая их гнейсосланцевая толща с участием Grt-Cpx пород, Cpx-Gln, слюдистых и хлоритовых сланцев, кварцитов и кварцитосланцев, формировалась на более поздней регрессивной стадии метаморфизма в результате их совместного когерентного развития, как единого цикла метаморфической эволюции.

2. Петрографическое разнообразие пород Атбашинского комплекса подтверждается петрохимическими данными и являтся следствием последовательных превращений одних пород в другие, а не изначальной разнородностью исходного состава субстрата.

3. Совмещение метасоматических процессов базитовой и офиолитовой направленности связано с пространственной разобщенностью участков их проявления, либо с временным разрывом их воздействия под влиянием офиолитового пояса «СЗ Китай», примыкающего к комплексу Атбаши и являющимся его структурным продолжением.

4. Образвание глаукофановых пород Атбашинского комплекса происходило за счет перераспределения Са и Na из эклогитов без привноса натрия.

Работа выполнена в рамках Госзадания FMUF-2022–0004, рег. № 1021051302305–5–1.5.2 и Программы Фулбрайт Института Международного образования, гранты 2011 и 2015 гг.

Авторы благодарят сотрудников ИГ НАН Киргизской Республики ак. А.Б. Бакирова и В.А. Котова за помощь в проведении полевых работ, за творческую дискуссию и полезное обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Бакиров А.Б. и др. Условия формирования эклогитовых комплексов Тянь-Шаня. // Сов. геология 1985. № 2.
- 2. Добрецов Н.Л. Глаукофансланцевые и эклогит-глаукофансланцевые комплексы СССР. Новосибирск: Наука, 1974. 217 с.
- 3. Добрецов Н.Л., Соболев Н.В. Глаукофансланцевые пояса. // В кн. Метаморфические комплексы Азии. Н: Наука, 1977. С. 283–288.
- Котова Л.С. Петрохимическая эволюция эклогит-глаукофансланцевого комплекса хребта Атбаши (Южный Тянь-Шань). // В сб. Геохимия магматических и метаморфических образований Тянь-Шаня. Фр.: Илим, 1989. С. 110–127.
- 5. Соболев Н.В., Шацкий В.С. Проблемы генезиса эклогитов метаморфических комплексов. // Геология и геофизика. 1986. № 9.
- 6. Федькин В.В. Минералогическая геотермобарометрия в развивающихся метаморфических системах. // В сб. «Экспериментальная минералогия: некоторые итоги на рубеже столетий». М. Наука, 2004. Т. 2, С. 172–187.
- Федькин В.В. Четыре эпизода термальной эволюции эклогитов Максютовского комплекса (Южный Урал). // Геология и Геофизика, 2020. т. 61. с. 666–684, DOI:10.15372/GiG2019182
- Федькин В.В. Совмещенные процессы формирования эклогит-глаукофансланцевых комплексов: І. Максютовский комплекс (Южный Урал). // В сб. «Сборник статей ВЕСЭМПГ-2023» Материалы Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералоги, петрологии и геохимии. М.: ГЕОХИ 2023. С.ХХХ-ХХХ.
- Beane, R.J., Leech, M.L. The Maksyutov Complex: The first UHP terrane 40 years later. // Convergent Margin Terranes and Associated Regions // Geol. Soc. Am. Spec. Paper. 2007. V. 419. P. 153–169.
- Dobretsov, N.L., Shatsky, V.S., Coleman, R.G., Lennykh, V.I., Valizer, P.M., Liou, J.G., Zhang, R., and Beane, R.J. Tectonic setting of ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Maksyutov Complex, Ural Mountains, Russia. // Intern. Geology Review. 1996. V. 38. P. 136–160.
- 11. Lennykh V.L., Valizer P.M. High pressure metamorphic rocks of the Maksyutov complex (Southern Urals) // 4th International Eclogite Field Symposium: field guide book. Novosibirsk. UIGGM SB RAS. 1999. 64 P
- 12. Lű Z., Bucher K. The coherent ultrahigh-pressure terrane of the Tianshan meta-ophiolite belt, NW China. // Lithos, 2018, V. 314–315. P. 260–273.
- Whitney, D.L., Evans, B.W. Abbreviations for names of rockforming minerals. Am. Mineral. 2010. V. 95. P. 185–187.

COMBINED PROCESSES OF FORMATION OF ECLOGITE GLAUCOPHAN SCHIST COMPLEXES: II. ATBASHI COMPLEX (SOUTHERN TIEN SHAN).

Fedkin V.V.¹, Kotova L.S.^{1,2}

¹D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy Russian Academy of Sciences ²M.M. Adyshev Institute of Geology National Academy of Sciences of Kyrgyz Republic vfedkin@iem.ac.ru

Abstract. The interconnected processes of metamorphic and metasomatic evolution of two high-pressure complexes of crustal mafic eclogites are considered in a series of articles under the general title «Combined processes of formation of eclogite-glaucophane schist complexes». The first article discussed geological and petrological materials on the relatively deep Maksyutov complex (Southern Urals). This paper presents the results of a study of the Atbashi complex (Southern Tien Shan) formed at moderate pressure. Thermobaric processes of a progressive direction determine changes in the PT parameters of metamorphism and lead to the formation of contrasting series of rocks – high-pressure eclogitic inclusions (boudins, blocks, interlayers and lenses) in the thickness of a weakly metamorphosed gneiss-schist matrix. At the regressive stage of development of the complex, processes of petrochemical (metasomatic) plan join the processes of metamorphism, as a result of which changes in the bulk chemical composition of rocks occur.

Keywords: high-pressure metamorphism, thermobaric processes, petrochemical alterations, Maksyutov ccomplex, Atbashi complex, tectonic mélange, coherent processes, PT path in metamorphism evolution

УДК 123.456

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЕЙ СТАБИЛЬНОСТИ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ В СИСТЕМЕ FeTiO3-Mg2SiO4-H2O ПРИ 6 ГПА

Черткова Н.В.¹, Спивак А.В.¹, Литвин Ю.А.¹, Захарченко Е.С.¹, Кузюра А.В.¹, Бовкун А.В.², Сафонов О.Г.^{1,2}, Бобров А.В.^{1,2,3}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук ²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова Геологический факультет ³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии

им. В.И. Вернадского Российской академии наук

nadezda@iem.ac.ru

Аннотация. Экспериментальные данные о стабильности водосодержащих минералов при высоких давлениях вносят вклад в понимание процессов транспортировки летучих на мантийные глубины и необходимы для проведения геодинамического моделирования. В данной работе представлены результаты экспериментов по изучению фазовых отношений в системе FeTiO₃-Mg₂SiO₄-H₂O при температурах 1200–1250 °C и давлении 6 ГПа, с использованием в качестве стартовых материалов как природных минералов, так и химических реактивов. В работе проведен анализ наблюдаемых водосодержащих фаз с оценкой факторов, влияющих на расширение их полей стабильности в область высоких температур.

Ключевые слова: верхняя мантия, эксперимент, высокие давления, водный флюид, фазовые отношения, минералы группы гумита

Присутствие даже небольшого количества воды в системе влияет на фазовые отношения, температуры плавления и реологические свойства мантийных пород, поэтому исследования, направленные на изучение фазовых отношений и устойчивости водосодержащих минералов при высоких давлениях и температурах, имеют важное значение для понимания процессов, происходщих в услових верхней мантии Земли.

Целью данной работы стало изучение полей стабильности минералов группы гумита в системе FeTiO₃-Mg₂SiO₄-H₂O при *P-T* условиях, отвечающих верхней мантии Земли.

В двух сериях экспериментов в качестве стартовых материалов использовались как природные минералы ильменита и оливина, так и смеси химических реактивов в соответствующих стехиометрических пропорциях, с добавлением дистиллированной воды. Эксперименты проводились на аппарате НЛ-13T с тороидальным уплотнением при давлении 6 ГПа, температурах 1200–1250 °C и выдержкой 60 мин. В ячейку высокого давления помещались золотые ампулы, предварительно наполненные стартовыми смесями и запаянные по периметру. После закалки продукты опытов исследовались с помощью микрорентгеноспектрального (микрозондового) анализа, а также спектроскопии комбинационного рассеяния (Раман).

Согласно результатам экспериментов (Таблица 1), ОН-содержащие силикатные фазы в исследуемых системах представлены минералами группы гумита с общей формулой M2_nSi_nO_{4n}•M(OH)₂ (M = Mg, Fe, Ti). Минералы группы гумита были обнаружены в опытах с высоким содержанием оливиновой составляющей в стартовом составе.

Стартовый состав	T, °C	Р, ГПа	Продукты опытов						
Природная система Ilm-Ol-H ₂ O									
$Ilm_{50}Ol_{50}+H_2O$	1200	6	Ilm, Ol, Px, Hum						
Модельная система Ilm-Ol-H ₂ O									
$Ilm_{75}Ol_{25} + H_2O$	1250	6	Ilm, Ol						
$Ilm_{50}Ol_{50} + H_2O$	1250	6	Ilm, Px, Hum						
$Ilm_{25}Ol_{75} + H_2O$	1250	6	Ilm, Px, Hum						

Таблица 1. Условия и результаты экспериментов с избытком воды в системе.

Сокращения: Ilm – ильменит, Ol – оливин, Px – пироксен, Hum – минералы группы гумита.

Анализ методом спектроскопии комбинационного рассеяния подтвердил наличие клиногумита (cHum) в продуктах опытов (Рисунок 1).



Рис. 1. КР-спектры продуктов опытов в модельной системе Ilm50Ol50 + H2O.

Микрорентгеноспектральный анализ показал, что минералы группы гумита, полученные в экспериментах, содержат до 7,27 мас. % TiO₂ (Таблица 2).

Таблица 2. Усредненные составы фаз, синтезированных в модельной системе Ilm-Ol-H₂O при давлении 6 ГПа и температуре 1250 °C.

Стартовый состав	Ilm75Ol25	$5 + H_2O$	$Ilm_{50}Ol_{50} + H_2O$			$Ilm_{25}Ol_{75} + H_2O$		
Фаза	Ilm	Ol	Ilm	Px	Hum	Ilm	Px	Hum
SiO ₂	н.п.о.	26.44	н.п.о.	48.49	28.04	н.п.о.	55.63	32.06
TiO ₂	55.75	1.41	52.73	1.80	5.88	57.58	2.02	7.27
MgO	6.29	27.93	5.00	24.18	32.31	9.24	35.52	40.78
FeO	37.42	31.27	42.16	16.81	29.00	32.66	7.35	12.08
сумма	99.47	87.05	99.88	91.27	95.22	99.39	100.52	92.2

Предыдущие экспериментальные исследования показали, что OH-содержащие минералы группы гумита устойчивы при высоких давлениях, однако не стабильны при температурах выше 1150 °C (например, Yamamoto and Akimoto, 1977; Stalder and Ulmer, 2001). Высокие содержания Ti и Fe в синтезированных образцах могут расширять поля их стабильности в область низких давлений и высоких температур. Еще один фактор, который может оказывать влияние на расширение полей стабильности минералов группы гумита в область более высоких температур – избыток воды в проведенных в данной работе экспериментах. Устойчивость минералов группы гумита в условиях, отвечающих верхней мантии, привносит вклад в понимание процессов рециркуляции летучих.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Stalder R., Ulmer P. (2001) Phase relations of a serpentine composition between 5 and 14 GPa: Significance of clinohumite and phase E as water carriers into the transition zone // Contributions to Mineralogy and Petrology, V. 140, P. 670–679.
- Yamamoto K., Akimoto S. I. (1977) The system MgO-SiO₂-H₂O at high pressures and temperatures; stability field for hydroxyl-chondrodite, hydroxylclinohumite and 10 Å-phase // American Journal of Science, V. 277, P. 288–312.

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF STABILITY FIELDS FOR WATER-BEARING MINERALS IN THE FeTiO₃-Mg₂SiO₄-H₂O SYSTEM AT 6 GPA

Chertkova N.V.¹, Spivak A.V.¹, Burova A.I.^{1,2}, Zakharchenko E.S.¹, Litvin Yu. A.¹, Safonov O.G.^{1,2}, Bobrov A.V.^{1,2,3}

¹D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka ²Lomonosov Moscow State University, Moscow ³Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow nadezda@iem.ac.ru

Abstract. Experimental data describing stability of hydrous minerals at high pressures contribute to our understanding of the processes of volatile transport to the mantle depths and are necessary for geodynamic modeling. This work presents the results of experiments on studying phase relations in the FeTiO₃-Mg₂SiO₄-H₂O system at 1200–1250 °C and 6 GPa, using natural minerals and chemical reagents as starting materials. Analysis of the observed water-bearing phases was carried out with the evaluation of the factors that influence the expansion of their stability fields to the region of high temperatures.

Keywords: upper mantle, experiment, high pressures, hydrous fluid, phase relations, humite group minerals

ОБРАЗОВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГМ

УДК 552.3, 552.11

ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КОМАТИИТОВЫХ БАЗАЛЬТОВ ВЕТРЕНОГО ПОЯСА, КАРЕЛИЯ

Асафов Е.В.¹, Кошлякова А.Н.¹, Соболев А.В.², Тобелко Д.П.¹, Батанова В.Г.², Межеловская С.В.³, Пухтель И.С.⁴

¹ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского, Москва, ²ISTERRE, Университет Гренобль Альпы, Гренобль, Франция, ³ГИН РАН, Москва, ⁴Мэрилендский университет, Колледж-Парк, США asafoff@geokhi.ru

Аннотация. Исследованы образцы оливиновых кумулатов коматиитовых базальтов Ветреного пояса возрастом 2.4 млрд. лет, распложенного в юго-восточной части Балтийского (Фенноскандинавского) щита, Карелия. Получены уникальные данные по составу главных и примесных элементов в расплавных включениях, оливине и шпинели. Проведена оценка температур кристаллизации коматиитовых базальтов по Al оливин-шпинелевому геотермометру. Получен большой набор данных по составу оливина из наиболее магнезиальной части потоков коматиитовых базальтов Ветреного пояса.

Температуры кристаллизации коматиитовых базальтов Ветреного пояса находятся в диапазоне 1250–1300 °C. Модельный родоначальный расплав, в равновесии с оливином 89 мол.% Fo, содержал 16.6 мас.% MgO, 12.5 мас.% FeO_{общ}. и обладал температурой 1370 °C. Потенциальная температура мантийного источника в равновесии с первичным расплавом составляла 1630 °C.

Ключевые слова: коматииты, мантия, расплавные включения, оливин

Коматииты – это высокомагнезиальные вулканические породы (> 18 мас.% MgO), которые образуются при высоких степенях плавления мантии (30-50 %). Температура их безводного ликвидуса оценивается примерно в 1600 °С, но температуры их извержения и способ происхождения неясны, поскольку количество летучих компонентов, первоначально растворенных в коматиитовых магмах, остается предметом научной дискуссии. Наиболее широко принята точка зрения, что коматиитовые магмы формируются при экстремальных Р-Т условиях (например, Asafov et al., 2018) и их генезис приурочен к высокотемпературным мантийным струям (плюмам, например, Connolly et al., 2011). Изучение коматиитов и реконструкция геохимии и режимов образования их первичных магм позволяет определить геохимические особенности их мантийных источников, а также режимы функционирования мантии на большом временном отрезке от палеоархея до фанерозоя.

Как правило, известные образцы коматиитов, в особенности архейскопротерозойского возраста, представляют собой измененные породы (зачастую, зеленосланцевая фация метаморфизма), в которых останцы магматического оливина и шпинели погружены в основную массу девитрифицированного и измененного стекла. В связи с этим существенно ограничены возможности получения достоверных данных о содержаниях летучих (H₂O, Cl, F, S, CO₂) и высокоподвижных компонентов (K, Rb, U, Th, Pb) в коматиитовых магмах.

В рамках представленной работы нами был исследован образец оливинового кумулата 12105 (Puchtel et al., 2016) из нижней части разреза коматиитовых базальтов лавового озера Виктория, Ветреный пояс, Карелия возрастом 2.38 млрд. лет (Puchtel et al., 2001). Коллекция для исследования предоставлена И.С. Пухтелем. С целью гомогенизации частично раскристаллизованных расплавных включений, выделенная фракция оливина

подвергалась нагреву с помощью вертикальной трубчатой печи Nabertherm RHTV 1700 (Sobolev et al., 2016) при температуре 1250 °C в контролируемой C-O-H атмосфере, соответствующей буферу QFM-1, в течение 3 минут с последующей моментальной закалкой в воду. Закаленные фракции оливина монтировались в препараты из эпоксидной смолы, после чего поверхность препарата полировалась на абразивах различной зернистости с целью выведения на поверхность включений расплава и шпинели.

Состав главных и примесных элементов во включениях расплава, шпинели и оливинахозяина исследовался с помощью электронного микрозонда JEOL FEG JXA-iHP200F и масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой с лазерным проботбором Agilent 8900 ICP-QQQ в институте ISTerre, Гренобль, Франция.

Получены первые данные о составе главных и примесных элементов, летучих компонентов в коматиитовых магмах Ветреного пояса по данным исследования расплавных включений в оливине. Изученные включения содержатся в оливине Fo 86.2–87.8 мол.%, что охватывает наиболее магнезиальную часть эволюции магматизма Ветреного пояса, хотя этот диапазон не достигает самого примитивного состава оливина, известного для этих пород – 89 мол.% Fo. Реконструированные захваченные расплавы варьируют в пределах 11,8 до 13,4 мас. % MgO, что немного ниже опубликованных содержаний MgO в закалочной зоне потоков лавового озера Виктория (13.6–14.7 мас. %, Puchtel. et al., 2016). Содержание основных элементов во включениях расплава согласуется с данными по породе в целом, хотя во включениях можно наблюдать относительное обогащение по SiO₂ и обеднение по Al₂O₃, TiO₂ и Na₂O.

Оливин изученного образца коматиитовых базальтов Ветреного пояса представлен диапазоном содержаний форстеритового компонента от 83.3 до 89 мол.% Fo, где Fo= молярные Mg/(Mg+Fe). По содержанию никеля (на уровне 2000–2200 ppm Ni) оливин Ветреного пояса ложится на коматиитовый тренд (Рис. 1), обладая при этом существенно меньшей магнезиальностью в сравнении с оливином из других коматиитов (в среднем, 91–94 мол. % Fo). Зерна оливина обладают слабо выраженной магматической зональностью по Р и также наличием высокожелезистых зон в краевых участках фенокристаллов. При этом изученные зерна характеризуются отсутствием зональности по Cr и Al, что может свидетельствовать о частичном переуравновешивании их состава на постмагматических этапах.



Рис. 1. Содержания никеля в оливине как функция Fo в оливине для коматиитовых базальтов Ветреного пояса в сравнении с БСОХ (Coogan et al., 2014), пикритами Тортугаль (Trela et al., 2017) и Эмэйшань (Xu et al., 2016) и коматиитами Абитиби (Sobolev et al., 2016) и Виннипегосис (Waterton et al., 2017).

Шпинель, исследованная для оливин-шпинелевого Al-геотермометра, обладает хромистостью в диапазоне Cr# (молярные Cr/(Cr+Ti+Al+Fe³⁺)) 0.62–0.66. Показатель содержания Fe³⁺, определенный из стехиометрии как атомное количество катиона (Droop, 1987) составляет 0.05–0.07, что соответствует области калибровок оливин-шпинелевого геотермометра Coogan et al. (2014). Температуры кристаллизации коматиитовых базальтов Ветреного пояса лежат в пределах 1200–1320 °C без наличия видимой корреляции с Fo, что может быть связано с малым количеством данных и точностью метода (± 20°, 2σ, Coogan et al., 2014).

Полученные данные о температурах кристаллизации коматиитовых базальтов Ветреного пояса по оливин-шпинелевому Al-геотермометру согласуются с оценками, полученными по оливин-расплавному Fe-Mg геотермометру (Ford et al., 1983) для расплавных включений в оливине (1220–1320 °C, содержания MgO в расплавных включениях от 11.8 до 13.4 мас.% на безводной основе) и указывают на номинально безводную природу этих магм.

Состав родоначального расплава был оценен до равновесия с наиболее магнезиальным оливином, известным для пород данной серии (Fo 89), он содержал 16.6 мас.% MgO, 12.5 мас.% FeO_{общ}. и обладал температурой кристаллизации 1370 °C. На основе этих данных было проведено реконструирование состава первичного расплава коматиитовых магм Ветреного пояса В равновесии с мантийным источником, которое продемонстрировало, что первичный расплав обладал содержаниями MgO в районе 22-23 мас. %. Потенциальная температура мантийного источника в равновесии с первичным расплавом составляла 1630 °C (по модели Herzberg and Asimow, 2015), что близко к температуре окружающей протерозойской мантии.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22–77–00081.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Asafov, E.V., A.V. Sobolev, A.A. Gurenko, N.T. Arndt, V.G. Batanova, Maxim V. Portnyagin, Dieter Garbe-Schönberg, and S.P. Krasheninnikov. Belingwe komatiites (2.7 Ga) originate from a plume with moderate water content, as inferred from inclusions in olivine // Chemical Geology, 2018, Vol. 478, pp. 39–59.
- Ayer J.A., Amelin Y., Corfu F., Kamo S., Ketchum J., Kwok K. and Trowell N. Evolution of the southern Abitibi greenstone belt based on U–Pb geochronology: autochthonous volcanic construction followed by plutonism, regional deformation and sedimentation. // Precambrian Res., 2002, v. 115, pp. 63–95.
- Connolly B.D., Puchtel I.S., Walker R.J., Arevalo R.J., Piccoli P.M., Byerly G.R., Robin-Popieul C. and Arndt N.T. Highly Siderophile Element systematics of the 3.3 Ga Weltevredenkomatiites, South Africa: implications for early Earth history. // Earth Planet. Sci. Lett., 2011, v. 311(3–4), pp. 253–263.
- 4. Coogan, L.A., Saunders, A.D., Wilson, R.N. Aluminum-in-olivine thermometry of primitive basalts: evidence of an anomalously hot mantle source for large igneous provinces. // Chemical Geology, 2014, v. 368 (0), pp. 1–10.
- Droop, G.T.R., A general equation for estimating Fe3+ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. // Mineralogical Magazine, 1987, v. 51, pp. 431–435.
- Ford, C.E., Russell, D.G., Craven, J.A. and Fisk, M.R. Olivine-liquid equilibria: temperature, pressure and composition dependence of the crystal/liquid cation partition coefficients for Mg, Fe2+, Ca and Mn. // Journal of Petrology, 1983, v. 24(3), pp.256–266.

- Herzberg, C., & Asimow, P.D. (2015). PRIMELT 3 MEGA. XLSM software for primary magma calculation: peridotite primary magma MgO contents from the liquidus to the solidus. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 16(2), 563–578.
- Puchtel I.S., Brugmann G.E., Hofmann A.W., Kulikov V.S. and Kulikova V.V. Os isotope systematics of komatiitic basalts from the Vetreny belt, Baltic Shield: evidence for a chondritic source of the 2.45 Ga plume. // Contrib. Miner. Petrol, 2001, v. 140(5), pp. 588– 599.
- Puchtel, I.S., Touboul, M., Blichert-Toft, J., Walker, R.J., Brandon, A.D., Nicklas, R.W., Kulikov, V.S. and Samsonov, A.V. Lithophile and siderophile element systematics of Earth's mantle at the Archean–Proterozoic boundary: Evidence from 2.4 Ga komatiites. // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, v. 180, pp.227–255.
- Sobolev, A.V., Asafov, E.V., Gurenko, A.A., Arndt, N.T., Batanova, V.G., Portnyagin, M.V., Garbe-Schönberg, D. and Krasheninnikov, S.P. Komatiites reveal a hydrous Archaean deep-mantle reservoir // Nature, 2016, Vol. 531(7596), pp.628–632.
- 11. Trela, J., Gazel, E., Sobolev, A.V., Moore, L., Bizimis, M., Jicha, B. and Batanova, V.G. The hottest lavas of the Phanerozoic and the survival of deep Archaean reservoirs. // Nature Geoscience, 2017, v. 10(6), pp.451–456.
- Waterton, P., Pearson, D.G., Kjarsgaard, B., Hulbert, L., Locock, A., Parman, S. and Davis, B. Age, origin, and thermal evolution of the ultra-fresh~ 1.9 Ga Winnipegosis Komatiites, Manitoba, Canada. // Lithos, 2017, 268, pp.114–130.
- 13. Xu, R. and Liu, Y. Al-in-olivine thermometry evidence for the mantle plume origin of the Emeishan large igneous province. // Lithos, 2016, v. 266, pp.362–366.

CRYSTALLIZATION TEMPERATURES OF KOMATHTE BASALTS OF THE VETRENY BELT, KARELIA

Asafov E.V.¹, Koshlyakova A.N.¹, Sobolev A.V.², Tobelko D.P.¹, Batanova V.G.², Mezhelovskaya S.V.³, Puchtel I.S.⁴ ¹V.I. Vernadskiy GEOKHI RAS, Moscow ²ISTERRE, University Grenoble-Alps, Grenoble, France ³GIN RAS, Moscow, ⁴University of Maryland, College-Park, USA

asafoff@geokhi.ru

Abstract. Samples of olivine cumulates from komatiitic basalts of the 2.4 Ga Vetreny belt located in the southeastern part of the Baltic (Fennoscandian) shield, Karelia, were studied. Unique data on the composition of the major and trace elements in the olivine-hosted melt inclusions, olivine and spinel have been obtained. The crystallization temperatures of komatiite basalts were estimated using an Al olivine-spinel geothermometer. A large set of data on the composition of olivine from the most magnesian part of the komatiite basalt flows of the Vetreny Belt has been obtained.

Crystallization temperatures of komatiite basalts of the Vetreny belt are in the range of 1250-1300 °C. The model parental melt in equilibrium with olivine 89 mol.% Fo, contained 16.6 wt.% MgO, 12.5 wt.% FeOtot. and had a temperature of 1370 °C. The potential temperature of the mantle source in equilibrium with the primary melt was 1630 °C.

Keywords: komatiites, mantle, melt inclusions, olivine

УДК 552.112

РАСЧЕТ НАСЫЩЕННЫХ СОДЕРЖАНИЙ ВОДЫ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ, РАВНОВЕСНЫХ С ЧИСТО ВОДНЫМ ФЛЮИДОМ

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

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, г. Москва, Россия dmibychkov@gmail.com

Аннотация. На основании извлеченных из литературных источников экспериментальных данных сформирована выборка, содержащая результаты 394 закалочных опытов, характеризующих насыщенное содержание воды в широком диапазоне интенсивных параметров силикатных систем. Анализ основных опубликованных типов моделей растворимости воды в силикатном расплаве показал, что уравнение Gordon Moore с соавторами наилучшим образом описывает экспериментальные результаты.

Перекалиброванное и преобразованное к показательному виду уравнение Мооге с использованием расширенной экспериментальной выборки позволяет с неопределенностью, не превышающей ± 0.01 мольной доли, либо ± 0.2 мас. % предсказывать насыщенные содержания воды в силикатных расплавах в диапазонах: составов расплавов от базальтов до риолитов; давления от атмосферного до 15 кбар; температур от 550 до 1300 °C.

Ключевые слова: уравнение растворимости воды, выборка водонасыщенных экспериментов, силикатный расплав

Вода является некогерентным компонентом при кристаллизации породообразующих минералов базитовых систем, накапливаясь в остаточных расплавах. При моделировании кристаллизации водосодержащих систем необходимо знать тот предел содержания воды в расплаве, выше которого вода образует самостоятельную паровую фазу. Для этого необходимо разработать уравнение, позволяющее рассчитывать насыщенную концентрацию воды в расплаве. Такое уравнение будет полезно и для планирования экспериментов с водосодержащими системами, проверки экспериментально полученной растворимости воды в расплавах. Такое уравнение может быть получено либо выбором из уже предложенных ранее моделей растворимости воды, либо путем разработки оригинального уравнения.

Для проверки качества предложенных к настоящему времени уравнений, описывающих насыщенное содержание воды в силикатных расплавах необходимо сформировать выборку соответствующих экспериментальных данных. При анализе литературы обнаружено 33 работы с приведенным содержанием растворенной воды в водонасыщенном расплаве, всего 412 экспериментов.

Основным источником данных для формирования выборки послужила база данных ИНФОРЕКС (Ariskin et al., 1996). Помимо ИНФОРЕКС'а, привлекались экспериментальные данные из работ, результаты которых были использованы при выводе ранее опубликованных уравнений (Shishkina et al., 2010; Berndt et al., 2002; Botcharnikov et al., 2004; Moore at al., 1995, 1998; Carrol, Blank., 1997; Silver et al., 1990; Shaw et al., 1963; Liu et al., 2005; Yamashita, 1999; Schmidt, Behrens, 2008).

Критериями отбора экспериментов в выборку являлись наличие информации о равновесии расплава известного состава с флюидной фазой, не содержащей иных компонентов кроме воды, температуры и давления.

После анализа основных опубликованных типов уравнений растворимости воды в силикатном расплаве (Альмеев, Арискин., 1996; Liu et al., 2005; Moore et al., 1998;

Shishkina et al., 2010; Zhang et al., 2007) мы пришли к выводу, что уравнение Gordon Moore с соавторами наилучшим образом описывает экспериментальные результаты.

В этом уравнении зависимость насыщенной концентрации воды от состава расплава реализуется путем учета мольных долей Al_2O_3 , FeO и Na_2O , нормированных на безводную силикатную матрицу (Moore et al., 1998):

$$2\ln X_{\rm H_2O}^{melt} = \frac{a}{T} + \sum_{i=1}^n b_i X_i \left(\frac{P}{T}\right) + c\ln f_{\rm H_2O}^{fluid} + d, \qquad (1)$$

где $X_{H_2O}^{melt}$ – насыщенная мольная доля воды в расплаве; T – температура в градусах кельвина; X_i – мольная доля оксида в расплаве; P – давление в барах; $f_{H_2O}^{fluid}$ – фугитивность воды во флюиде в барах, которое рассчитывалось по модифицированному уравнению Редлиха-Квонга; a, b_i, c – коэффициенты при соответствующих переменных; d – константа.

Поскольку для чисто водного флюида фугитивность воды близка к общему давлению, мы решили проверить, насколько отличаются результаты расчётов насыщенного содержания воды с использованием фугитивности от результатов с использованием общего давления. Оказалось, что при использовании одних и тех же коэффициентов максимальная разница между результатами расчётов с использованием этих подходов не превышает 0.08 мас. % H₂O (для 41 эксперимента из работы Мооге с соавторами). Поэтому с целью упрощения мы привели уравнение Мооге к следующему виду:

$$2\ln X_{\rm H_2O}^{melt} = \frac{a}{T} + \sum_{i=1}^n b_i X_i \left(\frac{P}{T}\right) + c\ln P + d, \qquad (2)$$

Из уравнения (2) следует выражение для мольной доли насыщенного содержания воды в расплаве:

$$X_{\rm H_2O}^{melt} = \exp\left(\frac{a}{T} + \sum_{i=1}^n b_i X_i \left(\frac{P}{T}\right) + c\ln P + d\right)$$
(3)

где X_i – пересчитанные на безводную основу мольные доли выбранных оксидов в однокатионной форме. Следует заметить, что при преобразовании уравнения (2) был исключен множитель 2.

Приступая к перекалибровке уравнения вида (3) мы проверили оптимальность набора оксидов, предложенных Мооге с соавторами. Наилучших результатов удалось достичь при использовании в качестве аргументов мольные содержания FeO, CaO, NaO_{0.5}. По некоторым литературным данным (Papale et al., 2006) заметное влияние на растворимость воды оказывает содержание $KO_{0.5}$ в расплаве, однако проверка наборов, включающих концентрации $KO_{0.5}$ или суммы ($KO_{0.5}$ + $NaO_{0.5}$) привели к ничтожному уменьшению суммы квадратов остатков на 0.07 %, несмотря на широкий диапазон содержаний в нашей выборке K_2O от 0 до 12.5 мас. %, а суммы (K_2O + Na_2O) от 1.7 до 17.5 мас. %.

При оптимизации уравнения вида (3) были удалены опыты, для которых остатки превышали 3σ , при этом выборка сократилась до 394 экспериментов. Многогранник 394 экспериментальных составов расплавов в координатах концентраций оксидов для окончательной выборки характеризуется следующими величинами (мас. %): SiO₂ от 45.8 до 77.5, TiO₂ от 0 до 2.92, Al₂O₃ от 8 до 20.4, FeO* от 0.1 до 13.74 (FeO* – все железо, пересчитанное на FeO), MgO от 0 до 9.59, CaO от 0 до 12.6, Na₂O от 1.2 до 9.72, K₂O от 0 до 12.25, P₂O₅ от 0 до 2.14. Таким образом, в выборке представлены составы расплавов от базальтов до риолитов.

Результаты оптимизации уравнения с аргументами в виде мольных концентраций FeO, CaO, NaO_{0.5} показаны на рис. 1а. Коэффициенты этого уравнения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры уравнения (3), полученные в результате оптимизации данных на выборке из 394 экспериментов

а	$b_{ m CaO}$	$b_{ m FeO}$	$b_{_{\mathrm{NaO}_{0.5}}}$	С	d
440	-0.730	0.149	0.045	0.517	-5.55

Уравнение вида (3) предпочтительно использовать для численного моделирования процессов магматической эволюции. Вместе с тем, для многих исследователей, которые работают непосредственно с экспериментальным или природным материалом, удобнее рассчитывать растворимость воды в массовых процентах, используя в качестве аргументов уравнения массовые содержания оксидов в расплаве, пересчитанные на безводную основу:

$$C_{\rm H_2O}^{melt} = \exp\left(\frac{a}{T} + \sum_{i=1}^n b_i C_i\left(\frac{P}{T}\right) + c\ln P + d\right)$$
(4)

где C_i – содержание оксидов в расплаве, выраженное в массовых процентах; $C_{\rm H_2O}^{melt}$ – насыщенное содержание воды в массовых процентах; остальные обозначения смотри уравнения (1–3).

Результаты оптимизации уравнения (4) с аргументами в виде массовых процентов FeO, CaO, Na₂O показаны на рис. 16. Коэффициенты этого уравнения приведены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры уравнения (4), полученные в результате оптимизации данных на выборке из 394 экспериментов

а	$b_{ m CaO}$	$b_{ m FeO}$	$b_{_{ m NaO_{0.5}}}$	С	d
447	-0.0094	0.0021	0.0050	0.628	-3.37

Приведенное на рис. 1а и 16 сопоставление экспериментальных и расчетных данных показывает их хорошее соответствие, о чем свидетельствует близость угловых коэффициентов в уравнениях регрессии к единице, свободных членов – к нулю, близкие к единице значения коэффициентов детерминации и весьма малая ширина доверительных коридоров. На рис. 1а максимальная ширина доверительного коридора в области высоких содержаний воды не превышает ± 0.01 мольной доли (в остальном диапазоне концентраций существенно ниже). На рис. 16 максимальная ширина доверительного коридора составляет ± 0.2 мас. %. Характер гистограмм остатков на рис. 1 демонстрирует близость распределений к нормальному и несмещённость оценок растворимости воды. Рассчитанные средние отклонения расчётных концентраций от экспериментальных в мольных долях составляют -0.000081, в массовых процентах – 0.0042. Стандартные отклонения равны соответственно 0.017 и 0.45, диапазон отклонений расчетных значений от экспериментальных в мольных долях составляет от -0.051 до 0.059, в массовых процентах от -1.29 до 1.66 %.



Рис. 1.: а – результат оптимизации показательного уравнения вида (3), б – результат оптимизации показательного уравнения вида (4); пунктирная линия – доверительная область на 95 % уровне доверия, 394 эксперимента в выборке.

Таким образом, оптимизации уравнений для расчета насыщенных содержаний воды как в виде мольных долей, так и в виде массовых процентов показали близкие и весьма удовлетворительные результаты, несмотря на то, что содержания воды в экспериментах определялись различными методами: инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR), масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS), авторадиография трития, электронно-зондовый микроанализ (EPMA), титрование методом Карла Фишера (KFT) и рядом других методов. Сопоставление этих методов, выполненное в ряде работ (Devine et al., 1995; Shishkina et al., 2010; Schmidt, Behrens, 2008; Silver et al., 1990 и многие др.), установило, что все они дают согласованные результаты, но наибольшей дисперсией характеризуется метод ЕРМА, поскольку его результаты сильно зависят от качества микрозондового анализа, поэтому авторы обзоров рекомендуют выборочно контролировать этот метод другими более точными, но и более трудоемкими методами. В методе ЕРМА содержание воды оценивается по разности между 100 % и суммой содержания оксидов, определенных методом локального микроанализа. Хорошая согласованность различных методов определения содержания воды на примере нашей исходной выборки (412 экспериментов) показана на рис. 2.



Рис. 2. Сравнение экспериментальных насыщенных концентраций воды в силикатном расплаве, определённых различными методами с результатами расчета растворимости воды по уравнению (4) с коэффициентами из таблицы 3. Штриховые линии – границы коридора $\pm 3\sigma$ (412 экспериментов в исходной выборке, при оптимизации удалены 18 точек, выходящих за пределы коридора).

На рис. 2 отчетливо видно, что определения методом ЕРМА отличаются повышенной дисперсией, тем не менее, большая их часть не нарушает генеральной совокупности нашей выборки.

Благодарности. Авторы статьи приносят искреннюю благодарность О.А. Луканину, А.А. Борисову и Н.С. Горбачеву за полезные замечания, которые позволили улучшить качество исследования. Особую благодарность мы выражаем коллективу под руководством А.А. Арискина за предоставленную базу данных ИНФОРЕКС, что значительно упростило поиск и оценку необходимых работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Альмеев Р.Р., Арискин А.А. (1996) ЭВМ-моделирование расплавно-минеральных равновесий в водосодержащей базальтовой системе. Геохимия. (7), 624-636.
- Ariskin A.A., Barmina G.S., Meshalkin S.S., Nikolaev G.S., Almeev R.R. (1996) INFOREX-3.0: A database on experimental studies of phase equilibria in igneous rocks and synthetic systems: II. Data description and petrological applications. Comput. Geosci. 22 (10) 1073–1082.
- Berndt, J., Liebske., C., Holtz, F., Freise., M., Nowak, M., Ziegenbein., Hurkuck W., Koepke, J. (2002) A combined rapid-quench and H2-membrane setup for internally heated pressure vessels: Description and application for water solubility in basaltic melts. Am. Mineral. 87 (11–12), 1717–1726.

- 4. Botcharnikov, R.E., Koepke, J., Holtz, F., McCammon, C., Wilke, M. (2005) The effect of water activity on the oxidation and structural state of Fe in a ferro-basaltic melt. Geochim. Cosmochim. Acta. 69 (21), 5071–5085.
- 5. Carroll M.R., Blank J.G. (1997) The solubility of H₂O in phonolitic melts. Am. Mineral. 82 (5–6), 549–556.
- 6. Devine, J.D., Gardner, J.E., Brack, H.P., Layne, G.D., Rutherford, M.J. (1995) Comparison of microanalytical methods for estimating H₂O contents of silicic volcanic glasses. Am. Mineral. 80 (3–4), 319–328.
- Liu, Y., Zhang, Y., Behrens, H. (2005) Solubility of H₂O in rhyolitic melts at low pressures and a new empirical model for mixed H₂O–CO₂ solubility in rhyolitic melts. J. Volcanol. Geotherm. Res., 143 (1–3), 219–235.
- 8. Moore G., Righter K., Carmichael I.S.E. (1995) The effect of dissolved water on the oxidation state of iron in natural silicate liquids. Contrib. Mineral. Petrol. 120 (2), 170–179.
- 9. Moore, G., Vennemann, T., Carmichael, I.S.E. (1998) An empirical model for the solubility of H2O in magmas to 3 kilobars. Am. Mineral. 83 (1–2), 36–42.
- 10. Papale, P., Moretti, R., Barbato, D. (2006) The compositional dependence of the saturation surface of H₂O+ CO₂ fluids in silicate melts. Chem. Geol. 229 (1–3), 78–95.
- 11. Schmidt, B.C., Behrens, H. (2008) Water solubility in phonolite melts: Influence of melt composition and temperature. Chem. Geol. 256 (3–4), 259–268.
- 12. Shaw, H.R. (1963) Obsidian-H₂O viscosities at 1000 and 2000 bars in the temperature range 700° to 900° C.J. Geophys. Res. 68 (23), 6337–6343.
- 13. Shishkina, T.A., Botcharnikov, R.E., Holtz, F., Almeev, R.R., Portnyagin, M.V. (2010) Solubility of H₂O-and CO₂-bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500 MPa. Chem. Geol. 277 (1–2), 115–125.
- 14. Silver, L.A., Ihinger, P.D., Stolper, E. (1990) The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses. Contrib. Mineral. Petrol. 104 (2), 142–162.
- 15. Yamashita, S. (1999) Experimental study of the effect of temperature on water solubility in natural rhyolite melt to 100 MPa. J. Petrol. 40 (10), 1497–1507.
- 16. Zhang, Y., Xu, Z., Zhu, M., Wang, H. (2007) Silicate melt properties and volcanic eruptions. Rev. Geophys. 45 (4).

CALCULATION OF SATURATED WATER CONTENTS IN SILICATE MELTS IN EQUILIBRIUM WITH A PURE WATER FLUID

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

Lomonosov Moscow State University Moscow State University, Faculty of Geology dmibychkov@gmail.com

Abstract Based on the experimental data extracted from the literature sources, a sample was formed containing the results of 394 quenching experiments characterizing the saturated water content in a wide range of intensive parameters of silicate systems.

An analysis of the main published types of models of water solubility in a silicate melt showed that the equation of Gordon Moore et al. best describes the experimental results.

The Moore equation recalibrated and converted to exponential form using an extended experimental sample allows, with an uncertainty not exceeding ± 0.01 mole fraction, or ± 0.2 wt. % to predict saturated water content in silicate melts in the ranges: melt compositions from basalts to rhyolites; pressure from atmospheric to 15 kbar; temperatures from 550 to 1300 °C.

Key words: water solubility equation, sample of water-saturated experiments, silicate melt

УДК 550.41

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ СЕРИЙ ЗАКАЛОЧНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММ КРИМИНАЛ И MELTS

Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, г. Москва, Россия dmibychkov@gmail.com

Аннотация. Из базы данных ИНФОРЭКС были отобраны 6 экспериментальных серий, 3 из которых представляют равновесную кристаллизацию расплавов известково-щелочной серии, а 3 – толеитовой. Программа КриМинал демонстрирует хорошее воспроизведение экспериментальных соотношений фаз и составов расплавов и минералов для всех рассмотренных шести серий. Сравнение с расчётами в программе Melts показывает, что наша программа моделирует равновесия как минимум не хуже для известково-щелочных составов и заметно лучше для толеитовых.

Поскольку составы минералов воспроизводятся обеими программами одинаково хорошо, столь заметное различие в воспроизведении эволюции составов расплава обусловлено искажённым воспроизведением пропорций кристаллизации, что особенно заметно с момента начала кристаллизации тройной оливин-плагиоклаз-авгитовой котектики. Этот результат согласуется с заключением А.А. Арискина и Г.С. Барминой о том, что для корректного численного моделирования кристаллизации силикатных систем правильный расчет пропорций кристаллизующихся на котектиках минералов даже важнее, чем минимизация погрешности оценки состава фаз.

Ключевые слова: моделирование, кристаллизация, силикатный расплав, равновесие

Материал для верификации программы КриМинал (Bychkov, Koptev-Dvornikov, 2014) могут предоставить экспериментальные серии кристаллизации единого исходного состава при понижении температуры.

Из базы данных ИНФОРЭКС были отобраны 6 экспериментальных серий. На распространённой диаграмме AFM три стартовых состава легли в область толеитовых составов, а три – в область известково-щелочных составов (Irvine, Baragar, 1971). В качестве примера приведём результаты моделирования равновесной кристаллизации двух из них (см. Таблицы 1 и 2): одного толеитового (81) и одного известково-щелочного (379).

Таблица 1. Экспериментальные серии, приведённые для демонстрации результатов верификации программы КриМинал и набора композитометров.

Номер публикации N*	Стартовый состав**	Номер опыта в публикации n***	Ссылка
81	BAS-1	1, 3–12, 15–20	(Thy, Lofgren, Imsland, 1991)
379	BAS-1	30–37	(Whitaker и др., 2007)

Примечания. * Номера публикаций (N) в файле bibl.txt базы данных ИНФОРЕКС. ** Название состава по номенклатуре ИНФОРЭКС. *** Номера опытов (n) из каждой публикации (N) в файлах базы данных ИНФОРЕКС.



Рис. 1. Положение стартовых составов и экспериментальных точек эволюции расплава на диаграмме AFM. Номера в легенде соответствуют номерам публикаций в базе данных ИНФОРЭКС. Звёздочками обозначены соответствующие стартовые составы. Пунктирная линия – граница между полями толеитовых и известково-щелочных составов (Irvine, Baragar, 1971).

Габлица 2	2. Стартовые составы серий, использованные для демонстрации результатов
	верификации программы КриМинал и набора композитометров.

Название	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P_2O_5
81 BAS-1	46.8	2.32	13.75	10.15	0.18	9.9	11.12	2.62	1.47	0.49
379 BAS-1	47.53	1.43	15.03	10.53	0.16	10.46	10.57	2.18	0.42	0.26

Сопоставление экспериментальных и предсказанных КриМинал'ом фазового состава и составов расплавов представлено на серии рисунков со 2 по 5. Для сравнения на этих же рисунках приведены результаты моделирования равновесной кристаллизации тех же исходных составов с применением популярной сегодня программы Melts.



Рис. 2. График изменения фазового состава системы при равновесной кристаллизации базальтового состава 81 BAS-1. Точки – масс балансовый пересчёт экспериментальных данных; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.



Рис. 3. График изменения содержания макрокомпонентов расплава при равновесной кристаллизации базальтового состава 81 BAS-1. Точки – результат анализа стёкол; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.



Рис. 4. График изменения фазового состава системы при равновесной кристаллизации базальтового состава 379 BAS-1. Точки – масс балансовый пересчёт экспериментальных данных; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.



Рис. 5. График изменения содержания макрокомпонентов расплава при равновесной кристаллизации базальтового состава 379 BAS-1. Точки – результат анализа стёкол; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

Расчёты в программе КриМинал демонстрирует хорошее воспроизведение экспериментальных соотношений фаз и составов расплавов и минералов, для всех рассмотренных шести серий. Сравнение с расчётами с использованием программы Melts показывает, что наша программа моделирует равновесия как минимум не хуже для известково-щелочных составов и заметно лучше для толеитовых.

Благодарности. Мы искренне благодарны коллективу под руководством А.А. Арискина за предоставленную базу данных ИНФОРЕКС, что значительно упростило поиск и оценку необходимых работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bychkov D., Koptev-Dvornikov E. The Software for Simulation of Equilibrium Crystallization // Goldschmidt2014 Abstracts.: http://goldschmidt.info/2014/uploads/abstracts/finalPDFs/A-Z.pdf, 2014. C. 319–319.
- 2. Irvine T.N., Baragar W.R.A. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks // Canadian Journal of Earth Sciences. 1971. T. 8. № 5. C. 523–548.
- 3. Thy P., Lofgren G.E. Experimental constraints on the low-pressure evolution of transitional and mildly alkalic basalts: multisaturated liquids and coexisting augites // Contr. Mineral. and Petrol. 1992. T. 112. № 2–3. C. 196–202.
- 4. Whitaker M.L. идр. The Role of Pressure in Producing Compositional Diversity in Intraplate Basaltic Magmas // Journal of Petrology. 2007. T. 48. № 2. C. 365–393.

COMPARISON OF SIMULATION RESULTS OF SERIES OF QUENCHING EXPERIMENTS USING CRYMINAL AND MELTS PROGRAMS

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

Lomonosov Moscow State University Moscow State University, Faculty of Geology dmibychkov@gmail.com

Abstract. From the INFOREX database, 6 experimental series were selected, 3 of which represent the equilibrium crystallization of melts of the calc-alkaline series, and 3 of the tholeiitic series. The CriMinal program demonstrates a good reproduction of the experimental ratios of phases and compositions of melts and minerals for all six series considered. Comparison with calculations in the Melts program shows that our program simulates equilibrium at least as good for calc-alkaline compositions and noticeably better for tholeiitic ones.

Since the compositions of minerals are reproduced equally well by both programs, such a noticeable difference in the reproduction of the evolution of melt compositions is due to a distorted reproduction of the proportions of crystallization, which is especially noticeable from the moment the triple olivine-plagioclase-augite cotectic crystallization began. This result is consistent with the conclusion of A.A. Ariskin and G.S. Barmina that for correct numerical modeling of the crystallization of silicate systems, the correct calculation of the proportions of minerals crystallizing on cotectics is even more important than minimizing the error in estimating the phase composition.

Key words: modeling, crystallization, silicate melt, equilibrium

УДК 550.843 (543.559)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА ВУЛКАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ КИСЛОГО СОСТАВА (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ)

Жаркова Е.В., Луканин О.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН zharkova@geokhi.ru; lukanin@geokhu.ru

Аннотация. Приведены результаты определения собственной летучести кислорода (fO_2) вулканических стекол кислого состава риолита и обсидиана на установке с двумя твердыми электролитическими ячейками при 1 атм в интервале температур от 750 \cdot C до 1050°C. Для риолитового стекла измерения проводились для двух фракций с минимальным (≤ 1 %) и повышенным (~5 %) количеством микровкрапленников магнетита. Результаты измерений fO_2 для каждого образца описываются линейным уравнением вида: log fO_2 =A – B/T(K), где A и B константы. Все изученные образцы стекол в интервале 850 – 1050°C демонстрируют значения fO_2 в области между IW и WM. Наиболее низкие fO_2 , близкие к IW, характерны для риолитового стекла с минимальным содержанием вкрапленников. Летучесть кислорода риолита с повышенным содержанием кристаллической фазы. Полученные значения fO_2 на 2–4 порядка ниже имеющихся оценок fO₂ для кислых вулканитов, сделанных с использованием минеральных оксибарометров. Выяснение причин наблюдаемого расхождения требует дальнейших исследований.

Ключевые слова: собственная летучесть кислорода, риолит, обсидиан, окислительновосстановительные реакции, вюстит-магнетит, железо-вюстит, циркониевые электролиты

Введение. Летучесть кислорода один из важнейших физико-химических параметров, определяющих составы кристаллических фаз, расплавов и магматических газов, образующихся в процессе эволюции магматических систем. В настоящее время для определения окислительно-восстановительных условий магматических систем, широко используются ряд минеральных оксибарометров, среди которых титаномагнетитгематитовый является наиболее чувствительным и широко распространенным для оценки fO_2 кислых вулканитов (Loucks et al., 2020 и др.). Другой способ – электрохимическое измерение собственной (intrinsic) fO_2 магматических пород (например, базитультрабазитового состава) и содержащихся в них минералов и минеральных ассоциаций (Арискин и др., 2017 и др.) для гранитоидных магм и их производных пока не нашел широкого применения. Цель данной работы состояла в изучении возможности использования электрохимического метода измерения собственной летучести кислорода (fO_2) для оценки окислительно-восстановительных условий формирования кислых вулканических стекол (расплавов).

Образцы и методика. Объектом исследования служили образцы риолита (R-St, Ceв. Америка) и обсидиана (Ю-IV/1, Армения). Кроме того, в качестве сравнения определения fO_2 были также выполнены для свежего образца базальта (Л-21, прорыв Киргурич, влк. Ключевской, Камчатка). Для измерений использовались небольшие кусочки (1–3 мм) стекла общей массой 70–90 мг, тщательно отобранные под микроскопом, чтобы избежать присутствия корок выветривания и газовых пузырьков. Стекла риолита содержали микрокристаллические вкрапленники рудного минерала (магнетита), поэтому выделить полностью чистое стекло не представлялось возможным. В связи с этим измерения fO_2 для риолита проводились с двумя фракциями риолитовых стекол с пониженным (≤ 1 %) и

повышенным (~ 5 %) содержанием микрокристаллов рудного минерала. Чтобы выявить возможное влияния на результаты измерения соприкосновение образцов с металлом, при их подготовке, дробление исходных образцов риолита и обсидиана осуществлялось двумя способами: с использованием металлической ступки и без контакта с металлом (в тефлоне).

Определения fO_2 стекол проводились на высокотемпературной установке с двумя твердыми циркониевыми электролитами при 1 атм в интервале температур от 800°C до 1050–1100°C при циклическом повышении и понижении температуры с шагом 30–50°C при нагреве и охлаждении каждого образца (более подробно см. в Арискин и др., 2017). Время выдержки при каждой температуре для получения равновесного значения fO_2 составляло 40–60 мин. Точность измерения $fO_2 \pm 0.1-0.2$ лог. единицы.

Результаты и обсуждение. Для всех изученных образцов кислых стекол величины log fO_2 , измеренные при данной температуре при ее подъеме и последующем снижении (7–10 измерений в интервале 800–1050°С), оставались постоянными в пределах погрешности измерений, образуя четкую линейную зависимость log fO_2 =A – B/T, K (где A и B – константы) с коэффициентом корреляции выше 0.98. Результаты измерений приведены в таблице 1.

Образец	A	В	r	п
Обсидиан № 1 (м)	13,900	35584	0,993	7
(Ю-IV)/1, Армения				
Обсидиан № 1, (т)	13,902	35708	0,987	7
(Ю-IV)/1, Армения				
Риолит R-St (м),	9,266	30555	0,980	7
Сев. Америка (≤1 % микрокрист.)				
Риолит R-St (т),	10,136	31454	0,977	7
Сев. Америка, (≤1 % микрокрист.)				
Риолит R-St (т),	14,111	35928	0,982	8
Сев. Америка, (~5 % микрокрист.)				
Базальт Л-21, пр. Киргурич,	11,553	29484	0,988	12
влк. Ключевской, Камчатка				

Таблица 1. Значения коэффициентов «А» и «В» в уравнении $\log fO_2 = A - B/T^0K$

Примечания. (м) – образец подготовлен в металлической ступке; (т) – образец подготовлен в тефлоне;

r – коэффециент корреляции; n – количество экспериментальных точек

Сравнение результатов, полученных для образцов обсидиана и риолита, приготовленных путем измельчения в стальной ступке и тефлоне, показывает, что они идентичны (Рис. 1, 2, Рабл. 1). Таким образом, способ дробления исходных образцов не оказывало влияние на измерения *fO*₂.

Все изученные образцы кислых вулканических стекол в интервале $850 - 1050^{\circ}$ С демонстрируют значения fO_2 в области между буферными равновесиями IW и WM (Рис. 1 и 2) Наиболее низкие fO_2 , близкие к IW, характерны для риолитового стекла с минимальным содержанием микровкрапленников.

Следует отметить, заметные различия в значениях fO_2 между стеклами риолита с разным количеством микрокристаллической фазы особенно проявляющиеся при повышенных температурах. Летучесть кислорода риолитового стекол с повышенным содержанием микровкрапленников, (также, как и обсидиана), при 1050°С почти на порядок превышает fO_2 стекол с пониженным содержанием кристаллической фазы

(Рис. 2). Причиной этого может быть отсутствие достижения полного равновесия между основной массой стекла и кристаллической фазой в ходе измерения fO_2 . В свою очередь это может также свидетельствовать о неравновесных условиях кристаллизации рудной фазы при быстром остывании кислых лав на поверхности.



Рис. 1. Зависимость $\log fO_2 - 10^4/T$, К для обсидиана № 1, Армения (Ю-IV/1). Обсидиан (м) – образец подготовлен в металлической ступке; обсидиан (т) – образец подготовлен в тефлоне.

Штриховые линии – буферные равновесия: IW – железо-вюстит, WM – вюстит-магнетит, QFI – кварц-фаялит-железо, QFM – кварц-фаялит-магнетит.



Рис. 2. Зависимость $\log fO_2 - 10^4/T$, К для риолита Stolper.

Риолит (т) – образец подготовлен в тефлоне; риолит (м) – образец подготовлен в металлической ступке.



Рис. 3. Значения $\log fO_2 - 10^4/T$, К для риолита, обсидиана и базальта Л 21. *Желтое поле* – определения fO_2 кислых вулканитов различными минеральными оксиброметрами (Loucks et al., 2020 и др.) *Синее поле* – fO_2 формирования базальтов в приповерхностных условиях (Carmichael and

Синее поле – fO_2 формирования базальтов в приповерхностных условиях (Carmichael and Ghiorso, 1990 и др.)

На рис. 3 представлены результаты измерений для кислых вулканитов и базальта в сравнении с имеющимися обобщенными данными определений fO_2 для магм кислого и основного состава различными методами (Carmichael et al., 1990; Loucks et al., 2020). Как видно из рисунка полученные для обсидиана и риолита значения fO_2 на 2–4 порядка ниже имеющихся оценок fO_2 кислых вулканитов, сделанных, главным образом, с использованием минеральных оксибарометров. С другой стороны, измеренные значения fO_2 для базальта в целом хорошо согласуются с существующими оценками для базальтовых магм: fO_2 при T \geq 1050°C соответствует значениям (\approx QFM-0.5), характерным для островодужных базальтовых магм.

Заключение. Измеренные электрохимическим методом значения fO_2 кислых вулканических стекол в интервале 850–1050°С располагаются в области между буферными равновесиями IW и WM. Это на 2–4 порядка ниже оценок fO_2 кислых вулканитов по данным различных минеральных оксибарометров. Такое расхождение может быть связано как с методическими особенностями используемого электрохимического метода, так и с неравновесным изменением fO_2 в магмах при их частичной кристаллизации в ходе подъема и извержения на поверхность. Выяснение причин наблюдаемого расхождения требует дальнейших исследований.

Работа выполнена по госзаданию ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Арискин А.А., Фомин И.С., Жаркова Е.В., Николаев Г.С. Окислительновосстановительный режим формирования ультрамафитов и габброидов Йоко-Довыренского массива (по результатам измерений собственной летучести кислорода в оливине) // Геохимия, 2017. № 7. С. 579–593.
- 2. Carmichael I.S.E. and Ghiorso M.S. (1990) The effect of oxygen fugacity on the redox state of natural liquids and their crystallizing phases. Rev. Mineral. 24, 191–212.
- 3. Loucks R.R., Fiorentini M.L. and Henri'quez G.J. New Magmatic Oxybarometer Using Trace Elements in Zircon // Journal of Petrology, 2020, Vol. 61, No. 3: egaa034 doi: 10.1093/petrology/egaa034.

REDOX REGIME OF FORMATION OF GLASSES OF DIFFERENT ORIGINS (PRELIMINARY RESULTS)

Zharkova E.V., Lukanin O.A.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow zharkova@geokhi.ru; lukanin@geokhu.ru;

Abstract. The results of determination of the intrinsic oxygen fugacity (fO₂) of volcanic glasses of felsic composition rhyolite and obsidian on an apparatus with two solid electrolytic cells at 1 atm in the temperature range from 750°C to 1050°C are presented. For rhyolite glass, the measurements were carried out for two fractions with a minimum (≤ 1 %) and an increased (~5 %) amount of magnetite microphenocrysts. The results of fO₂ measurements for each sample are described by a linear equation of the form: log fO₂=A – B/T(K), where A and B are constants. All studied glass samples in the range of 850 – 1050°C demonstrate fO₂ values in the region between IW and WM. The lowest fO₂, close to IW, are characteristic of rhyolite glass with a minimum content of phenocrysts. The oxygen fugacity of rhyolite with a high content of phenocrysts and obsidian at 1050°C is approximately an order of magnitude higher than fO₂ of glasses with a low content of the crystalline phase. The obtained fO₂ values are 2–4 orders of magnitude lower than the available fO₂ estimates for felsic volcanics made using mineral oxybarometers. Elucidation of the reasons for the observed discrepancy requires further research.

Keywords: intrinsic oxygen fugacity, rhyolite, obsidian, redox reactions, wustite-magnetite, iron-wustite, zirconium electrolytes
УДК 552.13+552.086

ГЕНЕЗИС ДИАНИТА В ЩЕЛОЧНО-УЛЬТРАОСНОВНОМ МАССИВЕ ИНАГЛИ (АЛДАНСКИЙ ЩИТ)

Радомская Т.А., Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Чуешова А.Г., Митичкин М.А.

ИГХ СО РАН, Иркутск, taniaojigova@mail.ru

Аннотация. В работе приводится характеристика ювелирно-поделочного камня – дианита из щелочного массива Инагли. Изучение образцов дианита проводилось комплексно с учетом современной методологии исследования сложных природных объектов минералогопетрографическими методами, картированием минеральных методом инфракрасной фаз спектроскопии отражения и электронно-зондовым микроанализом. По химическому составу амфибол, слагающий дианиты, относится к натриево-кальциевой подгруппе амфиболов – рихтериту. В ходе исследования впервые было применено картирование участков контактов оливиновых и щелочных пород методом инфракрасной микроспектроскопии отражения для детализации структурно-текстурных особенностей сложных минеральных агрегатов и их взаимоотношений с ассоциирующими минералами. Дианиты образуются в результате контактовометасоматического процесса при воздействии щелочных расплавов на оливиновые породы на позднемагматическом высокотемпературном этапе. Протолитом для образования дианита массива Инагли служат оливиновые породы – форстеритовые дуниты.

Ключевые слова: дианит; рихтерит; Инагли; Алданский щит

Дианит – коммерческое название ювелирно-поделочного камня, имеющего цвет от небесно-голубого до тёмно-синего оттенков и состоящего из спутанно-волокнистых кристаллов натриево-кальциевого амфибола. Порода была обнаружена в аллювиальных отложениях Александровского ручья, берущего начало на одном из отрогов горы Мурун – гольце Кедровом (Воробьёв, 2005). В соответствии с современной классификацией состав этого амфибола отвечает калиевому рихтериту (Hawthorne et al., 2012).

Подобные дианиту нефритоподобные породы голубого и синего цвета были обнаружены нами в щелочном массиве Центрального Алдана – Инагли. В литературе имеются единичные упоминания о рихтерите из контактово-метасоматических пород массива Инагли (Глаголев и др., 1974; Корчагин, 1996; Radomskaya et al., 2021), но данный минерал никогда не рассматривался как ювелирно-поделочный камень. Массив Инагли относится к зонально-кольцевым интрузиям центрального типа щелочно-ультраосновного состава. Центральная часть массива сложена на 70–80 об. % ультраосновными породами (большей частью дунитами), а остальной объем представлен калиевыми щелочными породами, расположенными по периферии (Глаголев и др., 1974; Корчагин, 1996). Дианит обнаружен на контактах форстеритовых дунитов, и пересекающих их щелочных редкометальных пегматитов микроклин-альбит-амфиболового состава с эгирином и натролитом. Ширина агрегатов серовато- и голубовато-синего амфибола колеблется от нескольких мм до десятков см и зависит от мощности пегматитовых жил.

Дианит массива Инагли был исследован в двух образцах (Рис. 1). Первый образец представляет фрагмент керна, в котором форстеритовый дунит пересекается прожилками а). Обе породы в свою хромдиопсидового клинопироксенита (Рис. 1, очередь пересекаются редкометальным щелочным пегматитом. Пегматит состоит преимущественно ИЗ микроклина, подчинённого количества кристаллов магнезиоарфведсонита, эгирина, фосфоиннелита, стронциевого апатита, фресноита, пектолита и натролита. Между пегматитом и дунитом наблюдается контактовая реакционная кайма шириной до 1 см. Минеральный состав каймы от дунита по направлению к пегматиту следующий (Рис. 1, б, в): 1) серпентин, заполняющий тонкие прожилки, вытянутые вдоль контакта общей шириной ~0,5 мм; 2) зона шириной ~1 мм, состоящая из бледно-голубых игольчатых кристаллов рихтерита с подчинённым количеством чешуек оранжевого тетраферифлогопита; 3) зона шириной до 4 мм, состоящая из чешуек тетраферрифлогопита; 4) вытянутые перпендикулярно контакту идиоморфные кристаллы темно-зелёного магнезиоарфедсонита. Контактовая кайма между пегматитом и пироксенитом тоньше, и составляет ~3 мм. Она в основном сложена идиоморфными кристаллами магнезиоарфведсонита с подчинённым количеством рихтерита. Среди зёрен рихтерита попадаются мелкие гипидиоморфные кристаллы хромита, вокруг которых наблюдается ярко-зелёная кайма, состоящая из хромэгирина.

Второй образец дианита Инаглинского массива представляет собой серо-синюю анхимономинеральную породу, состоящую из скрытокристаллического амфибола и подчинённого количества тёмно-бурых микропрожилков, сложенных гидроксидами железа (Рис. 1, д). В шлифе амфибол бесцветен, а его кристаллы образуют участки перьевидных и спутанно-волокнистых агрегатов (Рис. 1, е, ж).

Инфракрасная (ИК) микроспектроскопия является методом, чувствительным к структурным и химическим особенностям минеральных фаз (Chen et al., 2015). В настоящей работе впервые этот метод применялся для детализации структурнотекстурных особенностей сложных минеральных агрегатов и их взаимоотношений с ассоциирующими минералами из участков контактов пород. Картирование образцов осуществлялось методом инфракрасной микроспектроскопии отражения с помощью инфракрасного микроскопа Микран-3, оснащенного охлаждаемым жидким азотом МСТ детектором, и спектрофотометра ФТ-801. Размер области сканирования составлял 30 мкм. Спектральное разрешение при сканировании составляло 4 см⁻¹. Спектры отражения измерялись в области 670–4000 см⁻¹. Опорный спектр измерялся от полированного зеркала, изготовленного из нержавеющей стали, в режиме 128 накоплений. Спектры в каждой точке измерялись при 4 накоплениях.

Карты агрегатов дианитов (Рис. 1, г, з) были построены автоматически с использованием программного пакета Python 3.10 и библиотеки Matplotlib 3.4.3. Построение карты осуществлялось по следующему алгоритму. Попарно проводилось вычисление косинуса между спектрами отражения. В случае, если косинус между спектрами был меньше 0,94, считалось, что обнаружена новая фаза. Далее проводилось сравнение спектров отражения для каждой из обнаруженных фаз со спектрами в базе данных спектров отражения минералов с известным составом. Сравнение осуществлялось путем вычисления косинуса между спектром отражения из базы данных и обнаруженной фазы. Фаза считалась идентифицированной, если косинус имел значение более 0,97.

В полированном виде дианиты массива Инагли обладают средними ювелирноподелочными свойствами – плохо принимают полировку и в этом отношении уступают дианиту мурунского комплекса. Возможно, что снижение технических свойств дианита связано с его преобразованием в гипергенных условиях, поскольку на дневной поверхности порода быстро выветривается.

В работе (Dumanska-Słowik et al., 2022) представлены минералого-геохимические данные дианита Мурунского комплекса. В минеральном составе изученной (Dumanska-Słowik et al., 2022) породы преобладает четыре разновидности амфиболов: магнезиогастингсит, паргасит – магнезиогастингсит, калиевый рихтерит и калиевый магнезиоарфведсонит. Амфибол из Инагли по сравнению с образцами из Мурунского массива имеет более низкое содержание K₂O, и вместе с тем более высокое среднее содержание CaO и Na₂O. Мурунский образец отличается наиболее высокими значениями K₂O и F, и, напротив, самыми низкими содержаниями Na₂O. В амфиболах массива Инагли отмечаются повышенное содержание Cr₂O₃ по сравнению с образцом из Муруна.



Рис. 1. Фотография керна (а) и скан полировки (д), микрофотографии шлифов (б, в, е, ж) и, построенные по данным инфракрасной спектроскопии отражения, карты распределения минеральных фаз в образцах с дианитом из массива Инагли. Расшифровка сокращений: Cr-Di – хромдиопсид, Fsp – полевой шпат, Marf – магнезиоарфведсонит, Phl – флогопит, Rct – рихтерит.

Эмпирические формулы для изучаемых амфиболов были рассчитаны на основе 24 (O, OH, F) с (OH, F) = 2 согласно рекомендациям (Hawthorne et al., 2012). По химическому составу спутанно-волокнистый амфибол массива Иангли отвечает рихтериту – $(Na_{0.59}K_{0.25})_{\Sigma 0.84}(Na_{1.05}Ca_{0.92}Fe_{0.03})_{\Sigma 2.00}(Mg_{4.66}Fe^{2+}_{0.17}Fe^{3+}_{0.06}Ti_{0.05}Al_{0.04}Cr_{0.01}V_{0.01})_{\Sigma 5}(Si_{7.98}Al_{0.02})_{\Sigma}$ ₈O₂₂((OH)_{1.89}F_{0.11})₂₂, (A(Na)B(NaCa)C(Mg_5)T[Si_8O_{22}]W(OH, F)₂, где 0.5 <A(Na+K+2Ca) с преобладанием Na и K, и C(Al+Fe^{3+}+2Ti)<0.5).

Механизм формирования волокнистых и асбестоподобных натриево-кальциевых амфиболов неоднозначен. Например, А.А. Конев (Конев А.А., 1988) считал, что серия амфиболов Мурунского массива, образующаяся на контактах магнезиальных скарнов и грорудитов соответствует позднемагматическому – высокотемпературному послемагматическому этапам. Е.И. Воробьёв (Воробьев Е.И., 2005) относил их к продуктам постмагматической гидротермальной амфиболизации, которая нередко развивается как олин из поздних процессов на контактах гранитоилов и вмешающих их карбонатных пород. Dumanska-Słowik с соавторами (Dumanska-Słowik et al., 2022) считают, что дианит мог образовываться в сложной магматическо-гидротермальной системе со следующей последовательностью кристаллизации минералов дианита: 1) образование магнезиогастингсита, а затем паргасита под влиянием щелочного расплава, контаминированного Са и Мд в результате взаимодействия с магнезиальными скарнами; 2) кристаллизация калиевых полевых шпатов и слюды из более щелочного расплава; 3) образование тонковолокнистого калиевого магнезиоарфведсонита, под воздействием флюидонасыщенного щелочного гранитного расплава; 4) метасоматическое замещение агрегатов магнезиогастингсита и паргасита натриево-калиевым Sr-содержащим калиевым рихтеритом.

В массиве Инагли спутанно-волокнистый амфибол, отвечающий по составу рихтериту, образуется на контакте форстеритовых дунитов при внедрении щелочных пегматитов. Обнаруженный в данных пегматитах стронцийсодержащий фресноит, позволил предположить, что температура расплава, из которого кристаллизовались щелочные пегматиты фресноит-натролитового подтипа, составляла не менее 900 °C (Радомская и др., 2021а; 2021б). Несмотря, на высокую концентрацию стронция в щелочном расплаве, из которого сформировались стронцийсодержащие фазы (стронциевый апатит, фресноит, эвдиалит, набалампрофиллит), рихтерит массива Инагли содержит следовые количества этого элемента. В качестве минеральных примесей в дианитах массива Инагли были обнаружены зёрна хромита с каймой из хромэгирина.

Присутствие реликтов хромита и повышенные содержания хрома в рихтерите Инаглинского комплекса указывают на то, что протолитом для образования дианита служила ультраосновная порода.

Таким образом, дианиты массива Инагли относятся к натриево-кальциевой подгруппе амфиболов и по химическому составу отвечают рихтериту. По ИК-спектрам отражения подтверждено, что в дианитах преобладает рихтерит. С точки зрения генезиса дианиты образуются в результате контактово-метасоматического процесса при воздействии щелочных расплавов на оливиновые породы на позднемагматическом высокотемпературном этапе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–27–00183, https://rscf.ru/project/22–27–00183/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hawthorne F.C., Oberti R., Harlow G.E., Maresch W.V., Martin R.F., Schumacher J.C., Welch M.D., 2012. Nomenclature of the amphibole supergroup. American Mineralogist, Vol. 97, p. 2031–2048. [DOI: <u>http://dx.doi.org/10.2138/am.2012.4276</u>].
- Chen Y., Zou C., Mastalerz M., Hu S., Gasaway C., Tao X., 2015. Applications of Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in the Geological Sciences. A Review. International Journal of Molecular Sciences. Vol. 16. No12. p. 30223–30250. <u>https://doi.org/10.3390/ijms161226227</u>
- Dumanska-Słowik M., Powolny T., Natkaniec-Nowak L., Stankiewicz K., 2022. Mineralogical and geochemical implications on the origin of dianite from the alkaline Murun Complex (Eastern Siberia, Russia). Ore Geology Reviews, Vol. 141, 104684. [https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104684].
- Radomskaya T.A., Kaneva E.V., Shendrik R.Y. Suvorova L.F. and Vladykin N.V., 2021. Sulfur-Bearing Sodalite, Hackmanite, in Alkaline Pegmatites of the Inagli Massif (Aldan Shield): Crystal Chemistry, Photochromism, and Luminescence. Geol. Ore Deposits, Vol. 63, p. 696–704. <u>https://doi.org/10.1134/S1075701521070060</u>.
- 5. Воробьёв Е.И. Новый ювелирно-поделочный камень России // Природа. 2005. № 8. С. 18–21.
- 6. Глаголев А.А., Корчагин А.М., Харченков А.Г. Щелочно-ультраосновные массивы Арбарастах и Инагли. Москва: Наука, 1974. 175 с.
- 7. Конев А.А., Парадина Л.Ф., Воробьев Е.И. и др. Магнезиостронциевый калийрихтерит – новая разновидность амфиболов. Минерал. журн. 1988. № 10. С. 76–82.
- 8. Корчагин А.М. Инаглинский плутон и его полезные ископаемые. Москва: Недра, 1996. 156 с.
- 9. Радомская Т.А., Канева Е.В., Марфин А.Е., Черкасова Ю.В., Суворова Л.Ф., Владыкин Н.В. Фресноит в щелочных пегматитах массива Инагли (Алданский щит) // Материалы XIII Съезда Российского минералогического общества «Минералогия во всем пространстве сего слова: Проблемы развития минерально-сырьевой базы и рационального использования минерального сырья» и Федоровской сессии. Том 2. СПб: ЛЕМА. 2021a. С. 74–75. https://doi.org/10.30695/zrmo/2021.2.035
- Радомская Т.А., Канева Е.В., Марфин А.Е., Черкасова Ю.В., Суворова Л.Ф., Владыкин Н.В. Фресноит – первая находка в щелочных пегматитах массива Инагли (Алданский щит) // Петрология и геодинамика геологических процессов: Материалы XIII Всероссийского петрографического совещания (с участием зарубежных ученых). 06– 13 сентября 2021 г. Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2021б. В 3-х томах. Т. 3. С. 11–14.

GENESIS OF DIANITE IN THE INAGLI ALKALINE ULTRABASIC MASSIF (ALDAN SHIELD)

Radomskaya T.A., Kaneva E.V., Shendrik R. Yu., Chueshova A.G., Mitichkin M.A.

Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk taniaojigova@mail.ru

Abstract. This paper represents a characterization of the jewelry and ornamental stone dianite from the alkaline Inagli massifs. The complex study of dianite samples was carried out using the mineralogical and petrographic methods, infrared reflection spectroscopy and electron probe microanalysis. According to the chemical composition, dianites belong to the sodium-calcium subgroup of amphiboles – richterite. A mapping of the contact areas of olivine and alkaline rocks by infrared reflection microspectroscopy was used to study in detail the structural and textural features of the complex mineral aggregates and their relationships with associated minerals. Dianites are formed as a result of a contact-metasomatic process during the action of alkaline melts on olivine rocks at the late magmatic high-temperature stage. Olivine rocks – forsterite dunite – serve as protoliths for the formation of dianite.

Keywords: dianite; richterite; Inagli; Aldan shield

УДК 552.11

ХАРАКТЕР РИФТОВОГО МАГМАТИЗМА ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ЮГО-ЗАПАДНОГО ИНДИЙСКОГО ХРЕБТА –ИНДИКАТОР ИЗМЕНЕНИЯ ГЕОДИНАМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ

Сущевская Н.М.¹, Щербаков В.Д.²

¹ГЕОХИ РАН, Москва, ²МГУ, Москва nadyas@geokhi.ru

Аннотация. По результатам изучения составов и ликвидусной ассоциации (оливин-шпинель) толеитов переходной зоны района трансформных разломов Эндрю Бейн– Дю. Туа в пределах Юго – Западного Индийского хребта установлены существенные различия в составах первичных магм и минералов. Показано, что более ранние этапы развития толеитового магматизма, сформировавшего борт трансформного разлома Эндрю Бейн, связаны с более глубинными выплавками обогащенных расплавов, образующихся вблизи горячих точек. Выявленные различия в составах магм и ликвидусных оливинов отражают смену геодинамического режима за последние 30 млн лет, когда сформировалось современное положение ТСБ. В более ранние этапы формирования ЮЗИХ в данном районе генерация расплавов происходила в интервале давлений 20-10 кбар, при средней T=1300 °C, вблизи горячей точки Буве, влияние которой прекратилось к современному этапу развития ЮЗИХ, а условия генерации толеитов сменились на менее глубинные (P-15–4 кбар, T=1250 °C).

Ключевые слова: Магматизм, оливины, Индийский океан, генерация толеитов

Зона разломов Эндрю Бейн – Дю Туа (25° в.д.) в западной части Индийского океана является демаркационной, разделяющей две разновозрастные провинции Юго-Западного Индийского хребта (ЮЗИХ). Развитие западной части ЮЗИХ началось около 160 млн лет назад в связи с расколом Гондваны (Лейченков, 2014). К востоку от трансформного разлома Эндрю Бейн формирование спрединговой зоны началось позднее около 130–135 млн лет назад (Лейченков, 2014). С целью установления специфики условий образования толеитового магматизма вблизи протяженных трансформных разломов нами были изучены составы магм и ликвидусных оливинов из магнезиальных базальтов, драгированных в рифтовой долине и борту разлома Эндрю Бейн в ходе 23 рейса совместной геолого-геофизической экспедиции Геологического института РАН и Института морских наук (Болонья, Италия) на НИС «Академик Николай Страхов» (Пейве и др., 2017).

Базальты из рифтовой долины (ст. S2317) представляли фрагменты подушечной отдельности главным образом афировых базальтов с редкими вкрапленниками плагиоклаза зонами закалки и корками стекла. В пределах западного борта разлома Эндрю Бейн (станции S2326, S2330) базальты и долериты также в основном афировые, но с заметной степенью подводного изменения вплоть до появления хлорита. Выбранные образцы базальтов и долеритов отличались по составу. Если для рифтовой долины на станции S2317 характерно развитие толеитов, обогащенных Na и обедненных Fe (генетический тип Na-TOP), то в западном борту разлома Эндрю Бейн станции S2326, S2330 присутствуют базальты глубинного типа TOP-1 (Толеиты Океанических Рифтов), (Дмитриев и др., 1984; Сущевская и др., 2021). Излияние магм этих типов отражает изменение геодинамических условий в процессе формирования этой зоны, смену режима выплавления с более глубинных и высоко температурных условий (в интервале давлений 20–10 кбар, средняя T=1300 °C, F≥15 %) на менее глубинные (P-15–4 кбар, T=1250 °C, F≈10 %). Если толеиты TOP-1 развиты преимущественно вблизи горячих точек, то малоглубинные характерны для холодных областей Индийского и Атлантического

океанов, таких как область экваториальных разломов, хребет Книпович, восточное окончание ЮЗИХ (Сущевская и др., 2002; 2003).

Порядок кристаллизации толеитовых магм хорошо известен. Это последовательная кристаллизация оливин (±шпинель) – плагиоклаз-клинопироксен (Klein, Langmuir, 1989), что типично и для изученных образцов. Кристаллизация большинства океанических магм происходит в интервале температур 1350–1010°С (Дмитриев и др., 1984). Она может меняться в зависимости от состава и *P-T* условий генерации и фракционирования первичных магм.

Анализ состава оливинов и шпинелей был проведён в лаборатории локальных методов исследования геологического факультета МГУ на микроанализаторе Jeol JXA-8230 по методике, опубликованной в работе (Сущевская и др., 2021). В результате проведенного изучения было установлено, что вкрапленники оливинов ст. 2326,30 и 2317 отличаются по диапазону магнезиальности (Рис. 1, 2). Более магнезиальные (Fo₈₉) типичны для толеитов ст. 2317 (Рис. 1). Вариации проанализированных оливинов ст. 2326 варьируют от (Fo₈₅) до (Fo₈₀). В то время как оливины из базальтов рифтовой долины (ст. 2317) близки к ликвидусным оливинам примитивных толеитовых расплавов Na-TOP, то оливины (ст. 2326) более глубинного по происхождению типа (TOP-1) кристаллизовались из более фракционированных расплавов.



Рис. 1. Вариации NiO в оливинах зоны разлома Эндрю Бейн в сравнении с оливинами из толеитов различных генетических типов.

Построено с использованием данных работ (Sobolev et al., 2007; Мигдисова и лр., 2017). Темными полями выделены состава оливинов из толеитов ТОР-1, светлыми – Na-TOP.

На рис. 1, где приведены вариации составов изученных оливинов по сравнению с оливинами океанических магм, определенных по специально разработанной методике в лаборатории Майнца (Sobolev et al., 2007), хорошо виден отличающийся уровень содержания NiO в оливинах различных по генезису толеитов. для. Для наиболее

магнезиальных (ликвидусных) оливинов районов ТСБ и FAMOUS (37° с.ш. CAX), испытывающих влияние плюмового воздействия (темные поля), содержания NiO в оливиных Fo 90-91.5 достигает 0.4–0.41 мас.%. Это близко к определенным нами содержаниям NiO в оливинах базальтов (TOP-1) разлома Эндрю Бейн, если продолжить тренд фракционирования, показанный на рис. 1 стрелкой. Оливины из толеитов рифтовой долины (ст. 2317) напротив имеют более низкий уровень NiO, около 0.30, но чуть выше, чем в оливинах расплавов типа Na-TOP (0.21–0.23 мас/%), развитых в районах хребтов Книповича и экваториальной зоны CAX (Сущевская и др., 2002; 2003).

Две группы составов оливинов из базальтов изученного района выделяются и по содержанию Cr, Mn, (Рис. 2 а-в). Оливины ст. 2317 четко попадают в тренды типичных оливинов океанических толеитов (Мигдисова и др., 2017), тогда как менее магнезиальные оливины ст. 2326 лежат на продолжении тренда с повышенними концентрациями Cr, Ni и пониженными Mn. Подобные оливины встречены среди толеитов района ТСБ (Рис. 2 а, в), где помимо типично толеитовых составов обнаружены оливины специфического состава с повышенными содержаниями Ni (Мигдисова и др., 2017). На рис (Рис. 26) видно, что Mn имеет отчетливо выраженную отрицательную корреляцию с магнезиальностью оливина, тогда как изменение содержания Ni показывает положительную закономерность (Рис. 1, 2а).

А.В. Соболевым с коллегами (Sobolev et al., 2007) было показано, что отношения Mn/Fe и Ni относительно Mg/Fe слабо меняются по мере фракционирования оливина. Большинство фенокристов оливина из ТОР и многие из коматиитов имеют содержания Mn, Ni аналогичные содержаниям в перидотитовых выплавках в отличие от оливинов из внутриплитных магм, которые значительно обеднены Mn и обогащены Ni. Их концентрации трудно объяснить кристаллизацией из расплавов, образовавшихся путем плавления обычных перидотитов. Во время субдукции при давлении P > 2.5 GPa базальтовая и габброидная части океанической коры полностью превращаются в эклогит (клинопироксен+гранат) и свободную кремнистую фазу (Sobolev et al., 2007). Если SiO₂ не был выведен в процессе субдукции, то эклогит будет сохраняться во время рециклирования в верхнюю мантию. При последующим подъеме мантии в виде мантийных плюмов перенасыщенный кремнием эклогит начинает плавиться при повышенных давлениях раньше по сравнению с перидотитом с образованием высоко кремнистого расплава. Этот расплав, реагируя с оливином из перидотита, образует (пироксен +гранат) ассоциацию с формированием рефертилизированного перидотита, обогащенного пироксеном (Sobolev et al., 2007).

На графике в координатах 100 Mn/Fe – Ni/Mg/Fe/1000 (рис. 3г), показывающим составы оливинов в равновесии с перидотитовой и пироксенитовой мантией (очерченные полями) (Sobolev et al., 2007), видно, что оливины ст. 2317 четко попадают в поле оливинов MORB, в то время как оливины толеитов разлома Эндрю Бейн (ст. 2326, 30) подобно части оливинов ТСБ образованы смешением расплавов, образованных при плавлении перидотитового и пироксенитового источников, По оценке доля пироксенита в плавящемся источнике может достигать 30–50 %. Установленная дисперсия составов вкрапленников оливина в пределах отдельных групп отражает возможное последующее проявление процесса смешения отдельных выплавок или потоков магм в области генерации или при излиянии в пределах рифтовой долины.



Рис. 2. Изменение содержания Ni, Cr и Mn во вкрапленниках оливинов зоны разлома Эндрю Бейн.

(а, б, в) – Корреляционные зависимости концентраций Ni, Cr и Mn от магнезиальности оливина в различных океанических провинциях. (г) – Изменение значений 100 Mn/Fe – Ni/Mg/Fe/1000 отражает составы оливинов в равновесии с перидотитовой и пироксенитовой мантией (Sobolev et al., 2007). Вариации оливинов из океанических толеитов показаны полем (MORB). Построено с использованием данных работ (Sobolev et al., 2007; Мигдисова и др., 2017)

Шпинели, представлены микровключениями в оливинах, либо в сростках с ними. К сожалению, большинство включений принадлежит обр. ст. 26 и лишь одна шпинель выявлена в оливине Fo₈₇ из обр. 2317/7. Последний отличается от основного тренда на всех графиках и имеет более низкие значения глинозема и повышенную хромистость. Интервал по хромистости шпинелей ст. 2326 лежит в диапазоне от 0.24 до 0.35, что в целом ниже, чем для типичных шпинелей толеитовых магм по (Sigurdsson, Schilling, 1976), для которых интервал Al₂O₃ составляет 25 – 30 мас.%

Оценка температур кристаллизации, основанная на зависимости распределения Al_2O_3 между оливином и шпинелью, по термометрам, предложенным (Coogan et al., 2014 и Wan et al., 2008), дает близкие результаты, но меньше диссперсия по расчетам (Coogan et al., 2014). Расчеты показывают, что кристаллизация (в интервале по оливину Fo $_{85-80}$) происходила в широком диапазоне температур 1300-1210 °C, что соответствует температурам гомогенизации (около 1280 °C) расплавных включений в магнезиальных оливинах толеитов глубинного типа TOP-1 (Sobolev, Dmitriev, 1989). Температура кристаллизации обр. 2317/7 составляет 1240°C, что близко к температурам выплавления и начальной кристаллизации первичных магм Na-типа (Сущевская и др., 2002). Наиболее магнезиальные оливины из расплавов этого типа достигали Fo₈₈₋₈₉. По петрологическим моделям расплавы подобного типа могут являться самыми малоглубинными выплавками при подъеме мантийной колонны (Klein, Langmuir., 1989).

Таким образом, установлено, что если оливины из магм рафтовой долины (ст. S2317) близки к типичным оливинам типа Na-TOP с магнезиальностью Fo₈₉₋₈₇, с низкими содержаниями в них Ni и повышенными Mn, то толеиты разломной зоны Эндрю Бейн (ст. 2326), наоборот, обогащены Ni и обеднены Mn. Это может отражать включение в процесс плавления пироксенитового вещества, который представляет собой либо

рециклированную через глубокую мантию океаническую литосферу (Hofmann, 2003), либо фрагменты континентальной литосферы в виде неспрединговых блоков, вовлекающиеся в плавление при перескоке осей спрединга (Kamenetsky et al., 2001). Подобный процесс типичен для района ТСБ, где выявлена по составам оливинов существенная неоднородность в содержании в них примесных элементов (Мигдисова и др., 2017). Выявленные различия в составах магм и ликвидусных оливинов в районе разлома Эндрю Бейн отражают смену геодинамического режима за последние 30 млн лет, когда сформировалось современное положение ТСБ (Дубинин и др., 1999). В ранние этапы формирования ЮЗИХ в данном районе около 30 млн лет генерация расплавов происходила в интервале давлений 20–10 кбар, при средней T=1300°C, испытывая влияние горячей точки Буве, влияние которой прекратилось к современному этапу развития ЮЗИХ, а условия генерации толеитов сменились на наименее глубинные (P-15–4 кбар, T=1250°C), типичные для относительно холодных зон медленно-спрединговых хребтов Атлантики и Индийского океана.

Работа выполнена в рамках Гос. задания ГЕОХИ РАН.

Авторы выражают большую благодарность Жарковой Е.В. за плодотворное проведение семинара ВЕСЭМПГ-2023.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Дмитриев Л.В., Соболев А.В., Сущевская Н.М. (1984) Эволюция толеитового магматизма рифтовых зон Мирового океана. 27-й МГК. Геология Мирового океана. М. Наука. Т.6. Ч. 1. С. 147–149.
- 2. Дубинин Е.П., Сущевская Н.М., Грохольский А.Л. (1999) История развития спрединговых хребтов Южной Атлантики и пространственно-временное положение тройного сочленения Буве. *Российский журнал наук о земле* 1, (5), 423–435.
- 3. Лейченков Г.Л., Гусева Ю.Б., Гандюхин В.В., Иванов С.В., Сафонова Л.В. (2014) Строение земной коры и история тектонического развития индоокеанской акватории Антарктики. *Геотектоника* (1), 8–28.
- 4. Пейве А. А, Сколотнев С.Г. (2017) Особенности составов базальтов западной части разлома Эндрю Бейн Юго-Западно-Индийского хребта. ДАН. 477 (4), 441–447.
- 5. Сущевская Н. М, Е. П Дубинин, В.Д. Щербаков, Б.В. Беляцкий, А.В. Жилкина. (2021) Особенности образования толеитовых магм в районах взаимодействия развивающегося спредингового хребта, трансформной зоны и плюма (на примере базальтов скв. 332B, 37 рейс DSDP Северная Атлантика) *Геохимия*, 66 (10), 867–886.
- 6. Сущевская Н.М., Бонатти Э., Пейве А.А. Каменецкий В.С., Беляцкий Б.В., Цехоня Т.И., Кононкова Н.Н. (2002) Гетерогенность рифтового магматизма приэкваториальной провинции Срединно-Атлантического хребта (15° с.ш. 3° ю.ш.). *Геохимия* (1), 30–55.
- 7. Сущевская Н.М., Б.В. Беляцкий, Е.П. Дубинин, Т.И. Цехоня, Е.В. Михальский Г.Л. Лейченков (2003) Геохимические неоднородности толеитового магматизма рифтовых зон, обрамляющих Антарктиду. *Геохимия* (8), 803–816.
- 8. Coogan L.A., Saunders A.D., Wilson R.N. (2014) Aluminium-in-olivine thermometry of primitive basalts: Evidence of an anomalously hot mantle source for large igneous provinces. *Chemical Geology*, 368, 1–10.
- Hofmann A.W. (2003) Sampling Mantle Heterogeneity through Oceanic Basalts: Isotopes and Trace Elements.; Treatise on geochemistry. Elsevier Ltd. 2, 61 – 101. (ISBN: 0–08– 044337–0)

- Kamenetsky V.S., Maas R., Sushchevskaya N.M., Norman M.D., Cartwright I., Peyve A.A. (2001) Remnants of Gondwan continental lithosphere in oceanic upper mantle: Evidence from the South Atlantic Ridge. *Geology* 29 (3), 243 – 246.
- 11. Klein, E.M. & Langmuir, C.H. (1989). Local versus global variations in ocean ridge basalt composition: A reply. J. Geophys. Res 94, 4241–4252.
- 12. Sigurdsson, H. & Schilling, J.-c. 1976: Spinels in Mid-Atlantic Ridge basalts: Chemistry and occurrence. *Earth Planet. Sci. Lett.* 29, 7–20.
- 13. Sobolev A.V., Dmitriev L.V. (1989) Primary melts of tholeiites of oceanic rifts (TOR): Evidence from studies of primitive glasses and melt inclusions in minerals. Abstracts IGC. Washington D.C., P. 147.
- 14. Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V., Yaxley G.M., Arndt N.T., Chung S., Danyushevsky L.V., Elliott T., Frey F.A., Garcia M.O., Gurenko A.A., Kamenetsky V.S., Kerr A.C., Krivolutskaya N.A., Matvienkov V.V., Nikogosian I.K., Rocholl A., Sigurdsson I.A., Sushchevskaya N.M., Teklay M. (2007) The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. *Science*. 316, 412.
- 15. Wan, Z., Coogan, L.A., Canil, D. (2008). Experimental calibration of aluminum partitioning between olivine and spinel as a geothermometer. *Am. Mineral.* 93, 1142–1147.

RIFT MAGMATISM IN THE WESTERN PART OF THE SOUTHWEST INDIAN RIDGE–INDICATOR OF THE CONVERSION IN THE GEODYNAMIC CONDITION

Sushchevskaya N.M.¹, Sherbakov V.D.²

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences,

Moscow,

²Moscow State University, Moscow, nadyas@geokhi.ru

Abstract. Significant differences of primary rift magmas and minerals have been established in region of the Andrew Bain–Du Toit fracture zones of the Southwest Indian Ridge (SWIR) according to the results of studying liquidus tholeiitic association (olivine-spinel) compositions. It is shown that the earlier stage of the development of tholeiitic magmatism, which has formed the edge of the Andrew Bain transform, is associated with deeper generating of enriched melts near hot spot. The revealed differences of the magma composition and liquidus olivine reflect the change in the geodynamic regime over the past 30 Ma, when the current position of the Bouvet Triple Junction was formed in the earlier stage of the SWIR formation. Influence of the Bouvet hot spot has ceased by the present stage of development of the SWIR, and the conditions of the tholeiitic generation have changed to less deep ones (P-15–4 kbar, T=1250 °C).

Keywords: Indian Ocean, tholeiitic magmatism, olivine and spinel compositions

УДК 552.3, 552.11

УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАГМ КРОНОЦКОГО ВУЛКАНА (КАМЧАТКА): ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ

Тобелко Д.П.¹, Горбач Н.В.², Щербаков В.Д.³, Рогозин А.Н.², Портнягин М.В.⁴

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва ²Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский, ³Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва ⁴GEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research, Kiel, Germany dariatobelko@gmail.com

Аннотация. В работе представлены первые результаты изучения состава оливина и включений шпинели в нём из пяти образцов базальтов Кроноцкого вулкана. Исследованные зерна оливина имеют интервал составов от Fo₇₀ до Fo_{88.7}. По предварительным оценкам исходные магмы Кроноцкого вулкана, равновесные с оливином Fo_{85.1}, могли кристаллизоваться при температуре 1108±33 °C (2 σ), летучести кислорода QFM +2.2 ± 0.2 (2 σ) и содержали ~2.9 мас. % H₂O. Полученные данные по составу оливина свидетельствуют о перидотитовом источнике первичных магм Кроноцкого вулкана, что характерно и для других вулканов фронтальной зоны Восточного вулканического пояса Камчатки.

Ключевые слова: Камчатка, субдукционные зоны, родоначальные магмы, термометрия, оливин

Кроноцкий вулкан – крупнейший среди активных стратовулканов фронтальной зоны Восточного вулканического пояса Камчатки, который до сих пор оставался практически неизученным в силу удаленности и труднодоступности. Породы вулкана по данным работы (Горбач и др., 2022) представлены низко-К высоко-Fe толеитовыми базальтами, реже – андезибазальтами (SiO₂=47.8–53.4 мас. %; K₂O= 0.24–0.58 мас. %; FeO*/MgO=1.2–2.89). Базальты и андезибазальты петрографически однообразны и сложены оливин-плагиоклазовой ассоциацией вкрапленников с небольшим количеством вкрапленников пироксена.

В этой работе мы представляем первые данные по составу оливина и включений шпинели в нём из пяти образцов базальтов Кроноцкого вулкана. Было изучено три образца лав из различных гипсометрических уровней постройки, образец шлака из фрагмента лавово-пирокластического разреза и образец тефры, отобранный на удалении от вулкана на берегу Кроноцкого озера.

Определения состава оливина и шпинели были выполнены при помощи электронного зонда JEOL JXA8900 (Геологический факультет МГУ). Зерна оливина имеют интервал составов от Fo₇₀ до Fo_{88.5} и следующие вариации содержаний оксидов (в мас. %): SiO₂ = 37.7–40.6, MnO = 0.18–0.43, CaO = 0.13–0.29, NiO = 0.02–0.31, Al₂O₃ = 0.014–0.046, Cr₂O₃ = 0–0.05. С понижением Mg# оливина увеличиваются содержания MnO, а содержания SiO₂, NiO и Cr₂O₃ снижаются. Составы оливина в изученных образцах Кроноцкого вулкана типичны для Восточного вулканического пояса Камчатки (рис. 1).

Включения шпинели были проанализированы во вкрапленниках оливина (Fo 73.5–88.7 мол.%) из образцов 7787–1 (тефра) и 7818–4 (лава). Изученные включения шпинели имеют хромистость Cr/(Cr+Al) = 0.03-0.5 мол.%, содержание TiO₂ составляет 0.4–6 мас.%, отношение Fe³⁺/(Fe³⁺+Cr+Al) в шпинели Кроноцкого вулкана варьирует в диапазоне 0.09–0.8. Однако для наших целей термо- и оксибарометрии были рассмотрены только шпинели с FeO<50 мас.% (рис. 2). Хромистые шпинели из оливинов Кроноцкого вулкана близки по составу шпинели в оливине Горелого вулкана (Nekrylov et al., 2018).

Летучесть кислорода при кристаллизации магм Кроноцкого вулкана, оцененная с помощью оливин-шпинелевого оксибарометра (Ballhaus et al., 1991), составляет $\Delta QFM = +1.6 ~(\pm 0.5, 1\sigma)$ для образца тефры 7787–1 и $\Delta QFM = +2.2 ~(\pm 0.1, 1\sigma)$ для образца лавы 7818–4.



Рис. 1. Состав оливина из базальтов Кроноцкого вулкана. Для сравнения показаны данные по составу оливина из базальтов других вулканов Восточного вулканического пояса Камчатки – Горелый (Назарова и др., 2017), Карымский (Портнягин и др., 2011, Тобелко и др., 2019), Авачинский (Nekrylov et al., 2018, данные авторов).



Рис. 2. Состав хромистой шпинели в оливине из пород Кроноцкого вулкана. Для сравнения нанесены составы этих минералов из пород Карымского (Тобелко и др., 2019), Авачинского и Горелого вулканов (Nekrylov et al., 2018).

Температуры кристаллизации магм определены с помощью оливин-шпинелевого Al геотермометра (Coogan et al., 2014). Предварительная оценка температур кристаллизации магм Кроноцкого (использован образец лавы 7818–4) вулкана составляет 1108±17 °C (1σ). «Сухие» (псевдоликвидусные) температуры кристаллизации (Ford at al., 1983) рассчитаны

по составу породы (при моделировании в программе Petrolog состав породы соответствует оливину Fo85). Расчетные псевдоликвидусные температуры кристаллизации составили 1195 °C. Разница между реальными (Coogan et al., 2014) и псевдоликвидусными (Ford at al., 1983) температурами кристаллизации (ΔT) составила ~86 °C, что соответствует ~2.9 мас.% H₂O по модели (Almeev et al., 2007) (H₂O = ($\Delta T/39.69$)^{1.37}).

Для проверки возможного вклада пироксенитового источника в образование магм Кроноцкого вулкана мы использовали критерий из работы (Sobolev et al., 2007), основанный на анализе содержания микроэлементов в высокомагнезиальном оливине в вулканических породах различных геодинамических обстановок. Как показано на рис. 3, отношения Ni/(Mg/Fe) и Mn/Fe в оливине соответствуют типичным характеристикам магм из перидотитового источника.



Рис. 3. Состав вкрапленников оливина из пород вулкана Кроноцкий. Полями показаны составы оливина из магм, имеющих перидотитовый и пироксенитовый источники (Sobolev et al., 2007). Для сравнения показаны данные для вулканов Восточного вулканического пояса (Авачинский (Nekrylov et al., 2018, данные авторов), Карымский (Тобелко и др., 2019), Горелый (Назарова и др., 2017)).

Полученные первые данные по составу сосушествующих оливина и шпинели из пород Кроноцкого вулкана свидетельствуют о том, что состав исходных расплавов не связан с плавлением пироксенитового источника. Вероятным источником первичных магм Кроноцкого вулкана был перидотит, сходный по составу с источником MORB, что, вероятно, является типичным для большей части вулканического фронта Камчатки (Назарова и др., 2017, Тобелко и др., 2019, Portnyagin et al., 2007, Плечова и др., 2011, Kamenetsky et al., 2017). По предварительным оценкам исходные магмы Кроноцкого вулкана, равновесные с оливином Fo85.1, кристаллизовались при температуре 1108±33 °С (2σ) , летучести кислорода QFM +2.2 ± 0.2 (2 σ) и содержали ~2.9 мас. % H₂O. Температуры кристаллизации магм Восточного вулканического пояса Камчатки (в том числе Кроноцкого вулкана) систематически ниже, чем температуры кристаллизации магм Центральной Камчатской депрессии (например, Mironov et al., 2015) и базальтов срединно-океанических хребтов (Coogan et al., 2014). Это, вероятно, может быть объяснено охлаждением мантийного клина субдуцирующей океанической плитой. Охлаждение могло быть более значительным в районе Восточного вулканического фронта Камчатки, где субдукция началась раньше по сравнению с вулканами Центральной Камчатской депрессии, которые находятся на большем удалении от глубоководного желоба.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23–27–00053 https://rscf.ru/project/23–27–00053/, полевые исследования 2022 г. были поддержаны грантом РНФ № 22–17–00074 <u>https://rscf.ru/en/project/22–17–00074/</u>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Горбач Н.В., Рогозин А.Н., Пономарева В.В. Вулкан Кроноцкий (Восточная Камчатка): особенности строения и первые представительные данные по геохимии пород // В сборнике: Вулканизм и связанные с ним процессы. Материалы XXV ежегодной научной конференции, посвященной Дню вулканолога. Петропавловск-Камчатский, 2022. С. 30–33.
- 2. Назарова Д.П., Портнягин М.В., Крашенинников С.П. и др. Исходное содержание H₂O и условия образования родоначальных магм вулкана Горелый (Южная Камчатка) по данным микроэлементной термобарометрии // Доклады Академии Наук, 2017, том 472, № 3, с. 311–314.
- 3. Плечова А.А., Портнягин М.В. Базанова Л.И. Происхождение и эволюция исходных магм фронтальных вулканов Камчатки по данным изучения магматических включений в оливине вулкана Жупановский // Геохимия. 2011. No 8. C. 787–812.
- 4. Портнягин М.В., Наумов В.Б., Миронов Н.Л. и др. Состав и эволюция расплавов извержения 1996 года в Карымском озере (Восточная Камчатка) по данным изучения включений в минералах // Геохимия. 2011. No 11. С. 1153–1178.
- 5. Тобелко Д.П., Портнягин М.В., Крашенинников С.П. и др. Состав и условия образования примитивных магм Карымского вулканического центра (Камчатка) по данным изучения расплавных включений и микроэлементной термобарометрии // Петрология, 2019, т. 27. № 3. С. 258–281. DOI: 10.31857/S0869–5903273258–281
- Almeev R.R., Holtz F., Koepke J. et al. The effect of H₂O on olivine crystallization in MORB: Experimental calibration at 200 MPa // American Mineralogist. 2007. V. 92. P. 670– 674.
- 7. Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. High pressure experimental calibration of the olivineorthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1991. V. 107. P. 27–40
- Coogan L.A., Saunders A.D., Wilson R.N. Aluminum-in-olivine thermometry of primitive basalts: Evidence of an anomalously hot mantle source for large igneous provinces //Chem. Geol., 2014, V. 368, p. 1–10
- Ford C.E., Russel D.G., Graven J.A., Fisk M.R. Olivine liquid equilibria: temperature, pressure and composition dependence of the crystal/liquid cation partition coefficients for Mg, Fe2+, Ca and Mn // Journal of Petrology. 1983. V. 24. P. 256–265.
- Kamenetsky V.S., Zelensky M., Gurenko A., et al. Silicate-sulfide liquid immiscibility in modern arc basalt (Tolbachik volcano, Kamchatka): Part II. Composition, liquidus assemblage and fractionation of the silicate melt // Chemical Geology. 2017. V. 471. P. 92– 110.
- 11. Mironov N., Portnyagin M., Botcharnicov R., Gurenko A., Hoernle K., Holtz F. Quantification of the CO2 budget and H2O–CO2 systematics in subduction-zone magmas through the experimental hydration of melt inclusions in olivine at high H2O pressure // Earth and Planetary Science Letters, 2015, V. 415, p. 1–11
- Nekrylov N., Portnyagin M.V., Kamenetsky V.S. et al. Chromium spinel in Late Quaternary volcanic rocks from Kamchatka: Implications for spatial compositional variability of subarc mantle and its oxidation state // <u>Lithos</u>. 2018. <u>V. 322</u>, P. 212–224

- Portnyagin M.V., Hoernle K., Plechov P.Y. et al. Constraints on mantle melting and composition and nature of slab components in volcanic arcs from volatiles (H₂O, S, Cl, F) and trace elements in melt inclusions from the Kamchatka Arc. // Earth and Planetary Science Letters. 2007. V. 255 (1_2). P. 53–69.
- 14. Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V. et al. The Amount of Recycled Crust in Sources of Mantle-Derived Melts // Science, 2007, V. 316, p. 412–417

CRYSTALLIZATION CONDITIONS OF KRONOTSKY VOLCANO MAGMAS (KAMCHATKA): FIRST DATA

Tobelko D.P.¹, Gorbach N.V.², Scherbakov V.D.³, Rogozin A.N.², Portnyagin M.V.⁴

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow

²Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatskii ³Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow ⁴GEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research, Kiel, Germany dariatobelko@gmail.com

Abstract. This paper presents preliminary results of the study of the composition of olivine and spinel inclusions in five basalt samples from the Kronotsky volcano. The studied olivine grains range in a composition from Fo70 to Fo88.7. According to preliminary estimates, the parental magmas of the Kronotsky volcano could crystallize at a temperature of 1108 ± 33 °C (2 σ) and an oxygen fugacity QFM of $+2.2\pm0.2$ (2 σ) and contained ~2.9 wt % H₂O. The primary melt of Kronotsky volcano was derived from peridotitic material, which is also characteristic for other volcanoes in the eastern volcanic front of Kamchatka.

Keywords: Kamchatka, subduction zones, parental magma, thermometry, olivine

УДК 123.456

УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛАМПРОИТОВЫХ МАГМ ВУЛКАНА ГАУССБЕРГ (ВОСТОЧНАЯ АНТАРКТИДА)

Шишкина Т.А., Мигдисова Н.А., Сущевская Н.М.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН) t.shishkina@geokhi.ru

Аннотация. Для воссоздания порядка и условий кристаллизации лампроитовых лав вулкана Гауссберга (Восточная Антарктида) был использован комплексный подход, включающий в себя изучение петрографических особенностей и минералогического состава образцов, применение термо- и оксибарометров, а также использование литературных данных ряда по экспериментальным исследованиям фазовых равновесий в высококалиевых магматических системах. Выявлено, что кристаллизация лампроитов Гауссберга происходила в порядке: хромшпинелид -> хромшпинелид+оливин -> оливин+лейцит (±хромшпинелид) -> оливин+лейцит+клинопироксен (±хромшпинелид). Близликвидусная ассоциация, представленная вкрапленниками высокомагнезиального оливина с включениями хромшпинелида, образовалась в диапазоне температур от 1180 до 1250 °C. Дальнейшая кристаллизация расплава с формированием ассоциации вкрапленников оливин+лейцит+клинопироксен могла происходить при давлении 2 ГПа при температурах 1070-1180 °С, соответствующих присутствию воды в ниже магматической системе. Оценки окислительно-восстановительных условий кристаллизации лампроитов, полученные с использованием разных оксибарометров, варьируют в широком диапазоне: от QFM-0.5 до QFM+2.3, что свидетельствует о необходимости дополнительных экспериментальных исследований ультращелочных систем.

Ключевые слова: лампроиты, ультращелочные породы, оливин, клинопироксен, лейцит, Гауссберг, Антарктида, окислительно-восстановительные условия, температура кристаллизации, давление, летучие компоненты

Вулкан Гауссберг (Восточная Антарктида) представляет собой самое молодое на Земле (около 56000 лет) проявление лампроитового вулканизма, произошедшее в подледных условиях (Tingey et al., 1983). В настоящее время вулкан имеет форму изолированного конуса высотой примерно 370 м, сложенного пиллоу-лавами и туфобрекчиями лампроитового состава. Лампроиты Гауссберга представляют собой уникальные ультращелочные породы, обогащенные K₂O (до 11–12 мас. %), с низкими содержаниями CaO, A1₂O₃ и Na₂O, высокой магнезиальностью и высокими K₂O/A1₂O₃, 51.5–53.5 мас.% SiO₂, 7.5–8.3 мас. % MgO (Sheraton, Cundari, 1980; Murphy et al., 2002; Сущевская и др., 2014). Несмотря на достаточно широкое изучение проблемы образования лампроитов, однозначного взгляда на их происхождение не существует (Gupta, 2015).

Целью работы было восстановление последовательности и условий кристаллизации лампроитовых магм Гауссберга на основании изучения петрографических и минералогических особенностей природных образцов, с применением ряда термо-, баро- и оксибарометров, а также с привлечением данных экспериментальных исследований фазовых равновесий в ультракалиевых системах, опубликованных ранее в научной литературе (например, Foley, 1985; Nag et al., 2007; Gupta, 2015).

В настоящей работе были исследованы образцы лампроитов Гауссберга, отобранные в ходе 2-ой Советской Антарктической экспедиции 1956–1958 годов (Vyalov, Sobolev, 1959), состав которых ранее был изучен в наших работах (Сущевская и др., 2014; Мигдисова и др., 2023). Модальный состав типичных лампроитов Гауссберга представлен вкрапленниками оливина (10%), клинопироксена (5%), лейцита (20–40%), а также стекловатой или афанитовой основной массой (30–60%). Вкрапленники встречаются как

в виде отдельных идиоморфных и субидиоморфных зерен, так и в виде гломеропорфировых сростков. Во вкрапленниках оливина содержатся включения хромшпинелида, а в лейците и оливине присутствуют стекловатые включения. Основная масса пород сложена закалочным стеклом и микролитами лейцита, клинопироксена, флогопита и апатита. Отсутствие характерных петрографических свидетельств не позволяет надежно восстановить порядок кристаллизации минералов-вкрапленников на основании изучения природных образцов.

Важную информацию позволяют получить экспериментальные исследования фазовых равновесий в силикатных расплавах, проведенные при контролируемых условиях. Существует большое количество экспериментальных работ, посвященных изучению фазовых равновесий в ультракалиевых магматических системах, однако данные, непосредственно соответствующие составу лампроитовых магм Гауссберга и в которых изучается минералов оливин+клинопироксен+лейцит, ассоциация достаточно ограниченны (Gupta, 2015). Для восстановления последовательности кристаллизации лампроитов Гауссберга мы использовали результаты экспериментальных исследований кристаллизации лампроитового расплава Гауссберга при атмосферном давлении, представленные в работе Foley (1985), а также исследования фазовых равновесий в системе оливин-диопсид-лейцит, проведенные при разных давлениях (Gupta, 1972; Nag et al., 2007).

В работе Foley (1985) было показано, что при кристаллизации расплава, соответствующего среднему валовому составу лампроитов Гауссберга, в условиях фугитивности кислорода на уровне буферов NNO (никель-бунзенит) или MW (магнетитвюстит), первой ликвидусной фазой при температуре 1260 °С являлся оливин, к которому при снижении температуры на 10-20 °С присоединялся лейцит. Кристаллизация клинопироксена и хромшпинелида начиналась при более низких температурах (<1200 °C). Стоит отметить, что при более окисленных условиях (на уровне буферов НМ (гематитмагнетит) и MnH (манганозит-гаусманит) кристаллизация оливина и лейцита из расплава начиналась одновременно при температуре 1260 °С. Появления хромшпинелида в качестве первой ликвидусной фазы (при 1280 °C) в экспериментах Foley (1985) удалось добиться при добавлении в стартовый состав 0.2 мас.% Cr₂O₃. В этих экспериментах кристаллизация оливина совместно с лейцитом и хромшпинелидом начиналась при 1260 °С во всем исследованном интервале окислительно-восстановительных условий (от МW до HM). Так как данная серия экспериментов проводилась только при близликвидусных температурах, появление клинопироксена, ожидаемое при более низких температурах, не было отмечено.

Фазовые равновесия в синтетической системе форстерит + диопсид + лейцит (Fo-Di-Lc) были изучены в работах Gupta (1972) и Nag et al. (2007). Сухие эксперименты, проведенные при атмосферном давлении, показали, что кристаллизация расплава в системе Fo-Di-Lc из стартового состава Fo15Di40Lc45, достаточно близкого нормативному составу лампроитов Гауссберга, следует последовательности: Ol -> Ol + Lc -> Ol+Lc+CPx (с присутствием остаточного расплава) (Gupta, 1972). При этих условиях точка одновременной кристаллизации трех фаз находится при температуре 1296±3 °C (нормативный состав Fo₃Di₆₀Lc₃₇). В водонасыщенной системе Fo-Di-Lc при давлении 100 МПа точка одновременной кристаллизации трех минеральных фаз имеет температуру 880±5 °C, что почти на 400 °C ниже, чем в сухой системе при атмосферном давлении (Nag et al., 2007). При этом положение данной точки смещено в сторону лейцита, что отражает уменьшение поля стабильности этого минерала в водонасыщенной системе (Fo₃Di₅₀Lc₄₇) (Nag et al., 2007). Стоит отметить, что при данных условиях (водонасыщенная система при 100 МПа) при дальнейшем снижении температуры до 850±10 °C наблюдается кристаллизация флогопита одновременно с оливином, лейцитом и клинопироксеном (Nag et al., 2007).

Эксперименты, проведенные в системе Fo-Di-Lc при давлении 2.3 ГПа и водонасыщенных условиях, показали, что при относительно высоком давлении в системе не наблюдается кристаллизация лейцита. При этом становятся стабильными флогопит, кальсилит и калиевый полевой шпат (Nag et al., 2007). Ранее экспериментальные исследования системы K₂O-Al₂O₃-SiO₂ показали, что в сухих условиях при температуре 1250 °C лейцит стабилен при давлениях ниже ~ 2 ГПа, тогда как при более высоких давлениях разлагается на калиевый полевой шпат и кальсилит. При более низких температурах поле стабильности лейцита по давлению сужается (Fasshauer et al., 1998). В водонасыщенных условиях лейцит стабилен только при давлении ниже 0.5 ГПа (Tuttle, Bowen, 1958; Morse, 1969).

Таким образом, существующие экспериментальные данные показывают, что оливин+лейцит+клинопироксен кристаллизация ассоциации высококалиевых ИЗ широком диапазоне расплавов возможна при достаточно окислительновосстановительных условий (от MW до MH), а температура кристаллизации сильно зависит от присутствия воды в системе. При этом стабильность лейцита ограничена давлением ниже 2 ГПа в сухих системах и ниже 0.5 ГПа в водонасыщенных.

Оценки ликвидусных температур примитивных магм Гауссберга были получены по определенным нами составам равновесных пар включений шпинели во вкрапленниках оливина F089-91 (Мигдисова и др., 2023). При применении метода термометрии, основанного на использовании зависимости коэффициента распределения Al_2O_3 между оливином и шпинелью от температуры, предложенного Coogan с соавторами (Coogan et al., 2014), был получен диапазон значений T = 1180–1250 °C. При использовании метода Ballhaus et al. (1991) получились более низкие оценки ликвидусных температур: 1086–1219 °C.

Ранее оценка температуры кристаллизации лампроитовых магм Гауссберга была проведена при изучении расплавных включений в оливине в двух образцах лампроитов Гауссберга (Salvoli-Mariani et al., 2004). Микротермометрические исследования показали, что полное расплавление стекла во включениях происходит в диапазоне температур 1070-1140 °С, хотя исчезновения усадочного пузырька авторам не удалось добиться. Температурные диапазоны, полученные при изучении расплавных включений, ниже экспериментально-определенных при сухих условиях (Foley, 1985; Gupta et al., 1972), что может свидетельствовать 0 присутствии В кристаллизующейся магме воды, способствующей понижению ликвидусных температур (Nag et al., 2007). Небольшое содержание воды (0.7 мас. % H₂O) в закалочных стеклах Гауссберга, также как и присутствие СО2-содержащего флюида в закалочных пузырьках расплавных включений ранее было продемонстрировано для лампроитов Гауссберга (Salvoli-Mariani et al., 2004). Также наличие воды, накапливающейся в ходе фракционирования магмы, подтверждается кристаллизацией микролитов флогопита в основной массе.

Условия окисления лампроитов Гауссберга на уровне около буфера NNO (что соответствует ~QFM+0.7) были получены в работе Foley (Foley S.F., 1985) на основании экспериментальных данных и составов природных минералов.

Мы провели оценки окислительно-восстановительных условий кристаллизации лампроитов Гауссберга с использованием нескольких методик. Результаты расчётов по оливин-шпинелевому оксибарометру (Ballhaus et al., 1991) соответствуют относительно окисленным условиям в диапазоне от QFM+1.3 до QFM+2.3. При использовании оливин-шпинелевого оксибарометра (Николаев и др., 2016) получены оценки в диапазоне QFM+0.9 до QFM+1.9. Оценки, проведенные с помощью оксибарометров, основанных на распределении ванадия между сосуществующими оливином и расплавом (Canil, Fedortchouk, 2001; Mallmann, O'Neill, 2013; Shishkina et al., 2018), также показывают более окисленные условия кристаллизации магм по сравнению с данными Фолли (Foley, 1985) в диапазоне от QFM-0.5 до QFM +1.2 (Mallmann, O'Neill, 2013) или от QFM+1.4 до QFM

+3.5 (Canil, Fedortchouk, 2001; Shishkina et al., 2018). Модель Mallmann, O`Neill (2013) в отличие от моделей Shishkina et al. (2018) и Canil, Fedortchouk (2001) учитывает эффект присутствия щелочей (К2О и Na2O) в расплаве, что принципиально для ультракалиевых лампроитов Гауссберга (Шишкина и др., 2023).

Таким образом, комплекс методов по исследованию природных образцов в сочетании с результатами экспериментов по исследованию фазовых равновесий позволяет воссоздать главные тенденции в условиях кристаллизации лампроитовых магм Гауссберга. Первой кристаллизующейся фазой является хромшпинелид, который в виде включений в кристаллах высокомагнезиального оливина. содержится Кристаллизация ассоциации хромшпинелид+оливин могла происходить в диапазоне температур от 1180 до 1250 °C. Дальнейшая кристаллизация магмы с формированием минералов-вкрапленников В порядке оливин -> оливин+лейцит -> ассоциации оливин+лейцит+клинопироксен и с захватом расплавных включений могла происходить при более низких температурах в интервале 1070–1140 °C, соответствующих присутствию воды в системе. Кристаллизация ассоциации минералов-вкрапленников лампроитов Гауссберга, скорее всего, происходила в малоглубинном очаге (ниже ~500 МПа), что соответствует полю стабильности лейцита в водосодержащих системах (Tuttle, Bowen, 1958; Morse, 1969). Кристаллизация ассоциации микролитов: клинопироксен + лейцит + флогопит при закалке лампроитовой магмы соответствует экспериментальным наблюдениям при пониженных температурах (<850 °C) в водонасыщенной системе при 0.1 МПа (Nag et al., 2007). Проведенные расчеты показывают, что кристаллизация лампроитов могла происходить в широком диапазоне окислительно-восстановительных условий от QFM-0.5 до QFM+2.3, что соответствует существующим экспериментальным данным (Foley, 1985).

Различия в оценках окислительно-восстановительных условий кристаллизации ультращелочных магм Гауссберга на основании существующих оксибарометров показывают, что данные методики слабо применимы к подобным расплавам и нуждаются в проведении специальных калибровок для высокощелочных составов.

Источники финансирования: Работа выполнена при поддержке госзадания ГЕОХИ РАН.

Благодарности: авторы благодарят Д.В. Кузьмина (ИГМ СО РАН), М.В. Портнягина (GEOMAR, Kiel, Germany) и В.Г. Батанову (ISTerre, Grenoble, France) за проведенные аналитические работы с исследованными природными образцами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Мигдисова Н.А., Сущевская Н.М., Портнягин М.В., Шишкина Т.А., Кузьмин Д.В., Батанова В.Г. (2023) Особенности состава породообразующих минералов лампроитовых лав вулкана Гауссберг, Восточная Антарктида. Геохимия. (9).
- 2. Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С., Назаров М.А., Альмеев Р.Р. (2016) Тестирование Ol–Opx–Sp оксибарометра Балльхауса–Берри–Грина и калибровка нового уравнения для оценки окислительного состояния расплавов, насыщенных оливином и шпинелидом. Геохимия 4, 323–343.
- Сущевская Н.М., Мигдисова Н.А., Антонов А.В., Крымский Р.Ш., Беляцкий Б.В., Кузьмин Д.В., Бычкова Я.В. (2014) Геохимические особенности лампроитовых лав четвертичного вулкана Гауссберг (Восточная Антарктида) – результат влияния мантийного плюма Кергелен. Геохимия. (12), 1079–1098.
- 4. Шишкина Т.А., Аносова М.О., Мигдисова Н.А., Портнягин М.В., Сущевская Н.М., Батанова В.Г. (2023) Элементы-примеси в оливине вулканических пород: использование для изучения магматических систем. Геохимия. 68 (1), 1–24.

- 5. Ballhaus C.G., Berry R.F., Green D.H. (1991) High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. Contrib. Mineral. Petrol. 107, 27–40.
- 6. Canil D., Fedortchouk Y. (2001). Olivine-liquid partitioning of vanadium and other trace elements, with applications to modern and ancient picrites. Can. Min. 39, 319–330.
- Coogan L.A., Saunders A.D., Wilson R.N. (2014) Aluminium-in-olivine thermometry of primitive basalts: Evidence of an anomalously hot mantle source for large igneous provences. Chem. Geol. 368, 1–10.
- Fasshauer D.W., Wunder B., Chatterjee N.D., Hohne G.W.H. (1998) Heat capacity of wadeite-type K2Si4O9 and the pressure-induced stable decomposition of K-feldspar. Contrib. Mineral. Petrol. 131, 210–218
- 9. Foley S.F. (1985) The oxidation state of lamproitic magmas. Min. Petr. Mitt. 34, 217–238.
- 10. Foley S.F., Jenner G.A. (2004) Trace element partitioning in lamproitic magmas the Gaussberg olivine leucitite. Lithos 75, 19–38.
- 11. Gupta A.K. (1972). The system forsterite–diopside–akermanite–leucite and its significance in the origin of potassium-rich mafic and ultramafic rocks. Am. Min. 57, 1242–1259.
- 12. Gupta A.K. (2015) Origin of Potassium-rich Silica-deficient Igneous Rocks. Springer Geology (2015), Springer India, 529 p.
- Mallmann G., O'Neill H. St. G. (2013) Calibration of an empirical thermometer and oxybarometer based on the partitioning of Sc, Y and V between olivine and silicate melt. J. Petrol. 54 (5), 933–949.
- 14. Morse S.A. (1969) Alkali feldspar-water at 5 kb. Carnegie Inst Wash Yearb. 67, 120–126.
- Murphy D.T., Collerson K.D., Kamber B.S. (2002) Lamproites from Gaussberg, Antarctica: Possible Transition Zone Melts of Archaean Subducted Sediments. J. Petrol. 43 (6), 981– 1001.
- 16. Nag K., Arima M., Gupta A.K. (2007) Experimental study of the join forsterite-diopsideleucite and forsterite-leucite-akermanite up to 2.3 GPa [P (H₂O)=P (total)] and variable temperatures; its petrological significance. Lithos 98 (1–4), 177–194.
- Salvioli-Mariani E., Toscani L., and Bersani D. (2004). Magmatic evolution of the Gaussberg lamproite (Antarctica): volatile content and glass composition. Mineral. Mag. 68, 83–100, https://doi.org/10.1180/0026461046810173
- 18. Sheraton J.W., Cundari A. (1980) Leucitites from Gaussberg, Antarctica. Contrib. Mineral. Petrol. 71, 417–427, https://doi.org/10.1007/BF00374713
- Shishkina T.A., Portnyagin M.V., Botcharnikov R.E., Almeev R.R., Simonyan A.V., Garbe-Schönberg D., Schuth S., Oeser M., Holtz F. (2018) Experimental calibration and implications of olivine-melt vanadium oxybarometry for hydrous basaltic arc magmas. Am. Mineral. 103, 369–383.
- 20. Tingey R.J., McDougall I., Gleadow A.J.W. (1983) The age and mode of formation of Gaussberg, Antarctica. J. Geol. Soc. Austral. 30, 241–246.
- 21. Tuttle O.F, Bowen N.L. (1958) Origin of granite in the light of experimental studies in the system NaAlSi3O8-KAlSi3O8-SiO2-H2O. Geol. Soc. Am. Mem. 74, 153.
- 22. Vyalov O.S., Sobolev V.S. (1959) Gaussberg, Antarctica., Int. Geol. Rev. 1 (7), 30-40.

CRYSTALLIZATION CONDITIONS OF LAMPROITE MAGMAS AT THE GAUSSBERG VOLCANO (EAST ANTARCTICA)

Shishkina T.A., Migdisova N.A., Sushchevskaya N.M.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS t.shishkina@geokhi.ru

Abstract. Gaussberg Volcano (East Antarctica) is the youngest on Earth (about 56,000 years) location of lamproite volcanism. To reconstruct the order and conditions of crystallization of Gaussberg lamproite lavas, a complex approach was used. It included the study of the petrographic features and mineralogical composition of samples, the use of a number of thermo – and oxybarometers, and literature data on experimental studies of phase equilibria in high-potassium magmatic systems. It was revealed that the crystallization of Gaussberg lamproites occurred in the following order: chrome spinel -> chrome spinel + olivine -> olivine + leucite (\pm chrome spinel) -> olivine + leucite + clinopyroxene (\pm chrome spinel). The near-liquidus association, represented by high-Mg olivine phenocrysts with inclusions of Cr-spinel, was formed in the temperature range from 1180 to 1250 °C. Further crystallization of the melt with the formation of an association of olivine+leucite+clinopyroxene phenocrysts could occur at pressures below 2 GPa at temperatures of 1070–1180 °C, corresponding to the presence of water in the magmatic system. Estimates of the redox crystallization conditions for lamproites obtained using different oxybarometers vary in a wide range: from QFM-0.5 to QFM+2.3, which indicates the need for additional experimental studies of ultra-alkaline systems.

Keywords: lamproites, olivine, clinopyroxene, leucite, ultraalkaline rocks, Gaussberg, Antarctica, redox conditions, crystallization temperature, pressure, volatile components

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ ФЛЮИД-РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ

УДК 123.456

ОСНОВЫ МЕТОДИКИ ПОЛНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ (FE, NI, CO) ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД И БЕДНЫХ РУД ПРИ УМЕРЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ ВОДОРОДА (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ).

Бухтияров П.Г., Персиков Э.С., Шапошникова О.Ю., Некрасов А.Н.

Институт экспериментальной минералогии имени акад. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка pavel@iem.ac.ru

Аннотация: Разработаны основы оригинальной методики практически полного извлечения металлов переменной валентности (Fe, Ni, Co) из пород (андезит, базальт, габбро-норит). Методика основана на экспериментально установленных особенностях взаимодействия водорода с расплавами таких магматических пород в диапазоне давлений водорода 0.2 - 3 МПа, температурном диапазоне 1150-1300 °C и длительности опытов 1 - 6 час. Было показано, что несмотря на низкий потенциал кислорода в опытах ($f(O_2) = 10^{-13} - 10^{-14}$), реакция восстановления из расплавов окислов металлов переменной валентности (Fe, Ni, Co) не завершалась в полной мере. При этом установления, которая растворялась в расплавах и тем самым повышала потенциал кислорода. Первые успешные результаты были получены путём размещения во флюидной фазе буфера – танталовой проволоки, окисление которой приводило к разложению воды во флюиде и ускорению скорости диффузии воды из расплавов.

Ключевые слова: габбро-норит расплав, водород, давление, температура, металл, восстановительные условия

Процесс полного восстановления оксидов группы железа водородом из бедных Fe материалов (пород, шлаков и др.) является актуальной технологической и экологической задачей. Проведенные ранее исследования по экспериментальному моделированию процесса образования самородных металлов в земной коре при взаимодействии водорода с базальтовым и андезитовым расплавами (Persikov et al., 2019; Persikov, Bukhtiyarov, Aranovich 2020; Persikov et al., 2022) показали, что несмотря на низкий потенциал кислорода в опытах ($f(O_2) = 10^{-13} - 10^{-14}$), реакция восстановления из расплавов окислов металлов переменной валентности (Fe, Ni, Co) не завершалась в полной мере. При этом установлено, что основной причиной остановки реакций восстановления явилась вода – продукт реакций восстановления, которая растворялась в расплавах, диффундировала во флюидную фазу (изначально чистый водород), но медленнее на два порядка величины по сравнению со встречной диффузией водорода (Persikov et al., 1990), и тем самым повышала потенциал кислорода. Для ускоренного удаления воды из расплавов использовалось многократное циклическое уменьшение давления водорода в системе в изотермическом режиме и танталовый буфер. Была проведена серия экспериментов при низких давлениях водорода (P(H₂) = 0.2 – 3 МПа) для разработки основ оригинальной методики практически полного извлечения металлов переменной валентности (Fe, Ni, Co) из пород.

Эксперименты проводились с помощью уникальной установки высокого газового давления, оснащенной оригинальным внутренним устройством, что позволило проводить длительные эксперименты при высоких температурах, несмотря на высокую проникающую способность водорода (Рис. 1.).



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

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

Устройство включает молибденовый реактор с помещенной в нем алундовой ампулой с исходным образцом. Реактор герметично соединён с поршневым уравнителем – разделителем. Внутренние объёмы молибденового реактора и уравнителя-разделителя под поршнем заполняли водородом при давлении 3 МПа с использованием специальной системы. Собранное таким образом устройство вместе с внутренним нагревателем,

размещали внутри сосуда высокого газового давления таким образом, чтобы ампула с образцом находилась в безградиентной температурной зоне нагревателя.

Таблица 1. Химические составы (масс. %)
исходного стекла габбро-норита и расплавов
(стекол) после экспериментов под давлением
волорода

Компо- ненты	№ 2169	№ 2171	№ 2173	Габбро-норит, переплавлен- ный (исходное стекло)
SiO ₂	44.23	54.10	47.86	44.19
Al ₂ O ₃	18.50	16.32	15.59	12.24
FeO	13.65	1.15	10.89	20.27
MnO	0.20	0.27	0.21	0.21
MgO	6.42	8.07	6.85	6.52
CaO	11.38	13.90	12.36	11.31
Na ₂ O	1.98	2.39	2.23	1.90
K ₂ O	0.27	0.32	0.34	0.3
TiO ₂	3.37	3.47	3.67	2.66
P_2O_5	0.00	0.07	0	0.12
Сумм	100.00	100.00	100.00	100.00

Таблица 2. Химический состав (масс. %) металлической фазы в закаленных образцах габбро-норитового расплава после экспериментов под давлением водорода

Компоненты	№ 2169	№ 2171	№ 2173
Fe	99.92	99.49	99.95
Mn	0.08	0.00	0.04
Mg	0.00	0.01	0.00
Ca	0.00	0.11	0.00
Si	0.00	0.09	0.00
Ti	0.00	0.01	0.01
Сумма	100.00	99.8	100.00

За счет перемещения поршня уравнителяразделителя, давление водорода во внутреннем объеме молибденового реактора всегда сохранялось равным давлению газа (Ar) в сосуде в процессе

опыта. Погрешность измерения температуры опыта составляла $\pm 5^{\circ}$ С, а давления водорода ± 0.1 % отн. В качестве исходного образца был взят габбро-норит Чинейского массива, Забайкалье (Табл. 1).

Опыты проводили в алундовых ампулах диаметром 6 мм, во внутрь которых вставлялась по образующей тонкая (толщиной 0.01 мм) W фольга, для предотвращения

взаимодействия расплава с ампулой. Параметры опытов: давление водорода 0.2 - 3 МПа, температурный диапазон 1150–1300 °С, длительность опытов 1 - 6 час. Эксперименты осуществлялась в два этапа: 1 -обработка породы без её плавления (T = 1150 °C), 2 -плавление породы (T = 1300°C). Оба этапа проводили с циклическим изменением в изотермическом режиме давления водорода.



б) № 2169

№ 2171

№ 2173

Рис. 2. Растровая микрофотография в отраженных рассеянных электронах (BSE) закалочных образцов после опытов по взаимодействию габбро-норитового расплава с водородом.

(а) – поперечные сечения образцов после опытов № 2169 (алундовая ампула без W фольги и Та буфера с предварительной обработкой образца в твердом состоянии); опыт № 2171 (алундовая ампула с W фольгой и с Та буфером во флюидной фазе с предварительной обработкой образца в твердом состоянии) и № 2173 (алундовая ампула с W фольгой и с Та буфером без предварительной обработкой образца в твердом состоянии); (б) – выделение металлической фазы: серый цвет – силикатное стекло (состав см. Табл. 1), белый цвет – металлическая фаза (состав см. Табл. 2).

Для сравнения составов закаленных и исходных расплавов было наплавлено стекло габбро-норита в высокотемпературной печи (T = 1450°C, выдержка 3 часа, Табл. 1.). После изобарической закалки, сброса давления в сосуде и полного охлаждения, внутреннее устройство извлекалось из сосуда высокого газового давления, ампула с образцом извлекались из молибденового реактора для последующего анализа фаз,

образовавшихся во время опыта. Химический состав полученных в опытах фаз (Табл. 1, 2) определяли с помощью цифрового электронного рентгеновского микроскопа CamScan MV2300 (VEGA TS 5130 MM), с приставкой для энерго-дисперсионного микроанализа INCA Energy 450 и WDS Oxford INCA Wave 700. Анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 kV с током пучка до 400 нА и времени набора спектров 50 -100 сек. На Рис. 2. представлены растровые фотографии в отраженных рассеянных электронах (BSE) закалочных образцов (а) и микрофотографии отдельных участков с выделениями железа (б). Как видно (см. Табл. 1), наиболее полное восстановление было в опыте № 2171, где при взаимодействии водорода с расплавом габбро-норита, содержание Fe уменьшается с 20.27 масс. %. до 1.15 масс. %. В других опытах выделение железа из расплава было не столь существенное. В дальнейшем предполагается совершенствование данной методики, нацеленное на эффективное разделение металлической и силикатной фаз.

Работа выполнена в рамках темы НИР № FMUF-2022–0004 ИЭМ РАН при финансовой поддержке РНФ, грант № 22–27–00124.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. E.S. Persikov, P.G. Bukhtiyarov, L. Ya. Aranovich A.N., Nekrasov, O. Yu. Shaposhnikova (2019) Experimental modeling of formation of native metals (Fe, Ni, Co) in the earth's crust by the interaction of hydrogen with basaltic melts. Geohemistry International, Vol. 57, No. 10, pp. 1035–1044.
- Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Aranovich L. Ya. (2020). Features of hydrogen interaction with basaltic melts at pressures 10 – 100 MPa and temperatures 1100 – 1250°C. Chemical Geol., vol. 556, pp.1–7.
- 3. Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., Aranovich L. Ya, Nekrasov A.N., Kosova C.A. (2022) Metal-silicate separation in andesite melts interacting with hydrogen (experimental study). Experiments in GeoSciences, V. 28, № 1, pp. 111–113.
- 4. Persikov E.S., Zharikov V.A., Bukhtiyarov P.G., Pol'skoy S.F. (1990) The effect of volatiles on the properties of magmatic melts. Eur. J. Mineral., 2, pp. 621–642.

FOUNDATIONS OF THE METHOD OF COMPLETE EXTRACTION OF METALS (Fe, Ni, Co) FROM ROCKS AND POOR ORES AT MODERATE HYDROGEN PRESSURES (PRELIMINARY RESULTS)

Bukhtiyarov P.G., Persikov E.S., Shaposhnikova O.Y., Nekrasov A.N. IEM RAS, Chernogolovka pavel@iem.ac.ru

Abstract. The foundations of the original method of almost complete extraction of metals of variable valence (Fe, Ni, Co) from rocks (andesite, basalt, gabbro-norite) have been developed. The technique is based on the experimentally established features of the interaction of hydrogen with melts of such igneous rocks in the hydrogen pressure range of 0.2 - 3 MPa, the temperature range of 1150-1300 °C and the duration of the experiments is 1 - 6 hours. It was shown that despite the low oxygen potential in the experiments ($f(O_2) = 10^{-13} - 10^{-14}$), the reduction reaction of metal oxides of variable valence (Fe, Ni, Co) from melts was not fully completed. At the same time, it was found that the main reason for stopping the reduction reactions was water, a product of reduction reactions, which dissolved in melts and thereby increased the oxygen potential. The first successful results were obtained by placing a buffer in the fluid phase – tantalum wire, the oxidation of which led to the decomposition of water in the fluid and the acceleration of the rate of diffusion of water from the melts.

Keywords: gabbro-norite melt, hydrogen, pressure, temperature, metal, reducing conditions

УДК 550.89

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ZR0.5HF0.5SIO4 В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

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

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН), г. Черноголовка Московской обл.

kotelnik@iem.ac.ru

Аннотация. Изучена растворимость твердого раствора $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ в алюмосиликатном расплаве при температурах 800°С и 1000°С, P = 200 МПа в присутствии воды. Продолжительность экспериментов составляла 12 – 14 суток. В опытах использовали гранит (месторождение Орловка, скв. 42), предварительно наплавленный при атмосферном давлении и температуре 980°С, а также $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$, синтезированный нами раствор-расплавным методом при T = 1250°С из стехиометрической смеси оксидов ZrO_2 +HfO₂+SiO₂, в качестве плавня применяли реактив $K_2Mo_3O_{10}$. Были подготовлены предварительно наплавленные алюмосиликатные стекла с различным коэффициентом агпаитности: $K_{agp} = (Na+K)/AI$: от 0.95 до 2.05. Установлено влияние агпаитности на растворимость твердого раствора в алюмосиликатном расплаве в присутствии воды: с ростом K_{agp} от 0.98 до 1.82 суммарное содержание (ZrO_2 +HfO₂) в стекле возрастает в среднем до 6.35 мас.%. Отмечено, что агпаитность расплава оказывает более сильное влияние на растворимость твердого раствора $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$, чем температура.

Ключевые слова: силикатный расплав; твердый раствор; эксперимент; растворимость

Методика экспериментов

Растворимость твердого раствора Zr0.5Hf0.5SiO4 в алюмосиликатном расплаве экспериментально изучалась при T = 800 – 1000°C и P = 200 МПа на установке высокого газового давления (УВГД-10000) в присутствии воды. Продолжительность экспериментов составляла 12 – 14 суток. В опытах использовали гранит (месторождение Орловка, скв. 42) следующего состава (мас.%): SiO₂ - 72.10; TiO₂ - 0.01; Al₂O₃ - 16.14; Fe₂O₃ - 0.68; MnO - 0.09; CaO - 0.30; MgO - 0.01; $Na_2O - 5.17$; $K_2O - 4.28$; $P_2O_5 - 0.02$; F - 0.32; $H_2O - 0.01$; $H_2O -$ 0.18, предварительно наплавленный при атмосферном давлении и температуре 980°С, а также твердый раствор состава Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO₄. (ZrcHfn), синтезированный нами растворрасплавным методом при T = 1250°C из стехиометрической смеси оксидов ZrO₂+HfO₂+SiO₂. В качестве шихты для синтеза Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO₄, использовали реактивы ZrO₂ и HfO₂ марки (осч) и двуокись кремния SiO₂ (синт.). Кварц предварительно нагревался до 500°С и опускался в дистиллированную воду, после чего перетирался в агатовой ступке до состояния порошка. В качестве плавня применяли реактив К₂Мо₃O₁₀. Соотношение шихты и плавня составляло 1:10. Время гомогенизации составляло 5 часов, после чего температура снижалась со скоростью 5°С в час до T = 900°С, а затем смесь постепенно охлаждали до 25°С. Охлажденная смесь раствор-расплава отмывалась конц. HCl до полного растворения молибдата калия. Шихта промывалась H₂O, высушивалась при 100°С. Продукты синтеза идентифицировали прежде всего рентгенографически, оптически и микрозондовыми определениями.

Для выяснения влияния агпаитности на растворимость $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ были подготовлены предварительно наплавленные алюмосиликатные стекла с различным коэффициентом агпаитности K_{agp} = (Na+K)/Al: от 0.98 до 2.05. Ранее нами для оценки растворимости циркона в алюмосиликатном расплаве использовалась методика измерения диффузионного профиля содержания ZrO_2 в закалочном стекле от границы кристалла циркона (Kotelnikov et al., 2019). Было установлено, что на расстоянии ~ 200 мкм от

кристалла циркона содержания ZrO_2 в стекле остаются постоянными, а затем начинают уменьшаться. Это дает основание принимать эти максимальные значения за растворимость ZrO_2 в расплаве. По аналогичной методике изучалась и растворимость твердого раствора $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ в алюмосиликатном расплаве. Опыты проводили в золотых (800°C) и платиновых (1000°C) ампулах 3x0.1x50 мм, в которые загружали 50 – 80 мг гранитного стекла, 5–7 мг синтезированного твердого раствора $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$. В ампулы заливали определенное количество воды (Табл. 1 и 2). Ампулы герметично заваривались и помещались в «газовую» бомбу для проведения эксперимента. Составы всех образцов после экспериментов определялись методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа (ЭЗРСА) с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энерго-дисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+.

Экспериментальные результаты

В таблице 1 представлены результаты опытов по растворимости $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$, в расплаве с разной агпаитностью при T = 1000°C, P = 200 МПа, а на рис. 1а приведена зависимость растворимости $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ в алюмосиликатном расплаве от агпаитности ($K_{agp} = (Na+K)/Al$) в присутствии воды (T = 1000°C, P = 200 МПа, длительность – 12 суток).

Установлено, что с ростом K_{agp} от 1.11 до 1.65 содержания $\sum(ZrO_2 + HfO_2)$ в стекле возрастают в среднем от 1.38 мас.% до 5.13 мас.%. Состав стекла следующий (мас.%): Na₂O – 7.46; Al₂O₃ – 11.84; SiO₂ – 56.67; K₂O – 7.12; CaO – 0.11; TiO₂ – 0.07; F – 0.05 (для $K_{agp} = 1.65$). С ростом агпаитности до $K_{agp} = 1.99$ содержание $\sum(ZrO_2 + HfO_2)$ в стекле начинает уменьшаться.

После опытов агпаитность расплава несколько уменьшалась по сравнению с исходной, что можно объяснить частичным перераспределением щелочей во флюидную фазу.

№ опыта	Навеска, мг	Раствор, мкл	ZrO ₂ мас.%	HfO ₂ мас.%	ZrO ₂ + HfO ₂ mac.%	К _{адр} д/о К _{адр} п/о
ZrcHfn-7	83.0гр. + 8.86	$H_2O - 47.55$	0.47	0.91	1.38	K _{agp} д/о = 1.19
	Zrc _{0.5} Hfn _{0.5}					$K_{agp} \pi / o = 1.11$
ZrcHfn-8	81.59гр.+8.33	$H_2O - 47.57$	1.30	3.30	4.60	K _{agp} д/о = 1.51
	Zrc _{0.5} Hfn _{0.5}					K_{agp} п/о = 1.49
ZrcHfn-10	84.95гр.+8.74	$H_2O - 41.90$	1.45	3.58	5.03	K _{agp} д/о = 2.05
	Zrc _{0.5} Hfn _{0.5}					K_{agp} п/о = 1.99
ZrcHfn-3	52.59гр.+5.36	$H_2O - 46.22$	0.89	1.03	1.92	K _{agp} д/о = 1.51
	$Zrc_{0.5}Hfn_{0.5}$					$K_{agp} \pi / o = 1.15$
ZrcHfn-4	50.55гр.+5.52	$H_2O - 47.53$	1.87	2.54	4.41	K _{agp} д/о = 1.75
	$Zrc_{0.5}Hfn_{0.5}$					$K_{agp} \pi / o = 1.44$
ZrcHfn-5	50.51rp.+5.74	$H_2O - 48.51$	2.15	2.98	5.13	Kagp д/о = 2.05
	$Zrc_{0.5}Hfn_{0.5}$					$K_{agp} \pi / o = 1.65$

Таблица 1. Опыты по растворимости $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Si04$ в расплаве с разной агпаитностью T = 1000°C, 200 Мпа.

Примечание. гр. – гранитное стекло.





Рис. 1а. Зависимость растворимости твердого раствора $Zrc_{0,5}Hfn_{0,5}$ в алюмосиликатном расплаве от агпаитности в присутствии воды (T = 1000°C, P = 200 МПа).

Рис. 16. Зависимость растворимости твердого раствора $Zrc_{0.5}Hfn_{0.5}B$ алюмосиликатном расплаве от агпаитности в присутствии воды (T = 800°C, P = 200 МПа).

В таблице 2 представлены результаты опытов по растворимости $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$, в расплаве с разной агпаитностью при T = 800°C, P = 200 MPa, а на рис. 16 приведена зависимость растворимости $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ в алюмосиликатном расплаве от агпаитности ($K_{agp} = (Na+K)/Al$) в присутствии воды (длительность опытов – 14 суток).

Для 800°С с ростом агпаитности от 1.12 до 1.82 суммарное содержание в стекле (ZrO₂ +HfO₂) изменяется от 0,32 до 6,35 мас.%. Для 800°С агпаитность расплава после опытов незначительно увеличивалась. Состав стекла для Kagp = 1.82 следующий (мас.%): Na₂O – 8.68; Al₂O₃ – 11.17; SiO₂ – 56.43; K₂O – 7.43; CaO – 0.13; TiO₂ – 0.02.

На рис. 2а и б представлены для сравнения кривые зависимостей растворимости циркона (Zrc), гафнона (Hfn) и твердого раствора (ZrcHfn) для T = 1000°C (Рис. 2а) и 800°C (Рис. 2б) при P = 200 МПа. Видно, что растворимость гафнона в расплаве в присутствии воды выше растворимости циркона (Котельников и др., 2020) и выше растворимости твердого раствора (ZrcHfn), растворимость которого занимает промежуточное положение.

В результате проведенных исследований установлено, что агпаитность расплава оказывает более сильное влияние на растворимость этих минералов, чем температура.

Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0004.

Таблица 2. Опыты по растворимости $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Si04$ в расплаве с разной агпаитностью T = 800°C, 200 Мпа.

№ опыта	Навеска, мг	Раствор	ZrO _{2,} мас.%	НfO ₂ , мас.%	ZrO ₂ + HfO ₂ , mac.%	К _{адр} д/о К _{адр} п/о
ZrcHfn-12	51.40гр.+5.31	$H_2O - 25.07$	0.12	0.20	0.32	K _{agp} д/о =1.10
	$Zrc_{0.5}Hfn_{0.5}$					$K_{agp} \pi / o = 1.12$
ZrcHfn-13	53.51гр.+7.13	$H_2O - 50.27$	0.29	0.55	0.84	K _{agp} д/о = 1.19
	Zrc _{0.5} Hfn _{0.5}					$K_{agp} \pi/o = 1.20$
ZrcHfn-14	55.04гр.+5.64	$H_2O - 49.72$	1.54	3.54	5.08	Kagp д/о = 1.51
	Zrc _{0.5} Hfn _{0.5}					$K_{agp} \pi / o = 1.59$
ZrcHfn-15	54.26гр.+5.36	$H_2O - 50.32$	1.95	4.10	6.35	K _{agp} д/о = 1.75
	$Zrc_{0.5}Hfn_{0.5}$					K_{agp} п/о = 1.82





Рис. 2а. Кривые зависимостей растворимости циркона (Zrc), гафнона (Hfn) и твердого раствора Zrc_{0.5}Hfn_{0.5} в силикатном расплаве от агпаитности (K_{agp}= (Na+K)/Al в присутствии воды. (T=1000°C, P=200 MПа).

Рис. 26. Кривые зависимостей растворимости циркона (Zrc), гафнона (Hfn) и твердого раствора Zrc_{0.5}Hfn_{0.5} в силикатном расплаве от агпаитности (K_{agp} = (Na+K)/Al в присутствии воды. (T = 800°C, P = 200 МПа).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Котельников А.Р., Коржинская В.С., Сук Н.И., Ван К.В. Экспериментальные исследования растворимости циркона и гафнона в силикатных расплавах // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 25–26 ноября 2020 года. /Отв. редактор О.А. Луканин, ГЕОХИ РАН Москва, 2020, С. 153 – 156. (ISBN 978–5–905049–23–1).
- Kotelnikov A.R., Korzhinskaya V.S., Suk N.I., Van K.V., Virus A.A. Experimental study of zircon and loparite solubility in silicate melt // Experiment in Geosciences, 2019, V. 25, № 1, P. 138–140. (ISSN: 0869–2904).

EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS OF SOLUBILITY OF Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO₄ SOLID SOLUTION IN SILICATE MELTS

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

Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), Chernogolovka, Moscow district

kotelnik@iem.ac.ru

Abstract. The solubility of the $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ solid solution in an aluminosilicate melt at temperatures of 800 °C and 1000 °C, P = 200 MPa, in the presence of water was studied. The duration of the experiments was 12–14 days. In the experiments, we used granite (Orlovka deposit, well 42), preliminarily melted at atmospheric pressure and a temperature of 980 °C, as well as $Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO_4$ synthesized by the solution-melt method at T = 1250 °C from a stoichiometric mixture of oxides $ZrO_2 + HfO_2 + SiO_2$, reagent K₂Mo₃O₁₀ was used as a flux. Were prepared pre-melted aluminosilicate glass with different againty coefficient: Kagp= (Na+K)/Al: from 0.95 to 2.05. The effect of agaiticity on the solubility of a solid solution in an aluminosilicate melt in the presence of water has been established: with an increase in Kagp from 0.98 to 1.82, the total content of (ZrO₂ + HfO₂) in glass increases on average to 6.35 wt %. It is noted that the agaiticity of the melt has a stronger effect on the solubility of the Zr_{0.5}Hf_{0.5}SiO₄ solid solution than the temperature.

Keywords: silicate melt; solid solution; experiment; solubility

УДК 552.11

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АНДЕЗИТОВОГО РАСПЛАВА ПРИ УМЕРЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ ВОДОРОДА (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ)

Персиков Э.С.¹, Бухтияров П.Г.¹, Шапошникова О.Ю.¹,

Аранович Л.Я.², Некрасов А.Н.¹, Косова С.А.¹

¹ИЭМ РАН, ²ИГЭМ РАН persikov@iem.ac.ru

Аннотация. Важные проблемы дифференциации магмы, образования самородных металлов и процессов рудообразования в земной коре все чаще связывают с активным участием водорода. В данной работе получены новые экспериментальные данные по кристаллизации андезитовых расплавов при высоких температурах (900 – 1250 °C) и давлениях водорода (10–100 МПа), которые уточняют возможную роль водорода в процессах, происходящих в андезитовых расплавах в земной коре и при вулканизме в сильно восстановленных условиях ($f(O_2) = 10^{-14}$). В экспериментах по кристаллизации было установлено, что составы кристаллов (пироксены и плагиоклазы), образовавшиеся в эксперименте по кристаллизации расплава андезита под давлением водорода, близко соответствуют составам кристаллов лавовых потоков вулкана Авача на Камчатке. Этот результат можно рассматривать как экспериментальное подтверждение участия водорода в вулканическом процессе.

Ключевые слова: андезитовый расплав, водород, давление, температура, самородный металл, кристаллизация, восстановительные условия

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 проблемы дифференциации магм, формирование самородных металлов и процессы рудообразования в земной коре, все чаще связываются с активным участием водорода (Bird et al., 1981; Рябов и др., 1985; Олейников и др., 1985; Marakushev, 1995; Левашов и Округин, 1984; и др.). Недавно нами были получены первые результаты по экспериментальному моделированию образования самородных металлов в земной коре при взаимодействии водорода с базальтовыми расплавами и по кинетике дифференциации базальтовой магмы под давлением водорода (Persikov et al., 2019). В настоящей работе получены новые экспериментальные данные по кристаллизации андезитовых расплавов при высоких температурах (900 – 1250 °C) и давлениях водорода (10 – 100 МПа), которые проясняют возможную роль водорода в процессах, протекающих в андезитовых расплавах в земной коре и при вулканизме в сильно восстановительных условиях. Эксперименты проводились с помощью уникальной установки высокого газового давления. Этот аппарат оснащен оригинальным внутренним устройством, что позволило проводить длительные эксперименты при таких высоких температурах, несмотря на высокую проникающую способность водорода. Подробно это устройство рассмотрено в работе (Persikov et al., 2019, Рис. 1), здесь же поясним в кратком виде. Устройство включает молибденовый реактор с помещенными в нем молибденовой ампулой с исходным образцом переплавленного андезита (примерно 150 мг). Реактор герметично соединён с поршневым уравнителем – разделителем. Внутренние объёмы молибденового реактора и уравнителяразделителя под поршнем заполняли водородом при давлении 10 МПа с использованием специальной системы. Собранное таким образом устройство вместе с внутренним нагревателем, размещали внутри сосуда высокого газового давления (IHPV) таким образом, чтобы ампула с образцом андезита находилась в безградиентной температурной зоне нагревателя. За счет перемещения поршня уравнителя-разделителя, давление водорода во внутреннем объеме молибденового реактора всегда сохранялось равным давлению газа (Ar) в сосуде в процессе опыта. В начале эксперимента давление аргона в сосуде и, соответственно, водорода в реакторе поднимали в течение одного часа до необходимого значения 100 МПа. Далее поднимали температуру опыта до необходимой величины 1250 °C. Выдерживали при указанных параметрах в автоматическом режиме 1 ч., затем снижали давления водорода до 10 МПа в изотермическом режиме в течении 1 часа, выдержка 1 час, а затем снижение температуры до 1000 °С или 900 °С, выдержка 2 часа (кристаллизация), после чего осуществлялась изобарическая закалка при выключенном внутреннем нагревателе установки. Скорость закалки образцов составляла ~ 300 оС/мин. Погрешность измерения температуры опыта составляла ± 5 °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 извлекались из молибденового реактора для последующего анализа фаз, образовавшихся во время опыта. В качестве исходного образца в опытах использованы природные образцы андезита вулкана Авача (Камчатка). Химический состав полученных в опытах фаз (Табл. 1, 2) определяли с помощью цифрового электронного рентгеновского микроскопа CamScan MV2300 (VEGA TS 5130 MM), с приставкой для энерго-дисперсионного микроанализа INCA Energy 450 и WDS Oxford INCA Wave 700. Анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 kV с током пучка до 400 нА и времени набора спектров 50 -100 сек.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) и структурно-химический параметр (100NBO/T)
исходного андезита (стекло), минералов и расплавов (стекла) после экспериментов под
давлением водорода.

Компо- ненты	№ 2057 *	№ 2057 **	№ 2057 ***	№ 2058 ****	№ 2058 ****	№ 2058 *****	Состав исход- ного андезита (стекло)
SiO ₂	62.75	48.65	65.69	60.44	67.14	51.74	58.8
Al ₂ O ₃	17.88	6.9	18.55	16.3	18.43	13.93	16.62
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	1.0
FeO	2.86	10.99	2.96	4.35	2.15	5.44	5.66
MnO	0.23	0.16	0.33	0.15	0.13	0.27	0.11
MgO	1.85	29.95	1.39	5.47	0.67	13.85	5.59
CaO	7.34	3.32	4.43	7.29	4.18	12.54	6.77
Na ₂ O	4,89	1.18	4.0	4.03	4.42	1.25	4.15
K ₂ O	1.54	0.49	1.84	1.26	1.88	0.33	1.32
TiO ₂	0.66	0.12	0.81	0.68	1.0	0.6	0.59
P ₂ O ₅	0.18	0.15	н. о.	н. о.	0.0	0.0	0.20
H ₂ O+	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	0.0	0.0	н. о.
H ₂ O ⁻	0.21	0.00	н. о.	0.37	0.0	0.0	0.11
Сумма	100	101.75	100	100.37	100	100	100
100NBO/T	26.6	191	20.1	30.6	22.4	96	39.1

Примечание:

* – стекло, Р (H₂) = 100 МПа, Т =1250 °С, выдержка 1 час, затем снижение давления водорода до 10 МПа в изотермическом режиме в течении 1 часа, выдержка 1 час, а затем снижение температуры до 1000 °С, выдержка 2 часа (кристаллизация) и далее изобарическая закалка

** кристаллы пироксенов; *** – плагиоклазы; **** – стекло, параметры опыта те же, только температура кристаллизации 900 °C; ***** – плагиоклазы; ***** – кристаллы пироксенов.

Компоненты	№ 2157	№ 2158	
Fe	98.07	98.88	
Mg	0.84	0.08	
Ti	0.08	0.15	
0	1.2	0.7	
Si	0.16	0.05	
Ca	0.23	0.07	
Р	0.52	0.03	
Сумма	101.1	99.96	

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

Примечание:

1. Результаты, представленные в таблице, являются средними значениями из 7 измерений.

2. Концентрации всех примесных элементов (Si, Ca, Ti, P), в металлических фазах определяются приближенно, так как эти значения находятся в пределах аналитических погрешностей.

Для оценки величины фугитивности кислорода, соответствующей прекращению окислительно-восстановительных реакций в андезитовых расплавах в кристаллизационных экспериментах (№ 2157), использовали уравнение (1) и измеренные количества растворенной в расплаве H₂O (0.21 мас. %, Табл. 1).

 $f(O_2) = [f(H_2O) / ((f(H_2) \cdot exp(-\Delta Go(1)/RT)))]^2, (1)$

В условиях эксперимента (1000 °С/10 МПа) бинарный флюид (H₂O-H₂) близок к идеальному, так что f(i) =X(i)·P. Учитывая, что X(H₂O)+X(H₂) = 1 и Δ Go(1, 1373K) = -343,6 кДж (Barin, 1995), решение уравнения (1) приводит к значению logf(O₂) = -14.1, т. е. имеем в опыте сильно восстановительные условия, примерно на порядок величины меньше чем буфер железо-вюстит.

На основе экспериментов установлены следующие особенности процесса взаимодействия водорода с андезитовым расплавом. Как ранее установлено в системе базальт-водород (Persikov et al., 2019), первоначально однородные андезитовые расплавы становятся неоднородными и существенно более кислыми по сравнению с исходным андезитом (Табл. 1). Н₂О образуется во флюидной фазе (изначально чистый водород); H₂O (0.21 – 0.37 мас. %) растворяется в андезитовых расплавах, а мелкие металлические капли ликвационной текстуры образуются в них при температуре 1250 °C, значительно ниже температуры плавления железа (1560°C). Процесс формирования жидко-подобной структуры Fe (преимущественно мелкие сферы в несколько микрон, Рис. 1, состав Табл. 2) за счет окислительно-восстановительных реакций, несомненно, сложен.



70µm N2158-2

Рис. 1. Растровые микрофотографии в отраженных рассеянных электронах (BSE) продуктов закалки образцов после опытов по кристаллизации андезитовых расплавов под давлением водорода.

Опыт № 2158, повторение опыта 2157, только температура кристаллизации уменьшена до 900°С, параметры опыта см. примечание к таблице 1 (белый цвет – металлический сплав Fe, состав – см. таблицу 2, темный цвет-остаточное стекло, светло-серый цвет кристаллы: пироксены, плагиоклазы, состав-см. таблицу 1).

В кристаллизационных экспериментах установлено, что составы кристаллов (клинопироксенов и плагиоклазов), образующихся в эксперименте по кристаллизации расплава андезита, близко соответствуют составам кристаллов лавовых потоков вулкана Авача на Камчатке (Рис. 2). Этот результат можно рассматривать как экспериментальное подтверждение участия водорода в магматическом процессе, что также согласуется с составом вулканических газов, обнаруженных при извержении этого вулкана (Иванов, 2008).



Рис. 2. Сравнение состава кристаллов, образовавшихся в экспериментах № 2157, 2158 с составами природных минералов из лавовых потоков вулкана Авача, Камчатка (Иванов, 2008), (а) – пироксены, экспериментальные (красный цвет): Wol = 29.94, En = 58.01, Fs = 12.05; природные (зеленые цвет): Wol = 34.2, En = 48.77, Fs = 17.03, приведены средние значения. (б) – плагиоклазы – экспериментальные (красный цвет-опыт 2157: An = 43.04, Ab = 47.39, Or = 9.57; синий цвет – опыт 2158: An = 42.71, Ab = 45.6, Or = 11.69); природные (зеленые символы: An = 52.49, Ab = 36.52, Or = 10.99), приведены средние значения.

Отметим, что самородное железо ликвационной структуры не обнаружено в андезитовых лавовых потоках вулканов Камчатки (Иванов, 2008; Карпов и Мохов, 2004), что видимо связано с более высокой вязкостью андезитовых магм по сравнению с базальтовыми. И соответственно с более медленным подъёмом от промежуточных очагов к вулкану, что обеспечивало окисление самородного железа. В тоже время самородное железо часто находили в пеплах андезитовых вулканов Камчатки (Карпов и Мохов, 2004). Пример такого самородного железа приведен на Рис. 3.



Рис. 3. Частица металлического железа из пепла. Проба 4437. а – изображение в рассеянных отраженных электронах (BSE); б – энергодисперсионный рентгеновский спектр от него (Карпов и Мохов, 2004).

Работа выполнена в рамках темы НИР № FMUF-2022–0004 ИЭМ РАН при финансовой поддержке РНФ, грант № 22–27–00124.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Barin I. (1995) Thermochernical Data of Pure Substances. Third Edition. VCH Publishers, Inc., New York, USA, 1885 p.
- 2. Bird J.M., Goodrick C.A., Weathers M.S. (1981) Petrogenesis of Uiviaq iron, Disko Island, Greenland. J. Geophys. Res. B 86 (12), p. 11787–11806.
- 3. Иванов Б.В. (2008) Андезиты Камчатки, 470 с.
- 4. Левашов В.К., Округин Б.В. (1984) Оценка физических условий образования сегрегаций самородного железа в базальтовом расплаве. Геохимия и минералогия мафитов и ультрамафитков Сибирской платформы. Якутск, с. 54–62.
- 5. Marakushev A.A. (1995) Nature of native metals formation. Dokl. RAS, vol. 341, No. 6, 807–812.
- 6. Карпов Г.А., Мохов А.В. (2004) Акцессорные самородные рудные минералы эруптивных пеплов андезитовых вулканов Камчатки. Вулканология и сейсмология, № 4, с. 41–49.
- Олейников Б.В., Округин А.В., Томшин М.Д. и др. (1985) Самородное металлообразование в платформенных базитах. (Под ред. В.В. Ковальского). Якутск: ЯФ СО АН СССР, 124 с.
- E.S. Persikov, P.G. Bukhtiyarov, L. Ya. Aranovich A.N., Nekrasov, O. Yu. Shaposhnikova (2019) Experimental modeling of formation of native metals (Fe, Ni, Co) in the earth's crust by the interaction of hydrogen with basaltic melts. //Geohemistry International, Vol. 57, No. 10, p. 1035–1044.
- 9. Рябов В.В., Павлов А.Л., Лопатин Г.Г. (1985) Самородное железо в сибирских траппах. Новосибирск: Наука СО РАН, 167 с.

FEATURES OF CRYSTALLIZATION OF ANDESITE MELT AT MODERATE HYDROGEN PRESSURES (EXPERIMENTAL STUDY)

E.S. Persikov¹, P.G. Bukhtiyarov¹, O.Y. Shaposhnikova¹, L. Ya. Aranovich², A.N. Nekrasov¹, S.A. Kosova

> ¹IEM RAS, Chernogolovka, ²IGEM RAS, Moscow persikov@iem.ac.ru

Abstract. Important problems of magma differentiation, the formation of native metals and ore formation processes in the earth's crust are increasingly associated with the active participation of hydrogen. In this paper, new experimental data on the crystallization of andesitic melts at high temperatures (900 – 1250 °C) and hydrogen pressures (10–100 MPa) were obtained, which clarify the possible role of hydrogen in the processes occurring in andesite melts in the earth's crust and during volcanism in strongly recovered conditions ($f(O_2) = 10^{-14}$). In crystallization experiments, it was found that the compositions of crystals (pyroxenes and plagioclases) formed in the experiment on crystallization of andesite melt under hydrogen pressure closely correspond to the compositions of crystals of lava flows of the Avacha volcano in Kamchatka. This result can be considered as an experimental confirmation of the participation of hydrogen in the volcanic process.

Keywords: and esite melt, hydrogen, pressure, temperature, native metal, crystallization, reducing conditions

УДК 550.89

РАСТВОРИМОСТЬ ВОЛЬФРАМИТА В АЛЮМОСИЛИКАТНОМ РАСПЛАВЕ

Сук Н.И., Котельников А.Р.

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка Московской обл. sukni@iem.ac.ru; kotelnik@iem.ac.ru

Аннотация. Экспериментальное изучение растворимости вольфрамита (Fe, Mn) WO_4 в алюмосиликатных расплавах различной щелочности при T = 1100 °C и P = 1 и 4 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H_2O выявило ее зависимость от агпаитности ((Na+K)/Al) расплава. При T = 1100 °C и P = 1 кбар растворимость вольфрамита увеличивается с повышением агпаитности расплава. При P = 4 кбар содержания вольфрама в алюмосиликатном стекле существенно возрастают, однако наблюдается обратная закономерность: содержание WO_3 в расплаве уменьшается с увеличением его коэффициента агпаитности, что связано с образованием кристаллов щелочных соединениям вольфрама. В водосодержащих системах наблюдается гетерогенность расплава в виде образования эмульсии, выражающейся в присутствии микроскопических капелек, обогащенных вольфрамом.

Ключевые слова: вольфрамит, алюмосиликатный расплав, эксперимент

Экспериментально изучалась растворимость вольфрамита (Fe, Mn) WO₄ в алюмосиликатных расплавах различной щелочности при T = 1100 °C и P = 1 и 4 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H₂O. Эксперименты проводились на установке высокого газового давления. Продолжительность экспериментов составила 5 суток. Исходным материалом служило наплавленное стекло гранитного состава разной агпаитности (0.9–2), а также природный вольфрамит. Состав образцов после экспериментов определялся методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа.

В результате эксперимента получен столбик стекла с кристаллами вольфрамита. После опытов агпаитность расплава уменьшалась по сравнению с исходной, что объясняется частичным перераспределением щелочей во флюидную фазу.

Было обнаружено, что при T = 1100 °C и P = 1 кбар растворимость вольфрамита зависит от состава алюмосиликатного расплава (рис. 1), немного увеличиваясь с повышением агпаитности расплава ((Na+K)/Al). При K_{agp} =1.02 содержание WO₃ составляет 1.61 мас.%, а при K_{agp} =1.26 увеличивается до 2.04 мас.%. Полученная зависимость может быть довольно хорошо описана уравнением:

у = 2.80567*exp((-0.17946)/(Х-0.69688)), где Х=(Na+K)/Al.

При P = 4 кбар растворимость вольфрамита в алюмосиликатном стекле существенно возрастает, однако наблюдается обратная закономерность: содержание WO₃ в расплаве уменьшается с увеличением его коэффициента агпаитности (Puc. 1). Это связано с возникновением новообразованных кристаллов, состав которых отвечает щелочным соединениям вольфрама (вольфраматам натрия и калия). В этом случае сосуществуют по крайней мере три фазы: расплав, кристаллы вольфрамита и вольфраматы натрия и калия, количество которых увеличивается с ростом агпаитности расплава, которая падает по сравнению с исходной. Зависимость растворимости вольфрамита в расплаве при данных параметрах может быть описана уравнением:

у = exp(6.58903+(-7.69689)*X+(2.72693)*X²), где X=(Na+K)/Al.

В водосодержащих системах наблюдалась гетерогенность расплава в виде образования эмульсии, выражающейся в присутствии микроскопических капелек, обогащенных вольфрамом. При 4 кбар образование эмульсии выражено наиболее четко (рис. 2). Иногда при закалке, по-видимому, происходит частичная кристаллизация с
образованием микрокристалликов. За счет этого в расплаве существенно возрастают содержания WO₃ (при 1 кбар до ~5 мас.%, а при 4 кбар до ~12 мас.%). Такой расплав можно рассматривать в качестве рудоносного.

Вероятно, это явление аналогично титанатно-силикатной жидкостной несмесимости, полученной ранее (Сук, 2007, 2012, 2017) в водосодержащих алюмосиликатных системах, содержащих рудные элементы (Ti, Nb, Sr, REE).

Чтобы выяснить состав образующихся эмульсионных капель, были проведены эксперименты в системе алюмосиликатный расплав – Na_2WO_4*2 H₂O при T = 1100 °C и P = 1 и 4 кбар. После опыта в образце наблюдались кристаллы практически чистого вольфрамата натрия с незначительной примесью калия, которые образовывали слой в нижней части столбика стекла, а в стекле присутствовали капли, по составу также отвечающие щелочному (натровому) вольфрамату с незначительной примесью калия, кальция и алюминия (Рис. 3). Это дает основания полагать, что состав эмульсионных капель аналогичен.

Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0004.



Рис. 1. Растворимость вольфрамита в расплаве, полученная при T=1100°C и давлении 1 и 4 кбар.





Рис. 2. Образования эмульсии в равновесии с кристаллами вольфрамита в водосодержащих системах при T=1100°С и P=4 кбар.



Рис. 3. Кристаллический слой и капли щелочного (натрового) вольфрамата, полученные в системе алюмосиликатный расплав – $Na_2WO_4*2 H_2O$ при T = 1100 °C и P = 4 кбар.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Сук Н.И. Экспериментальное исследование щелочных магматических алюмосиликатных систем в связи с генезисом редкоземельно-ниобиевых лопаритовых месторождений. Докл. АН. 2007. Т. 414. № 2. С. 249–252.
- 2. Сук Н.И. Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических алюмосиликатных системах, содержащих Ti, Nb, Sr, REE и Zr (эксперимент). Петрология. 2012. Т. 20. № 2. С. 156–165.
- 3. Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах. 2017. М.: «КДУ», «Университетская книга». 238 с.

WOLFRAMITE SOLUBILITY IN ALUMINOSILICATE MELT

Suk N.I., Kotelnikov A.R.

Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district sukni@iem.ac.ru; <u>kotelnik@iem.ac.ru</u>

Abstract. Experimental study of the solubility of wolframite (Fe, Mn) WO₄ in aluminosilicate melts of different alkalinity at T = 1100 °C and P = 1 and 4 kbar under dry conditions and in the presence of 10 wt. % H2O revealed its dependence on the agaiticity ((Na+K)/Al) of the melt. At T = 1100 °C and P = 1 kbar, the solubility of wolframite increases with an increase in the agaiticity of the melt. At P = 4 kbar, the content of tungsten in aluminosilicate glass increases significantly, but the opposite pattern is observed: the content of WO₃ in the melt decreases with an increase in its agaitic coefficient, which is associated with the formation of crystals of alkaline tungsten compounds. In water-containing systems, melt heterogeneity is observed in the form of emulsion formation, which is expressed in the presence of microscopic droplets enriched in tungsten.

Keywords: wolframite, aluminosilicate melt, experiment

УДК 550.89

ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ЛОПАРИТА В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

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

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка Московской обл. sukni@iem.ac.ru; <u>kotelnik@iem.ac.ru</u>

Аннотация. Растворимость лопарита в алюмосиликатных расплавах различного состава экспериментально изучалась при T=1200 и 1000°C и P=2 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас.% H_2O на установке высокого газового давления продолжительностью 1 сут. Исходным материалом служили предварительно наплавленные искусственные стекла малиньитового, уртитового и эвтектического альбит-нефелинового состава, а также природный лопарит Ловозерского массива. Выявлена зависимость растворимости лопарита от состава алюмосиликатного расплава (Ca/(Na+K), (Na+K)/Al). Оценены коэффициенты разделения ряда элементов между силикатным расплавом и кристаллами лопарита (K_i=C_i^{melt}/C_i^{lop}).

Ключевые слова: эксперимент, лопарит, алюмосиликатный расплав

Растворимость лопарита в алюмосиликатных расплавах различного состава экспериментально изучалась при T=1200 и 1000°C и P=2 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас.% H_2O на установке высокого газового давления продолжительностью 1 сут. Исходным материалом служили искусственные стекла эвтектического альбит-нефелинового малиньитового, уртитового И состава, предварительно наплавленные при T=1450°C в печи с хромит-лантановыми нагревателями в платиновых тиглях в течение 2 час., а также природный лопарит (Na, Ce, Ca)₂(Ti, Nb)₂O₆) Ловозерского массива.

Составы образцов после экспериментов определялись на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Чехия), оснащенном энергодисперсионным (INCAxsight) и кристалл-дифракционным (INCA wave) рентгеновскими спектрометрами (Англия, Оксфорд). Использовалась программа качественного и количественного анализа INCA Energy 450. Анализ образцов выполняли с использованием как энергодисперсионного (на основные породообразующие элементы), так и кристалл-дифракционного (на Sr, Nb, La, Ce, Nd) спектрометров.

Экспериментальные результаты. После опытов в образце наблюдалось стекло с кристаллами лопарита. В процессе опытов алюмосиликатный расплав насыщался элементами, характерными для лопарита. При этом в малиньитовом расплаве при $T=1200^{\circ}$ C и P=2 кбар наблюдалось образование на кристаллах лопарита каемок, отличающихся по составу от лопарита (рис. 1а). В каймах уменьшаются содержания Na₂O, SrO, Nb₂O₅, в меньшей степени TiO₂. За счет этого увеличиваются относительные содержания редкоземельных элементов. Это свидетельствует о том, что из лопарита в щелочной расплав Ti, Na, Sr, Nb мигрируют легче, чем REE. В водосодержащих системах кайма выражена лучше, чем в сухих системах.

Об этом также свидетельствуют и оценки коэффициентов разделения элементов между кристаллами лопарита и расплавом (C_i^{melt}/C_i^{lop} , где С – концентрации оксидов в мас. %). Для более корректных расчетов использовались значения, полученные в результате пересчетов анализов стекол для сухих систем на 100 мас.%, а анализов водосодержащих стекол для систем альбит-нефелинового состава на 95 мас.%. В расплаве малиньитового и альбит-нефелинового состава при T =1000°C и P = 2 кбар средние значения коэффициентов разделения для TiO₂ одинаковы (0.067), а для SrO отличаются

незначительно: соответственно 0.315 (в расплаве малиньитового состава) и 0.328 (в расплаве альбит-нефелинового состава). Для Nb₂O₅, La₂O₃, Ce₂O₃ и Nd₂O₃ средние значения коэффициентов разделения значительно меньше в экспериментах с расплавом, соответствующим составу альбит-нефелиновой эвтектики: K_{Nb2O5} = 0.039(0.080), K_{La2O3} =0.024(0.045), K_{Ce2O3} =0.023(0.043), K_{Nd2O3} =0.022(0.053). В скобках приводятся значения для экспериментов с расплавом малиньитового состава. Для экспериментов с 0.016 и 0.017 соответственно), значения коэффициентов разделения для TiO₂ (0.038) и SrO (0.276) меньше, а для Nb₂O₅ больше (0.057), чем для расплавов, отвечающих составу альбит-нефелиновой эвтектики.



a

б

Рис. 1. Каймы, образованные на кристаллах лопарита в экспериментах с малиньитовым расплавом (а) и образование кристаллов титаносиликатов редких земель вокруг зерен лопарита в расплаве, отвечающем составу альбит-нефелиновой эвтектики (б) при T=1200°C и P=2 кбар.

При T=1200°C и P=2 кбар наблюдается аналогичная закономерность. Средние значения коэффициентов разделения уменьшаются в расплавах, отвечающих составу альбит-нефелиновой эвтектики: $K_{TiO2} = 0.071(0.103)$, $K_{SrO} = 0.112(0.122)$, $K_{Nb2O5} = 0.052(0.092)$, $K_{La2O3} = 0.006(0.013)$, $K_{Ce2O3} = 0.023(0.051)$, $K_{Nd2O3} = 0.016(0.039)$. В скобках приводятся значения для экспериментов с расплавом малиньитового состава.

В расплаве, по составу отвечающем альбит-нефелиновой эвтектике, наблюдалось образование кристаллов титаносиликатов редких земель (Рис. 16), а иногда и титанониобатов редких земель, нарастающих на кристаллы лопарита. По-видимому, образование таких кристаллов, а также каемок вокруг зерен лопарита может свидетельствовать об инконгруэнтном растворении лопарита в распла вах.

Растворимость лопарита можно оценить путем определения суммы оксидов элементов, присущих только лопариту (TiO₂, Nb₂O₅, SrO, La₂O₃, Ce₂O₃, Nd₂O₃) в стекле, полученном в результате проведения эксперимента. Присутствие воды на растворимость лопарита влияния практически не оказывало. По проведенным оценкам растворимость лопарита в расплаве малиньитового состава при T=1000°C и P=2 кбар в среднем составляет ~ 6 мас.%, в расплаве, соответствующем составу альбит-нефелиновой эвтектики – в среднем ~ 5.3 мас.%, а в расплаве, соответствующем составу уртита ~ 3.7 мас.%. При T = 1200 °C и P = 2 кбар в малиньитовом расплаве это значение в среднем составляет ~6.7 мас.%, а в расплаве, соответствующем составу альбит-нефелиновой эвтектики ~ 4.6 мас.%. Таких значений растворимости недостаточно для объяснения

содержания лопарита в малиньитовом горизонте, к которому приурочены богатые лопаритовые руды Ловозерского щелочного массива. Содержание лопарита в малиньите достигает 20–25 %. Полученные данные могут объяснять присутствие в породах только акцессорного лопарита.

Установлено, что растворимость лопарита зависит от состава алюмосиликатного расплава: она возрастает с ростом агпаитности расплава ((Na+K)/Al) и с увеличением отношения Ca/(Na+K). Для того, чтобы провести более корректное сравнение составы полученных экспериментальных стекол были пересчитаны на формулы в пересчете на 50 атомов кислорода. На рис. 2 представлены зависимости содержаний элементов, присущих лопариту от состава алюмосиликатного расплава. Содержания Σ (RE+Ti) (Ti+Nb+Sr+La+Ce+Nd) в стекле немного возрастают при повышении температуры. Аналогичным образом ведут себя содержания титана и ниобия (рис. 3) в расплаве, увеличиваясь с ростом температуры. Содержания *SREE* = (La+Ce+Nd) в стекле при 1000°C и в сухих системах при 1200°С практически одинаковы, однако в водосодержащих расплавах при 1200°С они уменьшаются (Рис. 4). Вероятно, это связано с более интенсивным образованием титаносиликатов редких земель.

В водосодержащих системах постоянно наблюдалось образование микроэмульсии, выражающейся в присутствии мелких капелек, обогащенных элементами, характерными для лопарита. По-видимому, это является проявлением титанатно-силикатной жидкостной несмесимости, которая была получена ранее (Сук, 2007, 2012, 2017) в водосодержащих алюмосиликатных системах, содержащих рудные элементы (Ti, Nb, Sr, REE). Наличие эмульсии затрудняло проведение анализа стекол, составы которых определялись в наиболее чистых участках расплава.

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

Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0004.



Рис. 2. Зависимость растворимости лопарита от Ca/(Na+K) алюмосиликатного расплава (а) и от агпаитности ((Na+K)/Al) алюмосиликатного расплава (б). Σ (RE+Ti) = Ti+Nb+Sr+La+Ce+Nd, форм. ед. 1 – T=1000°C, P=2 кбар; 2 – T=1200°C, P=2 кбар.



Рис. 3. Зависимость содержаний титана (а) и ниобия (б) от агпаитности ((Na+K)/Al) алюмосиликатного расплава (форм. ед.). 1 – T=1000°C, P=2 кбар; 2 – T=1200°C, P=2 кбар.



Рис. 4. Зависимость содержаний суммы редкоземельных элементов (∑REE) от Ca/(Na+K) алюмосиликатного расплава (а) и от агпаитности ((Na+K)/Al) алюмосиликатного расплава (б) (форм. ед.). 1 – T=1000°C, 2 кбар; 2 – T=1200°C, P=2 кбар (сухие системы); 3 – T=1200°C, P=2 кбар (водосодержащие системы).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Сук Н.И. Экспериментальное исследование щелочных магматических алюмосиликатных систем в связи с генезисом редкоземельно-ниобиевых лопаритовых месторождений. Докл. АН. 2007. Т. 414. № 2. С. 249–252.
- 2. Сук Н.И. Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических алюмосиликатных системах, содержащих Ti, Nb, Sr, REE и Zr (эксперимент). Петрология. 2012. Т. 20. № 2. С. 156–165.
- 3. Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах. 2017. М.: «КДУ», «Университетская книга». 238 с.

FEATURES OF LOPARITE DISSOLUTION IN ALUMINOSILICATE MELTS

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

Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district sukni@iem.ac.ru; kotelnik@iem.ac.ru

Abstract. The solubility of loparite in aluminosilicate melts of various compositions was experimentally studied at T=1200 and 1000 °C and P=2 kbar under dry conditions and in the presence of 10 wt.% H₂O in a high gas pressure vessel with a duration of 1 day. The initial material was previously melted glasses of malignite, urtite and eutectic albite-nepheline composition, as well as natural loparite of the Lovozero massif. The dependence of the solubility of loparite on the composition of the aluminosilicate melt (Ca/(Na+K), (Na+K)/Al) has been revealed. Partition coefficients of a number of elements between silicate melt and loparite crystals (K_i=C_i^{melt}/C_i^{lop}) were estimated.

Keywords: experiment, loparite, aluminosilicate melt

УДК 552.13

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТИЧНОГО ПЛАВЛЕНИЯ ГРАНАТ-ДВУСЛЮДЯНОГО СЛАНЦА С УЧАСТИЕМ ГРАФИТА ПРИ ДАВЛЕНИИ 5 КБАР И ТЕМПЕРАТУРЕ 900°С

Ходоревская Л.И., Косова С.А., Сафонов О.Г., Вирюс А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН) Черноголовка, Московская область. <u>khodorevskaya@mail.ru</u>

Аннотация. Целью работы являлось исследование процессов плавления протолита, содержащего графит. Представлены результаты экспериментов по частичному плавлению гранат-двуслюдяного (с Qtz, Ap, Ilm) сланца, содержащего 4 мас.% H₂O, в присутствии 0–20 мас. % графита при давлении 5 кбар и температуре 900 °C. Минеральные ассоциации образцов после экспериментов включают кварц, гранат, апатит, ильменит, а также новообразованные продукты перитектических реакций – расплав, калиевый полевой шпат, шпинель, жедрит и силлиманит. Отношение Fe³⁺/(Fe³⁺+Fe²⁺) в Fe-Mg минералах (ильмените, шпинели и жедрите) уменьшается с увеличением содержания графита, отражая усиление восстановительных условий. Предварительные данные показывают также, что более восстановительные условия (при большем содержании графита) способствуют увеличению отношения Na/K в расплавах.

Ключевые слова: гранат-двуслюдяной метапелит, дегидратационное плавление, графит, гранитоидные расплавы, флюиды

Графит является важнейшей составляющей метаморфических (главным образом, метаморфизма гранитообразования метаосадочных) пород В областях И В континентальной коре. Его окисление в ходе метаморфических реакций, включая реакции частичного плавления, часто рассматривается как возможный «внутренний» источник СО2 – типичного компонента флюидов в условиях высокотемпературного метаморфизма. Преобразование графита в CO₂ при T-P параметрах зависит от f_{O2}. При отсутствии внешнего буферирования окислительно-восстановительные условия контролируются наличием в системе H₂O и / или содержанием Fe³⁺, ведущими концентраторами которых в метаосадочных породах являются слюды.

Целью работы являлось исследование процессов плавления гранат-двуслюдяного (с Qtz, Ap, Ilm) сланца в зависимости от варьирующего содержания С-О-Н компонентов во флюиде, в условиях насыщения системы углеродом в виде графита. В изученной системе состав флюидной фазы определяется H₂O, образующейся при разложении биотита и мусковита, и различным содержанием графита.

Эксперименты проводились по ампульной методике на установках высокого газового давления при 900°С, P = 5 кбар. В вертикально расположенную ампулу диаметром 3 мм и высотой 10–12 мм помещалось 25–40 мг сланца, тщательно перемешанного с графитом. Сланец состоял из мусковита (43 %), кварца (30 %), биотита (13 %), граната (10 %), ~1.5 % апатита и ~1.5 % ильменита (минеральный и химический состав породы представлен в работе Митяева и др., 2022). Количество добавленного графита составляло от 0 до 20 % от массы навески сланца. Наименьшее количество графита в системе составляло 4 % от навески, т. е., состав флюида формировался в условиях равновесия графит + флюид (Данилов, 2005). Ампулы заваривались с помощью электродуговой сварки PUK-04 в среде аргона и выдерживались в режиме опытов 7 суток. Летучесть кислорода в опытах не контролировалась, предполагалось, что этот параметр буферировался фазовыми ассоциациями. После опытов ампулу вскрывали, извлеченную твердую навеску помещали

в контейнер, заливали эпоксидной смолой, полировали и анализировали. Составы минеральных фаз изучались методом локального рентгеноспектрального микроанализа с применением сканирующих электронных микроскопов «CamScan MV2300» (VEGA TS 5130MM) и Tescan VEGA-II XMU, оснащенных энерго-дисперсионными спектрометрами INCA Energy 450. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка 150–400 пА, время набора спектра 70 с для разных фаз. Образующиеся в опытах расплавы анализировались как в точках (область возбуждения могла достигать 5 мкм в диаметре), так и по площадкам размером $10 \times 10 - 20 \times 20$ мкм. Как правило, результаты анализов совпадали.



Рис. 1. С-О-Н диаграмма с изотермой поверхности насыщения при 900°С и 5 кбар (Данилов, 2005). Кружки – состав исходного флюида в экспериментах.

В треугольнике составов флюида С-О-Н (Рис. 1) выпуклая линия отражает поверхность насыщения системы графитом и отделяет две области составов: двухфазную и однофазную, в которых в стабильном равновесии находятся флюид с графитом и области, гомогенный флюид. Граница, разделяющая ЭТИ представляет собой уровень насыщения углеродом для данных значений температуры и давления. Состав флюида, равновесного с графитом, соответствует точке на линии насыщения, образованной при пересечении ее прямой, выходящей из угла С и проходящей через состав системы S. Соответственно, все составы из двухфазной области, обладающие одинаковым О/Н отношением, будут иметь одинаковый равновесный состав флюида (Данилов, 2005). В наших экспериментах все проведенные опыты с графитом находятся в поле двухфазного флюида (рис. 1) Состав флюидной фазы в проведенных опытах лежит на прямой C-H₂O (O/H=1/2), где опыт 13D отражает состав флюида при отсутствии графита в системе. Расчетные данные (Данилов, 2005) показывают, что при 900°С и 5 кбар состав флюида следующий: X_{H2O} = 0.66, X_{CO2} = 0.14, X_{CH4}= 0.14, X_{CO}=0.03, X_{H2}=0.02, а вариации содержания графита в исходной смеси не влияет на состав равновесного флюида. Однако они определяют активность воды и, соответственно, f₀₂, согласно равновесию $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$. В наших опытах наиболее доступным индикатором, характеризующим фугитивность O₂, является соотношение Fe²⁺/Fe³⁺ в шпинелях, ильменитах и ортоамфиболах.

Результаты экспериментов

Кварц, гранат, апатит, ильменит из исходного метапелита остаются после опытов, тогда как биотит и мусковит отсутствуют. Новообразованными фазами являются герцинит-магнетитовая шпинель (Hc), расплав (Gl), силлиманит (Sill), калиевый полевой шпат (Kfs) и ортоамфиболы (oHbl).



Рис. 2. Продукты опытов в обратно-рассеянных электронах (BSE): а – цепочки герцинитмагнетитовой шпинели вокруг граната, Gl, Ilm, Q (опыт 14D, 4 мас. % графита); б – игольчатые и призматические кристаллы жедрита среди продуктов закалки расплава Gl, Q (опыт 16D, 20 мас.% графита).

Герцинит-магнетитовая шинель образует цепочки вокруг альмандинового граната на его контакте с расплавом (Рис. 2а). В продуктах опыта без графита редкие пластинки Kfs и игольчатые кристаллы Sill размером до 20 мкм заключены в стекло. С увеличением содержания графита размеры кристаллов Sill заметно уменьшаются. Мелкие, редкие, удлиненные кристаллы амфибола (oHbl), близкого по составу к жедриту Na_x(Mg, Fe²⁺, Mn)_{7-y} Al_y(Si_{8-x-y}Al_{x+y}O₂₂) (OH, F, C1)₂ почти отсутствуют в опытах без графита (1–2 зерна), но в опытах с 20 % графита их количество значительно возрастает (Рис. 26).

С увеличением содержания графита в стартовых смесях во всех Fe-Mg минералах уменьшается отношение $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+})$ (Рис. 3а-в).



Рис. 3. Вариации отношения Fe³⁺/(Fe³⁺+Fe²⁺) в ильмените (а), ортоамфиболе (б) и шпинели (в) с увеличением содержания графита.

Таким образом, уменьшение отношения $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+})$ в железосодержащих минералах доказывает, что увеличение содержания графита в системе приводит к усилению восстановительных условий, что позволяет исследовать составы расплавов в зависимости от режима f_{O2} .

Данные Митяева и др. (2022) свидетельствуют о том, что плавление гранатдвуслюдяного метапелита начинается в интервале 750 – 800°С. Наши эксперименты при 900°С и близком давлении, показывают, что частичное плавление данного сланца проходило за счет перитектических реакций с участием биотита и мусковита с образованием ~50–60 % расплава. Расплав содержит 70–74 мас. % SiO₂ и 13–16 мас. % Al₂O₃ (в пересчете на безводный остаток). Отношение FeO/(FeO + MgO) = 0.8 - 0.9 почти не меняется при изменении содержания графита в системе. Близкие значения данного отношения объясняются тем, что при заданных параметрах образование расплава определялось единственной реакцией: Bt + Ms + Qz \rightarrow расплав + Kfs + Spl + oHbl + Sill при всех содержаниях графита. Образование одних и тех же Fe-Mg минералов (шпинель, жедрит), а также ильменит, присутствующий в исходной навеске, концентрируют в себе большую часть Fe и Mg, определяя содержания этих элементов и в расплавах.



Рис. 4. Изменение Na₂O/(Na₂O+K₂O) (a) и SiO₂ (б) (мас.%) с изменением содержания графита

Индекс MALI = (K₂O + Na₂O) – CaO (Frost et al., 2001) в среднем возрастает от 7 до 14 с ростом содержания графита. Это связано с тем, что содержание CaO в расплаве определяется участием апатита в реакциях плавления. В отсутствие графита апатит участвует в плавлении, в то время как увеличение содержания графита не способствует плавлению апатита, так что содержания CaO в расплавах понижаются, увеличивая индекс MALI.

На рис. 4 показано, как меняется отношение Na₂O/(Na₂O+K₂O) (a) и SiO₂ (б) в расплавах при разном содержании графита в опытах. Видно, что с усилением восстановительных условий расплавы становятся более натровыми. Возможно, обусловленное увеличением содержания графита уменьшение f_{O2}, в опытах, стабилизирует калиевый полевой шпат относительно расплава. Содержание SiO₂ в расплавах варьирует в интервале 70-75 мас. %, слабо уменьшаясь с ростом содержания графита в системе. Возможно это связано с тем, что с увеличением содержания графита в системе увеличивается концентрация углеродсодержащих компонентов в расплаве, таких как молекулярный CO₂ и / или группы CO₃²⁻, что вызывает частичную полимеризацию алюмосиликатной сетки путем образования комплексов с катионами-модификаторами (Mysen et al., 1982). Этот эффект коррелирует с увеличением отношения Na₂O/(Na₂O+K₂O), что совпадает с положительным эффектом Na₂O и общей щелочности на растворимость CO_2 в силикатных расплавах (напр. Ni, Keppler, 2013).

Источники финансирования: госзадание ИЭМ РАН (FMUF-2022–0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Данилов Б.С. Физико-химическое моделирование влияния флюидного режима на процессы метаморфизма базитов: дис. Иркутск: [СО РАН, Ин-т зем. коры], 2005. 145 с.
- 2. Митяев А.С., Сафонов А.Г., Варламов Д.А., ван Ринен Д.Д., Сердюк А.А., Аранович Л.Я. Частичное плавление бесплагиоклазового гранат-двуслюдяного метапелита как модель образования ультракалиевых кислых магм в условиях континентальной коры // Докл. АН. 2022. Т. 507. № 2. С. 95–103.
- 3. Frost B.R., Barnes C.G., CollinsW.J. et al. A geochemical classification for granitic rocks // J. Petrol. 2001. V. 42. P. 2033–2048.
- 4. Mysen B.O., Virgo D., Seifert F.A. The structure of silicate melts: implications for chemical and physical properties of natural magma //Reviews of Geophysics. 1982. T. 20. №. 3. C. 353–383.
- 5. Ni H., Keppler H. Carbon in silicate melts // Reviews in Mineralogy and Geochemistry, V. 75, P. 251–287.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE GRAPHITE-MEDIATED PARTIAL MELTING OF TWO-MICA SCHIST AT A PRESSURE OF 5 KBAR AND A TEMPERATURE OF 900°C

Khodorevskaya L.I., Kosova S.A., Safonov O.G., Viryus A.A.

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

Abstract. The aim of our project was to study graphite-bearing protolith melting. The results of experiments on the partial melting of garnet-two-mica (with Qtz, Ap, Ilm) schist containing 4 mas.% H2O in the presence of 0–20 mas. % graphite at a pressure of 5 kbar and a temperature of 900 °C, are reported. The mineral associations of samples after the experiments include quartz, garnet, apatite, ilmenite and the newly-formed products of peritectic reactions, such as melt, K-feldspar, spinel, gedrite and sillimanite. Fe3+/(Fe3++Fe2+) ratio in Fe-Mg minerals (ilmenite, spinel and gedrite) decreases with an increase in graphite abundance, indicating more intensive reducing conditions. Preliminary data also show that more reducing conditions (when graphite is more abundant) contribute to a higher Na/K ratio in melts.

Keywods: garnet-two-mica metapelite; dehydration melting; graphite; granitoid melts; fluids

УДК 550.42

О РАСТВОРИМОСТИ ТАНТАЛИТА В МОДЕЛЬНЫХ КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ РАСПЛАВАХ

Чевычелов В.Ю.

ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская область <u>chev@iem.ac.ru</u>

Аннотация. Представлены экспериментальные данные по растворимости танталита в водонасыщенных гранитоидных расплавах с различным содержанием глинозема и щелочей при T = 650 - 850 °C и P = 100 МПа. Показано, что максимальное содержание Та в расплаве всегда выше содержания Nb. При изменении состава расплава от щелочного до обогащенного Al₂O₃ содержания Ta и Nb уменьшаются на 1–2 порядка. Одновременно значительно понижается Nb/Ta отношение (от ~0.8–0.7 до ~0.4–0.1). Данный эффект усиливается при понижении температуры. Поэтому, вероятно, что именно в глиноземистых гранитных расплавах понижение температуры может приводить к существенному разделению Ta и Nb. При этом в процессе кристаллизации Nb будет уходить в минеральные фазы, а Ta до последнего оставаться в расплаве. Показано, что эффективная растворимость Ta в расплаве практически не зависит от состава растворяемого минерала в ряду колумбит – танталит. Вместе с тем эффективная растворимость Nb существеннои изменяется.

Ключевые слова: растворение; танталит; кислые и щелочные гранитоидные расплавы; эксперимент

Использованная в экспериментах диффузионная методика заключалась в растворении в расплаве минерала (танталита), который являлся источником диффундирующих в расплав компонентов, И последующем микрозондовом определении состава приконтактовой зоны расплава. Метод заключается в измерении содержаний компонентов вдоль диффузионных профилей растворения в расплаве. Эти профили располагают перпендикулярно к границе минерал – расплав. Растворение танталита в гранитоидном расплаве лимитируется диффузионными процессами, вследствие довольно низких коэффициентов диффузии Та и Nb. Существование контакта расплав – минерал обеспечивает постоянство концентрации диффундирующих компонентов на границе раздела. При постоянных Р-Т условиях, пока существует кристаллическая фаза, состав расплава на границе с ней существенно не изменяется и соответствует составу ликвидуса на диаграмме состояния системы гранитный расплав – растворяемый минерал.

Таблица 1. Химические составы, мольные отношения и нормативные составы модельных флюидонасыщенных кислых и щелочных гранитоидных расплавов.

мас. %, норм. 100 %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	A/NK ¹	N/K^1	SiO ₂ , мол.%	Qz^2	Ab^2	Or ²	Ns ²	Crn ²
Щелочной состав (<i>Grn</i> -0.64)	75.11	11.87	7.92	5.11	0.64	2.36	80.7	29.2	32.6	30.2	8.0	-
Субглиноземистый состав (<i>Grn</i> -1.10)	73.56	16.14	6.27	4.03	1.10	2.36	80.2	21.7	53.1	23.8	-	1.5
Обогащенный глиноземом состав (Grn-1.70)	72.85	19.22	4.83	3.11	1.70	2.36	80.2	32.9	40.9	18.4	-	7.9

 1 А/NК – индекс насыщения алюминием = мол. Al₂O₃/(Na₂O+K₂O). N/К – мол. Na₂O/K₂O.

² Индексы миналов: *Qz* – кварц, *Ab* – альбит, *Or* – ортоклаз, *Ns* – силикат натрия (в реальных породах – эгирин и Na-амфиболы), *Crn* – корунд (в реальных породах – топаз).

Полученные диффузионные профили были аппроксимированы с помощью экспоненциальных уравнений, и затем были рассчитаны предельные концентрации Та, Nb, Mn и Fe в расплаве непосредственно на границе с минералом, которые соответствуют эффективной растворимости этих компонентов в расплаве. Состав растворяемого в расплавах <u>танталита</u>, из гранитных пегматитов Боливии, был следующий (мас. %): 10.5MnO, 6.6FeO, 42.9Ta₂O₅, 37.9Nb₂O₅, 1.7TiO₂, 0.4SnO₂.

Основные эксперименты по изучению растворимости танталита в модельных флюидонасыщенных гранитоидных расплавах проводились на установке «Сосуд высокого газового давления с внутренним нагревом» при T = 650, 750 и 850° С (погрешность до $\pm 5^{\circ}$ С) и P = 100 МПа (погрешность до ± 1 МПа). При снаряжении опытов на дно ампулы заливали 2-3 мг 0.2н раствора НF, чтобы расплав в условиях эксперимента оставался флюидонасыщенным. Затем засыпали порошок стекла, внутри которого помещали кусочек кристалла танталита, как бы делая «сэндвич»: стекло – минерал – стекло. Весовое отношение раствор/(стекло +минерал) составляло 0.03–0.07. Засыпанную смесь уплотняли, ампулу продували Ar и заваривали, контролируя каждый этап прецизионным взвешиванием с точностью 10^{-5} г. В процессе опыта порошок стекла плавился, и танталит диффузионным путем растворялся в алюмосиликатном расплаве. Опыты проводились в заваренных Au ампулах, их длительность составляла 3-7 сут в зависимости от температуры.

Изменение щелочности-глиноземистости (Al₂O₃/(Na₂O+K₂O+MnO+FeO) =A/NKMF) в составе модельного гранитоидного расплава оказывает значительное влияние на эффективную растворимость Та и Nb (рис. 1а-в). В щелочном расплаве растворимость максимальна и достигает при T =850°C ~4.3 мас. % Та и ~3.0 мас. % Nb, в субглиноземистом расплаве она снижается в 4–5 раз до ~1.1 -1.0 мас. % Та и ~0.6 мас. % Nb и, наконец, в обогащенном глиноземом расплаве растворимость уменьшается еще в 2-3 раза до ~0.4 -0.5 мас. % Та и ~0.2 мас. % Nb. Отметим, что, с уменьшением содержания оксидов щелочных элементов и увеличением глинозема (увеличением A/NKMF), содержание Nb в расплаве снижается заметно быстрее, чем Та. В результате разница между содержаниями Та и Nb возрастает. Так слева на рис. 1а-в (в щелочной области) линии Та и Nb расположены рядом, а в правой части этих рисунков (в области богатой глиноземом) они заметно расходятся. Соответственно, изменяется и величина Nb/Ta отношения в расплаве. При этом, так как содержание тантала в танталите выше ниобия, то Nb/Ta отношение всегда меньше 1 и изменяется от ~0.8 -0.6 в щелочном расплаве до ~0.6 -0.1 – в субглиноземистом и ~0.45 -0.07 - в обогащенном глиноземом составах. Содержания Мп и Fe в расплаве тоже уменьшаются при изменении состава расплава от щелочного (~1.1 -0.6 мас. % Мп и ~2.1 -1.0 мас. % Fe) до субглиноземистого (~0.6 -0.2 мас. % Мп и ~1.0 -0.4 мас. % Fe) и обогащенного глиноземом (~0.4 -0.2 мас. % Mn и ~0.4 -0.2 мас. % Fe).

Температурная зависимость растворимости танталита положительная, но она выражена слабее, чем составная зависимость, особенно для Та. Наиболее заметно температурная зависимость выражена при субглиноземистом расплаве, в котором с понижением температуры от 850 до 650°С максимальные содержания Nb уменьшаются от ~0.6 до ~0.05 мас. %, а Ta – от ~1.1 до ~0.4 мас. %. С падением температуры в субглиноземистом и обогащенном глиноземом расплавах содержание Nb снижается заметно быстрее, чем Ta. При этом Nb/Ta отношение уменьшается соответственно от ~0.6 до ~0.1 в субглиноземистом и от ~0.45 до ~0.07 в обогащенном Al₂O₃ расплавах.

Взаимное расположение линий содержаний Та и Nb на рисунках 1а-в существенно различается, если сравнивать полученные при растворении танталита данные с результатами по растворению колумбита из (Чевычелов и др., 2010). При растворении танталита, в составе которого тантала больше, чем ниобия, содержание Та в расплаве выше Nb во всех исследованных расплавах. В то же время при растворении колумбита, в котором ниобий преобладает над танталом, содержание Та в расплаве выше Nb при *T*

=750 -850°C только в сильноглиноземистых расплавах при A/NKMF более 1.5–1.6, а при T =650°C – при A/NKMF более 0.9 как в субглиноземистых, так и в обогащенных глиноземом расплавах.





Рис. 1. Эффективные растворимости Та и Nb при растворении танталита в гранитоидных расплавах с различной щелочностью – глиноземистостью при P=100 МПа, (а) T =850°C, (б) 750°C и (в) 650°C (залитые значки, сплошные линии). Для сравнения приведены результаты по растворению колумбита (Чевычелов и др., 2010; незалитые значки с точкой, точечно-пунктирные линии), а также на рис. 1а экспериментальные данные по растворению чистых MnNb₂O₆ и MnTa₂O₆ в гранитных расплавах при T=800°C и P =200 МПа (Linnen, Keppler, 1997; незалитые значки с крестом, точечно-пунктирные линии).

Как показано на рисунке 1а, при $T = 850^{\circ}$ С и P = 100 МПа эффективная растворимость Та практически одинакова при растворении, как танталита, так и колумбита в модельных гранитоидных расплавах во всем изученном диапазоне A/NKMF от ~0.8 до ~1.6. Более того в области щелочных составов (A/NKMF от ~0.6 до ~0.9) данные по танталиту и колумбиту довольно близки с данными по растворимости чистого танталита, MnTa₂O₆, в модельных гранитных расплавах другого состава при $T = 800^{\circ}$ C и P = 200 МПа (Linnen, Keppler, 1997). Все три рассматриваемые серии экспериментов аппроксимированы экспоненциальной функцией, рассчитанной с помощью программы OriginPro. Формулы расчета приведены на рисунках 2а-в. С понижением температуры до 750°С (рис. 2б) совпадение данных по танталиту и колумбиту в щелочных составах (A/NKMF ~0.7 -1.1) очень хорошее, а в обогащенных глиноземом составах растворимости Та совпадают между собой в пределах ошибки. Наконец, при 650°С (рис. 2в) такое совпадение данных в щелочных составах (A/NKMF ~0.6 -1.1) практически идеальное, а в обогащенных глиноземом составах эффективная растворимость Та при растворении танталита выше данных, полученных при растворении колумбита (рис. 2в). Возможно, это связано с низкими содержаниями Та в расплаве в этих условиях и поэтому более высокими относительными погрешностями анализа.

Эффективная растворимость Nb в расплаве, в отличие от Ta, существенно изменяется в зависимости от того, какой минерал: танталит или колумбит, растворяется в расплаве. В случае одинаковой щелочности – глиноземистости расплава при растворении колумбита растворимость Nb всегда выше, чем при растворении танталита. На рисунке 1a и 1б линии растворимости Nb, построенные по экспериментам с растворением танталита, расположены ниже и параллельно таковым линиям из экспериментов с растворением колумбита.





Рис. 2. Аппроксимации с помощью экспоненциальных функций приведенных на рис. 1 зависимостей эффективной растворимости Та. Формулы расчета даны на графиках. *С*_{Та} – содержание Та в расплаве, A/NKMF – мол. Al₂O₃/(Na₂O+K₂O+MnO+FeO).

Условные обозначения в подписи к рис. 1.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Чевычелов В.Ю., Бородулин Г.П., Зарайский Г.П. Растворимость колумбита (Mn, Fe) (Nb, Ta)₂O₆ в гранитоидных и щелочных расплавах при 650–850°С и 30–400 МПа: экспериментальные исследования // Геохимия. 2010. № 5. С. 485–495.
- 2. Linnen R.L., Keppler H. Columbite solubility in granitic melts: consequences for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in the Earth's crust //Contrib. Mineral. Petrol. 1997. V. 128. P. 213–227.

ON THE DISSOLUTION OF TANTALITE IN MODEL ACIDIC AND ALKALINE MELTS

Chevychelov V. Yu.

IEM RAS, Chernogolovka, Moscow district chev@iem.ac.ru

Abstract. Experimental data on the solubility of tantalite in water-saturated granitoid melts with different contents of alumina and alkalis at T = 650 -850 °C and P = 100 MPa are presented. It is shown that the maximum Ta content in the melt is always higher than the Nb content. When the composition of the melt changes from alkaline to enriched in Al₂O₃, the contents of Ta and Nb decrease by 1–2 orders of magnitude. At the same time, the Nb/Ta ratio decreases significantly (from ~0.8–0.7 to ~0.4–0.1). This effect is enhanced with decreasing temperature. Therefore, it is likely that it is in alumina-enriched granite melts that a decrease in temperature can lead to a significant separation of Ta and Nb. In this case, in the process of crystallization, Nb will go into mineral phases, while Ta will remain in the melt until the last. It is shown that the effective solubility of Ta in the melt is practically independent of the composition of the dissolving mineral in the columbite-tantalite series. At the same time, the effective solubility of Nb changes significantly.

Keywords: dissolution; tantalite; acidic and alkaline granitoid melts; experiment

УДК 550.42

О РАСТВОРЕНИИ ТА-NB МИНЕРАЛОВ В ГРАНИТОИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Чевычелов В.Ю., Вирюс А.А.

ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская область <u>chev@iem.ac.ru</u>

Аннотация. Представлены экспериментальные данные о содержаниях Та и Nb в кислых магматических расплавах различной щелочности и глиноземистости при растворении Ta-Nb минералов: колумбита, танталита, пирохлора, микролита, ильменорутила, ферротапиолита и лопарита при T = 650 - 850 °C и P = 100 - 400 МПа, а также результаты распределения Ta и Nb в системе минерал – расплав. При растворении пирохлора в расплавах гранитоидов при P = 100 МПа и T = 650 - 850 °C наибольшее содержание Nb (0.7–1.9 мас.%) получено в щелочных расплавах, оно уменьшается до ~0.1–0.4 мас.% в субглинозёмистых и высокоглинозёмистых расплавах. Повышение температуры увеличивает растворимость пирохлора. Установлено, что в щелочном и субглиноземистом расплавах уменьшение давления от 400 до 100 МПа не оказывает существенного влияния на растворение микролита и пирохлора, а в высокоглиноземистом расплаве с падением давления содержания Ta и Nb уменьшаются приблизительно в 1.5 раза. В высокоглиноземистом гранитоидном расплаве устойчив микролит, в то время как пирохлор становится нестабильным.

Ключевые слова: растворение; Ta-Nb минералы; гранитоидные расплавы; пирохлор; микролит; эксперимент

В докладе представлены экспериментальные данные о содержаниях Та и Nb в кислых магматических расплавах различной щелочности и глиноземистости при растворении Ta-Nb минералов: колумбита, танталита, пирохлора, микролита, ильменорутила, ферротапиолита и лопарита при T = 650 - 850 °C и P = 100 - 400 МПа, а также результаты распределения Ta и Nb в системе минерал – расплав.

В экспериментах были использованы модельные гаплогранитоидные $(SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-K_2O)$ расплавы с добавками CaO-LiF и мол. $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O)$ отношением ~0.64, ~1.10 и ~1.70. Также были использованы следующие природные минералы: колумбит (Mn, Fe) (Nb, Ta, Ti, Sn)_2O_6, танталит (Mn, Fe) (Ta, Nb, Ti)_2O_6, пирохлор (Ca, Na, La, Ce) (Nb, Ti) O_6F, OH, Ca-микролит (Ca, Na, Bi, Mn, Mg) (Ta, Nb, Ti, Fe) (O, OH)_{5.7}F_{0.3}, ильменорутил (Ti, Nb, Fe³⁺)O₂, ферротапиолит Fe²⁺(Ta, Nb)₂O₆, Nb-содержащий лопарит (Na, Ce, La, Ca, Nd) (Ti, Nb) O₃, содержащий ~21–25 мас.% Nb₂O₅.

При подготовке экспериментов порошок алюмосиликатного стекла засыпали в Pt ампулу, в центр помещали достаточно крупный обломок минерала, добавляли 4 -40 мас.% 0.1 н раствора HF и заваривали ампулу. Эксперименты были проведены в сосуде высокого газового давления (IHPV) при T = 650,750 и 850° С, P = 100 и 400 МПа и длительности от 4 до 10 суток в зависимости от T и P. Из полученных образцов готовились препараты для исследования методом рентгеноспектрального электронно-зондового анализа (PCЭЗА). Такой анализ проводили вдоль профилей перпендикулярных к границе вплавленного в стекло кристалла. В результате обработки этих анализов были рассчитаны растворимости минералов в гранитоидных расплавах в изученных условиях, а именно максимальные концентрации Nb, Ta (Ce, La) в расплавах непосредственно на границе с минералом (Taбл. 1).

Минерал, номер опыта	Nb/Ta в минерале	A/NKC или A/NKMF ¹	$N_{\rm prof}^{2}$	Nb ³	Ta ³	Nb/Ta в расплаве
Фанналаниания		0.67	3	0.06	0.93	0.07
Ферротапиолит, РМ-24	0.08	1.15	3	0.02	0.35	0.06
		1.60	3	0.03	0.41	0.08
Колумбит ⁴ , G-8		0.69	4–9	3.43	1.80	1.91
	2.69	1.51	2	0.39	0.24	1.63
		2.08	2	0.05	0.14	0.36
Танталит ⁴ , TM-3		0.52	4	2.32	3.35	0.69
	0.75	1.08	4	0.39	0.87	0.45
		1.67	3	0.04	0.38	0.11
Микролит, РМ-17		0.67	3	0.03	0.73	0.04
	0.05	1.11	3	0.01	0.17	0.08
		1.66	3	0.02	0.39	0.05

Таблица 1. Максимальные содержания Ta, Nb (мас.%) и Nb/Ta отношения в различных гранитоидных стеклах после экспериментов по растворению ферротапиолита, колумбита, танталита и микролита при *T* =750°C и *P* =100 МПа.

 1 A/NKC или A/NKMF — мольные отношения Al₂O₃/(Na₂O+K₂O+CaO) и Al₂O₃/(Na₂O+K₂O+MnO+FeO) в гранитоидных стеклах после опыта.

² Количество проанализированных профилей.

³ Концентрации получены с помощью волнового спектрометра. Погрешности анализа составляли от 0.02 до 0.30 мас.% в зависимости от *T-P-X* параметров (в доверительном интервале P =0.95). При низких содержаниях погрешности минимальны. Содержания Nb в анализах микролита и ферротапиолита близки к погрешности анализа.

При растворении пирохлора (Рис. 1) в расплавах гранитоидов при Р =100 МПа и T=650-850 °C наибольшее содержание Nb (0.7–1.9 мас.%) получено в щелочном расплаве, оно уменьшается до ~0.1-0.4 мас.% В субглинозёмистом И высокоглинозёмистом расплавах. Повышение температуры увеличивает растворимость пирохлора, а повышение давления влияет неоднозначно. Установлено, что в щелочном и субглиноземистом расплавах уменьшение давления от 400 до 100 МПа не оказывает существенного влияния на растворение микролита и пирохлора, а в высокоглиноземистом расплаве с падением давления содержания Та и Nb уменьшаются приблизительно в 1.5 раза (рис. 2 и 3). Результаты позволяют предполагать возможность отложение этих минералов в высокотемпературных условиях непосредственно из магматических расплавов, обогащенных летучими компонентами. В высокоглиноземистом гранитоидном расплаве микролит устойчив, в то время как пирохлор становится нестабильным.

Показано, что ильменорутил и ферротапиолит устойчивы в высокоглиноземистом расплаве, ильменорутил также устойчив в субглиноземистом и при 650 °C в щелочном расплавах, а лопарит является нестабильным во всех исследованных расплавах. Зависимости содержания и распределения Nb при растворении ильменорутила и лопарита сходны между собой и с таковыми при растворении колумбита и танталита. В то время как зависимости, полученные при растворении ферротапиолита, подобны полученным при растворении микролита и пирохлора.

Можно выделить два типа зависимостей коэффициента распределения Nb между расплавом и минералом при растворении минералов в гранитоидных расплавах. І группа: колумбит, танталит, ильменорутил и лопарит; ІІ группа: пирохлор, микролит и ферротапиолит (рис. 4).



Рис. 1. Температурные зависимости содержаний Nb в гранитоидных расплавах с различной щелочностью-глиноземистостью при растворении в них <u>пирохлора</u>.



Рис. 3. Концентрации Та в расплаве при растворении <u>микролита</u> в кислых алюмосиликатных расплавах с различной щелочностью-глиноземистостью (*P* =100 и 400 МПа).



Рис. 2. Концентрации Nb в расплаве при растворении <u>пирохлора</u> в кислых алюмосиликатных расплавах с различной щелочностью – глиноземистостью (*P* =100 и 400 МПа).



Рис. 4. Распределение Nb между гранитоидным расплавом и различными Nb- и Ta-Nb – минералами в зависимости от щелочностиглиноземистости расплава при $T = 750^{\circ}$ C и P = 100 МПа. Данные по растворению лопарита получены при $T = 850^{\circ}$ C и P = 100 МПа.

Распределение Та и Nb в этих двух группах минералов заметно различается в щелочных расплавах, в субглиноземистых расплавах различия между ними уменьшаются, а в области высокоглиноземистых расплавов коэффициенты распределения Nb для всех изученных минералов становятся близкими. С ростом показателя глиноземистости для зависимостей первого типа характерно значительное уменьшение коэффициента распределения Nb во всем диапазоне исследованных составов расплава, а для зависимостей второго типа этот коэффициент изменяется в меньшей степени. Он уменьшается от щелочного к субглиноземистому расплаву, а затем с переходом к высокоглиноземистому составу начинает слабо увеличиваться.

Nb/Ta отношения в расплаве при растворении ферротапиолита и микролита низкие (от 0.04 до 0.08), близки между собой и не показывают явной зависимости от щелочностиглиноземистости расплава (табл. 1). При растворении колумбита и танталита Nb/Ta отношения в расплаве на 1 -1.5 порядка более высокие. С ростом глиноземистости расплава они значительно уменьшаются от 1.9 до 0.4 и от 0.7 до 0.1, соответственно, что связано с более высоким сродством Та к гранитоидному расплаву относительно Nb, особенно в высокоглиноземистых расплавах. Сопоставление Nb/Ta отношений в минералах и в расплавах показывает, что при растворении колумбита и танталита эти соотношения в расплаве всегда ниже, чем в минерале.

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

Благодарности. Автор благодарен И.В. Пекову и Н.В. Чуканову за любезно предоставленные образцы минералов.

ON THE DISSOLUTION OF Ta-Nb MINERALS IN GRANITOID MELTS

Chevychelov V. Yu., Viryus A.A.

IEM RAS, Chernogolovka, Moscow district chev@iem.ac.ru

Abstract. Experimental data are presented on the contents of Ta and Nb in acid magmatic melts of various alkalinity and alumina content during the dissolution of Ta-Nb minerals: columbite, tantalite, pyrochlore, microlite, ilmenorutilite, ferrotapiolite and loparite at T = 650-850 °C and P = 100-400 MPa, as well as the results of the partitioning of Ta and Nb in the mineral-melt system. Upon dissolution of pyrochlore in melts of granitoids at P = 100 MPa and T = 650-850 °C, the highest content of Nb (0.7–1.9 wt.%) was obtained in alkaline melts, it decreases to ~0.1–0.4 wt.% in subaluminous and peraluminous melts. An increase in temperature increases the solubility of pyrochlore. It has been established that in alkaline and subaluminous melts, a decrease in pressure from 400 to 100 MPa does not significantly affect the dissolution of microlite and pyrochlore, while in peraluminous melt, the contents of Ta and Nb decrease by approximately 1.5 times with decrease in pressure. In peraluminous granitoid melt, microlite is stable, while pyrochlore becomes unstable.

Keywords: dissolution; Ta-Nb minerals; granitoid melts; pyrochlore; microlite; experiment

УДК 550.42

ОБРАЗОВАНИЕ КАРБОНАТНО-ЩЕЛОЧНОГО И КАРБОНАТНО-СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ НИЗКОБАРИЧЕСКОГО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ МЕРГЕЛИСТОГО ИЗВЕСТНЯКА

Чевычелов В.Ю., Вирюс А.А., Котельников А.Р., Сук Н.И.

ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская область chev@iem.ac.ru

Аннотация. Эксперименты проведены при $T = 1300 (1250)^{\circ}$ С, P = 7 - 17 МПа и повышенном парциальном давлении CO₂. Их задачей являлось определение условий образования карбонатносиликатных пород, формирующихся в результате плавления известняка, содержащего 40 мас.% пелитового материала (из пирометаморфического комплекса Хамарин-Хурал-Хид, Восточная Монголия). Минеральный состав использованного в опытах образца следующий: кальцит (~59.5 мас.%), агрегаты мелилит + клинопироксен + нефелин, реже встречаются кварц, альбитанортоклаз, плагиоклаз, циркон и др. Основными фазами в твердых продуктах экспериментов являются ларнит, геленит (?) и кальцит, но кроме них обнаружены еще четыре карбонатсодержащие фазы: (1) продукты закаливания карбонатно-щелочного расплава и (2–4) разновидности закалочных карбонатно-силикатных стекол. Физико-химические условия синтеза и устойчивости этих фаз могут представлять интерес с точки зрения возможности их образования в природных условиях. Методом РСЭЗА выполнена полуколичественная оценка содержания углерода в Si-Al разновидности карбонатно-силикатного стекла.

Ключевые слова: плавление мергелистого известняка; карбонатно-щелочной расплав; карбонатно-силикатные расплавы; эксперимент

Представлены результаты низкобарических высокотемпературных экспериментов по плавлению мергелистого известняка из пирометаморфического комплекса Хамарин-Хурал-Хид при относительно высокой температуре, низком давлении и повышенном парциальном давлении CO₂. Такие комплексы в Монголии формировались в процессах пирогенного метаморфизма и частичного плавления карбонатно-силикатных осадочных пород, вызванных природными подземными угольными пожарами (Савина и др., 2020; Peretyazhko et al., 2021; Калугин и др., 2005). Задачей наших экспериментальных исследований являлось определение условий образования карбонатно-силикатных пород, формирующихся в результате инконгруэнтного плавления известняка, содержащего около 40 мас.% пелитового материала.

Химический состав, использованной в экспериментах карбонатно-силикатной породы MN-1423 (мас. %): 16.3 SiO₂, 0.3 TiO₂, 9.1 Al₂O₃, 0.8 Fe₂O₃, 0.4 FeO, 0.1 MnO, 1.9 MgO, 39.9 CaO, 2.6 Na₂O, 0.3 K₂O, 0.2 P₂O₅, 26.2 CO₂, 1.5 H₂O⁺, 0.5 H₂O⁻, 0.2 S_{tot}, 0.2 SrO, 100.6 Σ . Минеральный состав этого образца следующий: кальцит (~59.5 мас.%), агрегаты мелилит + клинопироксен + нефелин, реже встречаются кварц, альбит-анортоклаз, плагиоклаз, циркон и др. (Peretyazhko et al., 2021).

Опыты были проведены в платиновых ампулах. Большинство опытов осуществлялось в два этапа. Для экспериментов была использована установка ИЭМ РАН «Сосуд высокого газового давления с внутренним нагревом» (газовая бомба). Фугитивность кислорода fO_2 внутри ампулы соответствовала приблизительно (Ni-NiO) + 3.5, согласно оценке, приведенной в (Berndt et al., 2005).

В одну малую ампулу (4 мм × 0.2 мм × 18–20 мм) помещали порошок исследуемой карбонатно-силикатной породы (20–50 мг), а в другую малую ампулу – свежеприготовленный оксалат серебра $Ag_2C_2O_4$ (30–40 мг), который синтезировали по реакции $2AgNO_3 + Na_2C_2O_4 \rightarrow Ag_2C_2O_4 \downarrow + 2NaNO_3$ путем сливания растворов солей и

высушивания многократно промытого осадка. После этого ампулы пережимали на 2/3 длины, но не заваривали и помещали внутри большой ампулы (10 мм × 0.2 мм × 50 мм), которую затем заваривали. На первом низкотемпературном этапе опыта собранную таким образом конструкцию из трех ампул выдерживали при 120–130°C в «Лабораторном сушильном шкафу» в течение 2–4 часов для разложения оксалата серебра по реакции $Ag_2C_2O_4 \rightarrow 2Ag + 2CO_2\uparrow$. Второй высокотемпературный этап проводился на газовой бомбе при $T = 1300 (1250)^{\circ}C$, P = 7 - 17 МПа. Его длительность составляла 5.5–6.5 часов.

После опыта большая ампула была «раздута» за счет избыточной газовой фазы внутри. Опыт вскрывали следующим образом: (1) ампулу взвешивали, (2) ампулу замораживали в жидком азоте в течение 3 мин., (3) ампулу доставали из сосуда Дьюара с жидким азотом, прокалывали в ней несколько дырок и выдерживали 3 мин на воздухе для нагрева до комнатной температуры, при этом из ампулы через дырки удалялась избыточная газовая фаза (CO₂), (4) ампулу взвешивали, (5) ампулу нагревали при 100°С в сушильном шкафу в течение 3 мин., при этом из ампулы через дырки удалялась жидкая фаза (H₂O), (6) потом ампулу выдерживали 3 мин на воздухе для охлаждения до комнатной температуры и взвешивали. После продукты анализировали опыта твердые методом анализа (РСЭЗА) с использованием рентгеноспектрального электронно-зондового энергодисперсионного и волнового рентгеновских спектрометров. Полуколичественная оценка содержания углерода в стеклах также выполнялась методом РСЭЗА.

	Первый этап опыта ¹				Вто	рой этап о	опыта	После опыта			
Номер опыта	Исходный состав опыта	<i>T</i> °, C	P _{total} , MПа	Длитель ность, час	<i>T</i> °, C	P _{total} , M∏a	Длитель ность, час	Вес газовой /жидкой фаз в ампуле, MГ	Разложив шийся кальцит в шихте, мг	Сохранив шийся кальцит в шихте, мг/мас.%	
PRT-1a	Шихта (50.2 мг)	-	-	-	~1300	~9.7–9.9	~5.9	10.7/0.1	24.4	5.5/18.3	
PRT-1b	Шихта (50.5 мг); H ₂ O (5.4 мг)	-	-	-	~1300	~9.7–9.9	~5.9	10.5/5.0	23.9	6.2/20.6	
PRT-1c ²	Шихта (50.4 мг); H ₂ C ₂ O ₄ ×2H ₂ O (24.7 мг)	-	-	-	~1300	~9.8–9.9	~5.75	-	-	-	
PRT-2a	Шихта (49.2 мг); Ag ₂ C ₂ O ₄ (30.8 мг)	150– 160	~4.2 -4.4	~0.9	~1300	~7.0–9.7	~5.4	18.7/0.7	22.2	7.0/24.0	
PRT-2b	Шихта (20.4 мг); Ag ₂ C ₂ O ₄ (39.7 мг)	115– 160	~7.6 _7.9	~1.4	~1300	~12.1– 12.5	~5.8	15.5/0.5	9.1	3.0/25.2	
PRT-3	Шихта (55.9 мг); Ag ₂ C ₂ O ₄ (50.7 мг)	130– 140 140– 180	<3–5 ~4.0 –4.6	4.5 ~1.9	~1300	~6.9–6.8	~6.5	26.5/1.0	27.0	6.3/18.9	
PRT-4	Шихта (21.3 мг); Ag ₂ C ₂ O ₄ (42.1 мг)	~130	<3–5	~3.3	~1250	~17.3– 17.4	~6.1	16.6/1.1	9.9	2.8/22.0	

Таблица 1. Условия проведения экспериментов и полученные результаты.

¹ В опытах PRT-1a, PRT-1b и PRT-1c первый этап отсутствовал.

² Данный опыт был вскрыт без определения содержаний газовой и жидкой фаз внутри ампулы.

Вес газовой фазы, выделившейся из ампулы при вскрытии, изменялся от 10.5 до ~26.5 мг в зависимости от веса исходной шихты и оксалата серебра. Избыточная газовая фаза

была представлена CO₂. Частично газовая фаза образовалась во время первого низкотемпературного этапа опыта за счет разложения оксалата серебра, а остальная часть на втором высокотемпературном этапе за счет разложения кальцита из исследуемой карбонатно-силикатной породы. Вес выделившейся из ампулы жидкой фазы (практически одна H₂O), как и ожидалось, был крайне малым от 0.1 до 1.1 мг и только в опыте PRT-1b, содержащем ~5.4 мг исходной H₂O, при вскрытии выделилось ~5 мг жидкости.

№ п/п	Фаза	n 1	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Σ
1	Ларнит, Ca2SiO4	39	28.2 ±3.1	-	0.5 ± 0.5	1.1 ±0.9	65.5 ±2.2	-	2.0 ±0.7	-	-	99.0 ±3.9
2	Геленит (?), Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	37	12.0 ±7.3	-	39.0 ±7.4	1.3 ±1.6	46.2 ±4.1	-	0.6 ±0.5	-	-	100.6 ±3.1
3	Кальцит ² , Ca(CO ₃)	18	-	-	-	-	57.0 ±2.4	0.7 ±0.5	-	-	-	59.5 ±2.5
4	Продукты закаливания карбонатно- щелочного расплава ²	31	-	-	-	-	33.9 ±4.0	-	12.8 ±3.0	4.3 ±1.0	3.3 ±2.6	57.2 ±4.4
5 _{об.}	Закалочное карбонатно- силикатное стекло ²	23	15.4 ±9.6	0.5 ±0.4	10.2 ±7.7	2.3 ±1.6	43.8 ±4.9	-	3.0 ±2.2	0.5 ±0.3	-	77.5 ±7.4
5 _a	Закалочное карбонатно- силикатное стекло ²	8	14.3 ±0.5	0.7 ±0.4	$\begin{array}{c} 10.0 \\ \pm 0.5 \end{array}$	2.5 ±0.5	46.5 ±1.8	-	3.0 ±0.5	0.4 ±0.2	-	79.2 ±2.9
5 ₆	Закалочное карбонатно- силикатное (Si) стекло ²	6	29.1 ±5.5	-	1.1 ±1.1	0.5 ±0.3	45.1 ±5.4	-	1.9 ±0.5	0.4 ±0.2	-	80.0 ±3.5
5 _в	Закалочное карбонатно- силикатное стекло ²	5	4.8 ±1.0	-	1.4 ±0.5	10.8 ±0.8	51.8 ±0.9	-	1.3 ±0.5	-	(0- 1.3) ±0.5	72.4 ±1.5
6	Периклаз, (Mg, Al) O	1	1.0 ±0.5	1.3 ±0.4	10.9 ±1.0	74.9 ±1.6	2.6 ±0.4	-	-	-	-	92.7 ±4.0
7	Алюминат магния, Mg(AlO ₂) ₂	3	2.1 ±0.6	-	67.0 ±2.8	26.3 ±1.0	1.7 ±1.0	-	0.4 ±0.4	-	-	99.8 ±2.1
8	Фаза CaTiSiO ₅ (?)	12	15.1 ±8.2	25.2 ±10.9	3.9 ±2.5	3.7 ±2.5	50.3 ±3.3	-	1.0 ±0.4	-	-	103.1 ±4.1

Таблица 2. Химические составы полученных в экспериментах твердых фаз (метод РСЭЗА, оксиды элементов, мас. %).

 $^{1}-n$ – количество выполненных анализов этой фазы. 2 – Фаза содержит CO₂(CO₃²⁻).

Зная веса газовой (m_g) и жидкой (m_l) фаз, выделившихся из ампулы при вскрытии каждого опыта, мы можем оценить возможное количество как разложившегося (Cal_{decomposed}), так и сохранившегося (Cal) кальцита в шихте после опыта. Расчет проводился следующим образом. Содержание кальцита в исходной шихте приблизительно составляет 59.47 мас.%, исходя из того, что содержание CO₂ в шихте равно 26.15 мас.%, а кальцит CaCO₃ содержит 43.97 мас.% CO₂. Зная массу шихты (m_{charge}) в каждом опыте, мы можем рассчитать массу исходного кальцита (m_{charge} × 0.5947). Для опытов с исходным оксалатом серебра можно рассчитать количество CO₂, выделившегося

при полном разложении оксалата ($m_{Ag2C2O4} \times 0.29$). Тогда возможное количество разложившегося кальцита рассчитываем по формуле Cal_{decomposed} = ($m_g - (m_{Ag2C2O4} \times 0.29)$): 0.4397, а количество сохранившегося в шихте кальцита по следующей формуле Cal = ($m_{charge} \times 0.5947$) – Cal_{decomposed}. В опытах PRT-1a и PRT-1b, которые не содержали исходного оксалата серебра, вся газовая фаза, выделившаяся из ампулы, образовалась при разложении кальцита из шихты.

Во всех шести проведенных в разных условиях экспериментах получено примерно одинаковое количество неразложившегося кальцита в шихте ~18-25 мас.%. Это показывает, что использованная нами методика предварительного создания в ампуле повышенного давления CO_2 за счет разложения оксалата серебра, к сожалению, не предотвращает разложения кальцита в шихте при параметрах опыта и большая часть исходного кальцита (~75–82 мас.%) разлагается в течение опыта.

Твердые продукты экспериментов представлены перечисленными в таблице 2 фазами, а также сульфидом CaS. Среди этих фаз, помимо сохранившегося кальцита, присутствуют четыре карбонатсодержащие фазы ((4) продукты закаливания карбонатно-щелочного расплава и (5_a , 5_6 , $5_в$) три разновидности закалочных карбонатно-силикатных стекол), устойчивые при *P-T* параметрах проведения опытов. Физико-химические условия синтеза и устойчивости этих фаз могут представлять интерес с точки зрения возможности их образования в природных условиях. Полученные экспериментальные результаты показывают разные условия образования этих фаз. Так продукты закаливания карбонатно-целочного расплава были обнаружены во всех опытах, а закалочные карбонатно-силикатные стекла были получены только в опытах, содержащих оксалат серебра, за счет разложения которого в них на первом этапе при относительно низкой температуре создавалось повышенное давление CO₂. Причем, если (5_a) карбонатно-силикатный (Si-Al) расплав был получен при $P_{total} \sim 12.1-12.5$ МПа и $T \sim 1250^{\circ}$ С, а (5_b) карбонатно-силикатный (Mg-Si) расплав был синтезирован при $P_{total} \sim 6.8-12.5$ МПа и $T \sim 1300^{\circ}$ С.

Закалочное карбонатно-силикатное (Si-Al) стекло (5_a) было исследовано нами более подробно. Цель исследования состояла в оценке (полуколичественном определении) содержания ($CO_3^{2^-}$) в составе стекла. Поскольку стекло не является проводником, образцы напыляли углеродом. Для учета интенсивности углерода, которую будет излучать пленка углеродного напыления, его содержание определяли не только в стекле, но и в кварце, не содержащем углерод, и в кальците стехиометричного состава. Стекло, кальцит и кварц находились в одной шашке, напыленной тонким слоем углерода одинаковой толщины. Содержание углерода в кварце составило около 10 мас. % или около 35 мас. % в пересчете на CO_2 . Мы считаем, что такое содержание углерода дает углеродная пленка. Содержание кислорода рассчитывалось по стехиометричности состава, приписывая кислород, как углероду, так и кремнию. Поэтому доля избыточного содержания углерода в кварце рассчитывалась по весовым содержаниям оксидов (CO_2/SiO_2).

Исходя из предположения, что в исследуемом стекле содержится углерод в виде оксида углерода (CO_3^{2-}), в качестве основного стандарта для оценочного полуколичественного определения содержания углерода было удобно использовать кальцит стехиометричного состава, напыленный углеродом той же толщины, что и стекло. Содержания углерода в кальците получились завышенные на 3–4 мас. %, а в пересчете на CO_2 на 12 -17 мас. %. Во всех случаях доля лишнего углерода от общего содержания углерода составляла в среднем порядка ~25–26 мас. %.

Таким образом, приблизительное содержание углерода в исследуемом стекле можно рассчитать с учетом доли лишнего (избыточного) углерода, найденной по кальциту и составляющей ~25–26 мас. % по формуле: $m(C) = m(C_i) - m(C_i)$ *0.26,

где m(C_i) – измеренное содержание углерода в стекле, а 0.26 – доля избыточного (лишнего) содержания углерода.

Результаты такого расчета показывают, что содержание оксида углерода в карбонатно-силикатном (Si-Al) стекле (5_a) составляет ~18.4 мас. % (волновой спектрометр, среднее по трем измерениям) и ~18.7 мас. % (ЭДС, среднее по шести измерениям), что близко к вышеприведенной величине ~20.8 мас. %, определенной по дефициту общей суммы.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Калугин В.М., Максимова Н.В., Нигматулина Е.Н., Сокол Э.В., Шарыгин В.В. Пирогенный метаморфизм. М.: Издание СО РАН, 2005. 307 с.
- 2. 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.
- 3. Berndt J., Koepke J., Holtz Fr. An experimental investigation of the influence of water and oxygen fugacity on differentiation of MORB at 200 MPa // J. Petrol. 2005. V. 46. № 1. P. 135–167.
- 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

FORMATION OF CARBONATE-ALKALINE AND CARBONATE-SILICATE MELTS AS A RESULT OF LOW-PRESSURE AND HIGH-TEMPERATURE MELTING OF LIMESTONE

Chevychelov V. Yu., Viryus A.A., Kotelnikov A.R., Suk N.I.

IEM RAS, Chernogolovka, Moscow district chev@iem.ac.ru

Abstract. The experiments were carried out at $T = 1300 (1250)^{\circ}$ C, P = 7-17 MPa and elevated CO₂ partial pressure. Our task was to determine the conditions for the formation of carbonate-silicate rocks formed as a result of the melting of limestone containing 40 wt.% pelitic material (from the Khamaryn-Khural-Khiid combustion metamorphic complex, East Mongolia). The mineral composition of the sample used in the experiments is as follows: calcite (~59.5 wt.%), aggregates of melilite + clinopyroxene + nepheline; quartz, albite-anorthoclase, plagioclase, zircon, etc. are less common. The main phases in the solid products of the experiments are larnite, gelenite (?), and calcite, but in addition to them, four more carbonate-containing phases were found: the products of quenching of a carbonate-alkaline melt and three varieties of quenched carbonate-silicate glasses. The physicochemical conditions for the synthesis and stability of these phases may be of interest from the point of view of the possibility of their formation under natural conditions. Semi-quantitative assessment of the carbon content in Si-Al varieties of carbonate-silicate glass was performed using the microprobe analysis (EPMA).

Keywords: melting of marly limestone; carbonate-alkaline melt; carbonate-silicate melts; experiment

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РУДООБРАЗОВАНИЕ

УДК 550.41

ГИПОТЕЗЫ ОБРАЗОВАНИЯ АГАТОВ: ОБЗОР И КРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Алексеев В.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН alekseyev-v@geokhi.ru

Аннотация. Обзор условий, особенностей и гипотез образования агатов показал, что большинство гипотез имеет существенные недостатки. Наиболее обоснованной оказалась гипотеза многократного повторения двух стадий: осаждение слоя аморфного кремнезема и перекристаллизация его в халцедон. Критический анализ этой гипотезы привел к построению собственной гипотезы, которая лучше согласуется с природными и экспериментальными исследованиями свойств агатов и вмещающих пород. В новой гипотезе раствор в агатовых полостях находится лишь в виде пленок на стенках. Поставки SiO₂ от мест растворения вмещающей породы осуществляются путем диффузии в поровом растворе. Осаждение SiO₂ на стенке агатовой полости происходит в результате дистилляции, вызванной преимущественным испарением в тонком слое раствора у твердой стенки и многократно усиленной смачиванием гидрофильной шероховатой стенки раствором. Полосчатость агатов возникает в ответ на колебания степени пересыщения в пленке раствора на стенке агатовой полости в результате колебаний поставок кремнезема, вызванных миграцией источников и путей транспорта SiO₂, а также изменением их интенсивности в процессе эволюции гидротермальной системы.

Ключевые слова: образование агатов, условия и механизмы, гипотезы, дистилляция

Агаты (полосчатый кремнезем SiO₂) всегда привлекали к себе внимание необычной красотой и заставляли задумываться о том, как они могли образоваться. В табл. 1 суммированы основные результаты исследований агатов, важные для понимания их генезиса.

Таблица 1. Основные св	ойства и условия	образования агато	ов по данным обзоров
(Годовиков и др.,	1987; Götze et al.,	, 2020; Moxon, Pal	yanova, 2020).

Свойства	Детализация						
Вмещающие	В основном базальты и андезиты						
породы							
Температура	25–230°C						
Состав растворов	H ₂ O, CO ₂ , H ₂ S, F (смешение глубинных и поверхностных вод)						
Основной состав	Халцедон (реже кварцин) в срастании с моганитом (скрученные						
	волокна), кварц (микрозернистый в полосках, крупнозернистый в						
	центре)						
Примеси	Аморфный кремнезем, кристобалитовый опал						
	гетит, гематит, кальцит, глинистые минералы, цеолиты						
	обогащение элементами вмещающих пород (Al, Si, Ca, Fe, Na, K)						
Виды полосчатости	Полосы субпараллельны стенкам полостей (преобладают)						
	горизонтальные полосы (редкий уругвайский вид)						
Причины различия	Фазовый состав (халцедон или кварц), размер и форма						
полос	кристаллитов, пористость, примеси (обычно желтый гетит или						
	красный гематит)						
Редкие текстуры	Каналы инфильтрации, псевдосталактиты, моховые текстуры						

Увеличение стабильности минералов кремнезема, входящих в состав агатов, совпадает с уменьшением ИХ растворимости (Рис. 1). Предполагаемые гипотезы (механизмы) образования агатов (Рис. 2) имеют недостатки. Гипотеза 2а не может объяснить образование включений кремнезема расплавленного плавления 1600°C) в магме (температура температурой 1100°С. Гипотеза 26 противоречит данным об извлечении кремнезема для агатов из вмещающих пород. Гипотезы 2в и 2г не могут убедительно объяснить механизм образования геля SiO₂ в полости и отсутствие трещин усыхания при его старении. На гипотезе 2д-2е остановимся подробнее.

Согласно гипотезе, растворенный кремнезем диффундирует из пор вмещающей породы в полость и осаждается на стенках в виде гелевого



Рис. 1. Температурные зависимости растворимостей разных модификаций кремнезема в воде по данным (Plyasunov, 2012; Fournier, 1977).

препятствует диффузии SiO₂. который дальнейшей Гелевый слой слоя, перекристаллизовывается в пористый халцедон, диффузия SiO₂ возобновляется и т. д. Преимущество этой гипотезы в обоснованном предположении, что источником кремнезема для агатов является вмещающая порода (Табл. 1). Недостатки гипотезы следующие. Действие осмоса и геля SiO₂ в качестве полупроницаемой мембраны не доказано. Предположение о более высокой растворимости SiO₂ в порах неверно. Скорее можно ожидать обратную зависимость, но только для очень малых пор (Алексеев, 2019). Более высокая концентрация SiO₂ в поровом растворе возможна по другой причине, а именно, в результате растворения вмещающих пород. Например, растворение базальта в кислых растворах при 50-120°C вызывало увеличение концентрации растворенного кремнезема выше растворимости кварца (Tsuzuki, Ogasawara, 1987).

Эта реальная особенность образовывать пересыщенные растворы могла бы заменить в модели (Walger et al., 2009) спорное утверждение о более высокой растворимости SiO₂ в поровом растворе, но и тут возникает ряд трудностей. На пути к агатовой полости неизбежно хотя бы частичное осаждение SiO₂, что вызовет блокировку пор и быстрое прекращение поставок SiO₂. Допустим, поставка SiO₂ в полость все же происходит. Тогда трудно объяснить равномерное осаждение кремнезема по всей стенке с образованием типичной для агатов концентрической полосчатости. В этих условиях вероятнее ожидать осаждение SiO₂ на дне полости, как в довольно редких уругвайских агатах с горизонтальной слоистостью. Допустим, гелевый слой SiO₂ все же образовался по всей стенке. Старение этого слоя должно привести сначала образованию к микрокристаллического опала-С, который имеет более высокую растворимость, чем халцедон (Рис. 1). Опал-С тоже обладает высокой пористостью, что позволяет ему быть проницаемым для новых поставок SiO₂, т. е. процесс не должен доходить до стадии образования халцедона. В этом случае должны образовываться агаты со слоями опала-С, а не халцедона, что противоречит природным исследованиям. С учетом изложенных выше критических замечаний гипотеза (Walger et al., 2009) тоже не выглядит реалистичной.

Избавиться от недостатков гипотезы (Walger et al., 2009) можно, если допустить, что гидрогеологический режим образования агатов соответствует условиям ненасыщенной пористой среды, т. е. водный раствор целиком заполняет только мелкие поры, а в крупных

порах он присутствует в виде пленок совместно с водяным паром. Такие застойные зоны обычно располагаются на краю основных путей транспорта гидротермальных растворов. Преимущественными механизмами движения водного раствора в ненасыщенной пористой среде являются всасывание под действием капиллярных сил и пленочный перенос под действием расклинивающего давления. Эти механизмы сопровождаются процессами адсорбции / десорбции и испарения / конденсации (Wedekind et al., 2013). В этих условиях перенос растворенного кремнезема от места перехода его в раствор до места отложения в агатовой полости должен обеспечиваться в основном диффузией в поровом растворе, чему способствует высокая пористость вмещающей породы с порами, соединенными между собой. Например, измеренная связная пористость базальтов может достигать 80 % (Moitra, Houghton, 2021).

В основе предлагаемого механизма образования агатов лежит явление дистилляции кремнеземного раствора в закрытой системе (Alekseyev, 2023). Дистилляция инициируется преимущественным испарением воды из тонкого слоя раствора вблизи твердой стенки и многократно усиливается в процессе распространения этого слоя по шероховатой гидрофильной стенке в результате смачивания. На рис. 3 представлена схема этого явления применительно к росту халцедона в агатах. В этом случае пересыщение раствора, необходимое для осаждения кремнезема, создается на месте, а транспорт SiO₂ к агатовой полости может осуществляться в области низких концентраций, что уменьшает риск осаждения кремнезема в порах и блокировку пор. Подход к равновесию раствора с халцедоном со стороны низких концентраций препятствует образованию аморфного кремнезема (рис. 1). Поэтому периодическое сдерживание поставок SiO₂ в полость слоем аморфного кремнезема становится сомнительным. Необходимо другое объяснение причины образования полосчатости агатов, т. е. изменение текстуры от слоя к слою.



Рис. 2. Схемы ранее предложенных механизмов образования агатов (показан только первый слой): (а) раскристаллизация включений кварцевого стекла (Nacken, 1948); (б) осаждение кремнезема из пульсирующего раствора (Flörke et al., 1982); (в) самоорганизация комка геля SiO₂ в кольца Лизеганга (Liesegang, 1915); (г) самоорганизация комка геля при перекристаллизации (Wang, Merino, 1990); (д)-(е) послойное осаждение геля кремнезема (д) с последующей перекристаллизации его в халцедон (е) (Walger et al., 2009).

Текстура агатового слоя (форма, размер и ориентация кристаллов кварца или халцедона, пористость) определяется степенью пересыщения пленочного раствора, которая зависит от баланса оттока и притока SiO₂. Приток SiO₂ к агатовой полости с разных сторон не может быть однородным из-за изначальной неоднородности вмещающей породы по составу и распределению пор.

Гидротермальные равновесия и рудообразование

Эта неоднородность может меняться в процессе гидротермального изменения вмещающей породы. Кремнезем может частично осаждаться, растворение а породы может приводить к вмещающей появлению новых пор и/или к увеличению старых. Все это может приводить к блокировке одних и появлению других транспортных путей. Вариации поставок SiO₂ к агату могут быть связаны также с изменением гидрогеологического режима. Распределение раствора в ненасыщенной пористой среде чутко реагирует на изменение давления, температуры и состава раствора, что, в свою определяется особенностями очередь, эволюции гидротермальной системы. В результате участки преимущественного извлечения SiO₂ в раствор и основные пути транспорта SiO₂ могут мигрировать, вызывая колебания скорости диффузионной поставки SiO₂ агатовой полости к И степени пересыщения в пленке раствора на стенке полости. Похожие колебания внешних



Рис. 3. Схема предлагаемого механизма роста халцедона в агатах. У входа в агатовую полость раствор растекается по стенке, образуя тонкую пленку. Вода из пленки испаряется, что приводит к осаждению SiO₂. Избыток водяного пара конденсируется на разбавляя раствор мениске, SiO₂. Это разбавление компенсируется диффузией SiO₂ из мест растворения вмещающей породы. Уменьшение количества воды в пленке компенсируется поставкой раствора от мениска.

факторов вызывают образование годовых колец деревьев. Низкая скорость диффузии SiO₂ во вмещающей породе в каком-либо участке вблизи агатовой полости (например, из-за низкой локальной пористости) может вызвать локальное уменьшение толщины агатовых слоев рядом с этим участком вплоть до их полного выклинивания. Эта причина может быть альтернативным объяснением механизма образования «инфильтрационных каналов».

Процессы или объекты	Характеристики
Состояние раствора	В агатовых полостях и в крупных порах раствор находится
	в виде пленок на стенках, средние и мелкие поры раствор
	заполняет частично или целиком
Миграция раствора в порах	Под действием капиллярных сил и расклинивающего
	давления при колебаниях Т и Р, при изменении
	распределения пор в процессах растворения / осаждения
Переход кремнезема в	Необратимые реакции превращения вмещающих пород во
раствор	вторичные минералы
Транспорт кремнезема	Диффузия в поровом растворе
Осаждение SiO ₂ на стенке	В результате дистилляции, вызванной преимущественным
агатовой полости	испарением в тонком слое раствора у твердой стенки и
	многократно усиленной смачиванием гидрофильной
	шероховатой стенки раствором
Причины концентрической	Колебания степени пересыщения в пленке раствора на
полосчатости агатов	стенке агатовой полости в результате колебаний поставок
	кремнезема, вызванных миграцией источников и путей
	транспорта SiO ₂ , а также изменением их интенсивности в
	процессе эволюции гидротермальной системы

Таблица 2. Особенности предлагаемой гипотезы образования агатов.

Длительные поставки кремнезема при образовании агатов обеспечиваются необратимыми реакциями превращения первичных минералов (плагиоклазы, пироксены, амфиболы) во вторичные (каолинит, цеолит, кальцит, оксиды Fe) с переходом SiO₂ в раствор. В подобных реакциях нет ограничения, связанного с достижением равновесия минерала с раствором, т. к. первичные минералы, образовавшиеся в магматическом процессе, обычно становятся нестабильными при меньших температурах гидротермального процесса и должны полностью превратиться во вторичные. Изложенные выше особенности предлагаемой гипотезы приведены в табл. 2.

Отсутствие экспериментальных данных по синтезу агатов можно попытаться восполнить, используя приведенную выше модель и учитывая то обстоятельство, что лавовые сосульки, выступающие внутрь агатовой полости, тоже подвергаются обрастают полосчатым гидротермальным изменениям И халцедоном, образуя псевдосталактиты (Годовиков и др., 1987). Аналогией такой ситуации в опытах может быть цилиндр пористого андезита или базальта, помещенный в автоклав с водой так, чтобы верхняя часть цилиндра выступала над водой. Судя по экспериментальным данным (Okamoto et al., 2010), максимальная температура для синтеза агата не должна превышать 300°С. Длительность опытов при этой температуре может достигать многих лет для получения хотя бы нескольких полосок агата.

Список литературы

- 1. Алексеев В.А. (2019) Наночастицы и нанофлюиды при взаимодействиях вода-порода. *Геохимия* 64 (4), 343–355.
- 2. Годовиков А.А., Рипинен О.И., Моторин С.Г. (1987) Агаты. М.: Недра, 368 с.
- 3. Alekseyev V.A. (2023) Spontaneous solution distillation in a closed silica-water system at the water-vapor interface: Review of experimental studies. In: *Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences.* (eds. V.P. Kolotov and N.S. Bezaeva). Springer, 175–186.
- 4. Flörke O.W., Köhler-Herbertz B., Langer K., Tönges I. (1982) Water in microcrystalline quartz of volcanic origin: Agates. *Contr. Mineral. Petrol.* 80 (4), 324–333.
- 5. Fournier R.O. (1977) Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics* 5 (1–4), 41–50.
- 6. Götze J., Möckel R., Pan Y. (2020) Mineralogy, geochemistry and genesis of agate a review. *Minerals* 10 (11), art. 1037.
- 7. Liesegang R.E. (1915) *Die Achate*. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 122 p.
- 8. Moitra, P., Houghton, B.F. (2021) Porosity-permeability relationships in crystal-rich basalts from Plinian eruptions. *Bull. Volcanol.* 83 (11), art. No 71.
- 9. Moxon T., Palyanova G. (2020) Agate genesis: A continuing enigma. *Minerals* 10 (11), art. 953.
- 10. Nacken R. (1948) Über die Nachbildung von Chalcedon-Mandeln. Natur und Volk 78, 2-8.
- 11. Okamoto A., Saishu H., Hirano N., Tsuchiya N. (2010) Mineralogical and textural variation of silica minerals in hydrothermal flow-through experiments: Implications for quartz vein formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74 (13), 3692–3706.
- 12. Plyasunov A.V. (2012) Thermodynamics of Si(OH)₄ in the vapor phase of water: Henry's and vapor–liquid distribution constants, fugacity and cross virial coefficients. *Geochim. Cosmochim. Acta* 77, 215–231.
- 13. Tsuzuki Y., Ogasawara K. (1987) Dissolution experiments on albite and basalt glasses at various temperatures and their application to hydrothermal alteration in geothermal fields. *Geochem. J.* 21 (6), 261–281.

- 14. Walger E., Mattheß G., Von Seckendorff V., Liebau F. (2009) The formation of agate structures: Models for silica transport, agate layer accretion, and for flow patterns and flow regimes in infiltration channels. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 186 (2), 113–152.
- 15. Wang Y., Merino E. (1990) Self-organizational origin of agates: Banding, fiber twisting, composition, and dynamic crystallization model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54 (6), 1627–1638.
- 16. Wedekind W., López-Doncel R., Dohrmann R., Kocher M. (2013) Weathering of volcanic tuff rocks caused by moisture expansion. *Environ. Earth Sci.* 69, 1203–1224.

HYPOTHESES OF AGATE FORMATION: REVIEW AND CRITICAL ANALYSIS

Alekseyev V.A.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow alekseyev-v@geokhi.ru

Abstract. A review of the conditions, features and hypotheses of agate formation has shown that most hypotheses have significant disadvantages. The hypothesis of multiple repetition of two stages turned out to be the most justified: the deposition of an amorphous silica layer and its recrystallization into chalcedony. A critical analysis of this hypothesis led to the construction of its own hypothesis, which is better consistent with natural and experimental studies of the properties of agates and host rocks. In the new hypothesis, the solution in the agate cavities is only in the form of films on the walls. SiO₂ supplies from the sites of dissolution of the host rock are carried out by diffusion in a pore solution. SiO₂ deposition on the wall of the agate cavity occurs as a result of distillation caused by predominant evaporation in a thin layer of solution at a solid wall and repeatedly enhanced by wetting the hydrophilic rough wall with a solution. Agate banding occurs in response to fluctuations in the degree of supersaturation in the solution film on the wall of the agate cavity as a result of fluctuations in the supply of silica caused by migration of SiO₂ sources and transport routes, as well as changes in their intensity during the evolution of the hydrothermal system.

Keywords: agate formation, conditions and mechanisms, hypotheses, distillation

УДК 544.344.2

РАССЛОЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ КАК РЕЗУЛЬТАТ ОБРАЗОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

Балабин А.И.

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка balabinmtv@yahoo.com

Аннотация. К настоящему времени исследовано около двух десятков двойных и тройных водносолевых систем, обнаруживающих область расслоения раствора на две несмешивающиеся жидкости, характеризующуюся наличием нижней критической температуры раствора (LCST). Все примеры расслоения относятся к единому кругу явлений, поскольку все они обнаруживают сходные закономерности (наличие LCST, увеличение объёма при расслоении, небольшой эндотермический эффект, аномально высокое значение dT_{LCTS}/dP). Анионы в соответствующих солях располагаются в начале ряда Гофмейстера.

Широкий диапазон значений критической температуры расслоения (32–760 °C) указывает на отсутствие связи расслоения с критическими явлениями типа жидкость–газ. При этом особенности поведения систем с LCST, некоторые из которых крайне необычны для конденсированных расслаивающихся систем, обнаруживают сходство с поведением растворов полимеров в низкомолекулярных растворителях. В растворах полимеров утрата смесимости имеет место, когда молекулы полимера испытывают конформационное превращение *клубок–глобула*. По аналогии, расслоение водных растворов электролитов с LCST может быть результатом образования полимеров в растворе, испытывающих превращение клубок – глобула. Имеющиеся данные о термодинамике гидратации ионов указывают, что полимеры эти представляют собой линейные цепочки из молекул H₂O. Пример такой цепочки (с конформацита глобулы) действительно обнаруживается в структуре кристаллогидрата Na₂HPO₄·12H₂O.

Ключевые слова: водно-солевые системы, равновесие жидкость – жидкость, линейнополимеризованная вода, переход клубок – глобула

Ведение. Большинство растворов самых разных соединений в низкомолекулярных растворителях характеризуется наличием верхней критической температуры смесимости (the upper critical solution temperature, UCST). При T> T_{UCST} имеет место неограниченная смесимость, а при понижении температуры ниже T_{UCST} раствор разделяется на две смеси разного состава, и по мере дальнейшего охлаждения составы сосуществующих смесей становятся всё более контрастными. Водные растворы ряда электролитов обнаруживают диаметрально-противоположное поведение. Эти растворы характеризуются наличием нижней критической температуры расслоения (low critical solution temperature, LCST). В них имеется неограниченная смесимость при T <T_{LCST}, и отличия в составах сосуществующих жидкостей усиливаются по мере нагрева выше T_{LCST}, см., например, фазовую диаграмму системы Na₂HPO₄ – H₂O, Puc. 1. В настоящем сообщении прослежены отчётливые аналогии между особенностями поведения водно-солевых систем с LCST и поведением растворов органических полимеров в низкомолекулярных растворителях. В растворах органических полимеров расслоение на две несмешивающиеся жидкости связано с превращением клубок – глобула, испытываемым молекулами полимера. Поэтому отсутствие смесимости в водных растворах электролитов с LCST может быть объяснено как результат возникновения полимеров в них, испытывающих превращение клубок – глобула при нагревании. Далее, сравнительный анализ водно-солевых систем с LCST показывает, что они представляют собой растворы катионов (Bu4N⁺, NH4⁺,

Na⁺, K⁺, Mg²⁺, (UO₂)²⁻, Cd²⁺, Zn²⁺) и анионов (CO₃²⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, WO₄²⁻, F⁻), расположенных в начале рядов Гофмейстера. Отсюда, на основании опубликованных сведений о вариации термодинамических параметров гидратации ионов в рядах Гофмейстера, делается вывод, что полимеры, чьё превращение клубок – глобула вызывает расслоение водных растворов электролитов, представляют собой цепочки молекул H₂O. Наконец, В опубликованных кристаллических структурах гидратов солей, кристаллизующихся из растворов с LCST, действительно обнаруживаются цепочки из молекул H₂O. Цепочки имеют конформацию компактных глобул. Они, впрочем, исключительно редки, вероятно вследствие энергетических затруднений, возникающих при помещении глобул в кристаллическую структуру соли.

Особенности фазовых диаграмм водно-солевых систем с LCST. Бинодальные кривые, ограничивающие области расслоения на две несмешивающиеся жидкости в водно-солевых бинарных системах с LCST, имеют необычную форму. Для областей расслоения характерна необычайно низкая кривизна в окрестности LCST – феномен «закруглённого плоского дна» бинодальной кривой. Иначе говоря, незначительное повышение температуры выше T_{LCST} приводит к резкому расхождению составов сосуществующих жидкостей, а при дальнейшем нагревании близкий к насыщению раствор сосуществует с водой, почти не содержащей соли (см. Рис. 1 и Рис. 3).



Рис. 1. Двухфазные системе области В Na₂HPO₄–H₂O при 250-400 °C. Область расслоения раствора на две жидкости обозначена $L_1 + L_2$. По данным (Marshall, 1982).



Рис. 2. Фазовая диаграмма системы поли-N-изопропилакриламид — вода. Область расслоения раствора полимера на две жидкости обозначена $L_1 + L_2$. (Heskins, Guillet, 1968).

Феномен сосуществования раствора, почти лишённого соли, с близким к насыщению концентрированным раствором при достаточно высокой температуре был показан на примере нескольких фазовых диаграмм водно-солевых систем с LCST. Этот же феномен проявляется как способность раствора с весьма низким содержанием соли расслаиваться при достаточно высокой температуре, продемонстрированная на примере двух систем. В системе K_2HPO_4 -H₂O расслоение раствора, содержащего лишь 0.434 mass % K_2HPO_4 , имеет место при 367 °C, (Reimer, Vogel, 2016). В системе K_2SO_4 –Na₂SO₄–H₂O расслоение наблюдалось при общей концентрации соли 0.1 mol/kg H₂O и температуре 374 °C (Reimer, Vogel, 2013).

Увеличение объёма при расслоении. Интересная особенность, общая для систем с LCST, заключается в увеличении объёма системы при расслоении. Этот факт следует из

результатов исследований кривых P – V, выполненных Валяшко и Урусовой на установке Равича в изотермических условиях для большого числа систем с LCST. Согласно их данным, расслаивание гомогенного раствора соли на две несмешивающиеся жидкости всегда происходит при понижении давления. Согласно принципу Ле Шателье, это означает, что отделяющийся концентрированный раствор имеет большее значение мольного объёма.

Эндотермический эффект расслоения. (Reimer, Vogel, 2016) на примере водных растворов солевых смесей K₂SO₄-Na₂SO₄ и Na₂SO₄-Na₂HPO₄ методом дифференциальнотермического анализа показали, что расслоение сопровождается незначительным эндотермическим эффектом.

Аномальная чувствительность расслоения к изменениям давления. Границы области расслоения в водно-солевых системах с LCST обнаруживают аномально высокую чувствительность к изменениям давления. Температура, при которой в растворе данного состава начинается расслоение, обычно фиксируется в экспериментах как точка помутнения (cloud point, CP). Зависимость T_{CP} от давления для различных составов раствора в системах UO₂SO₄-H₂O и CdSO₄-H₂O была исследована в (Marshall, Gill, 1974; Wan et al., 2017). В обеих системах T_{CP} увеличивается при повышении давления, и градиент $\frac{dT_{CP}}{dP}$ в указанных системах составляет порядка 0.075 °C/bar и 0.05 °C/bar, соответственно. Столь резкое изменение температуры фазового превращения (расслоения раствора) при повышении давления является аномалией для конденсированных сред.

Желатинирование при быстром охлаждении. Концентрированный раствор соли, образующийся при расслоении водно-солевых систем с LCST, при быстром охлаждении превращается в гель (Marshall, 1975).

Отсутствие связи с критическими явлениями типа жидкость – газ. На более ранних этапах изучения водно-солевых систем с LCST в силу тех или иных причин объектами исследований оказывались системы, в которых критическая температура расслоения раствора T_{LCST} располагалась в пределах ~100 °C выше или ниже критической точки превращения вода – пар (374 °C). В этой связи некоторые исследователи связывали феномен расслоения этих систем на две несмешивающиеся жидкости с критическими явлениями типа жидкость – пар. Ошибочность такой точки зрения становится очевидной при сопоставлении значений T_{LCST} для изученных к настоящему времени бинарных и тройных систем с LCST: 32 °C для системы Bu4NF–NH4F–H2O, (Aladko, Dyadin, 1994); 222 °C для CdSO₄-H₂O (Wan et al., 2017); 260 °C для MgSO₄-H₂O (Wang et al. 2013); 286 °C для UO₂SO₄-H₂O (Marshall, Gill, 1974); ~337 °C для Li₂SO₄-H₂O (Urusova, Valyashko, 2014); 360 °C для K₂HPO₄-H₂O (Marshall et al., 1981); ~375 °C для ZnSO₄-H₂O (Urusova, Valyashko, 2019); ~460 °C K₂SO₄-KCl-H₂O (Urusova et al., 2007); ~760 °C для NaF-H₂O (Redkin, Kotova, 2016). Как можно видеть, значения T_{LCST} двойных и тройных водно-солевых систем в совокупности охватывают диапазон температуры, нижняя граница которого более чем на 300 °С ниже критической, а верхняя – на столько же выше: от 32 °С для системы Bu4NF-NH₄F–H₂O, где обе фазы L1 и L2 представляют собой жидкую воду, Рис. 3, до ~760 °C для системы NaF-H₂O, в которой обе фазы L1 и L2 представляют собой надкритический флюид, Рис. 4. Тем самым расслоение не связано с различием свойств жидкой воды и надкритического пара. Причину расслоения растворов в водно-солевых системах с LCST следует искать в чём-то ином.



Рис. 3. Псевдобинарное сечение (64.93 % вес. Bu_4NF) области расслоения системы Bu_4NF – NH_4F – H_2O на два жидких раствора (Aladko, Dyadin, 1994).



Рис. 4. Область расслоения на два несмешивающихся флюида в системе NaF-H₂O при 800 °C в координатах давление-состав (Redkin, Kotova 2016).

Аналогии с растворами полимеров. При всей необычности расслаивающихся водносолевых систем, характеризуемых наличием нижней критической точки LCST, имеется класс систем, где именно такое поведение наиболее типично – растворы полимеров. В растворах полимеров расслоение на две жидкости происходит одновременно с превращением клубок – глобула, испытываемым молекулами полимера.

Превращение клубок – глобула (coil to globule transition) составляет характерную особенность растворов полимеров в низкомолекулярных растворителях, и общее количество систем, в которых это явление обнаружено, необычайно велико. Оно наблюдалось для растворов электронейтральных полимеров в воде, в иных низкомолекулярных растворителях и в ионных жидкостях. Это превращение наблюдалось также в растворах полиэлектролитов в воде (сильных поликатионов, таких как (поли (2-винилпиридин) и поли (метакрилокси этил диметил бензил аммония хлорид), в слабом катионном полиэлектролите поли(виниламин), в растворах полианионов, таких как ДНК и полистиролсульфонат натрия). Превращение клубок – глобула растворённого полимера сопровождается расслоением раствора на две несмешивающиеся жидкости.

Фазовый переход клубок – глобула в растворах полимеров практически во всех известных случаях сопровождается разделением раствора на две жидкости. Фазовые диаграммы расслаивающихся растворов при этом могут быть различными, но подавляющая их часть характеризуется наличием LCST, как на фазовой диаграмме системы поли-N-изопропилакриламид – вода, Рис. 2. Форма области расслоения на этой фазовой диаграмме, такие её особенности как наличие «плоского дна с закруглёнными краями» и обширная область температур, где раствор очень низкой концентрации сосуществует с раствором высококонцентрированным, характерны для всего класса растворов полимеров с LCST. Такие же особенности, как показано выше, имеют фазовые диаграммы водно-солевых систем с LCST.

Далее, переход клубок – глобула в растворах полимеров калориметрически фиксируется как небольшой эндотермический эффект (Zhang et al., 2017; Crespy, Rossi, 2007), и это превращение протекает с увеличением объёма (Kujawa, Winnik, 2001; Diab et al., 2004). Те же особенности, напомним, характерны для водно-солевых систем с LCST. Примечательным образом, переход клубок – глобула в растворах полимеров обнаруживает аномальную чувствительность к изменениям гидростатического давления. В растворах полимеров с LCST температура, при которой имеет место расслоение

раствора некоторого фиксированного состава (cloud point), резко увеличивается при повышении давления (Wolf, 1997), (Saeki *et al.*, 1973), в полной аналогии с тем, что наблюдалось для водно-солевых систем с LCST. Наконец, концентрированные растворы полимеров обнаруживают тенденцию к образованию гелей при низкой температуре, и образование гелей также наблюдалось, напомним, в концентрированных растворах солей с LCST, если раствор нагревали до появления второй фазы и быстро охлаждали.

Указанные черты сходства поведения водно-солевых системах с LCST с поведением растворов полимеров подсказывают вероятный молекулярный механизм, обусловливающий расслоение водных растворов электролитов. По всей видимости, электролиты, чьи растворы расслаиваются при нагревании, способствуют образованию полимеров в растворах. Молекулы полимеров могут быть линейными или разветвлёнными, но не двумерными, так что координационное число молекулы в полимере должно быть близко к 2, поскольку переход клубок – глобула не характерен для растворов, содержащих двумерные или трёхмерные полимерные структуры. Вопрос о том, какие молекулы или ионы в растворах электролитов объединяются в полимеры, может быть прояснён обращением к рядам Гофмейстера.

Связь с рядами Гофмейстера как свидетельство полимеризации молекул воды с водно-солевых системах с LCST. В 1888 г. Франц Гофмейстер (Franz Hofmeister) расположил анионы и катионы в ряд по порядку убывания способности их осаждать некоторые белки из водных растворов (Gregory et al., 2022). Впоследствии обнаружилось, что в той же последовательности убывает или увеличивается влияние ионов на такие свойства водных растворов как поверхностное натяжение, электрокинетический потенциал двойного электрического слоя, pH буферных растворов и многие другие. В общей сложности последовательности Гофмейстера прослежены для ~ 130 явлений. Причины такого поведения ионов остаются загадкой (Gregory et al., 2022). Особый интерес представляет закономерность, установленная (Markus, 2009). Согласно выводам этого исследователя, положение иона в ряду Гофмейстера коррелирует с величиной его стандартной мольной энтропии гидратации (the standard molar entropy of hydration, Δ_{hyd} con S⁰). Расположенные в начале рядов Гофмейстера ионы отличаются высоким отрицательным значением Δ_{hyd} con S⁰, тогда как для анионов, расположенных ближе к концу ряда, эти энтропии имеют положительное значение (Markus, 2009).

Отрицательные значения $\Delta_{hyd \ con} S^0$ иона свидетельствует о том, что его растворение понижает энтропию воды. Понижение энтропии означает, что растворение иона приводит к ассоциации молекул воды, образованию кластеров (кластеризация молекул понижает энтропию за счёт уменьшения числа поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы). Тем самым, расположенные в начале рядов Гофмейстера ионы при растворении способствуют ассоциации молекул воды.

Большинство авторов представляют ряды Гофмейстера следующим образом, *анионы*: $CO_3^{2-} \approx H_2PO_4^+ > SO_4^{2-} \approx HPO_4^{2-} > PO_4^{3-} > CH_3COO^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^+ > I^- > ClO_4^- > CNS^- катионы: Me_4N^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Bu_4N^+.$

Двойные и тройные системы соль – вода, в которых имеет место расслоение жидкость – жидкость с LCST, обнаруживают следующие связи с рядами Гофмейстера. (1) Разделение на две жидкости обнаружено для растворов солей, чьи анионы ($WO_4^{2^-}$, $CO_3^{2^-}$, $SO_4^{2^-}$, $H_2PO_4^{1^-}$, $HPO_4^{2^-}$, $PO_4^{3^-}$) расположены в начале ряда Гофмейстера для анионов. (2) Для фиксированного аниона (сульфат) критическая температура T_{LCST} коррелирует с расположением соответствующего катиона в ряду Гофмейстера для катионов: $Mg^{2^+} < (UO_2)^{2^-} < Li^+ < Na^+ < K^+$. (3) Для анионов, расположенных ближе к концу ряда Гофмейстера (начиная с Cl⁻) расслоение с LCST не наблюдалось ни в одной из исследованных двойных систем соль-вода. (4) При добавлении в бинарную систему сольвода с LCST соли того же катиона с анионом, расположенным ближе к концу ряда
Гофмейстера (Cl⁻ или ClO₄⁻), температура расслоения повышается или расслоение подавляется полностью.

Механизм расслоения. Изложенные выше сведения о водно-солевых системах с LCST: могут быть вкратце суммированы следующим образом: (1) расслоение жидкость – жидкость в растворах этих электролитов связано с присутствием полимеров, испытывающих превращение клубок – глобула при повышении температуры; (2) вызывающие расслоение катионы и анионы располагаются в начале рядов Гофмейстера; (3) расположенные в начале рядов Гофмейстера ионы при растворении способствуют ассоциации молекул воды. Собирая вместе эти выводы, мы получаем простое объяснение феномена расслоения жидкость – жидкость в водно-солевых системах с LCST. По всей видимости, ассоциация молекул воды под действием ионов, расположенных в начале рядов Гофмейстера, есть не что иное, как образование линейно полимеризованных кластеров молекул воды, и именно эти полимеры испытывают превращение клубок – глобула при нагревании, что и приводит к расслоению раствора на две жидкости (или два флюида).

Структурно-химические сведения. Предложенный выше механизм расслоения растворов электролитов на две несмешивающиеся жидкости связывает это явление с образованием линейно-полимеризованной воды. При этом предполагается, что полимеризация молекул воды обусловлена некоторыми специфическими взаимодействиями её молекул с ионами, расположенными в начале рядов Гофмейстера. Поскольку эти ионы часто образуют кристаллогидраты с высоким содержанием воды, и взаимодействие ионов с молекулами воды в гидратах солей в какой-то степени моделирует их взаимодействие в растворах, разумно поставить вопрос о возможности сохранения линейно-полимеризованной воды при кристаллизации. Поиск такого рода воды в опубликованных структурах гидратов солей действительно увенчался её обнаружением, но в единственном экземпляре – полианиона $[(HPO_4)_8(H_2O)_{12}]^{16}$ в структуре Na₂HPO₄·12H₂O.

В структуре Na₂HPO₄·12H₂O содержатся связанные водородными связями кластеры из 12 молекул H₂O и 8 групп HPO₄²⁻, представляющие собой полианионы [(HPO₄)₈(H₂O)₁₂]¹⁶⁻, Рис. 5, (Templeton et al., 1990; Catti et al., 1978). Основу кластера составляет цепочка из 12 молекул H₂O. Каждая молекула H₂O участвует в образовании трёх водородных связей. При этом имеются два вида ближайшего окружения молекул H₂O в цепочке. Каждая из двух краевых молекул H₂O в цепочке соединена с одной (следующей за ней в цепочке) молекулой H₂O и двумя группами HPO₄²⁻. Каждая из внутренних молекул цепочки соединена водородными связями с двумя молекулами H₂O (ближайшими соседями в цепочке) и одной группой HPO₄²⁻.



Рис. 5. Кластер из 12 молекул воды, окружённых восемью ионами HPO_4^{2-} , в кристаллической структуре $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. Молекулы H_2O изображены крупными голубыми кружками. Водородные связи между молекулами H_2O показаны тонкими голубыми линиями, а водородные связи, соединяющие молекулы воды и анионы HPO_4^{2-} , показаны тонкими чёрными линиями (на основе Figure 3 в (Templeton et al., 1990)).

Детали строения кластера [(HPO₄)₈(H₂O)₁₂]¹⁶⁻ подтверждают высказанную выше гипотезу о причинах расслоения растворов электролитов. Кластер организован вокруг цепочки из 12 молекул H₂O, представляющей собой отрезок линейного полимера (олигомер). Помимо соседних молекул H₂O, каждая молекула воды в цепочке взаимодействует с одной или двумя группами HPO₄²⁻ – анионом, расположенным в начале ряда Гофмейстера. Этим подтверждается предположение 0 специфических взаимодействиях молекул H₂O с ионами, расположенными в начале ряда Гофмейстера, как о причине полимеризации. Далее, как можно видеть на рисунке, цепочки из 12 молекул H₂O не вытянуты, а собраны в компактную глобулу. По всей видимости, столь редкая встречаемость линейных полимеров из молекул H₂O в структурах гидратов солей объясняется их склонностью к образованию глобул, помещение которых в структуру кристалла оказывается энергетически невыгодным.

Заключение. Как ясно из вышеизложенного, особенности фазовых диаграмм водносолевых расслаивающихся систем с LCST, калориметрические данные, связи с рядами Гофмейстера, термодинамика сольватации ионов, расположенных в начале рядов Гофмейстера, и данные о структуре гидратов солей согласуются с предположением, что ионы, расположенные в начале рядов Гофмейстера, при сольватации способствуют объединению молекул воды в линейные цепочки, эти цепочки испытывают переход клубок – глобула при повышении температуры, что и приводит к расслоению водного раствора на две несмешивающиеся жидкости. Широкий диапазон температуры, в котором наблюдается расслоение в различных водно-солевых системах с LCST, указывает на устойчивость цепочек из молекул H₂O, однако они лишь изредка встраиваются в кристаллические структуры кристаллогидратов при кристаллизации солей, вероятно, вследствие склонности к образованию глобул.

Благодарности: автор выражает глубокую признательность докт. х.н. Е.Г. Осадчему, без чьего деятельного участия настоящая публикация не увидела бы свет, и к.х.н. Воронину М.В., также оказавшему помощь в её подготовке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Aladko L., Dyadin Yu. (1994) Clathrate Formation and Retrograde Miscibility of Liquids in the Bu₄NF–NH₄F–H₂O System. Mendeleev Communications. 4. 67–68.
- 2. Catti M., Ferraris G. Ivaldi G. Disorder of HPO₄²⁻ and of hydrogen bonds in the structure of β-Na₂HPO₄.12H₂O. *Acta Cryst.* (1978). B34, 369–373
- 3. Crespy D., Rossi R.M. Temperature-responsive polymers with LCST in the physiological range and their applications in textiles. Polym. Int., 56 (2007), pp. 1461–1468
- 4. Cui et al., 2021. Melt–Fluid and Fluid–Fluid Immiscibility in a Na₂SO4-SiO₂–H₂O System and Implications for the Formation of Rare-Earth Deposits. Acta Geologica Sinica (English Edition), 95(5): 1604–1610.
- 5. Diab C., Akiyama Y., Kataoka K., Winnik F.M. Microcalorimetric study of the temperatureinduced phase separation in aqueous solutions of poly(2-isopropyl-2-oxzolines). *Macromolecules* 2004, 2556–2562.
- 6. Gregory K P, Elliott G R, Robertson H, Kumar A, Wanless E J, Webber G B, Craig V S J, Andersson G G and Page A J 2022 Understanding specific ion effects and the Hofmeister series Phys. Chem. Chem. Phys. 24 12682–718
- Heskins M., Guillet J.E. Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide). J. Macromol. Sci. – Chem., A2, 1441 (1968).
- 8. Kotel'nikova Z.A., Kotel'nikov A.R. Immiscibility in sulfate-bearing fluid systems at high temperatures and pressures. *Geochem. Int.* 48, 381–389 (2010).

- 9. Kujawa P., Winnik F.M. Volumetric studies of aqueous polymer solutions using pressure perturbation calorimetry: A new look at the temperature-induced phase transition of poly(N-isopropylacrylamide) in water and D₂O. Macromolecules 34 (2001) 4130.
- 10. Marcus Y. Effects of ions on the structure of water: structure making and breaking. *Chem. Rev.* 2009, 109, 3, 1346–1370.
- 11. Marshall W.L. Two-liquid-phase boundaries and critical phenomena at 275–400 °C for hightemperature aqueous potassium phosphate and sodium phosphate solutions. Potential applications for steam generators, J. Chemical and Engineering Data 27 (1982) 175–180.
- 12. Marshall W.L. Aqueous inorganic phase equilibria at high temperatures: some experimental, theoretical, and applied aspects. *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 57, No. 2, pp. 283–301, 1985.
- Marshall W.L., Gill J.S. Effects of pressure on liquid-liquid immiscibility of high temperature aqueous solution mixtures of uranyl sulfate and sulfuric acid, 280–450°C, 75– 1800 bars, J. Inorg. Nucl. Chem. 36 (1974) 2303–2312.
- 14. Marshall W.L., Hall C.Y., Mesmer R.E. The system dipotassium hydrogen phosphate water at high temperatures (100–400°)); liquid liquid immiscibility and concentrated solutions. J. inorg. Nucl. Chem. Vol. 43, pp. 449–455 (1981)
- 15. Ravich M.I. and Borovaya F.E. Zh. Neorg. Chim., 9, 952–974 (1964)
- 16. Redkin A.F., Kotova N.P. Shapovalov Y.B. Liquid immiscibility in the system NaF–H₂O and microlite solubility at 800 °C. *Dokl. Earth Sc.* 469, 722–727 (2016).
- 17. Reimer J., Vogel F. High pressure differential scanning calorimetry of the hydrothermal salt solutions K₂SO₄–Na₂SO₄–H₂O and K₂HPO₄–H₂O, RSC Adv. 3 (2013) 24503–24508.
- Reimer J., Vogel F. Influence of anions and cations on the phase behavior of ternary salt solutions studied by high pressure differential calorimetry. The Journal of Supercritical Fluids 109 (2016) 141–147.
- 19. Saeki, S.; Kuwahara, N.; Konno, S.; Kaneko, M. Pressure dependence of upper and lower critical solution temperatures in polystyrene solutions. Macromolecules 1973, 6 (2), 246–250.
- 20. Templeton D.H., Ruben H., Zalkin A. (1990). Entropy and crystal structure of hydrates of disodium hydrogen phosphate. *The Journal of Physical Chemistry*, 94, 7830–7834.
- 21. Urusova M.A., Valyashko V.M. Solubility of NaF and Li₂CO₃ salts of the 2nd type in supercritical water and solutions of aqueous electrolytes (NaCl, Na₂WO₄, and Li₂SO₄). *Russ. J. Phys. Chem. B* 8, 919–923 (2014).
- 22. Urusova M., Valyashko V. (2019) Phase Equilibria in the ZnSO₄–H₂O System at Temperatures to 444 °C and Pressures to 34 MPa. Russian Journal of Inorganic Chemistry. 64. 401–406.
- Urusova M.A., Valyashko V.M., Grigor'ev I.M. K₂SO₄–KCl–H₂O phase diagram in the area of heterogenization of homogeneous supercritical fluids. Russian Journal of Inorganic Chemistry (2007) 52(3):405–418.
- 24. Wang X., Chou I-Ming, Hu W., Burrus R.C. (2013) In situ observations of liquid–liquid phase separation in aqueous MgSO₄ solutions; Geological and geochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta 103* 1 10.
- 25. Wan Y., Wang X., Hu W., Chou I-M., Wang X., Chen Y., Xu Z. (2017) In situ optical and Raman spectroscopic observations of the effects of pressure and fluid composition on liquid–liquid phase separation in aqueous cadmium sulfate solutions (400 °C, 50 MPa) with geological and geochemical implications. Geochimica et Cosmochimica Acta 211 (2017) 133–152.
- 26. Wolf B.A. Improvement of polymer solubility: Influence of shear and of pressure. Pure & Appl. Chem., Vol. 69, No. 5, pp. 929–933, 1997.
- 27. Zhang Q, Weber C, Schubert US, Hoogenboom R. Thermoresponsive polymers with lower critical solution temperature: from fundamental aspects and measuring techniques to recommended turbidimetry conditions Materials Horizons. 4: 109–116 (2017).

LINEAR POLYMERIZATION OF WATER MOLECULES AS THE MECHANISM RESPONSIBLE FOR LIQUID – LIQUID IMMISCIBILITY IN WATER – SALT SYSTEMS

Balabin A.I.

D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation balabinmtv@yahoo.com

Abstract. A number of binary and ternary water - salt systems display miscibility gaps within the liquid or supercritical fluid solution regions characterized by the existence of a lower critical solution temperature (LCST). In these systems, complete miscibility is observed within a wide composition range at temperatures below the LCST and, as the T_{LCST} is exceeded, a miscibility gap emerges ever widening with further increase in the temperature. Water - salt systems with LCST display a common set of features (a peculiar shape of the binodal curve, an increase in volume and a small endothermic effect associated with the transformation, an abnormal value of dT_{LCTS}/dP , gelation at rapid cooling) indicative of a common molecular mechanism responsible for immiscibility. Remarkably, these same features are characteristic of polymer solutions in low molecular weight solvents. In polymer solutions immiscibility takes place when polymer molecules undergo the conformational coil-to-globule transition. By analogy, immiscibility in water - salt systems may result from the presence of linear polymers in the solution undergoing a coil-to-globule transition. These polymers are to be composed mostly of water molecules, judging from the fact that ions pertaining to systems with LCST have negative entropies of ionic hydration. Moreover, short chains of linearly polymerized water molecules are found occasionally in the crystal structure of hydrated salts that crystallize in systems with LCST (e.g., in Na₂HPO₄·12H₂O) further validating that liquid – liquid immiscibility in these aqueous electrolyte solutions is due to the emergence of linearly polymerized water molecules experiencing the coil-to-globule transition upon heating.

Keywords: water – salt systems, equilibrium liquid – liquid, linearly polymerized water, coil-to-globule transition

УДК 553.4:549.01:549.743

УСЛОВИЯ СТАБИЛЬНОСТИ И РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ СUO-CO₂-H₂O ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 100 °C

Бубликова Т.М., Сеткова Т.В., Балицкий В.С.

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка tmb@iem.ac.ru

Аннотация. С применением метода геохимического моделирования рассчитаны равновесия и построены диаграммы растворимости соединений в системе CuO–CO₂–H₂O при температурах 25 – 100 °C. Определены условия стабильности тенорита, малахита, азурита и составы равновесных с твердыми фазами растворов в условиях зоны окисления сульфидных медных и полиметаллических месторождений. Установлены роль и количественный вклад частиц водного раствора в образование твердых фаз системы в зависимости от температуры и парциального давления углекислого газа. Результаты расчетов показали, что с увеличением глубины горизонтов зоны окисления отложение малахита и азурита происходит из более насыщенных медью растворов.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, медь, тенорит, малахит, азурит, фазообразование, зона окисления, диаграммы растворимости

Из более двухсот минералов меди только порядка сорока имеют промышленное значение. Минералы меди тенорит, малахит и азурит широко распространены в зоне окисления медных сульфидных и полиметаллических месторождений, их относят к 15 важнейшим для промышленности. Такие факторы, как: химическая обстановка и экологические риски в районах горно-обогатительных комбинатов, загрязненность медью поверхностных водотоков, процессы коррозии меди, тесно связаны с выяснением условий образования и стабильности этих минералов. Применение метода термодинамического моделирования дает возможность получения информации об условиях образования минералов меди, составе раствора и химических процессах, происходящих при взаимодействии твердой и жидкой фаз при изменении термобарических параметров.

Наиболее полно фазообразование оксида и карбонатов меди в системе Cu²⁺ - CO₂ -H₂O при невысоких (T = 280–350 K) температурах и давлении, близком к атмосферному, рассмотрено в работе W. Preis, H. Gamsjager (Preis, Gamsjager, 2002). Представленная трехмерная диаграмма устойчивости соединений системы Cu²⁺-CO₂-H₂O рассчитана с использованием новых термодинамических данных, полученных авторами. Достоверность полученных термодинамических характеристик подтверждена результатами экспериментов по трансформации тенорита в малахит и синтезу азурита. Рассчитанный на основе данных экспериментов набор термодинамических величин хорошо согласуется с полученными ранее данными по растворимости малахита и азурита (Silman, 1958; Schindler et al., 1968; Symes, Kester, 1984). Большую практическую значимость имеют результаты теоретического исследования фазообразования в системе Cu-H₂O - с участием ряда частиц водного раствора (в том числе иона CO_3^{2-}) (Puigdomenech I., Taxén C., 2000). Работа выполнялась в связи с изучением процессов коррозии медных контейнеров в планируемых хранилищах отработанного ядерного топлива. Химический состав модельного раствора соответствовал составу грунтовых вод в гранитах Швеции на глубине порядка 500 метров. Авторами показаны возможность образования тенорита и малахита при температурах 25, 100 °C и их роль в коррозионных процессах на поверхности медных стен контейнеров.

Представленные авторами обеих работ диаграммы устойчивости соединений в вводных медно-карбонатных системах позволяют судить об устойчивости тенорита и

малахита при температурах 280–373.15 К, азурита 293.15–323.15 К, в широком диапазоне pH раствора, в условиях, близких к приповерхностным в зоне окисления. Однако в приведенных работах представлены диаграммы состояния, рассчитанные при постоянной мольной доле меди: 10⁻⁴ моль/л (Preis, Gamsjager, 2002) и 10⁻⁶ моль/кг (Puigdomenech, Taxén, 2000). Данных, которые могли бы количественно охарактеризовать процессы отложения оксида и карбонатов меди в зоне окисления, в литературе весьма мало. Приводимые анализы на содержание меди в рудничных водах различаются на порядок и более. Так, в водах полиметаллических месторождений Центрального Казахстана содержится 2.10⁻⁴ г/л меди (Смирнов, 1955); концентрация меди в рудничных водах месторождений Южного Урала составляет от 46.1 на Узельгинском до 1920 мг/дм³ на месторождении Гайское. В районе непосредственной добычи полезных ископаемых в горных выработках на Узельгинском месторождении содержание меди в воде достигает 175 мг/дм³ (Орехова, 2015).

Задача настоящего исследования изучение условий фазообразования, взаимодействия твердых фаз с раствором, его состава и форм переноса меди в условиях, типичных для зоны окисления медных сульфидных месторождений. В качестве модельной выбрана система CuO-CO2-H2O. Термодинамические расчеты минеральных равновесий проводились с использованием программы геохимического моделирования «HCh» (Shvarov, Bastrakov, 1999). При составлении базы данных особое внимание уделено согласованию термодинамических величин. В расчете свободной энергии Гиббса частиц водного раствора при повышенных температурах использованы уравнения Б.Н. Рыженко (Рыженко, 1981) и Helgeson-Kirkham-Flowers (Helgeson, Kirkham, Flowers, 1981); при расчете термодинамических функций малахита и азурита – экспериментальные данные по теплоемкости малахита и азурита, полученные нами ранее (Бубликова др., 2000). Фазовые диаграммы растворимости соединений меди рассчитаны для температур 25 - 100 °С и давления 0.1 МПа. Общее количество воды в растворе постоянно и равно 1 кг.

На рис. 1 представлены изотермические диаграммы растворимости системы CuO-CO₂-H₂O для температур 25, 50, 75,100 °C; на рис. 2 – концентрация водных частиц меди в равновесных с твердыми фазами растворах при температурах 25 и 100 °C. Как видно из рис. 1, в атмосферных условиях (T=25 °C, $p_{CO2} \approx 10^{-3.45}$ атм) образование тенорита наиболее вероятно; тенорит и малахит устойчивы относительно азурита. Для образования карбонатов меди необходимо дополнительное введение в раствор углекислоты. Источником ее в природных условиях являются грунтовые воды, атмосферный СО₂ и бикарбонатные растворы. В области почти чистой воды (lg $p_{CO2} \approx 7$) в растворе доминируют частицы CuOH⁺, Cu²⁺. Общая концентрация меди возрастает с ростом парциального давления CO_2 . Содержание ее в равновесном с малахитом растворе составляет от 2.7 · 10⁻⁵ до 4.4 · 10⁻⁴ моль/кг, с азуритом – от $4.4 \cdot 10^{-4}$ до $2.2 \cdot 10^{-3}$ моль/кг. Формы переноса меди: Cu²⁺, CuOH⁺, $CuHCO_3^+$, $CuCO_3^0$ (рис. 2). С увеличением концентрации CO_2 в растворе содержание карбонат-бикарбонатных частиц $CuHCO_3^+$, $CuCO_3^0$ растет, а водных $CuOH^+$, $Cu(OH)_2^0$ – уменьшается. Суммарная концентрация частиц раствора Cu(OH)2⁰, CuO2²⁻, Cu(OH)3⁻, $Cu_2(OH)_2^{2+}$, $Cu_3(OH)_4^{2+}$, $Cu(CO_3)_2^{2-}$, $Cu(OH)_4^{2-}$ составляет менее 0.1 % и существенного вклада в общее количество растворенной меди не вносит.

Полученные результаты позволяют объяснить процесс формирования т.н. «медной зелени» на поверхности медных крыш зданий и археологических объектов из бронзы в атмосферных условиях (Nienhuis et al., 2016). По данным Рейхардта, растворенный в дождевой воде воздух содержит 10 об. % углекислого газа в отличие от атмосферного (0.03 - 0.045 об. %), атмосферные осадки сильно обогащены углекислотой (Смирнов, 1955). На рис. 1 (см. рис. 1, T=25 °C) штриховой линией обозначено парциальное давление углекислого газа, соответствующее его концентрации в дождевой воде, равной $1.34 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Из анализа диаграммы следует, что в условиях достаточного количества меди при ее контакте с дождевой водой образование фазы малахита вероятно и закономерно.



С повышением температуры до 100 °C вид изотермы существенно не меняется (рис. 1, T=50, 75, 100 °C). Абсолютные величины равновесной концентрации меди в растворе при постоянном давлении CO₂ уменьшаются в интервале температур 25–100 °C.

Рис. 1. Изотермические диаграммы растворимости системы CuO-CO₂-H₂O. T=25, 50, 75, 100 °C; P=0.1 МПа. *Тпг* – тенорит; *Mal* – малахит; *Azu* – азурит. 1 – парциальное давление CO₂ в атмосферных условиях; 2 – содержание CO₂ в дождевой воде.



Рис. 2. Концентрация частиц меди в равновесном с твердыми фазами растворе (моль/кг) в зависимости от рН при температурах 25 и 100 °C; Р=0.1 МПа.

Общий характер изменения концентрации частиц меди практически не меняется. Концентрация меди в равновесном с малахитом растворе выше: $1.15 \cdot 10^4 - 4.88 \cdot 10^4$, с азуритом – от $4.8 \cdot 10^4$ и снижается до $1.9 \cdot 10^{-3}$ моль/кг к границе равновесия с карбонатом меди. Таким образом, расчетные данные показывают, что на более глубоких горизонтах зоны окисления отложение малахита и азурита происходит из наиболее насыщенных медью растворов. Полученные расчетные данные находятся в хорошем соответствии с результатами исследования минерализации шахтных вод Левихинского медноколчеданного месторождения (Средний Урал). В зависимости от понижения горизонта с 85 - до 205 м содержание меди в воде увеличивается с 125 до 2548 мг/л (Рыбникова и др., 2014).

Поля стабильности малахита и азурита при повышении температуры смещаются в область более высоких значений парциального давления CO₂ и более низких значений pH раствора. Таким образом, влияние температуры на устойчивость фаз в рассматриваемой

системе заключается в повышении стабильности тенорита за счет малахита и малахита за счет азурита.

Работа выполнена в ИЭМ РАН, тема НИР FMUF-2022–0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Тимохина И.В. Синтез и основные свойства ювелирноподелочного малахита. Синтез минералов. Т. 1. Александров, ВНИИСИМС. 2000. 662 с.
- 2. Орехова Н.Н., Шадрунова И.В. Образование и комплексная переработка природнотехногенных вод при эксплуатации медно-цинковоколчеданных месторождений. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова. 2015. 185 с.
- 3. Рыбникова Л.С., Рыбников П.А., Тютков О.В. Оценка влияния затопленных медноколчеданных рудников на водные объекты Среднего Урала. Водное хозяйство России. 2014. 6. 77–91.
- 4. Рыженко Б.Н. Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах. М.: Наука. 1981. 191 с.
- 5. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторждений. Л: Изд. АН СССР. 1955. 231 с.
- Helgeson H.C., Kirkham D.H., and Flowers G.C. (1981) Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 kb. Am. J. Sci. 281. 1249–1516.
- 7. Nienhuis J., Robbiola L., Giuliani R., Joosten I., Huisman H., Bertil van Os, Sietsma J. Curly malachite on archaeological bronze. e-PS. 2016. 13. 23–32.
- 8. Preis W., Gamsjager H. Solid-solute phase equilibria in aqueous solution. XVI. Thermodynamic properties of malachite and azurite. Predominance diagrams for the system $Cu H_2O CO_2$. J. Chem. Thermodynamics. 2002. 34. 631–650.
- 9. Puigdomenech I., Taxén C. Thermodynamic data for copper. Implications for the corrosion of copper under repository conditions. Technical Report TR-00–13. 2000.
- 10. Schindler P., Reinert M., Gamsjager H. Helv. Chim. Acta. 1968. 51. 1845–1856.
- 11. 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.
- 12. Symes, J.L., Kester D.R. Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. 48. 2219-2229.

STABILITY CONDITIONS AND SOLUBILITY OF SOLID PHASES IN THE CuO-CO₂-H₂O SYSTEM AT TEMPERATURES TO 100 °C

Bublikova T.M., Setkova T.V., Balitsky V.S.

D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, tmb@iem.ac.ru

Abstract. In the CuO–CO₂–H₂O system, phase equilibria were calculated and solubility diagrams of compounds were plotted at temperatures of 25–100 °C using the geochemical modeling method. The stability conditions for tenorite, malachite, azurite and the compositions of solutions in equilibrium with them under the conditions of the oxidation zone of sulfide copper and polymetallic deposits were determined. The role and quantitative contribution of particles of an aqueous solution to the formation of solid phases of the system, depending on the temperature and partial pressure of carbon dioxide were established. The results of the calculations showed that at the deeper horizons of the oxidation zone, the deposition of malachite and azurite is accursed from solutions richer in copper.

Keywords: thermodynamic modeling, copper, tenorite, malachite, azurite, phase formation, oxidation zone, solubility diagrams

УДК 548.55, 548.545, 549.057, 549.621.21

РОСТ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА СО СТРУКТУРОЙ ФЕНАКИТА И СТРУКТУРНО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Ковалев В.Н.^{1,2}, Томас В.Г.^{3,4}, Сеткова Т.В.², Зубкова Н.В.¹, Спивак А.В.², Фурсенко Д.А.³

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, ²ИЭМ РАН, г. Черноголовка, ³ИГМ СОРАН, г. Новосибирск, ⁴НГУ, г. Новосибирск kovvn99.msu16@gmail.com

Аннотация. Впервые гидротермальным методом ($T_1/T_2 = 580/660^{\circ}$ С, P = 150 МПа) синтезированы кристаллы $Be_2(Si_{1-x}Ge_x)O_4$ со структурой фенакита (x = 0-0.25 и 0.80, 1). Показано, что использование гидротермальных растворов на основе LiF приводит к образованию монокристаллов твердого раствора, в то время как применение растворов на основе NaF приводит к пассивации германия с образованием нерастворимых германатов. Рентгеноструктурное исследование представителей твердого раствора с x = 0, 0.80 и 1 позволило количественно описать изменение параметров элементарной ячейки и длин связи Si(Ge) – О при увеличении содержания германия в кристалле. Применение метода индуцированной зональности позволило получить концентрически-зональные монокристаллы с диапазоном содержания германия 0.04 < x < 0.25. Зональность представляет собой чередование широких и узких полос. КР-спектроскопический анализ в данном диапазоне содержания германия показал линейное смещение положения полос в область более низких частот с увеличением содержания германия.

Ключевые слова: фенакит, германий, гидротермальный синтез, КР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ

Интерес к исследованию германийсодержащих аналогов такого минерала, как фенакит (природный ортосиликат бериллия Be₂SiO₄), обусловлен следующими причинами. Вопервых, данный минерал является промышленно важным источником бериллия в месторождениях флюорит-фенакитового типа (Костов, 1971). Во-вторых, особенности сочленения полиэдров и распределения электронной плотности в кристаллической структуре фенакита способствуют проявлению у него свойств перспективного оптического материала (Kaminskii et al., 2014).

Известно, что свойства силикатов могут быть модифицированы за счет добавления примеси германия. Такой изоморфизм приводит к образованию твердых растворов – соединений смешанного состава, обладающих превосходящими (по сравнению с чистыми силикатами) физическими свойствами. Подобные закономерности были отмечены для синтетических аналогов кварца, турмалина и топаза (Балицкий и др., 2004; Spivak et al., 2021; Borovikova et al., 2023). В связи с этим представляется интересным получение германийсодержащих аналогов фенакита состава Be₂(Si_{1-x}Ge_x)O₄ и их комплексное физико-химическое изучение.

Существующие на настоящее время работы в большей степени посвящены исследованию поликристаллических образцов (порошков) твердого раствора со структурой фенакита, причем авторами были получены как крайние члены, так и соединения промежуточного состава (Kortov et al., 1985). В настоящей работе были впервые получены монокристаллы твердого раствора со структурой фенакита $Be_2(Si_{1-x}Ge_x)O_4$ (Рис. 1 А, Б). Синтез данных монокристаллов был осуществлен в автоклавах (Рис. 1В) гидротермальным методом с прямым температурным перепадом. Эксперименты проводились при $T_1/T_2 = 580/660$ °C и P = = 150 МПа. Использовались два типа комплексных растворов: на основе фторида натрия NaF и на основе LiF. Оба типа

растворов использовались ранее и используются в настоящее время для синтеза другого важного силиката бериллия – берилла (Томас, Лебедев, 1982).



Рис. 1. А) Монокристалл фенакита Be₂SiO₄; Б) Монокристалл Be₂(Si_{1-x}Ge_x)O₄ с x = 0.80; B) схема загрузки автоклава для синтеза монокристаллов твердого раствора Be₂(Si_{1-x}Ge_x)O₄. Обозначения: 1 – корпус и узлы автоклава, 2 – затравка, 3 – шихта, 4 – вкладыш из золота, 5 – поддерживающая арматура.

Выбор состава гидротермального раствора оказал принципиальное значение на результаты экспериментов. В экспериментах с использованием растворов на основе NaF были получены исключительно монокристаллы фенакита Be₂SiO₄ (Puc. 1A), в то время как в экспериментах с использованием растворов на основе LiF были получены монокристаллы твердого раствора с x = 0, 0.80 и 1 (Puc. 1Б). Аналогичные результаты отмечались и ранее, например, в работе (Балицкий и др., 2004), где использование Na-содержащих минерализаторов приводило к пассивации растворенного германия за счет формирования плохо растворимых германатов натрия. Изменение компонентов гидротермального раствора также повлияло на морфологию получаемых кристаллов – в экспериментах с использованием LiF-содержащих растворов кристаллы характеризуются меньшим удлинением при наличии тех же простых форм. Понятно, что изменение морфологии наблюдаемых кристаллов обусловлено изменением соотношений скоростей

роста габитусных граней, в нашем случае – увеличением скорости роста грани в направлении гексагональной призмы *m* {10–10}.

В связи с отсутствием структурных данных для твердого раствора $Be_2(Si_{1-x}Ge_x)O_4$ был проведен структурный анализ членов с x = 0.80 и 1; для достоверности последующей статистической обработки структурный анализ также был проведен и для члена с x = 0 (чистый фенакит). Структурный анализ проводился в рамках пространственной группы *R*-3, характерной для минералов группы фенакита. По итогу анализа нами были получены следующие закономерности (Рис. 2, Рис. 3А, Б).

Кристаллохимически соединения со структурой фенакита $T_2^{I}T_0^{I}O_4$ представляют собой каркасные гетеросиликаты $T'[T'T''O_4]$ (T' – позиция двухвалентного элемента, T'' – позиция четырехвалентного элемента; в нашем случае T' = Be, T'' = Si). С увеличением доли германия в позиции кремния T'' происходит увеличение длины связи T''-O в тетраэдре $T''O_4$, данная зависимость является линейной.



Рис. 2. Изменение длины связи <Т"-О> в зависимости от X_{Ge}.

Соответственно, с увеличением межатомных расстояния происходит линейное увеличение параметров a(b) и c (Рис. 3А) и объема элементарной ячейки V (Рис. 3Б).



Рис. 3. Изменение параметров элементарной ячейки a(b) (A) и V (Б) в зависимости от X_{Ge} .

В процессе гидротермальных экспериментов была также применена методика индуцированной температурной зональности, ранее широко применяемой для исследования раствор-расплавных (Damen, Robertson, 1972) и гидротермальных (Thomas et al., 1999) систем. При применении данной методики использовались те же самые РТ-

условия экспериментов, упомянутые ранее. Суть данной методики заключается в регулярном краткосрочном выключении нагревателя ростовой установки на фиксированный интервал времени (30 минут). В результате использования данной методики нами были получены зональные монокристаллы твердого раствора (Рис. 4А). Зональность в кристаллах представляет собой чередование узких и широких полос, причем формирование узких полос приурочено к выключениям нагревателя.

Контрастное распределение примеси германия по поверхности среза такого зонального кристалла представляет интерес для спектроскопического и статистического анализа, которые до настоящего времени для твердого раствора Be₂(Si_{1-x}Ge_x)O₄ не проводились. В качестве основного метода анализа использовался метод КР-спектроскопии.

КР-спектры с образца зонального кристалла (Рис. 4Б) снимались позонно, точки анализа приведены на рис. 4А; в данных точках были также определены химические составы для анализа корреляций «положение пика – состав».



Рис. 4. А) Зональный монокристалл $Be_2(Si_{1-x}Ge_x)O_4$ с контрастным распределением германия по поверхности кристалла (1 - x = 0.25, 9 - x = 0); Б) КР-спектры $Be_2(Si_{1-x}Ge_x)O_4$ в зависимости от X_{Ge} .

Наблюдается смещение полос в более низкочастотную область с увеличением содержания германия. Линии тренда смещений являются прямыми линиями. Таким образом, зависимость смещения полос в КР-спектрах $Be_2(Si_{1-x}Ge_x)O_4$ близка к линейной и может быть описана следующим уравнением: $\Omega = AX_{Ge} + B$. Методом линейнорегрессионного анализа были определены соответствующие для каждой из полос коэффициенты A и B, приведенные в таблице 1.

Ω₀, см-1	Tun	Свободный член В		Угловой коэффициент А	
		Значение	Дов.инт.	Значение	Дов.инт.
879	Ag	0.996	±0.001	-0.057	±0.009
787	Ag	0.995	±0.002	-0.084	±0.016
952	Ag	0.997	±0.001	-0.082	± 0.008
1020	Ag	0.993	±0.002	-0.061	±0.017
161	Eg	0.999	± 0.007	-0.467	±0.052
222	Eg	0.994	±0.004	-0.259	± 0.030

Таблица 1.

Гидротермальные равновесия и рудообразование

Ω0, см ⁻¹	Tun	Свободный член В		Угловой коэффициент А	
		Значение	Дов.инт.	Значение	Дов.инт.
384	Eg	0.999	±0.001	-0.171	±0.009
446	Eg	0.995	±0.002	-0.093	±0.013
523	Eg	0.996	±0.001	-0.113	±0.011
928	Eg	0.995	± 0.002	-0.090	±0.026
687	Eg	0.997	±0.001	-0.071	± 0.008

Каждая из линий смещений характеризуется коэффициентом корреляции |R| > 0.8, что свидетельствует о близком к линейному характеру смещения.

Таким образом, впервые гидротермальным методом ($T_1/T_2 = 580/660$ °C, P = 150 МПа) с использованием LiF-содержащих растворов синтезированы кристаллы Be₂(Si_{1-x}Ge_x)O₄. Рентгеноструктурное исследование представителей твердого раствора с x = 0, 0.80 и 1 позволило определить линейное увеличение структурных параметров с увеличением содержания германия. КР-спектроскопический анализ зонального кристалла с содержанием 0.04 < x < 0.25 показал линейное смещение положения полос в область более низких частот с увеличением содержания германия германия содержания в кристалле.

Источники финансирования: работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН FMUF-2022–0002.

Авторы выражают благодарность Япаскурту В.О. (МГУ) и Симакину С.Г. (ЯрГУ), за аналитические исследования составов выращенных кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Некрасов А.Н., Балицкая Л.В., Бондаренко Г.В., Самохвалова О.Л. Выращивание, структурно-морфологические особенности и некоторые свойства монокристаллов твердых растворов кварца и оксида германия со структурой кварца // Доклады Академии Наук. 2004. 396(1). 89–92.
- 2. Костов И. Минералогия: Пер. с англ. М.: Мир, 1971, 584 с.
- 3. Томас В.Г., Лебедев А.С. Кинетика гидротермальной кристаллизации берилла из оксидов. В сб.: Физико-химические исследования минералообразующих систем. ИГГ СО АН СССР, Новосибирск, 1982.
- Borovikova E. Yu., Spivak A.V., Setkova T.V., Kvas P.S., Kuzmin A.V., Zakharchenko E.S., Balitsky V.S., Khasanov S.S., Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Korshunov D.M., Aksenov S.M. Synchrotron Single-Crystal XRD, IR-, Raman Spectroscopy and High Pressure Study of Synthetic Krieselite // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2023. 288(5). 122137.
- 5. Damen J.P., Robertson I.M. Induced Non-Periodic Growth Striations in Flux Grown Magnetic Oxide Single Crystals // Journal of Crystal Growth. 1972. 16(1). 50–53.
- Kaminskii A.A., Lux O., Rhee H., Eichler H-J., Yoneda H., Shirakawa A., Becker P., Bonaty L. Beryllium Silicate, Be₂SiO₄ (phenakite) – a Novel Trigonal SRS-Active Crystal // Laser & Photonics Reviews. 2014. 8. 324–331.
- 7. Kortov, V.S., Zatsepin, A.F., Ushkova, V.I. Exoelectron Spectroscopy of Traps in Surface Layers of Phenakite and Quartz // Physics and Chemistry of Minerals. 1985. 12. 114–121.
- 8. Spivak A.V, Borovikova E.Y, Setkova T.V. Raman Spectroscopy and High Pressure Study of Synthetic Ga, Ge-Rich Tourmaline // Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2021. 248. 119171.

 Thomas V.G., Demin S.P., Foursenko D.A., Bekker T.B. Pulsation Processes at Hydrothermal Crystal Growth (Beryl as Example) // Journal of Crystal Growth. 1999. 206. 203–214.

CRYSTAL GROWTH AND STRUCTURAL SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF PHENAKITE-LIKE SOLID SOLUTION SINGLE CRYSTALS

Kovalev V.N.^{1,2}, Thomas V.G.^{3,4}, Setkova T.V.², Zubkova N.V.¹, Spivak A.V.², Fursenko D.A.³

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, ²Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, ³Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Novosibirsk, ⁴Novosibirsk State University, Novosibirsk kovvn99.msu16@gmail.com

Abstract. Single crystals of $Be_2(Si_{1-x}Ge_x)O_4$ with phenakite structure (x = 0–0.25 and 0.80, 1) have been synthesized by hydrothermal method ($T_1/T_2 = 580/660$ °C, P = 150 MPa) for the first time. It was shown that the use of LiF-containing solutions promotes the formation of single crystals, while the use of solutions NaF-containing solutions leads to the passivation of germanium with the formation of insoluble germanates. Results of X-ray diffraction analysis of $Be_2(Si_{1-x}Ge_x)O_4$ representatives with x = 0, 0.80 and 1 illustrated linear changes in unit cell parameters and Si(Ge) – O bond lengths with increasing germanium content in the crystal. The use of temperature-induced zoning technique resulted in the formation of zoned single crystals with a germanium content range of 0.04 < x < 0.25. Raman spectroscopy in that range of germanium content showed a linear shift of band positions to lower frequencies with increasing germanium content.

Key words: phenakite, germanium, hydrothermal synthesis, Raman spectroscopy, X-Ray structural analysis

УДК 550.814

ПРОБЛЕМА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МАССОПЕРЕНОСА И ОТЛОЖЕНИЯ ТАНТАЛА И НИОБИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

Коржинская В.С., Котова Н.П.

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

Аннотация. Получены экспериментальные данные по растворимости колумбита ((Mn, Fe) (Nb, Ta)₂ O₆, пирохлора (Ca, Na)₂(Nb, Ta)₂O₆(O, OH, F), оксидов тантала (Ta₂O₅) и ниобия (Nb₂O₅) в кислых, нейтральных и щелочных водных растворах: фторидных, хлоридных, смешанных (mHF + mHCl), карбонатных Na₂CO₃ и (Na₂CO₃ + NaF), щелочных NaOH и (NaOH + NaF) в интервале концентраций от 0,01 до 2, 0 моль/кг H₂O при температуре $300^{\circ} - 550^{\circ}$ С, давлении 50 - 100 МПа и фугитивности кислорода $f(O_2)$, заданной Co-CoO и Ni-NiO буферами. Установлено, что растворимость минералов пирохлора и колумбита имеет инконгруэнтный характер, при этом растворимость пирохлора выше растворимости колумбита. Наличие F-иона оказывает положительное влияние на растворимость минералов и оксидов, причем комплексообразование Nb выражено гораздо сильнее, чем у Ta. Роль температуры и давления второстепенна.

Ключевые слова: эксперимент, растворимость, пирохлор, колумбит, оксиды тантала и ниобия, флюид, физико-химические условия

Для получения количественных оценок возможности гидротермального транспорта и отложения тантала и ниобия при физико-химических условиях, характерных для образования главных типов эндогенных месторождений этих металлов, связанных с «апогранитами», пегматитами, щелочными метасоматитами, щелочными сиенитами и карбонатитами, нами проводятся систематические экспериментальные исследования растворимости колумбита-танталита ((Mn, Fe) (Nb, Ta)₂ O₆, пирохлора (Ca, Na)₂(Nb, Ta)₂O₆(O, OH, F), оксидов тантала (Ta₂O₅) и ниобия (Nb₂O₅) в кислых, нейтральных и щелочных водных растворах: фторидных, хлоридных, смешанных (mHF + mHCl), карбонатных Na₂CO₃ и (Na₂CO₃ + NaF), щелочных NaOH и (NaOH + NaF) в интервале концентраций от 0,01 до 2, 0 моль/кг H₂O при температуре 300° – 550° C, давлении 50 – 100 МПа и фугитивности кислорода $f(O_2)$, заданной Co-CoO и Ni-NiO буферами.

Опыты проводили на гидротермальной установке высокого давления с применением ампульной методики, позволяющей использовать твердофазовые кислородные буферы, изолированные от реагентов. В экспериментах использовали фрагменты природных монокристаллов пирохлора из кор выветривания карбонатитового месторождения Татарка и колумбита – из месторождения Улуг Танзек (Восточные Саяны), а также оксид тантала и оксид ниобия – химические реагенты Ta_2O_5 и Nb₂O₅, являющиеся аналогами редко встречающихся в природе минералов тантита и ниобоксида. Выбор простых оксидов Та и Nb связан с тем, что их растворимость ограничивает верхний предел концентрации этих элементов в гидротермальных растворах, поскольку стабильные в природных условиях минеральные фазы тантало-ниобатов более сложного состава (колумбит, пирохлор и другие) имеют меньшую растворимость, чем окислы. Концентрации растворов варьировали в пределах 0,01m – 2m. Продолжительность экспериментов составляла 15 – 30 суток.

После опытов твердые продукты отделялись от растворов методом центрифугирования. Закалочный раствор анализировали ICP/MS и ICP/AES (массспектральный и атомно-эмиссионный) методами на ряд элементов (Nb, Ta, Mn, Fe, Na, Ca, Ti и др.). В целях контроля конгруэнтного или инконгруэнтного растворения минерала и для определения химического состава новообразованных фаз твердые навески изучались на сканирующем электронном микроскопе (SEM) Tescan Vega TS5130MM и методом порошковой рентгеновской дифракции (XRD) на цифровом рентгеновском дифрактометре D₂ Phaser фирмы Bruke.

Результаты исследования растворимости пирохлора и оксида ниобия во фторидных и хлоридных растворах (HF, HCl, KF, KCl) при 550°С и 100 МПа представлены на (Рис. 1 и 2). Установлено, что в растворах HF и KF зависимость растворимости ниобия от концентрации фторидов носит положительный характер, как для пирохлора, так и для Nb₂O₅. В области низких концентраций HF (0.01m) содержание ниобия максимально для Nb₂O₅ и составляет $n \times 10^{-4}$ m, а для пирохлора $n \times 10^{-6}$ m. В области высоких концентраций HF (1.0 m и выше) содержание ниобия возрастает, достигая $n \times 10^{-0.5}$ m для Nb₂O₅ и пирохлора. Аналогичная картина наблюдается в растворах KF. Как показали экспериментальные исследования (Zaraisky et al., 2010; Коржинская и др., 2012; 2014) во всех хлоридных растворах, как при низких, так и при высоких концентрациях хлоридов, растворимость ниобия ниже, чем во фторидных растворах. Содержание ниобия для пирохлора с ростом концентрации HCl увеличивается всего на порядок, причем оно более, чем на порядок выше, чем для оксида ниобия, что можно объяснить высокой растворимостью натрия и кальция, присутствующих в пирохлоре. Для пирохлора с ростом концентрации KCl содержание Nb в растворе увеличивается, но остается на три порядка ниже его растворимости в растворах HCl. При этом, растворимость Nb₂O₅ в растворах KCl в области низких концентраций имеет тот же порядок, что и в растворах HCl, а в 1 и 2 m растворах HCl - на порядок ниже, что обусловлено инконгруэнтной растворимостью оксида ниобия в этих растворах. Однако, по сравнению с пирохлором, растворимость оксида ниобия в области низких концентраций раствора остается выше на 2 порядка, и на один порядок выше – в области высоких концентраций КСІ. Полученные данные подтверждают тезис о том, что растворимость простых оксидов (Ta₂O₅, Nb₂O₅) ограничивает верхний предел концентрации этих элементов в гидротермальных растворах.



Рис. 1. Концентрационная зависимость содержания ниобия при растворении пирохлора и Nb_2O_5 в HF и HCl растворах при T=550°C и P=100 МПа (буфер Co-CoO).



Рис. 2. Концентрационная зависимость содержания ниобия при растворении пирохлора и Nb₂O₅ в KF и KCl растворах при T=550°C и P=100 МПа (буфер Co-CoO).

Экспериментально изучены концентрационная и температурная зависимости растворимости колумбита-танталита, пирохлора, оксидов тантала и ниобия во фториднохлоридных водных растворах (mHF + mHCl) при 300 – 550 °C, 100 МПа (буфер Co – CoO) (Korzhinskaya, Kotova, 2016; Котова и др., 2022). Концентрацию НF варьировали в пределах от 0.01 m до 2 m, а концентрация HCl оставалась постоянной и составляла 0.5 m. Сравнительный анализ равновесных содержаний ниобия и тантала при растворении оксидов ниобия и тантала, пирохлора и колумбита-танталита во фторидных, хлоридных и смешанных фторидно-хлоридных растворах показал, что при 550°C, 100 МПа добавка Cl-иона к фторидным растворам снижает равновесные содержания ниобия и тантала примерно на 1 – 1.5 порядка (Котова и др., 2022).

Проведенные экспериментальные исследования не обнаружили четко выраженных однозначных зависимостей влияния температуры на растворимость оксидов Nb и Ta в растворах (*m*HF + 0.5 *m*HCl) разной концентрации (Рис. 3а и б). Для пирохлора и колумбита наблюдается положительная температурная зависимость для ниобия.



-4--5--5--6--7--8--300 350 400 450 500 550 600 T,^OC

Рис. За. Температурная зависимость равновесного содержания ниобия при растворении Nb_2O_5 , пирохлора (Pchl) и колумбита (col) в (0.1m HF + 0.5m HCl) растворе, (буфер CO-CoO).

Рис. 36. Температурная зависимость равновесного содержания тантала при растворении Ta_2O_5 и колумбита (col) в (0.1m HF + 0.5m HCl) растворе, (буфер CO-CoO).

Установлено, что при растворении Nb₂O₅ в (0.1 *m*HF +0.5 *m*HCl) растворах при 300 °C и 100 МПа равновесное содержание ниобия на 1.5 порядка выше, чем у пирохлора и на 3.5 порядка выше, чем у колумбита, и составляет $n \times 10^{-4}$ m (рис. 3а). Изменение температуры не оказывает существенного влияния на растворимость оксида ниобия в (0.1 *m*HF + 0.5 *m*HCl) растворах, в то время как для пирохлора и колумбита наблюдается положительная температурная зависимость. Анализ экспериментальных данных, полученных при изучении температурных зависимостей равновесных содержаний тантала при растворении Ta₂O₅ в (0.1 *m*HF + 0.5 *m*HCl) флюиде показал, что при растворении Ta₂O₅ в (0.1 *m*HF + 0.5 *m*HCl) растворе содержание тантала составляет $n \times 10^{-5}$ *m*. Причем температура мало влияет на растворимость оксида тантала. При растворении колумбита в (0.1 *m*HF + 0.5 *m*HCl) растворе при 300, 500 и 550 °C и 100 МПа содержание тантала практически одинаково и составляет $n \times 10^{-6.5}$ *m*, что на 1.5 порядка меньше, чем для Ta₂O₅. При 400 °C равновесное содержание тантала минимально ($n \times 10^{-8}$ *m*), что связано с образованием в растворе твердой фазы состава Mn₂TaO₃.

Согласно полученным экспериментальным данным по растворимости природных минералов пирохлора и колумбита, а также оксидов Та и Nb в карбонатных и щелочных растворах при 300 – 550°С и 50 – 100 МПа (буферы Co-CoO и Ni-NiO) установлено, что растворимость минералов пирохлора и колумбита имеет инконгруэнтный характер, при этом растворимость пирохлора выше растворимости колумбита (Коржинская, Котова, 2011; 2017). Наличие F-иона в виде малых концентраций NaF оказывает положительное влияние на растворимость минералов и оксидов, причем для ниобия это выражено более

заметно, чем для тантала. Роль температуры и давления второстепенна. Проведенные эксперименты по изучению влияния давления на растворимость пирохлора и колумбита в щелочных растворах при 50 и 100 МПа показали, что в растворах NaOH растворимость пирохлора с ростом давления увеличивается на порядок для всех температур. В 1m Na₂CO₃ растворе лишь при 300°C эта зависимость нарушается за счет образования новых фаз с ниобием. На (Рис. 4 и 5) представлены концентрационные зависимости содержания тантала при растворении пирохлора, колумбита, оксида тантала в Na₂CO₃ раствореях (Рис. 4) и ниобия при растворении пирохлора, колумбита и оксида ниобия в NaOH растворах (Рис. 5).





Рис. 4. Концентрационная зависимость содержания тантала при растворении пирохлора, колумбита и Ta_2O_5 в Na_2CO_3 растворах при T=550°C и P=100 МПа (буфер Co-CoO).

Рис. 5. Концентрационная зависимость содержания ниобия при растворении пирохлора, колумбита и Nb₂O₅ в NaOH растворах при T=550°C и P=100 МПа (буфер Co-CoO).

Результаты проведенных исследований показали, что перенос Та и Nb возможен только достаточно высококонцентрированными фторидными растворами, главным образом, растворами HF и KF. Хлоридные и карбонатные гидротермальные растворы, вследствие очень низкой растворимости тантало-ниобатов, близкой к пределу обнаружения, по-видимому, не способны транспортировать эти металлы в количествах, необходимых для образования их промышленных концентраций. Однако можно предположить, что при длительной эволюции флюидно-магматической системы гидротермальный транспорт и концентрирование Nb натриевыми карбонатными растворами все-таки возможны, так как наши исследования позволяют считать, что Nb в большей степени склонен к образованию комплексов с Na и Ca в щелочных растворах, в то время как подобное комплексообразование Ta в основном подавлено, что согласуется с избирательной приуроченностью месторождений Nb к щелочным изверженным породам и карбонатитам.

Работа выполнена по теме: FMUF-2022–0003 и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты: 10–05–00292; 11–05–01185; 14–05–00424; 15–05–03393)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Коржинская В.С., Котова Н.П., член-корр. РАН Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование растворимости манган-танталита и Та₂O₅ в хлоридных растворах // Докл. АН. 2014. Т. 459. № 2. С. 194–197. doi:10.7868/S0869565214320164
- 2. Коржинская В.С., Котова Н.П. Экспериментальное моделирование возможности гидротермального транспорта ниобия фторидными растворами // Вестник ОНЗ РАН. 2012. 4, NZ9001. doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG, 2012
- 3. Коржинская В.С., Котова Н.П., член-корр. РАН Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование растворимости природного пирохлора и оксида ниобия в щелочных гидротермальных растворах // Докл. АН. 2017. Т. 475. № 2. С. 191–194. doi: 10.7868/S0869565217200166
- 4. Коржинская В.С., Котова Н.П. Сравнение данных по растворимости колумбита, пирохлора и оксидов Та и Nb в щелочных водных растворах при T=550°C, P=1000 бар (буфер Co-CoO) // Электр. науч.-инф. журн. Вестник ОНЗ РАН». 2011. Т.З. NZ6043. (doi:10.2205/2011NZ000173).
- 5. Котова Н.П., Коржинская В.С., член-корреспондент РАН Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование растворимости природных танталита и пирохлора, оксидов тантала и ниобия в гидротермальных фторидно-хлоридных растворах // Докл. АН. 2022. Т. 505. № 1. С. 30–37. (doi: 10.31857/S2686739722070106).
- 6. Korzhinskaya V.S., Kotova N.P. Experimental study of fluid composion (HF+HCl) influence on niobium behavior when dissolving pyrochlore and niobium oxide at $T = 550^{\circ}$ C, P = 1000 bar (Co-CoO buffer) // Experiment in Geosciences. 2016. V. 22. No .1. P. 61–63.
- Zaraisky G.P., Korzhinskaya V., Kotova N. Experimental studies of Ta₂O₅ and columbitetantalite solubility in fluoride solutions from 300 to 550°C and 50 to 100 MPa. Miner. Petrol. 2010, V. 99. № 3–4. P. 287–300. doi:10.1007/s00710–010–0112-z.

THE PROBLEM OF HYDROTHERMAL MASS TRANSFER AND DEPOSIT OF TANTALUM AND NIOBIUM DURING THE FORMATION OF THEIR DEPOSITS (ACCORDING TO EXPERIMENTAL DATA)

Korzhinskaya V.S., Kotova N.P.

Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS <u>vkor@iem.ac.ru; kotova@iem.ac.ru</u>

Abstract. Experimental data on the solubility of columbite (Mn, Fe) (Nb, Ta)₂ O₆, pyrochlore (Ca, Na)₂(Nb, Ta)₂O₆(O, OH, F), tantalum oxides (Ta₂O₅) and niobium (Nb₂O₅) in acidic, neutral and alkaline aqueous solutions: fluoride, chloride, mixed (mHF + mHCl), carbonate Na₂CO₃ and (Na₂CO₃ + NaF), alkaline NaOH and (NaOH + NaF) in the concentration range from 0.01 to 2.0 mol /kg H₂O at a temperature of $300 - 550^{\circ}$ C, a pressure of 50 - 100 MPa at $f(O_2)$ given by Co-CoO and Ni-NiO buffers have been obtained. It has been established that the solubility of the minerals pyrochlore and columbite is incongruent, while the solubility of pyrochlore is higher than that of columbite. The presence of the F-ion has a positive effect on the solubility of minerals and oxides, and the complex formation of Nb is much more pronounced than that of Ta. The role of temperature and pressure is secondary.

Keywords: experiment, solubility, pyrochlore, columbite, tantalum and niobium oxides, fluid, physicochemical conditions

УДК 550.814

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРИДОВ И ДАВЛЕНИЯ ФЛЮИДА НА РАСТВОРИМОСТЬ NB₂O₅

Котова Н.П.

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

Аннотация: Экспериментально изучено влияние концентрации фторидов и давления флюида на растворимость оксида ниобия при T = 550°C и P = 50, 100, 200 и 500МПа в растворах NaF с концентрацией 0,1 и 1,0 m. Установлено, что при повышении давления от 50 до 200 МПа содержание Nb в растворах 0,1 m NaF уменьшается на 0.5 порядка, а в растворах 1 m NaF содержание Nb увеличивается на 0.5 порядка. При дальнейшем повышении давления до 500 МПа содержание ниобия практически не изменяется и остается в пределах 10^{-3} моль/кг H₂O в растворах 1 m NaF.

Ключевые слова: эксперимент, оксид ниобия, гидротермальная растворимость, давление, фторидные растворы

Данное исследование находится в рамках фундаментальной научной проблемы генезиса редкометальных месторождений тантала и ниобия. Актуальность проблемы состоит в необходимости проведения экспериментальных исследований для получения количественных оценок возможности гидротермального транспорта и отложения тантала и ниобия при физико-химических условиях, характерных для образования главных типов эндогенных месторождений этих металлов, связанных с «апогранитами», пегматитами, щелочными метасоматитами, щелочными сиенитами и карбонатитами.

С этой целью ранее нами было проведено изучение растворимости простых и сложных оксидов тантала и ниобия во фторидных и хлоридных растворах в широком диапазоне температур, давлений, фугитивности кислорода, катионного состава и концентрации растворов, что актуально для месторождений тантала и ниобия, связанных с известково-щелочными, в том числе литий фтористыми гранитами («апогранитами») (Zaraisky et. al., 2010; Коржинская и др., 2014, Котоva, 2015). Также была исследована концентрационная и температурная зависимости растворимости оксидов тантала, ниобия и монокристаллов природного колумбита и пирохлора в щелочных и карбонатных водных растворах, характерных для месторождений этих металлов, генетически связанных со щелочными гранитами, щелочными сиенитами и карбонатитами (Коржинская и др. 2017). Было показано, что гидротермальному переносу Та и Nb благоприятствует участие кислых фторидных растворов высокой концентрации (0,1-1,0m) и восстановительная обстановка. Установлено, что сильное увеличение растворимости тантало-ниобатов. (на 1,5-2 порядка величины) с уменьшением фугитивности кислорода от уровня Ni-NiO до Со-СоО буфера может иметь принципиально важное значение для образования этого типа месторождений «апогранитах» В В связи с высокой восстановленностью высокотемпературных магматогенных водных флюидов, генерируемых материнскими гранитами «ильменитового типа» Последующее повышение фугитивности кислорода на постмагматическом этапе в куполах редкометальных гранитов может служить одной из главных причин отложения здесь тантало-ниобатов.

Данная работа является продолжением экспериментов по изучению растворимости стабильных в природных условиях минеральных фаз тантало-ниобатов сложного состава (колумбит, пирохлор и др.), а также простых оксидов Та и Nb. Изучение растворимости простых оксидов Та и Nb является необходимым связующим звеном в решении

фундаментальной научной проблемы генезиса редкометальных месторождений тантала и ниобия, поскольку более сложный состав природных минералов, имеющих меньшую растворимость по концентрации Та и Nb, затрудняет термодинамическую интерпретацию результатов.

Получены новые данные по изучению растворимости оксида ниобия (β -Nb₂O₅) – аналога редко встречающегося в природе минерала ниобоксида, в 0.1 and 1 m NaF растворах при 550 °C, давлении 50, 100, 200 и 500 MPa и фугитивности кислорода, соответствующей буферу Со-СоО. 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 1400°C. Точность регулировки температуры составляте ±5 °C, давления ±5МПа.

Для контроля конгруэнтного или инконгруэнтного растворения и для определения химического состава новообразованных фаз (в случае их появления) твердые продукты опытов изучались с помощью рентгенофазового и микрозондового методов анализа (Cam Scan MV2300 (VE GA TS5130MM).

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

Результаты экспериментов представлены на рис. 1 и 2. Анализ полученных данных показал, что в 0.1 m NaF растворах повышение давления флюида с 50 до 200 МПа приводит к уменьшению растворимости оксида ниобия примерно на 0.5 порядка (от $n^{*10^{-2.2}}$ до $n^{*10^{-3}}$ m). При дальнейшем повышении давления от 200 до 500 МПа растворимость оксида ниобия не изменяется, оставаясь на уровне $n^{*10^{-3}}$ m. В 1 m NaF растворах повышение давления к увеличению равновесного содержания ниобия на 0.5 порядка (от $n^{*10^{-2.2}}$ до $n^{*10^{-1.8}}$ m). Однако, далее при росте давления флюида от 200 до 500 МПа в концентрированных 1 m NaF растворах, как и в растворах NaF низкой концентрации, равновесное содержание ниобия практически не изменяется, оставаясь на уровне $n^{*10^{-1.8}}$ m (Puc. 1).



Рис. 1. Влияние концентрации NaF и давления флюида на растворимость Nb₂O₅ при T=550°C (звездочки – 0.1 m NaF, заштрихованные звездочки – 1 m NaF).

Сравнение результатов экспериментов по изучению концентрационных зависимостей растворимости оксида ниобия в растворах NaF при T = 550° C и давлении 50 и 100 MПа (Kotova, 2012; Kotova, 2014) показало, что понижение давления флюида с 100 до 50 МПа в растворах с низкой концентрацией F – иона (0.01 m NaF раствор) приводит к увеличению растворимости Nb₂O₅ примерно на один порядок. В растворах NaF более высокой концентрации влияние понижения давления флюида перестает сказываться на растворимости Nb₂O₅. Начиная с концентрации 0.1 m NaF, равновесное содержание ниобия в растворе имеет сходные величины как при 100, так и при 50 МПа, достигая величины п*10⁻² m, вполне достаточной для реального массопереноса ниобия гидротермальными растворами (Puc. 2).



Рис. 2. Влияние концентрации NaF и давления флюида на растворимость Nb₂O₅ при T=550°C (треугольники – при P = 0.5 кбар, заштрихованные треугольники – при P = 1 кбар.

Результаты рентгенофазового метода анализа твердых продуктов опытов показали, что в 0.01 m NaF растворе при T = 550° C и P = 50 MПа оксид ниобия растворяется конгруэнтно. Во всех остальных случаях оксид ниобия растворяется инконгруэнтно. При этом, в 0.1 и 0.2 m растворах NaF оксид ниобия замещается на оксифторид натриевого типа NaNb₆O₁₅F, относящегося к моноклинной сингонии, а в 0.5 и 1 m растворах NaF образуются кристаллы новой фазы, являющейся структурным аналогом Ca_{0.4}H_{1,2} ·Nb₂O₅ ·H₂O.

Проведенные исследования показали, что принципиально важным для понимания генезиса месторождений тантала и ниобия является экспериментально установленный факт, состоящий в том, что гидротермальный транспорт этих рудных металлов в количествах, необходимых для образования их промышленных концентраций, возможен только концентрированными фторсодержащими растворами. Р-Т-условия мало влияют на растворимость ниобия и тантала.

Работа выполнена по теме: FMUF-2022–0003 и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20–05–00307а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Коржинская В.С., Котова Н.П., член-корр. РАН Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование растворимости манган-танталита и Та₂O₅ в хлоридных растворах // Доклады Академии Наук. 2014. Т. 459. № 2. С. 194–197
- 2. Коржинская В.С., Котова Н.П., член-корр. РАН Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование растворимости природного пирохлора и оксида ниобия в щелочных гидротермальных растворах // Доклады Академии Наук. 2017. Т. 475. № 2. С. 191–194
- 3. Kotova N.P. 2015. Experimental study of Nb₂O₅ solubility in chloride solutions at 300– 550 °C and 100 MPa // Experiment in Geosciences. V.21. N. 1. P. 41
- 4. Zaraisky G.P., Korzhinskaya V.S., Kotova N.P. Experimental Studies of Ta₂O₅ and Columbite-Tantalite Solubility in Fluoride Solutions from 300 to 550 °C and 50 to 100 MPa // J. Mineral and Petrol. 2010. V. 99. № 3/4. P. 287–300

EXPERIMENTAL STUDY OF THE EFFECT OF FLUORIDE CONCENTRATION AND FLUID PRESSURE ON Nb₂O₅ SOLUBILITY

Котова N.P.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district kotova@iem.ac.ru

Abstract. The effect of fluoride concentration and fluid pressure on the niobium oxide solubility at T = 550 oC and P = 50, 100, 200 and 500MPa in NaF solutions with concentrations of 0.1 and 1.0 m was experimentally studied. It was found that with an increase in pressure from 50 to 200 MPa, the Nb content in 0.1 m NaF solutions decreases by 0.5 orders of magnitude, and in 1 m NaF solutions the Nb content increases by 0.5 orders of magnitude. With a further increase in pressure to 500 MPa, the niobium content practically does not change and remains in the range of 10^{-3} mol/kg H₂O in 0.1 m NaF solutions and 10^{-2} mol/kg H₂O in 1 m NaF solutions.

Keywords: experiment, niobium oxide, hydrothermal solubility, pressure, fluoride solutions

УДК 123.456

О ХАРАКТЕРЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОМ СОДЕРЖАНИИ ВОДЫ В ВОДНЫХ ФОСФАТАХ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ СО СТРУКТУРОЙ РАБДОФАНА

Новиков М.П., Горбачев П.Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук, Московская область, г. Черноголовка novikovi@chgnet.ru

Аннотация. В настоящей работе проводились исследования физико-химических свойств соединений водных редкоземельных фосфатов, изучение которых сопряжено с известными трудностями их очень редкого распространения в природе. Главным объектом изучения служили фосфаты морфотропной серии синтетических аналогов рабдофана.

До настоящего времени для водных фосфатов РЗЭ со структурой рабдофана нет согласованных данных относительно формы вхождения воды, ее содержания и, как следствие, общепринятого написания химической формулы.

Исходя из структурных особенностей гидратированных фосфатов цериевой подгруппы принято считать для соединений с гексагональной структурой цеолитный тип воды (Моопеу R.C.L.J., 1950). Следовательно, в соответствии со структурой содержание последней должно составлять 1.5 молекулы H₂O на одну элементарную ячейку или 0.5 моль на одну формульную единицу. Однако, по данным многих исследователей количество гидратной воды фосфатам этого типа приписывается самое различное, от 1,5 до n·H₂O моль (Ульянов, Казакова, 1963; Тананаев, Васильева, 1963; Козлова, 2020; А. Shelyug, 2018).

Причина столь больших расхождений содержаний H_2O , как и природа ее вхождения кроется, по нашим данным, в различной степени кристалличности синтетических образцов. Учитывая последнее, было проведено изучение степени кристалличности синтетических образцов от различных условий проведения опытов (pH раствора (0.5–6), концентрации реагирующих компонентов, а также содержания воды в полученных образцах).

Ключевые слова: куларит, хэттонит, растворимость, залежь, редкие земли, образец, минерал

Методика эксперимента

Для получения водного фосфата лантана был использован гидрохимический метод на основе реакции осаждения из раствора LaCl₃, разбавленного ортофосфорной кислотой. Осаждение проводили непрерывным методом, путем приливания p-ра H₃PO₄ со скоростью 1–3 мл/мин к раствору LaCl₃ с соблюдением стехиометрии при непрерывном автоматическом перемешивании со скоростью 30 об/мин в течении 24 часов с последующей выдержкой в течении 72 часов в маточном растворе. Выпавший осадок отделяли текантацией, промывали H₂O до исчезновения в растворе Cl⁻ и просушивали до постоянной массы при 110°C.

Изучение продуктов синтеза проводили различными методами количественного анализа, а также с использованием электронного микроскопа. Рh измеряли PH-метром «Экотест-120». Образцы представляли собой образцы микрокристаллов в виде свернутых листочков, собранных в агрегатах. Средний размер частиц составляли около 1 мкм.

Результаты и их обсуждение

Рентгенометрические исследования продуктов синтеза свидетельствуют, что с увеличением величины водородного показателя ухудшается качество дифрактограм, вплоть до исчезновения отражения вообще, т. е. до перехода образцов в рентгеноморфное

состояние (Рис. 1). В этом же направлении действует и увеличение концентрации реагирующих компонентов (Р и La) при постоянстве всех прочих условий проведения опытов.



Рис. 1. Зависимость степени кристалличности образцов водного фосфата La от pH раствора при 25°C по данным порошковой дифрактометрии.

Всего было синтезировано 50 образцов различной степени кристаличности. Наиболее представительные анализы образцов представлены в табл. 1. Как свидетельствуют результаты анализа, количество воды в исследуемых образцах на примере водного фосфата лантана находится в обратной зависимости от среднего размера частиц. Чем меньше размер частиц, тем больше в образцах суммарное содержание H₂O. Последнее обстоятельство очевидно, сказывается и на характере ее выделения. Для выяснения причин этого явления были проведены термографические анализы и различные типы количественного анализа, включая метод порошковой дифрактометрии.

Таблица 1. Результаты химического анализа водного фосфата лантана различной степени дисперстности.

№ п/п	Средний	Содержание	Содержание	Содержание	Сумма
	размер	P_2O_5	La_2O_3	H_2O	
	частиц, мкм	мас.%	мас.%	мас.%	
1*	≈ 1	29.62	66.50	3.79	99.91
2	≈1	29.24	66.90	3.81	99.95
3	≈1	29.32	66.92	3.74	99.97
4*	< 0.1	26.71	57.74	14.90	99.35
5	< 0.1	27.33	60.75	11.68	99.76
6	< 0.1	26.98	60.55	12.34	99.87

*) Анализ H₂O выполнен хроматографически на CHN-1 анализаторе в ИЭМ РАН. Без звездочки – другие методы количественного анализа (фотоэлектрокалометрия, микрозондовый анализ).

Детальный термографический анализ (Рис. 2) дегидратации однозначно свидетельствуют о цеолитном характере воды, содержание которой, согласно структуре минерала, состовляет 1.5 молекулы на 1 элементарную ячейку или 0.5 моль в пересчете на одну формульную единицу. Следовательно, химическую формулу для морфотропной серии синтетических аналогов рабдофана правильнее записывать в виде LnPO₄·0.5H₂O, т. е. с учетом только цеолитной воды.



Рис. 2. Данные термографического анализа водного фосфата лантана. А – первоначальная запись образца, предварительно прокаленного при 110°С до постоянной массы; Б – запись после регидратации образца.

Выводы

Таким образом, было установлено, что с увеличением величины водородного показателя и увеличение концентрации реагирующих компонентов (Р и La) происходит уменьшение размера частиц до образования рентгеноморфных осадков. Следовательно, общее количество воды в образцах обусловлено нераскристаллизованностью образцов, т. е. их аморфным состоянием. В результате исследований также было установлено, что вода в образцах носит цеолитный характер, и химическую формулу для рабдофана и его синтетических аналогов правильно записывать в виде LnPO4·0.5H₂O, что согласуется со структурой минерала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Козлова Т.О. Синтез, структура и физ.-хим свойства ортофосфатов церия (IV). Диссертация на соиск. уч. степени к.х.н. М., 2020.
- 2. Тананаев И.В., Васильева В.П. О фосфатах лантана. Ж. Неорганической химии, 1963., т. 8., с. 1070–1075.
- 3. Ульянов А.И., Казакова Т.И. Синтез и изучение свойств среднего и основного цероортофосфатов. Известия АН СССР, сер. хим., 1963 № 3, с. 393–397.
- 4. Mooney R.C.L.J. X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals. I. Hexagonal modification. J. Acta Crystallogr., 1950, N3, p. 337–340.
- 5. A. Shelyug, A. Mesbah, S. Szenknect, N. Clavier, N. Dacheux and A. Navrotsk. Thermodynamics and Stability of Rhabdophanes, Hydrated Rare Earth Phosphates REPO₄· n H₂O. 2018. doi: 10.3389/fchem.2018.00604

ON THE NATURE AND QUANTITATIVE CONTENT OF WATER IN AQUEOUS PHOSPHATES OF DADE FADTHS ELEMENTS WITH THE STRUCTURE OF DHAPDOFAN

RARE EARTHS ELEMENTS WITH THE STRUCTURE OF RHABDOFAN Novikov M.P., Gorbachev P.N.

Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district, novikovi@chgnet.ru

Abstract. In this work, we studied the physico-chemical properties of compounds of aqueous rare earth phosphates, the study of which is associated with the known difficulties of their very rare distribution in nature. Phosphates of the morphotropic series of synthetic analogues of rhabdofan are the main object of study.

So far, for aqueous rare-earth phosphates with the rhabdophane structure, there are no consistent data on the form of water incorporation, its content, and, as a result, the generally accepted writing of the chemical formula.

Based on the structural features of hydrated phosphates of the cerium subgroup, it is customary to consider the zeolite type of water for compounds with a hexagonal structure (Mooney R.C.L.J., 1950). Therefore, in accordance with the structure, the content of the latter should be 1.5 H₂O molecules per unit cell, or 0.5 mol per formula unit. However, according to many researchers, the amount of water of hydration for phosphates of this type is attributed to the most varied, from 1.5 to n H₂O mol (Ulyanov, Kazakova, 1963; Tananaev, Vasilyeva, 1963; Kozlova, 2020; A. Shelyug, 2018).

The reason for such large discrepancies in the H_2O contents, as well as the nature of its occurrence, lies, according to our data, in different degrees of crystallinity of synthetic samples. Considering the latter, the degree of crystallinity of synthetic samples was studied depending on various experimental conditions (pH (0.5–6), concentration of components and water content in the obtained samples).

Keywords: kularite, huttonite, solubility, deposit, rare earths, sample, mineral

УДК 550.4.02+550.84+552.11

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ РОМЕИТА В РАСТВОРАХ NAF ПРИ 800⁰C, 200 МПА И Сu₂O-CuO БУФЕРЕ

Редькин А.Ф., Котова Н.П.

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка redkin@iem.ac.ru, kotova@iem.ac.ru

Аннотация. Получены экспериментальные данные растворимости ромеита (CaNa) Sb₂O₆F в ассоциации с флюоритом CaF₂ в растворах NaF в интервале концентраций от 0 до 8 моль кг⁻¹ H₂O при $f(O_2)$, заданной Cu₂O-CuO буфером. Данные ICP и XRD анализов указывают на рост растворимости ромеита с ростом концентрации NaF. Установлено, что растворение ромеита происходит в результате выноса Sb⁵⁺ из структурных позиций, в результате чего образуются скелетные формы флюорита. Новые Sb-содержащие фазы в твердых продуктах опытов, согласно XRD и SEM анализам, не обнаружены.

Ключевые слова: эксперимент, ромеит, флюорит, скелетные формы флюорита, растворимость в области флюидной несмесимости в системе H₂O-NaF, частицы Sb⁵⁺

Ромеит (Rom), (Ca, Na, Fe, Mn)₂Sb₂⁵⁺O₆(O, OH, F) – редкий минерал пирохлоровой группы (subgrupe) (Atencio et al., 2013). Состав природного ромеита отличается многообразием и определяется *T-P-f*O₂ условиями и средой (составом гидротермальной раствора и вмещающими породами), в которой происходил рост кристаллов. По данным (Brugger et al., 1997), фторкальциоромеиты могли образоваться в гипогенных условиях, т. е. в глубинах земной коры, тогда как гидро- или гидроксилромеиты формировались в гипергенных условиях (Кужугет, 2014; Еремин и др., 2018). Согласно немногочисленным данным, минералы, содержащие сурьму, имеют низкую растворимость при 25°C (Diemar et al., 2009). Экспериментальные исследования растворимости ромеита в гипогенных (или магматогенно-гидротермальных) условиях не проводились. Особый интерес представляют исследование в области флюидной несмесимости системы NaF-H₂O при 800°C, 200 MПа. Эти экспериментальные исследования чеобходимы для определения состава и валентного состояния преобладающих комплексных частиц сурьмы в магматогенных F-содержащих гидротермальных растворах.

Опыты проводили на гидротермальной установке высокого давления при 800°С, P=200 МПа и Cu₂O-CuO кислородном буфере ($f(O_2) = 50.1$ Па). Длительность эксперимента составляла 24 час. В каждую Pt ампулу загружали 15 мг ромеита (Rom) + 2мг флюорита (Flu) + 150 мг H₂O + NaF (от 0 до 25 мас. %). Кислородный буфер готовился из смеси реактивов CuO и Cu₂O в соотношении 2:1. Смесь CuO и Cu₂O в количестве 50 мг помещалась в контейнер, представляющий собой 2 см кусок трубки от бронированной термопары Ø = 5 мм, зажатой под 120° или закрытой с двух сторон из титанового сплава BT-8. Контейнер, используемый в опытах, как правило, был состарен в нескольких опытах по синтезу.

Исходный мономинеральный Rom (CaNa) Sb₂O₆F получен раскристаллизацией смеси реактивов CaO+NaF+Sb₂O₅ в 1 *m*NaF при 800°C, 200 MПa, $f(O_2) = 50.1$ Па в течение суток. Соотношение навеска / раствор составляло 3 / 1. В опытах использовали флюорит, полученный из реактива CaF₂ особой чистоты путем перекристаллизации в 0.1 *m*HF при 500 °C, 100МПа в течение 2-х недель. Растворы после опытов вымывали примерно 30 – кратным объемом воды (~5 мл) в мерные полипропиленовые пробирки, осаждали твердые фазы центрифугированием (6000 грm) в течение 2–3 мин. Затем отбирали аликвоту раствора в количестве 4 мл, в которой методами индуктивно связанной плазмы (ICP-AES, ICP-MS) определяли содержание Na, Ca и Sb. Твердые фазы исследовались на

сканирующем электронном микроскопе (SEM) Tescan Vega TS5130MM и методом порошковой рентгеновской дифракции (XRD) на цифровом рентгеновском дифрактометре D2 Phaser фирмы Bruker.

XRD анализ буферных смесей после опытов при 800°С, 200 МПа показал, что в смесях сохранились обе оксидные фазы CuO и Cu₂O.

В твердых продуктах опытах, проведенных в растворах NaF в диапазоне концентрацией 0 – 25 мас. % при $f(O_2)$, заданной буфером Cu₂O-CuO, согласно XRD и SEM исследованиям, отмечено присутствие двух фаз: ромеита и флюорита (рис. 1). Новых фаз не обнаружено. Используя интенсивности линий <111> Flu и <311> Rom рассчитано влияние концентрации NaF на соотношение Flu/Rom (в %) в продуктах опытов (рис. 2). В исходной смеси, как и в опыте, проведенном в воде, отношение Flu/Rom составляло примерно 13 %, тогда как в опыте с 25 мас. % NaF это отношение увеличилось до 60 %.

В продуктах опытов, проведенных в воде и 4.03 мас. % NaF, существенных изменений в кристаллических фазах не наблюдается. Ромеит после опытов, как и в исходной навеске, представлен мелкими (<5 мкм) октаэдрическими кристаллами, а флюорит – округлыми зернами. В растворах, содержащих 10 – 25 мас. % NaF, наблюдается уменьшение содержания Rom и образование скелетных форм флюорита (рис. 3).

Раствор после опытов, извлеченный из Pt ампул, был бесцветный. Результаты ICP анализа растворов после опытов представлены на рис. 4. Анализ на содержание Sb в разбавленных растворах, выполненный в ИПТМ РАН (г. Черноголовка) и на геологическом факультете МГУ (г. Москва), показал близкие результаты.

В экспериментах, проведенных в растворах NaF в диапазоне концентрацией 4 – 25 мас. % и $f(O_2)$, заданной куприт-теноритовым буфером, отмечается заметное увеличение равновесного содержания Sb в растворе с ростом концентрации NaF. Растворимость Rom значительная и превышает 10^{-2} моль кг⁻¹ H₂O.

Исследования инконгруэнтной растворимости ромеита с образованием флюорита проводились, главным образом, в области флюидной несмесимости системы NaF-H₂O при 800°C, 200 МПа (Редькин и др., 2016).

Сурьма в ромеите (Sb-содержащий пирохлор) представлена ионами Sb⁵⁺ в октаэдрической координации. В растворе в режиме опыта сурьма также должна быть представлена частицами Sb⁵⁺, т. к. в случае частиц Sb³⁺ уменьшение $f(O_2)$ со значения 50 Па (Cu₂O-CuO) до 10^{-3.47} Па (Cu-Cu₂O) должно было вызвать рост концентрации Sb³⁺ в растворе более чем на 5 порядков, чего на практике не наблюдалось.



Рис. 1. XRD твердых фаз после опытов по растворимости Rom в растворах NaF в диапазоне концентраций 0 до 25 мас.% при 800° C, 200 МПа и $f(O_2) = f(Cu_2O-CuO)$. Условные обозначения: R – Rom, F – Flu.



Рис. 2. Влияние концентрации NaF на относительную интенсивность линий <111> Flu и <311> Rom в продуктах опытов по растворимости смеси 15 мг Rom + 2 мг Flu при 800°C, 200 МПа и $f(O_2) = f(Cu_2O-CuO)$.



Рис. 3. Микрофотография (SEM) твердых фаз после опытов при 800° С, 200 МПа, в растворах, содержащих 25 мас. % NaF, и $f(O_2)$, заданной Cu₂O-CuO буфером.



Рис. 4. Зависимость C^{total} от C^{total} в опытах по инконгруэнтной растворимости Rom при 800°С, 200 МПа. По результатам ICP-MS анализа в лабораториях (1) – ИПТМ РАН; (2) – геол. фак. МГУ.

Данные, представленные на рис. 4, характеризуют кажущиеся концентрации Sb, т. е. те значения, которые получены в результате смешения флюидных фаз L_1 (малой плотности) и L_2 (высокой плотности). Если предположить, что составы L_1 и L_2 остаются постоянными, то кажущаяся концентрация сурьмы определяется правилом рычага:

(1)

 $C_{Sb}^{total}(Mac.\%) = X_{NaF}^{L1} \times C_{Sb}^{L1} + X_{NaF}^{L2} \times C_{Sb}^{L2}$

где С – массовая концентрация сурьмы суммарная (total), в L₁ и L₂ фазах флюида; Х – массовая доля NaF, соответственно в L₁ и L₂ фазах флюида: $X_{NaF}^{L1} + X_{NaF}^{L2} = 1$. Заменив мольные доли NaF фаз L₁ и L₂ на концентрации и, проведя некоторые преобразования, получим линейную зависимость кажущейся концентрации сурьмы от суммарной концентрации NaF:

$$C_{\rm Sb}^{\rm total}({\rm Mac.}\%) = A \times C_{\rm NaF}^{\rm total} \times (C_{\rm Sb}^{\rm L1} - C_{\rm Sb}^{\rm L2}) + B \times (C_{\rm Sb}^{\rm L1} - C_{\rm Sb}^{\rm L2}) + C_{\rm Sb}^{\rm L2}$$
(2)
The Cottal = C_{\rm NaF}^{\rm L1} + C_{\rm NaF}^{\rm L2} = 1/(C_{\rm NaF}^{\rm L2} - C_{\rm NaF}^{\rm L1}), B = C_{\rm NaF}^{\rm L2} - C_{\rm NaF}^{\rm L1}).

где $C_{NaF}^{total} = C_{NaF}^{L1} + C_{NaF}^{L2}$, $A = 1/(C_{NaF}^{L2} - C_{NaF}^{L1})$, $B = C_{NaF}^{L2}/(C_{NaF}^{L2} - C_{NaF}^{L2})$. В уравнении 2 переменными параметрам являются C_{NaF}^{total} и C_{Sb}^{total} , в то время как все остальные величины в выбранной водно-солевой системе зависят только от T и P. Рассчитав параметры линейного уравнения по данным зависимости C_{Sb}^{total} от C_{NaF}^{total} при значениях $C_{NaF}^{L1} = 5$ мас.% и $C_{NaF}^{L2} = 26$ мас.% (Редькин и др., 2016), были определены концентрации сурьмы в L₁ и L₂ фазах: $C_{Sb}^{L1} = 0.4$ мас.% и $C_{Sb}^{L2} = 2.1$ мас.% (рис. 4).

Принимая во внимание, что растворимость ромеита в изученных растворах значительна, можно предположить, что растворенная сурьма могла оказать влияние на границы флюидной несмесимости в системе NaF–H₂O. Т.к. концентрация сурьмы в растворе, содержащем 4 мас. % NaF, соответствует линейной апроксимации C^{total} от C^{total}_{NaF},

можно сделать вывод, что растворенная сурьма привела к расширению границ флюидной несмесимости, а это, в свою очередь, привело к уменьшению C_{Sb}^{L1} и увеличению C_{Sb}^{L2} .

Следует отметить, что в отличие от микролита (Редькин и др., 2016) и пирохлора (Редькин и др., 2022), у которых в области флюидной несмесимости концентрации Та и Nb уменьшались, растворимость ромеита (равновесное содержание Sb), напротив, увеличивалась с ростом суммарной концентрации NaF. Такое поведение указанных элементов связано с составом преобладающих комплексов. При растворении ромеита

образуется значительное количество NaOH в L₁ флюидной фазе, в которой должны преобладать нейтральные комплексы Sb⁵⁺, производные от SbO₂⁺ или H₃SbO₄⁰ (Filella, May, 2003; Herath at al., 2017). При 800°С, 200 МПа такой частицей могла быть SbO₂F⁰. В L₂ флюидной фазе, напротив, главный вклад вносят частицы NaSb(OH)₆⁰, производные от Sb(OH)₆⁻, (или от H₂SbO₄⁻)-имеющие октаэдрическую координацию (Baes, Mesmer, 1976). Принимая во внимание, что нейтральные гидроксокомплексы H₃SbO₄⁰ или Sb(OH)₅⁰ устойчивы в кислых растворах, их доля в суммарном содержании Sb⁵⁺ может быть незначительной.

выводы

Экспериментально изучена растворимость ромеита (CaNa) Sb₂O₆F в системе NaF-H₂O P-Q типа в широкой области концентраций фторида натрия (от 0 до 25 мас. % NaF) при 800 °C, P=200 МПа. Показано, что Sb-содержащий пирохлор (Rom) при 800 °C, 200 МПа устойчив только в окислительной обстановке (Cu₂O-CuO буфер, $f(O_2) = 50$ Па). Во фторидных растворах, ромеит, равновесный с флюоритом, имеет значительную растворимость (*m*Sb), которая в области флюидной несмесимости растет с ростом суммарной концентрации фторида натрия и в интервале концентраций NaF от 1 (4 мас. % NaF) до 8 моль·кг⁻¹ H₂O (25 мас. % NaF) находится в интервале $2 \cdot 10^{-2} - 2 \times 10^{-1}$ моль·кг⁻¹ H₂O. Впервые методом растворимости оценены концентрации сурьмы в L₁ и L₂ фазах в области флюидной несмесимости в системе NaF-H₂O при 800 °C, P=200 МПа и $f(O_2)$ заданной Cu₂O-CuO буфером. Установлено, что при растворении ромеита образуются скелетные формы флюорита.

Можно предположить, что главный вклад в растворимость ромеита в L_1 флюидной фазе вносят частицы SbO₂F⁰ и Sb(OH)₅⁰, а в L_2 фазе, содержащей 26 мас. % NaF, преобладающей частицей является NaSb(OH)₆⁰.

Работа проводилась при финансовой поддержке РФФИ 20–05–00307а и ФНИ государственных Академий Наук FMUF-2022–0003.

Авторы благодарны Дрожжиной Н.А. (ИЭМ РАН) за рентгеновские анализы твердых продуктов опытов, к.х.н. Карандашеву В.К. (ИПТМ РАН) и д.г.-м.н. Бычкову А.Ю. (МГУ) за ICP анализы растворов после опытов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ерёмин О.В., Юргенсон Г.А., Солодухина М.А., Эпова Е.С. Гипергенные минералы сурьмы и висьмута: методы оценки их стандартных потенциалов Гиббса. В сб.: Минералогия техногенеза-2018. РАН, Уральское отделение. 2018. С. 103–131.
- 2. Кужугет Р.В. Золото-теллуридное оруденение Алдан-Маадырского рудного узла (Западная Тува): минералого-геохимические особенности руд и условий их образования. Дис. канд. г.-мин. наук, Кызыл. 2018. 152 с.
- 3. Редькин А.Ф., Котова Н.П., Шаповалов Ю.Б. Жидкостная несмесимость в системе NaF-H₂O и растворимость микролита при 800 °C // Докл. АН. 2016. Т. 469. № 2. С. 210-214.
- 4. Редькин А.Ф., Котова Н.П., Шаповалов Ю.Б. Растворимость пирохлора при 800 °С и P = 170–230 МПа // Докл. АН. 2022. Т. 507. № 1. С. 42–45.
- Atencio D., Ciriotti M.E., and Andrade M.B. Fluorcalcioroméite, (Ca, Na)₂Sb₂⁵⁺(O, OH)₆F, a new roméite-group mineral from Starlera mine, Ferrera, Grischun, Switzerland: description and crystal structure // Mineral. Mag. 2013. V. 77. P. 467–473.
- 6. Baes C.F. Jr., Mesmer R.E. The Hydrolysis of Cations. John Wiley-Interscience: New York, NY, 1976. P. 370–375. 489 P. ISBN: 0471039853, 9780471039853

- Brugger J., Gieré R., Graeser S., and Melsser N. The crystal chemistry of romeite // Contrib. Mineral. Petrol. 1997. V. 127. P. 136–146.
- 8. Diemar G.A., Filella M., Leverett P., and Williams P.A. Dispersion of antimony from oxidizing ore deposits // Pure Appl. Chem. 2009. V. 81(9). P. 1547–1553.
- Filella M., May P.M. Computer simulation of the low-molecular-weight inorganic species distribution of antimony(III) and antimony(V) in natural waters // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67(21). P. 4013–4031.
- 10. Herath, I., Vithanage, M., and Bundschuh, J. Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport // Environ. Pollut. 2017. V. 223. P. 545–559.

STUDY OF ROMEITE SOLUBILITY IN NaF SOLUTIONS AT 800°C, 200 MPa AND Cu₂O-CuO BUFFER

Redkin A.F., Kotova N.P.

Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka <u>redkin@iem.ac.ru</u>, kotova@iem.ac.ru

Abstract. Experimental data on the solubility of (CaNa) Sb_2O_6F romeite in association with fluorite CaF₂ in NaF solutions in the concentration range from 1 to 8 mol·kg⁻¹ H₂O at *f*(O₂) given by the Cu₂O-CuO buffer have been obtained. Data from ICP and XRD analyzes indicate an increase in the solubility of romeite with increasing NaF concentration. It has been established that the dissolution of romeite occurs as a result of the removal of Sb⁵⁺ from structural positions, resulting in the formation of skeletal forms of fluorite. No new Sb-containing phases were found in the solid products of the experiments, according to XRD and SEM analyses.

Keywords: experiment, romeite, fluorite, skeletal forms of fluorite, solubility in the region of fluid immiscibility in the H_2O *-NaF system,* Sb^{5+} *species*

УДК 550.4.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПАЛЛАДИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СУЛЬФИДНОМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ФЛЮИДЕ

Рубцова Е.А., Акинфиев Н.Н., Зотов А.В., Тагиров Б.Р.

ИГЕМ РАН, г. Москва <u>rkata@mail.ru</u>

Аннотация. Растворимость $PdS_{(k)}$ (высоцкит) измерена в водных растворах H_2S (0.1–2.0*m*, моль (кг H_2O)⁻¹) и H_2S + NaOH (0.02–0.4*m* H_2S + 0.05–0.4*m* NaOH) при 4, 25, 75 °C, 1 бар и 450, 490 °C, 1000 бар. Эксперименты проведены с использованием ампульной (t < 100 °C) и автоклавной методик. По результатам экспериментов с помощью программы OptimA рассчитаны значения свободных энергий Гиббса комплексов $Pd(HS)_2^\circ$ и $Pd(HS)_3^-$ и на их основе получены предварительные значения констант реакций растворения $PdS_{(k)}$ с образованием этих комплексов ($K^\circ_{Pd(HS)_2^\circ}$; $K^\circ_{Pd(HS)_3^-}$). Рост температуры приводит к небольшому снижению устойчивости $Pd(HS)_3^-$. Для комплекса $Pd(HS)_2^\circ$ наблюдается небольшое снижение устойчивости при $t < \sim 300$ °C и рост при более высоких температурах. Полученные константы были использовано вплоть до 700 °C, 2000 бар.

Ключевые слова: палладий, растворимость, гидротермальные флюиды, эксперимент, сульфидные комплексы

Введение

Палладий – «благородный» металл, является элементом платиновой группы (ЭПГ). Палладий нашел широкое применение в промышленности. Источником палладия являются магматические и гидротермальные месторождения, которые образуются при участии водных флюидов. Задачей настоящей работы является экспериментальное определение состава и устойчивости комплексов палладия в сульфидном гидротермальном флюиде.

Литературный обзор

Палладий переносится в гидротермальных флюидах в виде хлоридных и гидросульфидных комплексов. (Gammons, Bloom, 1993) проводили эксперименты по растворению сульфида палладия при температурах 30–300 °С и описывали полученные результаты с использованием двух гидросульфидных комплексов $Pd(HS)_2^{\circ}$ и $Pd(HS)_3^{-}$. В работе (Pan et al., 1994) растворение сульфида палладия описано образованием только нейтрального комплекса при температурах 200–350 °С и давлении насыщенного пара. По данным (Тагиров, Баранова, 2009; Tagirov et al., 2013) устойчивость гидросульфидных комплексов $Pd(HS)_2^{\circ}$, $Pd(HS)_3^{-}$ и $PdS(HS)^{2-}$ снижается с повышением температуры, и роль этих комплексов в гидротермальных процессах ограничивается низкотемпературными условиями (t < 100 °C). Цель настоящей работы – уточнение схемы комплексообразования Pd в сульфидных гидротермальных флюидах и получение констант устойчивости гидросульфидных комплексов Pd в широком диапазоне температур.

Методика эксперимента

При температуре до 100 °C использовалась ампульная методика, описанная в (Тагиров, Баранова, 2009). Растворы и $PdS_{(\kappa)}$ загружались в ампулы из боросиликатного стекла, ампулы запаивались и выдерживались при необходимой температуре. По

окончании опыта ампулы вскрывались, растворы фильтровались и в них определялись концентрации сульфидной серы, Pd, и pH. При сверхкритических PT параметрах эксперименты были выполнены по классической автоклавной методике. Опыты проводились в титановых автоклавах объёмом ~20 см³ при 450 и 490 °C и 1 кбар. В верхней части автоклава подвешивали чашечки с синтетическим PdS_(к). Затем в автоклав заливали дегазированную воду или раствор NaOH. Необходимую концентрацию H₂S задавали с помощью синтетического Al₂S₃. Состав растворов варьировал от слабокислых $(0.1-2.0m H_2S)$ до близнейтральных и щелочных $(0.02-0.4m H_2S + 0.05-0.4m NaOH)$. Давление задавали степенью заполнения автоклава. Автоклавы помещали в заранее разогретую печь и выдерживали в течение десяти дней. По окончании опыта автоклавы закаливали в холодной воде. Сначала из автоклава сливали конденсат, после чего пустой автоклав заливали царской водкой и на 15 минут ставили на тёплую электрическую плитку. Конденсат и смыв объединяли. Содержание Pd в пробах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Анализ методом ИСП-МС выполняли в МГУ им. М.В. Ломоносова на приборе Element-2 Thermo Scientific, предел обнаружения Pd (с учётом холостой пробы) 0.3 ppb.

Результаты экспериментов

Растворение PdS в условиях экспериментов можно описать реакциями: $PdS_{(\kappa)} + H_2S^{\circ} = Pd(HS)_2^{\circ} K^{\circ}_{Pd(HS)_2^{\circ}}, (1)$ $PdS_{(\kappa)} + H_2S^{\circ} + HS^{-} = Pd(HS)_3^{-} K^{\circ}_{Pd(HS)_3^{-}}. (2)$ Результаты опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Состав экспериментальных растворов и растворимость Pd.

<i>m</i> , моль·(кг H ₂ O) ⁻¹			_		
NaOH	H_2S	HCl	$\lg m_{\rm Pd}$		
		4 °C			
0	0.09	0	-7.37		
0	0.09	0.01	-7.94		
0.005	0.06	0	-8.40		
0.01	0.08	0	-8.00		
0.05	0.08	0	-8.77		
	$\lg K^{\circ}_{Pd(HS)2^{\circ}} =$	-6.8±0.2; lg $K^{\circ}_{\rm F}$	$P_{d(HS)3^{-}} = -4.9 \pm 0.2$		
		25 °C			
0	0.04	0	-8.57		
0	0.07	0.006	-8.07		
0.008	0.04	0	-7.70		
	$\lg K^{\circ}_{Pd(HS)2^{\circ}} =$	-6.9±0.2; lg $K^{\circ}_{\rm F}$	$P_{d(HS)3} = -4.1 \pm 0.1$		
		75 °C			
0.0009	0.06	0	-8.33		
0.003	0.07	0	-8.57		
0.06	0.08	0	-8.00		
0.01	0.08	0	-7.09		
$\lg K^{\circ}_{Pd(HS)2^{\circ}} = -7.3 \pm 0.5; \lg K^{\circ}_{Pd(HS)3^{\circ}} = -4.7 \pm 0.3$					
450 °С/1000 бар					
0	0.41	0	-7.06		
0	0.59	0	-7.05		
0	1.02	0	-6.86		

<i>m</i> , моль·(кг H ₂ O) ⁻¹						
NaOH	H_2S	HCl	lg m _{Pd}			
0.06	0.24	0	-6.91			
0.23	0.21	0	-6.95			
	$\lg K^{\circ}_{Pd(HS)2^{\circ}} = -6.8 \pm 0.2; \lg K^{\circ}_{Pd(HS)3^{\circ}} = -4.7 \pm 0.3$					
	490 °С/1000 бар					
0	0.63	0	-7.93			
0	0.99	0	-7.51			
0	1.94	0	-7.13			
0.06	0.40	0	-7.25			
0.19	0.43	0	-6.64			
0.42	0.45	0	-6.64			
$\lg K^{\circ}_{Pd(HS)2^{\circ}} = -7.6 \pm 0.2; \lg K^{\circ}_{Pd(HS)3^{-}} = -5.4 \pm 0.2$						

Расчёт равновесного состава водных растворов выполнен с помощью пакета программ HCh, оптимизация значений свободной энергии комплексов палладия осуществлялась в программе OptimA (Shvarov, 2015). Значения $\Delta_f G_{T,P}$ сульфидных комплексов палладия и константы реакций (1) и (2) представлены в табл. 2.

Таблица 2. Свободные энергий Гиббса комплексов палладия и константы реакций (1) и (2). Наши данные объединены с данными (Тагиров, Баранова, 2009).

Температура/	Pd(H	HS) ₂ °	Pd(HS)3 ⁻	
давление	$\Delta_{ m f} G$, кДж/моль	$\lg K^{\circ}_{Pd(HS)_2^{\circ}}$	$\Delta_{ m f} G$, кДж/моль	$\lg K^{\circ}_{Pd(HS)_3}$ -
4 °С /1 бар	-70.9±0.9	-6.8±0.2	-68.0±1.1	-4.9±0.2
25 °С /1 бар	-70.9±0.9	-6.9±0.2	-75.4±0.7	-4.1±0.1
60 °С /1 бар	-65.8±1.3	-8.0±0.2	-80.8±0.7	-4.2±0.1
75 °С /1 бар	-71.1±3.1	-7.3±0.5	-79.6±1.8	-4.7±0.3
200 °C /P _{sat}	-	-	-97.6±0.8	-5.4±0.1
450 °С /1000 бар	-126.6±2.8	-6.8±0.2	-146.8±3.8	-4.7±0.3
490 °С /1000 бар	-123.9±2.9	-7.6±0.2	-145.2±3.1	-5.4±0.2

Полученные значения $K^{\circ}_{Pd(HS)_{2}^{\circ}}$ и $K^{\circ}_{Pd(HS)_{3}^{-}}$ были использованы для определения параметров уравнения плотностной модели. В результате получены уравнения:

lg $K^{\circ}_{Pd(HS)_{2}^{\circ}} = -9.63 + 0.729 \cdot 10^{3} / T(K)^{-1} - 5.903 \cdot \log d(w), (3)$

lg $K^{\circ}_{Pd(HS)_{3}} = -5.88 + 0.423 \cdot 10^{3} / T(K)^{-1} - 0.492 \cdot \log d(w)$, (4)

где d(w) – плотность воды. Мы полагаем, что уравнения (3, 4) могут быть использованы при температуре до 700 °С и давлении до 2 кбар. Расчёт по плотностной модели и экспериментальные данные показаны на рис. 1 совместно с данными для гидросульфидных комплексов Pt из работы (Filimonova et al., 2021). Рост температуры приводит к небольшому снижению устойчивости Pd(HS)₃⁻. Для комплекса Pd(HS)₂° наблюдается небольшое снижение устойчивости при t < ~300 °С и рост при более высоких температурах.



Рис. 1. Зависимость константы реакции растворения MeS с образованием комплексов а) Me(HS)₂° и b) Me(HS)₃⁻ от обратной температуры.

Выводы

По результатам экспериментов рассчитаны свободные энергии Гиббса для частиц $Pd(HS)_2^{\circ}$ и $Pd(HS)_3^{-}$ и получены предварительные значения констант реакций (1) и (2). Установлено, что эти комплексы ведут себя по-разному в зависимости от *PT* условий. Устойчивость $Pd(HS)_3^{-}$, преобладающего при слабокислых и близнейтральных pH, незначительно снижается по мере роста температуры. В отличие от $Pt(HS)_3^{-}$, вклад которого в перенос Pt пренебрежимо мал при $t > 250 \,^{\circ}$ С, $Pd(HS)_3^{-}$ – важная форма для переноса Pd в высокотемпературных близнейтральных растворах. Устойчивость $Pd(HS)_2^{\circ}$ при докритических температурах выше $Pt(HS)_2^{\circ}$. Однако при сверхкритических параметрах устойчивости этих комплексов близки. Разница в зависимости устойчивости комплексов Pd и Pt от температуры может приводить к разделению этих металлов в гидротермальных системах. Полученные данные будут использованы для моделирования гидротермального переноса палладия при образовании месторождений этого метала.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 23–17–00090).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Тагиров Б.Р., Баранова Н.Н. Состояние палладия в сульфидных гидротермальных растворах: экспериментальное изучение методом растворимости // ГЕОХИМИЯ. 2009. № 12, с. 1319–1327.
- Filimonova O.N., Tagirov B.R., Zotov A.V., Baranova N.N., Bychkova Y.V., Tyurin D.A., Chareev D.A., Nickolsky M.S. The solubility of cooperite PtS(cr) at 25–450° C, Psat-1000 bar and hydrosulfide complexing of platinum in hydrothermal fluids // Chemical Geology. 2021. Vol. 559. P. 119968.
- 3. Gammons C.H., Bloom M.S. Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: II. The solubility of PtS and PdS in aqueous sulfide solutions to 300 °C // Geochim. Cosmochim. Acta. 1993. V. 57. P. 2451–2467.
- Pan P. and Wood S.A. Solubility of Pt and Pd sulfides and Au metal in aqueous bisulfide solutions II. Results at 200 ~ to 350 and saturated vapor pressure // Mineral. Deposita. 1994. V. 29. P. 373–390.
- 5. Shvarov Y.A. OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodymic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements // Appl. Geochem. 2015. Vol. 55. P. 17–27.
- Tagirov B.R., Baranova N.N., Zotov A.V., Akinfiev N.N., Polotnyanko N.A., Shikina N.D., Koroleva L.A., Shvarov Yu. V., Bastrakov E.N. The speciation and transport of palladium in hydrothermal fluids: Experimental modeling and thermodynamic constraints // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2013. Vol. 117. P. 348–373.

EXPERIMENTAL MODELING OF PALLADIUM TRANSPORT BY SULFIDE HYDROTHERMAL FLUID

Rubtsova E.A., Akinfiev N.N., Zotov A.V., Tagirov B.R.

Institute of geology of ore deposits, petrology, mineralogy and geochemistry RAS, Moscow <u>rkata@mail.ru</u>

Abstract. The solubility of $PdS_{(cr)}$ (*vysotskite*) was measured in aqueous H_2S (0.1–2.0*m*, mol/kg H_2O) and H_2S + NaOH (0.02–0.4*m* H_2S + 0.05–0.4*m* NaOH) solutions at 4, 25, 75 °C, 1 bar and at 450, 490 °C, 1000 bar. The values of the Gibbs free energies of $Pd(HS)_2^{\circ}$ and $Pd(HS)_3^{-}$ were calculated and preliminary values of the constants of the $PdS_{(cr)}$ dissolution reactions with the formation of these complexes ($K^{\circ}_{Pd(HS)2^{\circ}}$; $K^{\circ}_{Pd(HS)3^{-}}$) were obtained on their basis. The obtained constants of the reactions in the temperature range of 4 – 490 °C were fitted to the density model equation which can be used to predict the solubility of Pd-bearing minerals up to 700 °C, 2000 bar.

Keywords: palladium, solubility, hydrothermal fluids, experiment, sulfide complexes

УДК 553.08, 552.13

МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ КРИОЛИТСОДЕРЖАЩИХ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Русак А.А.¹, Щекина Т.И.²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва rusak@geokhi.ru; <u>t-shchekina@mail.ru</u>

Аннотация. В данной работе были изучены редкометальные криолитсодержащие граниты из трех месторождений Восточной Сибири: Зашихинского, Катугинского и Улуг-Танзек. В каждом из этих месторождений встречаются лейкократовые щелочные (K₂O+Na₂O~9 мас.%) литийсодержащие граниты с высокими содержаниями ниобия, циркония, рубидия, гафния, в меньшей степени тантала, а также урана, тория и редкоземельных элементов. Типичным сопутствующим минералом этих гранитов является криолит. При изучении соответствующих пород было обнаружено, что криолит чаще всего образует гнезда или прожилково-вкрапленные выделения светло-коричневого или серого цвета. Криолит находится в парагенезисе с калиевым полевым шпатом, кислым плагиоклазом, литиевой слюдой – полилитионитом. Совместно с криолитом часто кристаллизуются рудные минералы: колумбит, циркон, торит, гагаринит, галенит, пирит и др. Аналогичные парагенезисы породообразующих и рудных минералов получены в наших экспериментах при изучении литийсодержащей, насыщенной фтором и водой модельной гранитной системы. Криолит кристаллизуется из солевого расплава, и совместно с ним образуются фториды редкоземельных элементов, торит, циркон и другие. Эти данные подтверждают, что криолит может служить реперным минералом редкометально-редкоземельной минерализации в литийсодержащих насыщенных фтором редкометальных гранитах.

Ключевые слова: криолит, лейкократовый гранит, редкие металлы, редкоземельные элементы, руда

Введение. Криолитсодержащие граниты – редкометальные граниты, в которых породообразующим минералом является криолит. Криолит образуется также в пегматитах из остаточных растворов, обогащенных фтором (Бетехтин, 1950). В мире известно около 20 рудопроявлений криолита, связанных с редкометальными гранитами. Месторождения криолита очень редки, первое крупное промышленное месторождение было открыто в Западной Гренландии (Ивигтут), ныне оно выработано. На этом месторождении криолит образует крупные кристаллические массы в пределах гранитного массива и ассоциирует с касситеритом, цирконом, магнетитом, ильменитом, колумбитом, сидеритом, сульфидами и др.

Цель и задачи работы. Цель работы состояла в изучении парагенезисов минералов литий-фторсодержащих редкометальных лейкократовых гранитов, содержащих криолит. В качестве объектов исследования были выбраны породы трех редкометальных месторождений Восточной Сибири: Улуг-Танзек, Зашихинское и Катугинское.

В связи с поставленной целью решались следующие задачи: 1) отобрать представительные образцы пород редкометальных гранитов, содержащих рудные минералы и криолит; 2) изучить образцы в шлифах на оптическом микроскопе и определить состав минералов на микроанализаторе; 3) выявить минеральные парагенезисы криолитсодержащих редкометальных гранитов на трех месторождениях: Улуг-Танзек, Зашихинское и Катугинское; 4) сопоставить имеющиеся экспериментальные данные по модельной гранитной фторсодержащей системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H с полученными природными данными.

Методика. Для изучения химического состава пород изготавливались прозрачно полированные шлифы в МГУ имени М.В. Ломоносова и в ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН. Исследования по породам с Зашихинского месторождения проводились на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV (Jeol, Япония) с энергодисперсионным спектрометром Oxford X-Max^N (Oxford Instrument Ltd., Великобритания), приобретенный за счет средств Программы развития Московского Университета, в лаборатории локальных методов исследования кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ. Электронные изображения структуры образцов, морфологии фаз, фазовых отношений были получены в режиме отраженных электронов (BSE). Образцы с Катугинского и с Улуг-Танзекского месторождений изучались на оптическом микроскопе Olympus BX 51 в ГЕОХИ РАН и на поляризационном микроскопе Leica (Leica Microsystems, Germany) на кафедре петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Главными объектами исследования являлись три месторождения Восточной Сибири: Зашихинское, Катугинское и Улуг-Танзек (Рис. 1).



Рис. 1. Схематические геологические карты: а) Зашихинский массив (Алымова, Владыкин, 2018); б) Удоканская подзона Кодаро-Удоканского прогиба (выделена область редкометальных гранитов Катугинского комплекса) (Скляров и др., 2016); в) Улуг-Танзекский рудный узел (Бескин, 2014). Черными овалами выделены области, где находили редкометальные криолитсодержащие граниты. Все изучаемые месторождения похожи между собой по минеральным парагенезисам. Во-первых, это тантал-ниобиевые месторождения, приуроченные к лейкократовым шелочным (K₂O+Na₂O~9 мас.%) гранитам, типичным сопутствующим минералом которых является криолит. Они характеризуются высокими содержаниями циркония, рубидия, лития, редкоземельных элементов, урана и тория. Во-вторых, это полиметалльные месторождения, содержащие комплексные руды, они насыщенны, помимо редких и рудных металлов, медью, железом, алюминием.

Ниже представлен минеральный состав лейкократовых криолитсодержащих гранитов по трём изучаемым месторождениям Восточной Сибири, составленный на основании изучения коллекций полевых материалов Шуриги Т.Н. (предоставленных минералогическим музеем ВИМС) и печатным работам Архангельской В.В. и Шуриги Т.Н. 80-х гг. ХХ века. По этим данным был составлен список парагенезисов минералов по месторождениям:

1) Улуг-Танзек: кварц (горошковидный), микроклин, амазонит, альбит, мусковит, полилитионит, циннвальдит, биотит (Li-биотит), рибекит, арфведсонит, криолит, томсенолит, пирохлор, колумбит, криофиллит, берилл, флюорит, циркон, малакон, гидроокислы железа (красно-бурые окислы), торит (ферриторит), геарксутит, ксенотим, гагаринит, галенит, молибденит, Се-бритолит, Се-ринколит, сфен, эгирин, ортит, ильменит, галлуазит, топаз, фенакит, фергусонит, эвксенит, гадолинит, монацит и др., а также карбонаты.

- Зашихинское: кварц (горошковидный), микроклин, альбит (сахаровидный), протолитионит, Li-биотит, колумбит (ферроколумбит), циркон, сфалерит, пирохлор, полилитионит, криолит, флюорит, рибекит, гидроокислы железа, Mn-окислы и др.
- 3) Катугинское: кварц, микроклин (часто порфировидные выделения), альбит, амфибол, эгирин, криолит (голубой, бледно-зеленый, (темно) – серый, светло-коричневый), гагаринит, биотит, арфведсонит, циркон, малакон, пирохлор, рибекит, лепидомелан, фергусонит, колумбит, томсенолит, прозопит, ральстонит (агрегаты кристаллов на гагарините), пахнолит, геарксутит, иттрофлюорит, ильменит, гадолинит и др.

При изучении парагенезисов природных образцов Зашихинского месторождения, предоставленных А.Ю. Бычковым, нами были выявлены следующие закономерности. Главными породообразующими минералами гранитов являлись: кварц, альбит, полевой шпат, полилитионит (литиевая слюда), флюорит и рудные минералы: циркон, колумбит, ксенотим, торианит, торит и титан-ниобиевые фаза (Рис. 2). В качестве вторичных минералов встречаются окислы железа. В исследуемых образцах криолит не был обнаружен.



Рис. 2. Минеральный парагенезис Зашихинского месторождения (электронно-микроскопические изображения в режиме BSE). Условные обозначения: Ab – альбит, Pol – полилитионит, Flu – флюорит, Zrc – циркон, Col – колумбит, Ti-Nb – титан-ниобиевая фаза, Xe – ксенотим.

В редкометальных криолитсодержащих гранитах Катугинского месторождения главными породообразующими минералами являлись: кварц, калиевый полевой шпат, плагиоклаз, криолит (Рис. 3), томсенолит (вторичный минерал по криолиту), щелочной амфибол, полилитионит; из рудных – циркон. Криолит кристаллизуется часто между калиевым полевым шпатом и слюдой.



Рис. 3. Криолит (Crl) кристаллизуется в интерстициях калиевого полевого шпата (Kfs) и Li-слюды – полилитионита (Pol) (фотография шлифа на оптическом микроскопе).

Образцы криолитсодержащих гранитов Улуг-Танзека не сильно отличаются по парагенезисам Катугинского месторождения, но в них найдена типичная структура «снежного кома» в кристалле кварца кристаллами альбита (Рис. 4).



Рис. 4. Структура «снежный ком», образованная кристаллами альбита (Ab) внутри кристалла кварца (Qtz) (фотография шлифа на оптическом микроскопе).

Аналогичные парагенезисы породообразующих и рудных минералов получены в наших экспериментах (Граменицкий и др., 2005; Щекина и др., 2020, 2021) при изучении литийсодержащей, насыщенной фтором и водой модельной гранитной системы. Криолит (Crl) кристаллизуется при 700 °C и 1 кбар из солевого расплава, образовавшегося в системе вследствие жидкостной несмесимости силикатного L и солевого LF расплавов (рис. 5). Он окружен каймой остаточного расплава Lres, обогащенного фторидами редкоземельных элементов.



Рис. 5. Монокристалл KNa-Crl окружен остаточным Lres расплавом, накапливающем все REE при 700 °C и 1 кбар (экспериментальное исследование). Электронно-микроскопическое изображение в режиме BSE.

Выводы. Все изученные породы трех месторождений Восточной Сибири, в целом, похожи между собой по парагенезису минералов. Они представлены лейкократовыми щелочными фтор-литийсодержащими гранитами с высокими содержаниями ниобия, циркония, тантала, тория и REE. Все породы содержат криолит – соль (Na₃AlF₆) и Li слюды. Способность солевых расплавов концентрировать Li, REE и ряд других элементов, обнаруженная в экспериментах во фтор- и литий-содержащей гранитной системе, объясняет тот факт, что всем криолитсодержащим гранитам сопутствует редкометальноредкоземельная минерализация. Редкоземельные элементы входят в состав оксидов, силикатов, фосфатов, карбонатов и фторидов наряду с редкими элементами (Ta, Nb, Zr,

Hf) и актинидами (U, Th) и образуют также собственные минералы типа гагаринита (NaCaYF₆), твейтита ((Y, Na)₆(Ca, Na, Y)₁₂(Ca, Na) F₄₂), флюоцерита ((La, Ce) F₃), костинита (NaYF₄) и др. При поиске редкоземельных элементов криолит может служить реперным минералом редкометально-редкоземельной минерализации, характерной для щелочных редкометальных гранитов.

Работа выполнена при поддержке государственного задания ГЕОХИ РАН, по госбюджетной теме «Режимы петрогенеза внутренних геосфер Земли» геол. ф-та МГУ имени М.В. Ломоносова и при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 16–05–0089).

Авторы выражают благодарность Бычкову А.Ю. за предоставленный каменный материал с Зашихинского месторождения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алымова Н.В., Владыкин Н.В. Рудоносность редкометалльных гранитов Зашихинского массива (Иркутская область) и минералы-концентраторы Та, Nb, Th, Zr, TR // Известия Иркутского государственного университета. Серия Науки о Земле. 2018. Т. 25. С. 15–29.
- 2. Бескин С.М. Геология и индикаторная геохимия тантал-ниобиевых месторождений России (редкометальные граниты) / Бескин С.М. М. : Науч. мир, 2014. 111 с. : ил.
- 3. *Бетехтин А.Г. Минералогия* М.: Государственное издательство геологической литературы, 1950. 956 с.
- 4. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М.: ГЕОС. 2005. 186 с.
- 5. Скляров Е.В., Гладкочуб Д.П., Котов А.Б., Старикова А.Е., Шарыгин В.В., Великославинский С.Д., Ларин А.М., Мазукабзов А.М., Толмачева Е.В., Хромова Е.А. Генезис Катугинского редкометалльного месторождения: магматизм против метасоматоза // Тихоокеанская геология, 2016, т. 35, № 3, с. 9–22.
- 6. Щекина Т.И., Русак А.А., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Зиновьева Н.Г., Бычков А.Ю., Бычкова Я.В., Хвостиков В.А. Распределение REE, Y, Sc и Li между алюмосиликатным и алюмофторидным расплавами в модельной гранитной системе в зависимости от давления и содержания воды. *Геохимия 65*, 4 (2020), 343–361.
- 7. 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, 3 (2021), 76–88.

MINERAL PARAGENESES OF CRYOLITE-CONTAINING RARE-METAL DEPOSITS

Rusak A.A.¹, Shchekina T.I.²

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, ²Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow rusak@geokhi.ru; <u>t-shchekina@mail.ru</u>

Abstract. In this work, rare metal cryolite-containing granites from three deposits of Eastern Siberia were studied are Zashikhinsky, Katuginsky and Ulug-Tanzek. In each of these deposits there are leucocratic alkaline (K_2O+Na_2O-9 wt.%) lithium-containing granites with high contents of niobium, zirconium,

rubidium, hafnium, to a lesser extent tantalum, as well as uranium, thorium and rare earth elements. A typical accompanying mineral of these granites is cryolite. When studying the corresponding rocks, it was found that cryolite most often forms nests or streaked-interspersed secretions of light brown or gray color. Cryolite is in paragenesis with potassium feldspar, acid plagioclase, lithium mica – polylithionite. Ore minerals are often crystallized together with cryolite: columbite, zircon, torite, gagarinite, galena, pyrite, etc. Similar parageneses of rock-forming and ore minerals were obtained in our experiments when studying a lithium-containing, fluorine – and water-saturated model granite system. Cryolite crystallizes from a salt melt, and together with it, fluorides of rare earth elements, torite, zircon and others are formed. These data confirm that cryolite can serve as a reference mineral of rare-metal-rare-earth mineralization in lithium-containing fluorine-saturated rare-metal granites.

Keywords: cryolite, leucocratic granite, rare metals, rare earth elements, ore

УДК 553.985

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ С ДОМАНИКОВОЙ ПОРОДОЙ АЛЕКСЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОДНО-УГЛЕВОДОРОДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КВАРЦЕ

Сеткова Т.В.¹, Балицкий В.С.¹, Голунова М.А.¹, Балицкая Л.В.¹, Бубликова Т.М.¹, Лахова А.И.², Петров С.М.²

¹ИЭМ РАН, Черноголовка, Россия, ²КНИТУ, Казань, Россия setkova@iem.ac.ru

Аннотация. Эксперименты по взаимодействию гидротермальных растворов с доманиковой породой проводили с одновременным выращиванием кристаллов кварца в диапазоне температур 260–550 °C при давлении 100 МПа. В результате показано влияние гидротермального флюида на изменение минерального состава породы и характер распределения органического вещества с увеличением температуры. Данные по фазовому составу флюидных включений в кварце и их *in situ* изучению методом термобарогеохимии свидетельствуют о принципиально различном поведении и фазовых состояниях водно-углеводородных флюидов, сформированных с участием доманиковых пород при температурах от 260 до 550 °C. Установлено, что наиболее подходящие условия для генерирования нефтяных углеводородов – это глубинные участки Земли, где происходит взаимодействие доманиковых пород с гидротермальными растворами в интервале температур 310–360 °C при давлениях порядка 100 МПа.

Ключевые слова: нефтяные углеводороды, кварц, синтетические включения, гидротермальный флюид, твердые битумы

Широко известно, что битуминозные породы могут служить источником нефтяных восполнения отработанных углеводородов лля истощенных И нефтегазовых месторождений (Каюкова и др. 2021; Муслимов, Плотникова, 2018; Balitsky et al, 2020). Способность породы к генерированию нефтяных углеводородов напрямую связана с ее минеральным составом и содержанием в ней керогена (подвижного органического вещества). Доманиковая порода Алексеевского месторождения, содержит подвижные углеводороды и является типичной нефтематеринской толщей. Порода сложена преимущественно кремнисто-глинистыми карбонатными отложениями, относящимися к верхнему девону, залегаюет на глубинах порядка 1906 м и характеризуется высоким содержанием органического вещества. В свою очередь, синтетические флюидные минералах, выращенных при одновременном взаимодействии включения В сверхкритических водных флюидов с битуминозными породами, дают возможность, используя методы микротермометрии, прослеживать in situ изменение фазового состава и фазовых состояний жидких и газообразных углеводородов и таким образом характеризовать их устойчивость и формы миграции, оценивать максимальные глубины нахождения в земных недрах и степень термометаморфических превращений.

Эксперименты по взаимодействию гидротермальных растворов с доманиковой породой, проводили с одновременным выращиванием кристаллов кварца по разработанной ранее методике (Балицкий и др., 2016, Balitsky et al, 2020) в широком диапазоне температур от 260 до 550 °C при давлении 100 МПа. В опытах использовали растворы состава 7 мас.% NaHCO₃, продолжительность их составляла 14 суток.

После окончания экспериментов морфологию поверхности породы изучали под оптическим (ADF) и цифровым сканирующем электронным (Tescan Vega II XMU) микроскопами. Состав исходных и новообразованных минеральных фаз определяли с

помощью электронно-зондового микроанализа (Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450), фазы идентифицировали рентгенофазовым анализом на Bruker D8 ADVANCE.

Распределение органического вещества по исходной породе характеризуется равномерным полосчатым строением по всему образцу (Рис. 1а). Порода содержит кварц, кальцит, пирит, полевые шпаты, преимущественно анортит. После воздействия гидротермального флюида на породу при температуре 260/310 °C происходит агрегация органического вещества на поверхности в виде сфер размером до 30 мкм (Рис. 1б). С увеличением температуры эксперимента до 400/450 °C (Рис. 1в) органическое вещество представлено в виде пластинчатых образований. При воздействии флюида температурой 500/550 °C оно полностью вымывается из породы (Рис. 1г) и осаждается на дне автоклава в виде твердых битумов. Изменение минералогического состава породы также зависит от температурных условий гидротермального воздействия. В интервале температур 260 - 450 °C на поверхности породы кристаллизуются альбит (NaAlSi₃O₈) и минералы группы пироксенов – эгирин (NaFeSi₂O₆) и жадеит (NaAlSi₂O₆) (Рис. 1б, в). Такая минеральная ассоциация образуется по причине высокой активности натрия при использовании раствора NaHCO₃. При температуре выше 500 °C кристаллы кварца, которыми сложена порода, доращиваются и укрупняются (Рис. 1г).



Рис. 1. РЭМ- изображения исходной породы (а) и породы, обработанной гидротермальным флюидом (состав 7 мас.% NaHCO₃) при температуре 260/310 °C (б), 400/450 °C (в), 500/550 °C (г) и давлении 100 МПа. Обозначения: ОС – органическое вещество, Qtz – кварц, Ab – альбит, Aeg – эгирин, Jd – жадеит. Наклонная черта указывает на температуры верхнего и нижнего торцов автоклава.

Для дальнейшего изучения водно-углеводородных включений оптическими и термобарогеохимическими методами (Nikon Digital Eclipse C1, микротермокамера THMSG-600 Linkam) из выращенных кристаллов кварца готовили полированные пластинки.



Рис. 2. Водно-углеводородные включения в кварце, образованные при температурах (а) – 260/310 °C, (б) – 310/360 °C, (в) – 400/450 °C, (д) – 500/550 °C при взаимодействии гидротермального флюида с доманиковой породой. Обозначения: G – газ, L1 – водный раствор, L2 – жидкая фаза нефтяных углеводородов, SB – фаза твердых битумов.

Сборник статей ВЕСЭМПГ-2023

Установлено, что фазовый состав образовавшихся в кварце включений зависит от температуры. При низкой температуре 260/310 °C формируются включения с составом фаз L1>G>>L2. Преимущественно нефтяные включения с L2>>L1≥G≥SB образуются при температуре 310/360 °C. При этом во включении на поверхности кварца и в шихте обнаружено большое количество фазы твердых битумов, которая по KP-спектрам идентифицирована как асфальтены. Включения с фазовым составом L1≥G>L2, образованные при температуре 400/450 °C, более крупные за счет быстрого дефектного роста кварца в указанных условиях. Во включениях, сформированных при высокой температуре, отсутствует фаза L2 жидких нефтяных углеводородов, они представлены составом G≥L1≥SB с преобладанием твердых битумов.





На термограмме преимущественно нефтяного включения (Рис. 3) наблюдается последовательное растворение сначала газовой (G) при 255 °C, затем водной фазы (L1) при 356 °C, твердые битумы (SB) не растворяются, по крайней мере до температуры 356 °C. Дальнейшее охлаждение включения приводит к обратимому появлению фаз в том же порядке.

Таким образом, в результате экспериментального исследования показано влияние гидротермального флюида на изменение минерального состава породы и характер распределения органического вещества с увеличением температуры. Данные по фазовому составу флюидных включений и их *in situ* изучению методами термобарогеохимии, свидетельствуют о принципиально различном поведении и фазовых состояниях водноуглеводородных флюидов, сформированных с участием доманиковых пород при температурах от 260 до 550 °C. Эти различия обусловлены крекингом нефтяных углеводородов, которые генерируются из породы. Наиболее благоприятные условия для их генерирования – это глубинные участки Земли, где происходит взаимодействие доманиковых пород с гидротермальными растворами в интервале температур 310–360 °C и при давлениях порядка 100 МПа.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Балицкий В.С., Пентелей С.В., Пиронон Ж., Баррес О., Балицкая Л.В., Сеткова Т.В. Фазовые состояния водно-углеводородных флюидов при повышенных и высоких температурах и давлениях в связи с выяснением форм и максимальных глубин нахождения нефти в земных недрах. Доклады Академии наук, 466(4):454–458, 2016.
- Каюкова Г.П., Михайлова А.Н., Насырова З.Р., Вахин А.В. Гидротермальные преобразования органического вещества пород доманиковых отложений Татарстана в сланцевую нефть – Москва: Общество с ограниченной ответственностью «Издательство ГЕОС», 2021. 328 с. ISBN 978–5–89118–840–2.
- Муслимов Р.Х., Плотникова И.Н. Учёт процессов переформирования нефтяных залежей при длительной эксплуатации и глубинной подпитки при моделировании разработки нефтяных месторождений. Георесурсы. 20(3):186–192, 2018.
- 4. Balitsky V.S., Setkova T.V., Balitskaya L.V., Bublikova T.M., and Golunova M.A. Phase composition and states of water-hydrocarbon fluids at elevated and high temperatures and pressures (experiment with the use of synthetic fluid inclusions). In Advances in Experimental and Genetic Mineralogy, volume 11 of Special Publication to 50th Anniversary of DS Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences. Litvin Yu. A. Safonov O.G (Editors), New York, 2020. New York.

INTERACTION OF HYDROTHERMAL SOLUTIONS WITH DOMANIK ROCK OF ALEKSEEVSKOE DEPOSIT, EXPERIMENTAL STUDIES USING SYNTHETIC AQUEOUS-HYDROCARBON INCLUSIONS IN QUARTZ

Setkova T.V.¹, Balitsky V.S.¹, Golunova M.A.¹, Balitskaya L.V.¹, Bublikova T.M.¹, LakhovaA.I.², Petrov S.M.²

¹IEM RAS, Chernogolovka, Russia, ²KNITU, Kazan, Russia setkova@iem.ac.ru

Abstract. The experiments on the interaction of hydrothermal solutions on domanic rock were carried out with simultaneous growth of quartz crystals in the temperature range of 260–550 °C at a pressure of 100 MPa. As a result, the influence of the hydrothermal fluid on the change of the mineral composition of the rock and the character of the organic matter distribution with increasing temperature was shown. The data on the phase composition of fluid inclusions in quartz and in situ thermobarogeochemical study indicate a critically different behavior and phase states of aqueous-hydrocarbon fluids formed by domanic rock at temperatures from 260 to 550 °C. It was found that the most suitable conditions for the generation of petroleum hydrocarbons are the deep Earth areas, where the interaction of domanic rock with hydrothermal solutions takes place in the temperature range of 310–360 °C at a pressure of about 100 MPa.

Keywords: petroleum hydrocarbons, quartz, synthetic inclusions, hydrothermal fluid, asphaltene

УДК 552.13

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ФЛОГОПИТА В РЕЗУЛЬТАТЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ВЫСОКОХРОМИСТОГО ГРАНАТА ПРИ 3.5 И 5.0 ГПА

Бутвина В.Г.¹, Сафонов О.Г.^{1,2}, Лиманов Е.В.¹, Давыдов А.А.^{1,2}, Якушик М.А.¹, Ван К.В.¹

¹ Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, ² Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова butvina@iem.ac.ru

Аннотация. Флогопит широко признан в качестве основного минерала-индикатора модального метасоматизма в верхней мантии в очень широком диапазоне Р-Т. В статье рассматриваются данные экспериментов по двум реакциям образования флогопита в перидотитах верхней мантии, а именно: реакции разложения высокохромистого пиропового граната при его взаимодействии с калиевым флюидом в присутствии титанистых фаз (ильменита и рутила) при 3.5 и 5 ГПа и обменной реакции взаимодействия гранатового гарцбургита с водно-углекисло-солевыми флюидами при давлении 5 ГПа. В результате полученных данных выявлены закономерности изменения состава минералов в ходе реакций образования флогопита.

Ключевые слова: мантийный метасоматоз, индикаторный минерал, реакции флогопитизации, высокобарный эксперимент

Реакции флогопитизации в перидотитах обычно сопровождаются изменениями состава первичных минералов. В ряде случаев отмечается также перекристаллизация первичных клинопироксена и оливина с образованием новых генераций этих минералов наряду с флогопитом (Lloyd et al, 1991). Различными исследователями ранее уже проводились эксперименты по взаимодействию модельных перидотитов с калиевыми флюидами различного анионного состава с целью воспроизведения реакций образования флогопита. Например, в работе (Safonov, Butvina, 2013) была исследована реакция, сопровождающая взаимодействие модельного перидотита в системе CMAS, содержащего Na₂O, при 1.9 ГПа и 900–1200 °C с флюидами H₂O–KCl с переменным соотношением H₂O/KCl. Было установлено, что флогопит является единственной кристаллической фазой, содержащей калий. При более высоких давлениях ситуация становится более сложной. Ульмер и Суини (Ulmer, Sweeney, 2002) показали, что флогопит нестабилен в присутствии составов, соответствующих кимберлитам II группы, при >4 ГПа и >1150 °C и предложили реакции:

 $2 \text{ Phl} + \text{CO}_2 = 3 \text{ En} + \text{Prp} + (\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}) (1)$

 $2 \text{ Phl} + \text{Ms} = \text{Fo} + 2 \text{ En} + \text{Prp} + (\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}) (2)$

в качестве реакций, ограничивающих образование флогопита в системах, содержащих CO₂ и карбонаты.

А.Г. Сокол с соавторами (Sokol et al, 2015) выявили, что реакция

 $2 \text{ Phl} + \text{Cal} = \text{Fo} + \text{Di} + \text{Prp} + (\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O})$ (3)

отвечает за исчезновение флогопита при 5.5 – 7.0 ГПа и 1200–1350 °С. Было показано, что при постоянном соотношении $H_2O/(CO_2 + H_2O)$ в диапазоне 0.35 – 0.40, флогопит образуется в системе с валовым содержанием K_2O более 11 мас. %, а при валовых содержаниях K_2O 3 – 4 мас. % стабильны К-содержащие карбонаты. В совокупности с другими данными (Ulmer, Sweeney, 2002; Enggist et al, 2012) эти результаты указывают на то, что чем ниже активность H_2O во флюиде, равновесном с перидотитом, тем более высокая активность K_2O необходима для образования флогопита. Флогопитовые

реакционные структуры в мантийных ксенолитах указывают на пассивную роль первичного оливина и образование новых генераций оливина в результате реакции, подобных, в частности, следующей

 $7/2 \text{ En} + 1/2 \text{ Spl} + [1/2 \text{ K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}] = 1/2 \text{ Fo} + \text{Phl} (4)$

Пассивная роль оливина в реакциях образования флогопита подтверждается экспериментами (Edgar, Arima, 1984; Safonov, Butvina, 2013). Тем не менее, оливин может быть реагирующей фазой в реакции образования флогопита при взаимодействии перидотита щелочными силикатными расплавами. В вышеперечисленных с экспериментальных исследованиях не сообщалось об изменениях состава фаз, сосуществующих с флогопитом. Такие наблюдения были сделаны в модельных системах энстатит-пироп-гроссуляр и энстатит-пироп-кноррингит в присутствии флюидов H₂O-KCI с переменным соотношением H₂O/KCI при давлении 5 ГПа (Safonov et al, 2019). Эти эксперименты были направлены на отслеживание закономерностей изменения содержания гроссулярового и кноррингитового компонентов в гранате при изменении содержания KCl во флюиде. Изучение реакций в системе энстатит-пироп-гроссуляр при 5 ГПа и 1000 °С показало, что фазовый состав закономерно меняется с увеличением содержания солевого компонента во флюиде. Флогопит активно образуется при содержании KCl во флюиде 5 – 10 мол. %. В этих условиях флогопит сосуществует как с пироксенами, так и с гранатом. Увеличение содержания KCl во флюиде приводит к постепенному исчезновению граната и ортопироксена и преобладанию флогопита и клинопироксена, так что при содержании КСІ во флюиде на уровне 40 мол. % в продуктах присутствуют только эти фазы.

Перечисленные выше эксперименты имеют важное значение в изучении процесса мантийного метасоматоза. Однако, они проводились с модельными системами, основанными на синтетических компонентах. Очевидно, что природные составы минералов более разнообразны по сравнению с синтетическими аналогами, кроме того, в природных образцах могут также наблюдаться различные реакционные структуры и прочие осложняющие элементы, которые не могут быть полностью учтены при изготовлении смесей по валовому составу. В связи с этим целесообразным полагается проведение экспериментов с природным материалом, что и определяет цели и задачи данной работы.

В настоящей статье рассматриваются экспериментальные данные о двух реакциях образования флогопита в перидотитах верхней мантии как минеральных индикаторах калийного модального метасоматоза: 1) реакции разложения высокохромистого пиропового граната при его взаимодействии с калиевым флюидом в присутствии титанистых фаз (ильменита и рутила) при 3.5 и 5 ГПа; 2) обменной реакции взаимодействия гранатового гарцбургита с водно-углекисло-солевыми флюидами при давлении 5 ГПа.

Эксперименты проводились с использованием двух типов твердофазных аппаратов высокого давления «наковальня с лункой» (ИЭМ РАН): НЛ-40 (3.5 ГПа, 1200 °С) и НЛ-13Т с тороидальным уплотнением ячеек (5 ГПа, 1200 °С). Исходные смеси приготавливались из природных образцов (гранатовые перидотиты из трубки Удачная, Якутия) с последующим добавлением флюидного компонента в требуемом количестве.

Система Cr-гранат-К флюид.

Система Сг-гранат + – рутил / ильменит – К-флюид была изучена при 3.5 и 5.0 ГПа и 1200 °С (Табл.1).

В результате поставленных экспериментов было показано, что при разложении хромистого граната (6–8 % Cr) происходит образование большого количества хромистой шпинели и флогопита при полном исчезновении граната при 3.5 ГПа (Рис. 1а) и

образование новообразованного граната, флогопита и шпинели (менее 10 %) (Рис. 16) при 5.0 ГПа.

Предыдущие эксперименты (напр. Butvina et al., 2019) показали, что накопление хромистой шпинели и взаимодействие ее с калийсодержащим флюидом в присутствии ильменита / рутила ведет к образованию экзотических хромсодержащих калиевых титанатов: прайдерита, имэнгита и матиасита). Тем самым воспроизводятся условия и последовательность появления фаз, характерные для калиевого метасоматоза в верхней мантии: Сг-содержащий гранат — хромит, +ильменит / рутил — титанаты).



 SEM HV: 20.00 kV
 Date(m/d/y): 01/19/21
 VEGAN TESCANSEM HV: 20.00 kV
 Date(m/d/y): 03/23/20
 VEGAN TESCANSEM HV: 20.00 kV

 SEM MAG: 1.00 kx
 View field: 381.6 µm
 100 µm
 SEM MAG: 5.33 kx
 View field: 47.70 µm
 10 µm

 Bah K.B.
 Det: BSE detector
 RSMA Group IEM RAS
 SEM MAG: 5.33 kx
 View field: 47.70 µm
 10 µm

Рис. 1. Продукты опытов: *а* – № GI3–10; *б* – № М-Grt-Ru (см. Табл.1)

NoNo	Минеральный состав, (мас.%)	Флюид, (мас.%)	Содержание флюида в системе, %	Выдержка, час.	T, °C	Р, ГПа
M-Gr0	Гранат	К ₂ СО ₃ :щ.к. (9:1)	10	20	1200	5
M-Gr- Ilm	Гранат: ильменит (2:1)	К ₂ СО ₃ :щ.к. (9:1)	10	23	1200	5
M-Grt- Ru	Гранат: рутил (2:1)	К ₂ СО ₃ :щ.к. (9:1)	10	42	1200	5
Им-1+20 %	Гранат: ильменит (1:1)	К ₂ СО ₃ :щ.к. (9:1)	20	43	1200	5
Им-1	Гранат: ильменит (1:1)	К ₂ СО ₃ :щ.к. (9:1)	10	52	1200	5
GI5–20	Гранат: ильменит (2:1)	К ₂ СО ₃ :щ.к. (9:1)	20	46	1200	5
GI3–10	Гранат: ильменит (1:1)	К ₂ СО ₃ :щ.к. (9:1)	10	8	1200	3.5

Габлица 1. Условия опытов по изучению системы	Сг-гранат-К-флюид.
---	--------------------

Система гарцбургит-К флюид.

Результаты серии экспериментов при 5 ГПа и 1100 °С по взаимодействию природного гранатового гарцбургита с флюидами H₂O-CO₂-KCl позволяют сделать вывод о закономерностях изменения состава минералов в ходе реакций образования флогопита, сопровождающих процессы метасоматоза в верхней мантии.

NºNº	Минеральный состав, мас.%	Флюид, г mKCl mCO ₂ mH ₂ O			Выдержка, час.	T, °C	Р, ГПа
К_5	ООG:К флюид 9:1	0.0090	0.0646	0.0264	20	1100	5
К_25	ООG:К флюид 9:1	0.0445	0.0394	0.0161	23	1100	5
К_50	ООG:К флюид 9:1	0.0706	0.0208	0.0085	22	1100	5

Габлица 2. Услови	я опытов по	изучению	системы	гарцбургит-	К-флюид.
-------------------	-------------	----------	---------	-------------	----------

Так, в эксперименте K_5 (Табл. 2) флогопит образуется с использованием магния из граната (5), алюминия и железа из ортопироксена (5, 6) и небольшого количества железа из оливина. Кроме того, гранат обедняется хромом, который расходуется на образование хромистой шпинели.

 $1/2 \operatorname{Prp} + 3/2 \operatorname{En} + [1/2 \operatorname{K}_2 \operatorname{O} + \operatorname{H}_2 \operatorname{O}] = \operatorname{Phl}(5)$

 $5En + Mg - Ts + [K_2O + 2H_2O] = 2Phl(6)$

В то же время, в ходе опыта K_25 на образование вторичных фаз расходуется алюминий из ортопироксена, железо, в свою очередь, расходуется как из ортопироксена, так и из оливина.

 $1/2 \text{ Grs} + 9/2 \text{ En} + [1/2 \text{ K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}] = \text{Phl} + 3/2 \text{ Di} (7)$

 $Knr + K_2O + 2 H_2O + Spl + 3 En = 2 Phl + Chr (8)$

На основании полученных закономерностей изменения составов фаз в результате опытов может быть сделан вывод о протекании в системе реакций (5), (6), а также реакции образования клинопироксена (7) и шпинели с участием кноррингитового минала (8).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Butvina, V.G.; Vorobey, S.S.; Safonov, O.G.; Varlamov, D.A.; Bondarenko, G.V.; Shapovalov, Y.B. Experimental study of the formation of chromium-bearing priderite and yimengite as products of modal mantle metasomatism. *Doklady Earth Sci.* 2019, *486*, 711–715.
- Edgar, A.D.; Arima, M. Experimental studies on K-metasomatism of a model pyrolite mantle and their bearing on the genesis of uitrapotassic magmas. In Proceedings of the 27th International Geological Congress, Moscow, Russia, 4–14 August 1984; Volume 9, pp. 509– 541
- Lloyd, F.E.; Edgar, A.D.; Forsyth, D.M.; Barnett, R.L. The paragenesis of upper-mantle xenoliths from the Quaternary volcanics south-east of Gees, West Eifel, Germany. Mineral. Mag. 1991, 55, 95–112

- Safonov, O.; Butvina, V.; Limanov, E. Phlogopite-Forming Reactions as Indicators of Metasomatism in the Lithospheric Mantle. *Minerals* 2019, 9, 685. https://doi.org/10.3390/min9110685
- 5. Safonov, O.G.; Butvina, V.G. Interaction of model peridotite with H2O-KCl fluid: Experiment at 1.9 GPa and its implications for upper mantle metasomatism. Petrology 2013, 21, 599–615
- 6. Sokol, A.G.; Kruk, A.N.; Chebotarev, D.A.; Pal'yanov, Y.N.; Sobolev, N.V. Conditions of phlogopite formation upon interaction of carbonate melts with peridotite of the subcratonic lithosphere. Doklady Earth Sci. 2015, 462, 638–642
- 7. Ulmer, P.; Sweeney, R.J. Generation and differentiation of group II kimberlites: Constraints from a high-pressure experimental study to 10 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2002, *66*, 2139–2153.

EXPERIMENTAL STUDY OF PHLOGOPITE FORMATION AS A RESULT OF DECOMPOSITION OF HIGH-CHROME GARNET AT 3.5 AND 5.0 Gpa

Butvina V.G.¹, Safonov O.G.^{1,2}, Limanov E.V.¹, Davydov A.A.^{1,2}, Yakushik M.A.¹, Van K.V.¹

¹IEM RAS, Chernogolovka, Moscow region, ²MSU, Moscow <u>butvina@iem.ac.ru</u>

Abstract. Phlogopite is widely recognized as a major indicator mineral of modal metasomatism in the upper mantle over a very wide P-T range. The article considers experimental data on two reactions of phlogopite formation in upper mantle peridotites, namely: the decomposition of high-chromium pyrope garnet during its interaction with potassium fluid in the presence of titanium phases (ilmenite and rutile) at 3.5 and 5 GPa and the exchange reaction of interaction of garnet harzburgite with water-carbon dioxide-salt fluids at a pressure of 5 GPa. As a result of the data obtained, regularities in the change in the composition of minerals during the reactions of phlogopite formation were revealed.

Keywords: mantle metasomatism, indicator mineral, phlogopitization reactions, high-pressure experiment

УДК 549.6+552.13+553.2+54.057

СИНТЕЗ ЦИРКОНОСИЛИКАТОВ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

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

> ¹ИЭМ РАН, г. Черноголовка, ²ГЕОХИ РАН, г. Москва (³ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка <u>tatiana76@iem.ac.ru, cvera@mail.ru</u>

Аннотация. В условиях повышенной щелочности при температуре 600°С и давлении 2 кбар проведён синтез цирконосиликатов. По данным электронно-зондового микроанализа, рентгенографии и ИК-спектроскопии, в продуктах синтеза диагностированы минералы группы эвдиалита, цирсиналит, паракелдышит и эгирин.

Ключевые слова: синтез, цирконосиликаты, минералы группы эвдиалита, цирсиналит, паракелдышит

Цирконосиликаты широко распространены в щелочных массивах. Типичный пример – это минералы группы эвдиалита, типичные акцессорные минералы Ловозёрского массива, щелочного которые В эвдиалитовых луявритах массива являются породообразующими. Минералы группы эвдиалита являются концентраторами ряда редких элементов (Zr, Hf, Nb, REE), и по этой причине представляют интерес как потенциальный источник этих элементов. Идеализированная формула минералов группы эвдиалита (Z=3, см. Johnsen et al., 2003): N1₃N2₃N3₃N4₃N5₃M1₆M2₃₋₆M3M4Z₃(Si₂₄O₇₂)O'₄₋ $_{6}X1X2$, где $N1-5 = Na, K, H_{3}O^{+}, Ca, Mn^{2+}, Sr, Ba, REE; M1 = Ca, Mn^{2+}, Fe^{2+}, REE, Na, Sr; M2$ = Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Na, Zr, Ta, Ti, K, H₃O⁺; *M*3 μ *M*4 = Si, S, Nb, Ti, W, Na; *Z* = Zr, Ti, Nb; O' = O, OH, H_2O ; X1 и X2 = F, Cl, H_2O , OH, CO₃, SO₄. Минералы группы эвдиалита включают 31 минеральный вид. Из них 18 минералов были открыты в щелочных породах 3 больших щелочных массивов Кольского полуострова (Хибинского, Ловозерского и Ковдорского), и большая часть минералов группы эвдиалита идентифицированы здесь в качестве акцессорных минералов пегматитов. Ранее эвдиалит был синтезирован как компонент полиминеральной ассоциации, включающей эгирин, власовит и другие цирконосиликаты (Christophe-Michel-Lévy, 1961), в данной работе эвдиалит был идентифицирован по данным рентгенографии.

Авторами настоящей работы с целью воссоздания физико-химических условий образования типоморфного минерала ультращелочных комплексов – эвдиалита – было проведено несколько экспериментов по его синтезу, и проведена его идентификация по данным электронно-зондового микроанализа, рентгенографии и ИК-спектроскопии (Ковальская и др., 2022; Kovalskaya et. al., 2022; Kovalskaya et. al., 2023). Дальнейшие эксперименты показали, что при увеличении щелочности растворов происходит синтез более щелочных цирконосиликатов, также характерных для пегматитов ультращелочных комплексов. В данной работе с целью изучения влияния растворов на рост цирконосиликатов были проведены эксперименты по их синтезу. В качестве стартовой смеси использованы приготовленные по гелевой методике золь-гели упрощенного эвдиалитового состава (Табл. 1). В качестве флюида использованы 1М раствор NaCl и 46 % раствор NaOH. На 100 мг исходной смеси брали 32 мкл 1M NaCl и 68 мкл 46 % NaOH. В 2 опытах в качестве затравки к исходной смеси добавлялся природный эвдиалит (Северный карьер рудника Умбозеро, Ловозерский массив) в количестве 1 % от массы

навески, 2 опыта проводились без затравки. Опыты проводились на газовой установке высокого давления при температуре 600°С и давлении 2 кбар. Длительность опытов составляла 10 суток.

Компонент	Вес (г) (опыты 55–56)	Вес (г) (опыты 57–58)
SiO ₂	0.90	0.76
ZrOCl ₂	0.32	0.49
Nb ₂ O ₅	0	0.07
Fe ₂ O ₃	0.14	0.11
CaO	0.19	0.17
Na ₂ CO ₃	0.45	0.40
Сумма	2.0	2.0

Таблица 1. Состав	стартовой смеси.
-------------------	------------------

По данным электронно-зондового микроанализа (Рис. 1, Табл. 2), в продуктах трех опытов из четырех помимо новообразованного минерала группы эвдиалита (МГЭ), отличающегося по составу от исходных затравок, диагностированы также минерал группы ловозерита (цирсиналит), паракелдышит и эгирин. Кроме того, наличие МГЭ, цирсиналита, паракелдышита и эгирина подтверждено также рентгеновским методом и методом ИК-спектроскопии.



20 µm

Рис. 1а. Цирсиналит (1) и паракелдышит (2). Опыт 55. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Рис. 16. Паракелдышит (1) и цирсиналит (2). Опыт 56. Изображение в обратно-рассеянных электронах.



100 μm



Рис. 1в. МГЭ (1) и эгирин-авгит (2). Опыт 57. Рис. 1г. Паракелдышит (1), цирсиналит (2) и Изображение в обратно-рассеянных электронах.

МГЭ (3). Опыт 58. Изображение в обратнорассеянных электронах.

По данным электронно-зондового микроанализа, новообразованный эвдиалит отличается пониженным содержанием железа, а в одном из опытов (57), проведенном без использования затравки, образовался раслакит – МГЭ с повышенным содержанием циркония и пониженным содержанием кальция по сравнению с природным эвдиалитом (табл. 2).

10	Оп	ыт 55	Опыт 56		Опыт 57		Опыт 58	
Компо -нент	цирсина- лит	Паракелды -шит	цирсина -лит	паракелды -шит	МГЭ	цирсина- лит	паракелды -шит	МГЭ
				масс. %				
Na ₂ O	26.74	18.60	27.47	21.74	15.74	27.54	19.30	19.06
CaO	7.49	0.45	5.51	2.98	5.87	10.72	2.58	13.05
FeO	Н.П.О.	н.п.о.	Н.П.О.	н.п.о.	6.79	Н.П.О.	Н.П.О.	0.94
ZrO ₂	14.40	41.40	15.17	34.06	17.71	9.30	39.38	10.59
SiO ₂	51.66	38.46	50.40	40.53	52.75	49.55	34.49	54.11
Nb ₂ O ₅	Н.П.О.	н.п.о.	Н.П.О.	н.п.о.	0.72	1.54	2.25	0.99
Сумма	100.28	98.91	98.56	99.30	99.57	98.64	98.00	98.74
			форму.	льные коэфф	ициенты			
Na	6.02	1.88	6.34	2.08	14.95	6.47	2.17	17.60
Ca	0.93	0.03	0.70	0.16	3.08	1.39	0.16	6.67
Fe	0	0	0	0	2.78	0	0	0.37
Zr	0.82	1.05	0.88	0.82	4.23	0.55	1.11	2.46
Si	6.00	2.00	6.00	2.00	25.83	6.00	2.00	25.78
Nb	0	0	0	0	0.17	0.09	0.06	0.22
Базис	Si=6	Si=2	Si=6	Si=2	(Si+Nb)	Si=6	Si=2	(Si+Nb)=
расчета					= 26			26

Таблица 2. Химический состав синтезированных цирконосиликатов.

ИК-спектроскопическое исследование выполнено в соответствии с темой Государственного задания, номер государственного учета АААА-А19–119092390076–7, остальная работа выполнена в рамках темы Государственного задания FMUF-2022–0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Christophe-Michel-Lévy M. Reproduction artificielle de quelques minéraux riches en zirconium (zircon, eudialyte, catapléite, elpidite); comparaison avec leurs conditions naturelles de formation, Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie. 1961. Vol. 84. № 3. P. 265–269. https://doi.org/10.3406/bulmi.1961.5487.
- Johnsen O., Ferraris G., Gault R.A., Grice J.D., Kampf A.R., Pekov I.V. Nomenclature of eudialyte-group minerals. Canadian Mineralogist. 2003. Vol. 41. P. 785–794. https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.3.785.
- 3. Kovalskaya T.N., Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Varlamov D.A., Kovalskiy G.A., Kalinin G.M., Chaychuk K.D. Synthetic phases of eudialyte composition // Experiment in geosciences. 2022. Vol. 28. № 1. P. 81–84.
- Kovalskaya T.N., Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Varlamov D.A., Kovalskiy G.A., Zakharchenko E.S., Kalinin G.M., Chaichuk K.D. Synthesis of Fe-deficient eudialyte analogues: Relationships between the composition of the reaction system and crystalchemical features of the products // Mineralogical Magazine. 2023. https://doi.org/10.1180/mgm.2023.1 (doi: 10.1180/mgm.2023.1).
- Ковальская Т.Н., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Варламов Д.А., Ковальский Г.А., Калинин Г.М., Чайчук К.Д. Синтетические фазы эвдиалитового состава // Труды Всероссийкого ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2022). Москва: ГЕОХИ РАН, 2022 г. С. 210–215.

SYNTHESIS OF ZIRCONOSILICATES UNDER HIGH-ALKALINE CONDITIONS

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

¹IEM RAS, z. Chernogolovka, ²GEOKHI RAS, Moscow ³FRC PCP MC RAS, Chernogolovka, <u>tatiana76@iem.ac.ru</u>, <u>cvera@mail.ru</u>

Abstract. Synthesis of zirconosilicates from a stoichiometric mixture of Na₂CO₃, CaO, Fe₂O₃, ZrOCl₂, and SiO₂ with the Na: Ca: Fe: Zr: Si ratio belonging to the compositional area of eudialyte-geoup minerals (EGM), was carried out under high-alkaline conditions (in the presence of 1M aqueous solutions of 1M NaCl and 46 % NaOH) at a temperature of 600° C and a pressure of 2 kbar, for 10 days. In some experiments, natural raslakite (a Ca-deficient EGM) was used as a seed added in amount of 2 wt.% of the whole charge. According to electron microprobe analyses, power X-ray diffraction data and IR spectroscopy, high-alkaline EGM, zirsinalite, parakeldyshite, and aegirine were identified in the products of the syntheses carried out using a charge with relatively high Si: Zr, Fe: Zr and Na: Zr ratios. At relatively low values of these ratios, no EGM formation takes place.

Keywords: eudialyte group minerals, raslakite, lovozerite group minerals, zirsinalite, parakeldyshite, synthesis of minerals

УДК 550.4:549.651.1

ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ GA-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Котельников А.Р., Сук Н.И., Ахмеджанова Г.М.

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

Аннотация. В гидротермальных условиях при T=550°C и P=1.5 кбар синтезированы Ga-содержащие полевые шпаты. Рентгеновские исследования показали структурную упорядоченность полученных полевых шпатов. Также проведены катионообменные опыты в системе галлиевый альбит – флюид при T=550°C и P=1.5 кбар. Изучена реакция:

 $2 \operatorname{NaGaSi_3O_8} + \operatorname{CaCl_2(aq)} = \operatorname{CaGa_2Si_2O_8} + 4\operatorname{SiO_2} + 2 \operatorname{NaCl(aq)}.$

Продукты опытов анализировали методами микрозондового и рентгеновского анализа. Состав раствора определяли методом атомно-абсорбционного анализа. Показано, что в экспериментах по катионному обмену присутствуют следующие фазы: (1) (Na, Ca) – галлиевый полевой шпат; (2) галлиевый парацельзиан (состава CaGa₂Si₂O₈); (3) кварц. Определены параметры элементарных ячеек синтезированных фаз.

Ключевые слова: синтез, Ga-содержащие полевые шпаты, параметры элементарных ячеек

Синтез галлий-содержащих полевых шпатов проводили в гидротермальных условиях при температуре 550°С и давлении 1.5 кбар. В качестве исходных материалов использовали стекла составов NaGaSi₃O₈ и KGaSi₃O₈, полученных плавлением оксидных смесей при температуре 1200–1300°С. Галлиевые аналоги альбита и микроклина получены рекристаллизацией стекол. Рентгеновские исследования показали структурную упорядоченность полученных полевых шпатов.

Также были проведены катионообменные опыты в системе галлиевый альбит – флюид при T=550°C и P=1.5 кбар. Изучена реакция:

 $2 \operatorname{NaGaSi_3O_8} + \operatorname{CaCl_2(aq)} = \operatorname{CaGa_2Si_2O_8} + 4\operatorname{SiO_2} + 2 \operatorname{NaCl(aq)}.$

Составы исходных растворов задавали смесями 1М растворов NaCl и CaCl2. Опыты проводили в золотых ампулах диаметром 7 мм в гидротермальных установках с внешним нагревом и холодным затвором. Точность регулировки и контроля температуры составляла ±2°C, давления ±0.05 кбар. Продолжительность опытов составляла от 21 до 30 суток. Продукты опытов анализировали методами микрозондового и рентгеновского анализа. Состав раствора определяли методом атомно-абсорбционного анализа на приборе Квант-4М. Условия и результаты опытов приведены в Табл.1.

Таблица 1. Условия и результаты опытов по катионному обмену галлиевый полевой шпат – флюид (T=550°C и P=1.5 кбар).

№ оп.	Исходная навеска	Исходный раствор	Фазовый состав продуктов	X_{Ca}^{Pl}	X_{Ca}^{fl}	K _D
7473	100 мг стекла Ga-Ab	400 мкл 1M NaCl	$Ga - Ab^{1}$	0	0	-
7465	75 мг стекла Ga-Ab	150 мкл 1M NaCl+	Ga-Pl + Pcn + Qz	0.12	0.062	2.199
		50 мкл 1M CaCl ₂				
7464	90 мг стекла Ga-Ab	70 мкл 1M NaCl+	Ga-Pl + Pcn + Qz	0.15	0.075	2.368
		150 мкл 1M CaCl ₂				
7467	100 мг стекла Ga-Ab	150 мкл 1M NaCl+	Ga-Pl + Pcn + Qz	0.20	0.275	0.597
		150 мкл 1M CaCl ₂				
7462	100 мг стекла Ga-Ab	300 мкл 1M CaCl ₂	Pcn + Qz	-	-	-

Примечание. 1) индексы минералов: Ga – Ab – галлиевый альбит; Ga-Pl – галлиевый плагиоклаз; Pcn – парацельзиан; Qz – кварц.

Показано, что в опытах по катионному обмену присутствуют следующие фазы: (1) (Na, Ca) – галлиевый полевой шпат; (2) галлиевый парацельзиан (состава CaGa₂Si₂O₈); (3) кварц (рис. 1). Параметры элементарных ячеек галлиевых полевых шпатов и парацельзиана представлены в таблице 2.

Можно оценить зависимость параметров элементарной ячейки галлиевых плагиоклазов от состава. По данным, приведенным в таблице 2, были рассчитаны следующие уравнения 2-го порядка вида: P = A0 + A1*X + A2*X²; где P – параметр элементарной ячейки, X – мольная доля кальция в твердом растворе. Значения коэффициентов полиномов приведены в таблице 3.

По данным работы Н.С. Васильева (1990), синтетические галлиевые альбиты представлены практически полностью структурно упорядоченными разностями. Поскольку галлиевые плагиоклазы являются структурными аналогами алюмокремниевых, то для оценки их структурного состояния можно использовать величину межуглового расстояния $\Delta 131$ (Cu-Ka), предложенную в работе (Bambauer et al., 1967). Величины $\Delta 131$ приведены в таблице 2, показана зависимость данного параметра от состава: $\Delta 131$ (Cu-Ka) = 0.986 + 0.2154*X + 5.0294*X²;

Sx = 0.02 (Х – мольная доля кальция в твердом растворе).



Рис. 1. Продукты опыта 7462. Светлые коронарные кристаллы – парацельзиан (CaGa₂Si₂O₈). $Qz - \kappa$ варц.

Таблица 2. Параметры э	лементарных ячеек Ga – полевых	шпатов серии NaGaSi ₃ O ₈ –
CaGa ₂ S	i ₂ O ₈ и галлиевого парацельзиана ((оп. 7462).

№ оп	X _{Ca} ^{Fsp}	a, [A]	b, [A]	c, [A]	α, [°]	β, [°]	γ, [°]	V, [A] ³	Δ131 (Cu-Ka)
7196	0.00	8.170	12.860	7.198	94.32	116.49	87.28	674.9	0.915
7473	0.00	8.152	12.850	7.180	94.35	116.46	87.39	671.3	0.988
7465	0.12	8.167	12.856	7.183	94.13	116.36	87.78	674.0	1.066
7464	0.15	8.170	12.860	7.187	94.16	116.32	87.93	675.1	1.156
7467	0.20	8.171	12.882	7.182	94.01	116.38	88.22	675.6	1.224
7462	-	8.736	9.386	8.305	90.0	89.50	90.0	681.0	

Параметр э.я.	A0	A1	A2	R ²	S _x
a, [A]	8.152	0.1783	-0.41176	0.998	0.001
b, [A]	12.850	-0.1477	1.5196	0.986	0.002
c, [A]	7.180	0.0838	-0.348	0.619	0.003
α, [°]	94.35	-1.347	-1.3725	0.940	0.03
β, [°]	116.46	-1.8321	6.9608	0.912	0.02
γ, [°]	87.39	1.9166	11.1765	0.999	0.01
$V, [A]^3$	671.3	28.263	-31.372	0.988	0.21

Таблица 3. Значения коэффициентов полиномов для описания концентрационных зависимостей параметров элементарных ячеек галлиевых плагиоклазов.

Распределение натрия и кальция в системе галлиевый плагиоклаз – водно-солевой раствор при 550°С и Р=1.5 кбар неидеально. Коэффициент распределения Са меняется от ~2.3 до 0.6 при повышении мольной доли кальция во флюиде. Показана зависимость величины ln(K_D) от состава твердого раствора:

ln(K_D) = 3.111 – 14.446*X; Sx=0.3; где X – мольная доля кальция в твердом растворе.

Этот факт свидетельствует об отклонении твердого раствора NaGaSi₃O₈ – CaGa₂Si₂O₈ от идеального. Такой вывод определяется идеальным поведением водного раствора 1M NaCl – CaCl₂ при данных TP-параметрах – по результатам экспериментальных работ (Orville, 1972; Delbov, 1978; Котельников и др., 1981, Dujon&Lagache, 1984; Котельников, Щекина, 1986, Шведенкова, Шведенков, 1990).

Выводы

1. Показано существование твердого раствора NaGaSi₃O₈ – CaGa₂Si₂O₈ в интервале составов $X_{Ca}^{Pl} = 0.0 - 0.20$.

2. Практически во всех опытах, содержащих кальций, отмечается присутствие фазы парацельзиана, образующего коронарные оторочки по галлиевым плагиоклазам.

3. Уточнены параметры элементарных ячеек твердых растворов галлиевых плагиоклазов, показана их зависимость от состава.

4. Определена зависимость коэффициента распределения кальция между галлиевыми плагиоклазами и водно-солевым флюидом, показана неидеальность твердого раствора.

Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Васильев Н.С. Стабильность и кинетика структурных превращений щелочных полевых шпатов. Автореф. дисс. канд. хим. Наук. М. 1990. 20 с.
- 2. Котельников А.Р., Бычков А.М., Чернавина Н.И. Экспериментальное изучение распределения кальция между плагиоклазом и водно-солевым флюидом при 700°С и Р=1000 кГ/см². Геохимия. 1981. № 5. С. 707–721.
- 3. Котельников А.Р., Щекина Т.И. Экспериментальное изучение кинетики взаимодействия плагиоклазов с водно-солевым флюидом при 500°C и P = 1 кбар. Геохимия. 1986. N9. C. 1233–1244.
- 4. Шведенкова С.В., Шведенков Г.Ю. Экспериментальное изучение распределения кальция и натрия между плагиоклазом и водно-хлоридным раствором при 350°С и 100 МПа. Геол. и геофиз. 1990. № 2. С. 75–80.

- 5. Bambauer H.U., Eberhard E., Viswanathan K. The lattice constants and related parameters of plagioclases (low). Schw. Miner. Petrogr. Mitt. 1967. Bd. 47. № 1. P. 351–364.
- 6. Delbove F. Etude experimentale de la distribution des alcalins K, Rb, Cs et des alcalinoterreux Ca, Sr, Ba entre albite cristallisee et fondue et solution saline hydrothermale. Bull. Mineral. 1978. V. 101. P. 317–333.
- 7. Dujon S. C., Lagache M. Echanges entre plagioclases et solutions aqueuses de clorures sodi-calciques a differentes pression et temperatures (400 and 800°C, 1 and 3 kilobars) Bull.miner. 1984. V. 107 № 3–4. P. 553–569.
- 8. Orville P.M. Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution: results at 700°C and 2000 bars. Am. J. Sci. 1972. V. 272. N3. P. 234–273.

STUDY OF SOLID SOLUTIONS OF GA-CONTAINING FELDSPARS

Kotelnikov A.R., Suk N.I., Akhmedzhanova G.M.

Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district <u>kotelnik@iem.ac.ru</u>

Abstract. Ga-bearing feldspars were synthesized under hydrothermal conditions at T=550°C and P=1.5 kbar. X-ray studies have shown the structural ordering of the obtained feldspars. Cation-exchange experiments were also carried out in the gallium albite – fluid system at T=550°C and P=1.5 kbar. Studied reaction: 2 NaGaSi₃O₈ + CaCl₂(aq) = CaGa₂Si₂O₈ + 4SiO₂ + 2 NaCl(aq).

The experimental products were analyzed by microprobe and X-ray analysis. The composition of the solution was determined by atomic absorption analysis. It is shown that the following phases are present in cation exchange experiments: (1) (Na, Ca) – gallium feldspar; (2) gallium paracelsian (composition CaGa₂Si₂O₈); (3) quartz. The unit cell parameters of the synthesized phases are determined.

Keywords: synthesis, Ga-containing feldspars, unit cell parameters

УДК 552.33:552.121+550.89:549.07

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КЛИНОПИРОКСЕНОВ ГЕДЕНБЕРГИТ-ДИОПСИД – ЭГИРИН

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

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН г. Черноголовка Московской обл. kotelnik@iem.ac.ru

Аннотация. Тройные твердые растворы клинопироксенов диопсид – геденбергит – эгирин синтезированы при T=650–750°C и P=1.5 – 3.5 кбар под давлением флюида (10 % раствор KF) на гидротермальных установках с внешним нагревом и холодным затвором, а также на газостатах с компримируемой средой (аргон) продолжительностью 14 до 45 суток. Продукты опытов изучали методом микрозондового анализа и рентгеновским методом. Получены зависимости параметров элементарных ячеек клинопироксенов от их состава (мольной доли магния) при фиксированном содержании эгиринового минала (~20 мол %). Показано, что твердые растворы не идеальные. Рассчитаны параметры модели Маргулеса для описания избыточных объёмов смешения тройных твердых растворов.

Ключевые слова: эксперимент, клинопироксен, твердые растворы, параметры элементарных ячеек

Природные клинопироксены различных природных объектов – магматических и метаморфических пород – часто представлены твердыми растворами. В данной работе проведено рентгеновское исследование тройных твердых растворов клинопироксенов: геденбергит – диопсид – эгирин. Цель работы – изучение зависимости параметров элементарных ячеек (ПЭЯ) клинопироксенов от их состава (мольной доли магния) при фиксированном содержании эгиринового минала (~20 мол %).

Методика эксперимента. Для синтеза тройных растворов использовали гелевые смеси конечных миналов. Клинопироксены системы Hed-Di-Aeg характеризуются присутствием как двух – так и трехвалентного железа. Поскольку синтез гелевых смесей с заданным соотношением Fe^{2+}/Fe^{3+} был невозможен, мы работали со смесями отдельно приготовленных гелей Hed, Di и Aeg. Предварительно гель геденбергита восстанавливали в токе водорода при 550°C в течении 2 часов. Опыты проводили в золотых ампулах, в качестве флюида использовали 10 % раствор KF. Соотношение навеска: флюид в опытах составляло 8–15. Эксперименты по синтезу проводили при 650–750°C, давлении 1.5 – 3.5 кбар. Опыты проводили на гидротермальных установках с внешним нагревом и холодным затвором, а также на газостатах с компримируемой средой – аргон. Вся аппаратура конструкции ИЭМ РАН. Контроль температуры и давления осуществлялся с погрешностями по температуре $\pm 2^{\circ}$ С, давлении ± 0.05 кбар. Продолжительность опытов составляла от 14 до 45 суток. Продукты опытов изучали методами микрозондового анализа.

Экспериментальные результаты. Было показано, что тройные твердые растворы клинопироксенов характеризуются содержанием эгиринового минала в среднем 20.0±2.2 мол.%. Составы синтетических клинопироксенов отвечают стехиометрическим формулам тройной системы (Di-Hed-Aeg). Было проведено рентгеновское исследование образцов для уточнения ПЭЯ. В качестве внутреннего стандарта применяли кремний. Использовали полигональный метод коррекции отражений. Параметры элементарных ячеек тройных

клинопироксенов системы Di – Hed – Aeg (содержание эгиринового минала X_{Aeg}^{Cpx3} ~0.2) приведены в таблице 1.

Получены концентрационные зависимости ПЭЯ от состава клинопироксенов. Они описываются уравнениями вида: $a = a0 + a1*x + a2*x^2 + a3*x^3$. Значения параметров a0 - a3 приведены в таблице 2.

Концентрационные зависимости параметра «а» и объема ячейки «V» представлены на рис. 1а, б. Видно, что объем элементарной ячейки имеет знакопеременное отклонение от идеального. Таким образом показано, что твердые растворы тройных клинопироксенов не идеальные. Рассчитаны параметры модели Маргулеса для описания избыточных объёмов смешения тройных растворов: V^e= $x^{2*}(1-x)*W1+(1-x)^{2*}x*W2$. W1=14.98±2.3[A]; W2=-18.14±1.1[A].

Выводы

1. Синтезированы тройные твердые растворы клинопироксенов в системе диопсид – геденбергит – эгирин, при мольной доле эгиринового минала 20 мол.%.

2. Проведено уточнение параметров элементарных ячеек синтезированных клинопироксенов. Показано, что концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек от мольной доли магния достаточно хорошо описываются полиномами 3-й степени.

3. Показано, что твердые растворы системы Di-Hed-Aeg неидеальны; для описания избыточных объемов смешения рассчитаны параметры модели Маргулеса.

Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0002.

Aeg, мол.%	Hed, мол.%	Di, мол.%	X _{Mg} ^{Cpx}	a, [A]	b, [A]	c, [A]	β, [°]	V, [A] ³	n ¹⁾
20	80	0	0.0	9.793	8.966	5.270	105.50	446.0	-
20	80	0	0.0	9.821	8.984	5.253	105.17	447.3	33
19.8	78.6	1.6	0.02	9.786	8.961	5.255	105.47	444.1	44
28.6	60.4	11	0.154	9.774	8.940	5.256	105.69	442.2	37
16.5	69.3	14.1	0.169	9.776	8.957	5.252	105.62	442.9	49
18.2	66.4	15.4	0.188	9.775	8.948	5.252	105.68	442.3	46
12.5	62.0	25.5	0.291	9.762	8.934	5.265	105.72	442.0	42
21.2	41.1	37.7	0.478	9.751	8.916	5.265	105.90	440.2	36
20.5	39.7	39.8	0.501	9.758	8.906	5.269	105.94	441.2	22
24.3	34.8	40.9	0.540	9.746	8.930	5.251	105.77	439.9	41
21.9	29.4	48.7	0.623	9.739	8.912	5.254	105.85	438.7	50
20.8	14.5	64.7	0.816	9.734	8.909	5.254	105.89	438.2	48
16.0	7.1	76.9	0.915	9.732	8.916	5.227	105.83	436.3	38
20.1	0.1	79.8	0.999	9.726	8.919	5.215	106.34	434.1	31

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек тройных твердых растворов клинопироксенов системы диопсид-геденбергит-эгирин.

Примечание. 1) количество отражений, использованных для уточнения параметров элементарной ячейки.

Параметр	a0	a1	a2	a3	S _x	Ex	\mathbb{R}^2
a, [A]	9.80949	-0.24233	0.31650	-0.15813	0.008	0.004	0.941
b, [A]	8.97691	-0.18396	0.12836	-0.00216	0.006	0.003	0.956
c, [A]	5.25671	-0.03227	0.16894	-0.17874	0.005	0.003	0.909
β, [°]	105.268	3.56906	-7.36046	4.81389	0.106	0.052	0.917
$V, [A]^3$	446.559	-30.4237	50.4429	-32.4174	0.640	0.341	0.979

Таблица 2. Коэффициенты полиномов для описания концентрационных зависимостей параметров элементарных ячеек тройных твердых растворов клинопироксенов.



Рис. 1. Зависимости параметров элементарных ячеек клинопироксенов от их состава: а – параметра «а» и б – объема ячейки «V». Точками показаны экспериментальные данные.

UNIT CELL PARAMETERS OF TRIPLE SOLID SOLUTIONS OF CLINOPYROXENES GEDENBERGITE – DIOPSIDE – AEGIRINE

Kotelnikov A.R., Suk N.I., Akhmedzhanova G.M., Drozhzhina N.A. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district <u>kotelnik@iem.ac.ru</u>

Abstract. Triple solid solutions of clinopyroxenes diopside – hedenbergite – aegirine were synthesized at T=650–750°C and P=1.5–3.5 kbar under fluid pressure (10 % KF solution) on hydrothermal plants with external heating and a cold seal, as well as on gas condensers with a compressible medium (argon) with a duration of 14 to 45 days. The experimental products were studied by microprobe analysis and X-ray method. The dependences of the unit cell parameters of clinopyroxenes on their composition (mole fraction of magnesium) were obtained at a fixed content of the aegirine end member (~20 mol %). It is shown that solid solutions are not ideal. The parameters of the Margules model are calculated to describe the excess volumes of mixing of ternary solid solutions.

Key words: experiment, clinopyroxene, solid solutions, unit cell parameters

УДК 552.08:550.89

СТРУКТУРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ КАК ИНДИКАТОР ТЕМПЕРАТУРЫ МИНЕРАЛОГЕНЕЗА

Котельников А.Р.¹, Щекина Т.И.², Сук Н.И.¹, Котельникова З.А.³, Антоновская Т.В.⁴

¹Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка Московской обл. ²Московский государственный университет (МГУ), геол. ф-т, Москва ³Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва ⁴г. Ухта

kotelnik@iem.ac.ru

Аннотация. Проведено экспериментальное изучение упорядочения альбита при температуре от 200 до 400°С и давлении от 200 до 1000 бар продолжительностью до 60 суток в автоклавах с термоуплотняющимся затвором. В качестве исходных материалов использовали стекла и гели альбитового состава. Опыты проводили по ампульной методике в слабощелочных растворах с добавлением в навеску некоторого количества аморфного кремнезема. После экспериментов проводили рентгеновское изучение полевых шпатов, уточнение параметров элементарной ячейки и параметров упорядочения. Показана зависимость параметра $\Delta 131$ от температуры. Для ряда природных парагенезисов, содержащих полевые шпаты, проведены оценки температуры по структурному состоянию полевых шпатов.

Ключевые слова: эксперимент, альбит, полевые шпаты, параметры элементарных ячеек

Процессы упорядочения в полевых шпатах – перераспределения алюминия между неэквивалентными позициями кристаллической структуры – могут служить индикатором температуры образования. Впервые количественные данные о связи структурных параметров и степени упорядочения для плагиоклазов были получены в работе (Bambauer et al., 1967). В дальнейшем был выполнен ряд экспериментальных исследований по упорядочению полевых шпатов в интервале температур от 350 до 1000°С. Данные исследований представлены в таблице 1 и на рис. 1а. Однако в области невысоких температур (менее 400°С) данных недостаточно. Поэтому целью нашей работы было экспериментальное изучение упорядочения альбита при температуре 400 – 150°С (Р=0.2 ÷1 кбар).

Наши опыты проводились в гидротермальных условиях по ампульной методике. В качестве исходных материалов применяли стекла и гели альбитового состава. Упорядочение альбитов проводили в слабощелочных растворах с добавлением в навеску некоторого количества аморфного кремнезема. Применяли автоклавы конструкции ИЭМ РАН и гидротермальные УВД с внешним нагревом и холодным затвором. Точность регулировки температуры составляла $\pm 3^{\circ}$ С, давление задавали коэффициентом заполнения автоклавов с точностью 0.1 кбар. Продолжительность опытов составляла до 60 суток в зависимости от ТР-параметров. Состав полевых шпатов определяли микрозондовым методом. Также проводили рентгеновское изучение полевых шпатов, уточнение параметров элементарной ячейки и параметров упорядочения. Показана зависимость параметра $\Delta 131$ (Си-К_α) от температуры. Результаты рентгеновских исследований альбитов приведены на рис. 1б и в таблице 2.



Рис. 1. Упорядочение альбита в зависимости от температуры, по данным различных работ (а); структурный переход высокий-низкий альбит по данным работы Сендеров, Щекина, 1976 (б).

На основании наших экспериментальных данных и результатов работ (McKenzie, 1957; Eberhard, 1967; Martin, 1969; Сендеров и др., 1971; Сендеров, Щекина, 1976; Mason, 1979; Kroll, Muller, 1980; Котельников, 1995; Котельников, 2011) было выведено уравнение для расчета температуры по параметру Δ131 (Си-К_α) для альбитов:

 $T^{\circ}C/1000 = -11.794 + 24.0798*(d131) - 15.7357*(d131)^2 + 3.44235*(d131)^3 (\pm 20^{\circ}C)$ (1) где d131 – параметр $\Delta 131$ (Cu-K_a).

Таблица 1. Экспериментальные данные по структурному упорядочению ал	льбитов при
различных температурах.	

Т, °С	Δ131 (Cu-K _α)	ссылка	T, ℃	Δ131 (Cu-K _α)	ссылка
1000	2.01	1	550	1.76	6
900	1.98	2	550	1.59	7
850	1.95	2	500	1.43	3
800	1.92	2	500	1.42	2
800	1.94	3	500	1.40	5
800	1.88	4	500	1.60	6
750	1.89	3	500	1.32	7
700	1.83	3	500	1.24	4
700	1.87	4	475	1.26	7
625	1.78	5	450	1.49	6
600	1.78	5	450	1.20	7
600	1.78	6	400	1.28	6
600	1.80	4	400	1.20	7
550	1.60	3	350	1.25	6
550	1.50	5	350	1.17	7

Примечание. 1) Kroll&Muller, 1980; 2) McKenzie, 1957; 3) Eberhard, 1967; 4) Котельников, 1995; 5) Mason, 1979; 6) Martin, 1969; 7) Сендеров и др., 1971.

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек альбитов, синтезированных в
гидротермальных условиях (T= 150 \div 450 °C; P = 0.5 -1.0 кбар) в присутствии растворов
гидроксида натрия и силиката натрия.

T,℃	P ¹⁾	a, [A] ²⁾	b, [A]	c, [A]	α, [°]	β, [°]	γ, [°]	V, [A] ³	Δ131 ³⁾
150	0.2	8.135	12.781	7.161	94.30	116.61	87.57	663.7	1.070
200	0.5	8.136	12.786	7.159	94.26	116.59	87.69	664.1	1.101
200	0.5	8.137	12.788	7.159	94.25	116.60	87.71	664.2	1.087
200	0.5	8.137	12.787	7.159	94.26	116.60	87.69	664.2	1.102
250	0.5	8.137	12.787	7.159	94.27	116.60	87.70	664.2	1.107
250	0.5	8.139	12.786	7.159	94.26	116.61	87.70	664.2	1.092
250	0.5	8.136	12.783	7.160	94.29	116.59	87.65	664.0	1.091
400	1	8.141	12.795	7.154	94.21	116.60	87.96	664.6	1.211
400	1	8.140	12.793	7.154	94.20	116.60	87.97	664.4	1.210
425	1	8.140	12.795	7.152	94.16	116.58	88.08	664.4	1.242
425	1	8.140	12.791	7.151	94.12	116.57	88.11	664.3	1.244
450	1	8.141	12.802	7.148	94.11	116.57	88.20	664.5	1.278
450	1	8.141	12.802	7.146	94.09	116.55	88.23	664.5	1.283

Примечание. 1) давление (кбар); 2) значения параметров элементарных ячеек приведены в ангстремах, углов – в градусах; 3) $\Delta 131$ – межугловое расстояние между отражениями 131 и 1–31 для (Cu-K_{α 1}).

При выводе и уточнении параметров вышеприведенного уравнения использовали данные, проходящие по статистическим критериям (отклонение выпадающих результатов).



Рис. 2. Зависимость составов плагиоклазов от параметра Δ131 (Cu-K_α). (Eberhard E., 1967): 1 – 600°C, 2 – 700°C, 3 – 800°С; (Котельников, 1995): 4 – 500°С.

На рис. 2 приведена диаграмма состав плагиоклазов – параметр Δ131 (Cu-K_α) для оценки температуры по степени упорядочения полевых шпатов. Для оценки температуры по величине Δ131 (Cu-K_α) были использованы уравнения вида:

1) в интервале составов An₅-An₃₅:

 $T^{\circ}C/1000 = a_0 + a_1^*d131 + a_2^*(d131)^2 + a_3^*(d131)^3 + 0.007$; где d131 – параметр $\Delta 131$ (Cu-K_a); в свою очередь, параметры $a_0 \dots a_3$ рассчитываются по следующим уравнениям в зависимости от состава плагиоклаза:

 $a_0 = -8.859 + 9.225 * X - 2553, 6 * X^2 + 3076.5 * X^3;$

 $a_1 = 18.026 - 12.504 * X + 4590.625 * X^2 - 6570.04 * X^3;$

 $a_2 = -11.658 + 2.93708^*X - 2721.97^*X^2 + 4401.79^*X^3;$

 $a_3 = 2.545 + 0.72129 * X + 532.577 * X^2 - 944.20 * X^3;$

где Х – мольная доля кальция в плагиоклазе.

2) в интервале составов An₃₆-An₅₀:

 $T^{\circ}C/1000 = b_0 + b_1*d131 + b_2*(d131)^2 - 0.044$; где d131 – параметр $\Delta 131$ (Cu-K_a); в свою очередь, параметры $b_0 \dots b_2$ рассчитываются по следующим уравнениям в зависимости от состава плагиоклаза:

 $b_0 = 4441.35 - 35604 * X + 95925.8 * X^2 - 87400 * X^3;$

 $b_1 = -4488 + 36002.84 \times X - 97121.8 \times X^2 + 88628 \times X^3;$

 $b_2 = 1132.17 - 9087.24 * X + 24547.7 * X^2 - 22439.5 * X^3;$

где Х – мольная доля кальция в плагиоклазе.

Разработана компьютерная программа для расчета температуры с погрешностью $\pm 25^{\circ}$ С. Данную программу можно применять в интервале составов плагиоклазов (X_{Ca}^{Pl}) от 0.05 до 0.5 (An₅ – An₅₀). При меньших значениях кальциевости плагиоклазов лучше работает уравнение (1).

Для ряда природных парагенезисов, содержащих полевые шпаты (Рогожниковское поднятие, Зап. Сибирь, Салминский плутон (граниты рапакиви) и метаморфичексие породы Финьальва, о. Сенья, Заполярная Норвегия) проведены оценки температуры по структурному состоянию полевых шпатов и другим термометрам. Данные приведены в таблице 2. Показана хорошая сходимость результатов минеральной термометрии, выполненных для различных типов пород.

Формация	Парагенезис	Термометры	Интервал Т°С	Δ131
Палеовулканиты,	Ab+Chl+Qz+Cb	Chl, Pl-Ksp ¹⁾	$220 \div 630^{(2)}$	Ab: 1.24 ³⁾
Рогожниковское				(430°C)
поднятие, Зап. Сибирь				
Салминский плутон,	Ab+Ksp+Pl+Qz	Pl-Ksp	400±40	Ab: 1.183
гранит рапакиви,				370°C)
Питкяранта,				$Pl(AH_{16})$:
Карелия				1.486 (325°C)
Финьальва, метаморфиты,	Bi+Gr+Ksp+Pl	Chl, Pl-Ksp	420 ÷ 250	Pl: 1.537
о. Сенья, Заполярная	+Chl+Qz			(323°C)
Норвегия				

Таблица 2. Оценки температур с использованием параметра Δ131 (Си-К_α) и сравнение с другими минеральными термометрами.

Примечание. Ab – альбит; Cb – карбонат; Chl – хлорит; Ksp – калиевый полевой шпат; Pl – лагиоклаз; Qz – кварц. 1) Термометры: Chl – хлоритовый; Pl-Ksp – двуполевошпатовый; 2) температура, определенная по геотермометрам; 3) параметр Δ131 (Cu-Kα); в скобках приведена температура, оцененная по степени упорядочения полевых шпатов. Работа выполнена при поддержке программы FMUF-2022-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Котельников А.Р. Изоморфизм в каркасных алюмосиликатах. Дисс. на соиск. уч. степ. докт. геол.-мин. наук. Москва. 1995. 528 с.
- 2. Сендеров Э.Э., Щекина Т.И., Тобелко К.И. Изучение кристаллизации низкого альбита. Геохимия. 1971. № 8 С. 963–973.
- 3. Bambauer H.U., Eberhard E., Viswanathan K. The lattice constants and related parameters of plagioclases (low). Schw. Miner. Petrogr. Mitt. 1967. Bd. 47. N1. P. 351–364.
- 4. Eberhard E. Zur synthese der plagioclase. Schw. Miner. Petrogr. Mitt., 1967. Bd. 47. N1. P. 385–398.
- 5. Kroll H., Muller W.F. X-ray and electron-optical investigations of synthetic high-temperature plagioclases. Phys. Chem. Minerals. 1980. V. 5, P. 255–277.
- Martin R.F. The hydrothermal synthesis of low albite. Contrib. Mineral. Petrol. 1969 V.23. P. 323–339.
- 7. Mason R.A. The ordering behavior of albite in aqueous solutions at 1 kbar. Contrib. Mineral. Petrol. 1979. V. 68. P. 269–273.
- McKenzie W.S. The crystalline modification of NaAlSi₃O₈. Amer. J. Sci. 1957. V. 255. N7. P. 481–516.

STRUCTURAL ORDERING OF FELDSPARS AS AN INDIKATOR OF THE TEMPERATURE OF MINERALOGENESIS

Kotelnikov A.R.¹, Shchekina T.I.², Suk N.I.¹, Kotelnikova Z.A.³, Antonovskaya T.V.⁴ ¹Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS), Chernogolovka, Moscow district ²Moscow State University (MSU), Geol. faculty, Moscow ³Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, RAS (IGEM RAS), Moscow ⁴city of Ukhta <u>kotelnik@iem.ac.ru</u>

Abstract. An experimental study of the ordering of albite at a temperature of 200 to 400°C and a pressure of 200 to 1000 bar for up to 60 days in autoclaves with a heat-sealed shutter has been carried out. Glasses and gels of albite composition were used as starting materials. The experiments were carried out according to the ampoule method in slightly alkaline solutions with the addition of a certain amount of amorphous silica to the sample. After the experiments, an X-ray study of feldspars was carried out, the unit cell parameters and ordering parameters were refined. The dependence of parameter $\Delta 131$ on temperature is shown. For a number of natural parageneses containing feldspars, the temperature was estimated from the structural state of feldspars.

Keywords: experiment, albite, feldspars, unit cell parameters

СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ NaGaSi3O8 СО СТРУКТУРОЙ АЛЬБИТА

Сеткова Т.В., Спивак А.В., Балицкий В.С., Бубликова Т.М.

Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук setkova@iem.ac.ru

Аннотация. В гидротермальных условиях при температуре 650 °С и давлении 100 МПа получены кристаллы NaGaSi₃O₈ размером 200 мкм со структурой альбита. Кристаллы имеют пластинчатый габитус, образуются в виде отдельных кристаллов и их сростков. Проведено сравнение КР – спектров природных и синтетического альбита с их галлиевым аналогом. Установлено смещение основных полос на КР-спектрах в зависимости от состава.

Ключевые слова: альбит, галлий, гидротермальный синтез, КР-спектроскопия

Полевые шпаты, в том числе альбит и галлиевый аналог альбита, как представители каркасных алюмосиликатов являются потенциальным матричными минералами для иммобилизации элементов радионуклидов и других промышленных отходов (Котельников и др. 1995). Синтез галлиевого альбита описан достаточно полно (Smith, 1974; Котельников и др. 2021), несмотря на это, его спектроскопические характеристики в сравнении с природными образцами остаются неизученными. Цель данной работы было провести синтез монокристаллов альбита и его галлиевого аналога, и сравнить их КР-спектроскопические характеристики с природными альбитами различного состава.

Синтез кристаллов проводили в золотых ампулах объемом 2 мл в гидротермальных условиях при температуре 650 °С и давлении 100 МПа с применением специального методического подхода, который заключался в использовании стержней кварца в качестве кристаллизационной поверхности. Другой шихтовой компонент вводили в измельченном состоянии в виде оксида (Al₂O₃ или Ga₂O₃). Ампулу заливали раствором 5 масс. % NaOH в количестве соответствующему коэффициенту заполнения. Продолжительность опытов 14 суток. Для дальнейшего сравнения были отобраны образцы природного альбита с Алтая (образец **Z-12–69**) и с водораздельной жилы Малханского поля, Забайкалья (образец **T-7–06**).

Состав синтезированных и природных кристаллов альбита изучали на сканирующем электронном микроскопе CamScanM2300 (VEGA TS 5130MM) со спектральным анализатором Link INCA Energy-350 в ИЭМ РАН (Таблица 1). Для изучения структурных особенностей природных и синтетических разновидностей альбита при нормальных условиях использовали метод спектроскопии комбинационного рассеяния. КР-спектры образцов снимали на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70°C детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с непрерывным твердотельным одномодовым лазером с длиной волны излучения 532 нм. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 50' в пятно диаметром ~5 µm. Интенсивность возбуждения непосредственно перед образцом составляла ~0.7 мВт. Время накопления сигнала составляло 540 сек (3x180 сек). Полученные спектры были обработаны в программе Fytik 1.3.1.

В результате были получены бесцветные пластинчатые кристаллы альбита размером до 500 мкм и Ga-альбита размером до 200 мкм (Рис. 1). Кристаллы образовывались в виде сростков поимущественно на поверхности кварцевого стержня.

Образец	Z-12–69	T-7–06	Ab (syn)	Ga-Ab (syn)
Компонент	мас.%			
Na ₂ O	10.82	10.10	10.91	11.33
SiO ₂	69.95	66.56	68.41	59.88
Al ₂ O ₃	20.15	19.77	19.11	0.00
Ga ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	28.25
CaO	0.15	0.72	0.00	0.00
Сумма	101.07	97.14	98.43	99.65

Таблица 1. Химический состав природных и синтетических альбитов



Рис. 1. Сростки кристаллов синтетического альбита Ab (syn) (a) и Ga-альбита Ga-Ab (syn) (б).



Рис. 2. КР-спектры природных Z-12–69 (а), T-7–06 (б) и синтетических Ab (syn) (в), Ga-Ab (syn) (г) альбитов при стандартных условиях.

КР-спектры природных и синтетических альбитов были получены в диапазоне 100–1400 см⁻¹, в котором присутствуют полосы различной интенсивности (Рис. 2). Спектры природных и синтетических альбитов имеют схожую топологию. При этом наблюдается общий сдвиг в область более низких частит всех основных мод КР-спектра синтетического Ga-альбита по сравнению с природными и синтетическим NaAlSi₃O₈ альбитами. В области низких частот до ~300 см⁻¹ (внутренние колебания решетки, и вращательные и трансляционные колебания 4-х тетрагональных колец) этот сдвиг составляет ~5 см⁻¹, в диапазоне 330–600 см⁻¹ (деформационные колебания 4-х тетрагональных колец) – 15–20 см⁻¹ с появлением нового пика на 541 см⁻¹, что может быть связано с замещением алюминия галлием в кристаллической структуре. В области деформационных колебаний тетраэдров 600–900 см⁻¹ сдвиг составил ~10 см⁻¹, в области валентных колебаний O-T-O, T-O (T=Si, Al/Ga) 900–1200 см⁻¹ смещение составило ~20 см⁻¹.

Таким образом, в результате работы в гидротермальных условиях при температуре 650 °С и давлении 100 МПа получены кристаллы чистого NaAlSi₃O₈ и галлиевого NaGaSi₃O₈ альбита. Кристаллы имеют пластинчатый габитус, образуются на поверхности кварцевого стержня в виде отдельных кристаллов и сростков. Сравнение КР-спектров природных и синтетического альбитов показало смещение основных полос в зависимости от состава.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Котельников А.Р., Бычков А.М., Зырянов В.Н. и др. Фазовое превращение цеолита в полевой шпат способ создания алюмосиликатных матриц для связывания радионуклидов // Геохимия. 1995. № 10. С. 1527–1532.
- 2. Котельников А.Р., Сук Н.И., Ахмеджанова Г.М., Котельникова З.А. Экспериментальное изучение катионообменных равновесий твердых растворов галлиевых полевых шпатов (Na, K) GaSi₃O₈ с водно-солевым флюидом (NaCl-KCl-H₂O) при 550 °C и 1.5 кбар. Петрология, 2021, Т. 29, № 5, с. 552–566.
- 3. Smith J.V. Feldspar minerals. New York: Springer, 1974. 627 p.

SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF NaGaSi₃O₈ CRYSTALS WITH ALBITE STRUCTURE

Setkova T.V., Spivak A.V., Balitsky V.S., Bublikova T.M.

Institute of Experimental Mineralogy named after Academician D.S. Korzhinsky of the Russian Academy of Sciences <u>setkova@iem.ac.ru</u>

Abstract. Crystals of NaGaSi₃O₈ of 200 μ m in size with an albite structure were obtained at hydrothermal conditions at temperature of 650 °C and pressure of 100 MPa. The crystals have a lamellar habit, and form single crystals or polycrystalline intergrowths. Raman spectra of natural and synthetic albite were compared with gallium analogues. The shift of the main bands in the Raman spectra was established depending on the composition.

Keywords: albite, gallium, hydrothermal synthesis, Raman spectroscopy

УДК 54.057:543.42

СИНТЕЗ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ GA3GAGEO8

Спивак А.В.¹, Сеткова Т.В.¹, Горелова Л.А.², Верещагин О.С.², Ковалев В.Н.^{1,3}, Боровикова Е.Ю.³

¹Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук ²Санкт-Петербургский государственный университет ³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова spivak@iem.ac.ru

Аннотация. Кристаллы β -Ga₃GaGeO₈ размером до 100 мкм получены в термоградиентных гидротермальных условиях при температуре 600/650 °C и давлении 100 МПа. Кристаллы имеют дипирамидальный облик и формируют двойники. Методом Ритвельда показано, что синтезированное соединение относится к структурному типу Fe₃Ge₂O₈ (пр. гр. *P2₁/c*) с параметрами решетки a = 8.2714(2), b = 8.2402(2), c = 9.0900(2) Å, $\beta = 117.676(1)$ °, V = 548.67(2) Å³ (*Rwp* = 2 %). В основе кристаллической структуры лежат слои из соединенных по ребрам октаэдров GaO₆, которые, соединяясь через тетраэдры GeO₄ и GaO₄, образуют каркас. Методом КР-спектроскопии *in situ* изучено влияние температуры (25–600 °C) на кристаллическую структуру синтезированного соединения. Показано смещение основных полос спектра в область низких частот. Полиморфных переходов в исследованном диапазоне температур не обнаружено.

Ключевые слова: галлий, германий, германаты, гидротермальный синтез, КР-спектроскопия

Германаты галлия могут рассматриваться как структурные аналоги силикатов и алюмосиликатов, имеющих большое значение в науках о Земле. При этом, часть полученных к настоящему времени Ga, Ge-содержащих соединений не имеют аналогов в природе. Благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам, такие соединения представляют интерес и для материаловедения. Например, порошки Ga4GeO₈, легированные ионами Tb³⁺ или Cr³⁺, обладают превосходной стойкой люминесценцией и потенциально могут быть использованы как передовые люминесцентные материалы (Fu et al., 2021; Yao, 2022). Порошкообразные образцы состава Ga4GeO₈ впервые были получены методом твердофазного синтеза (Agafonov et al., 1985). Методом ДТА был установлен фазовый переход α -Ga4GeO₈ (*C*2/*m*) $\rightarrow \beta$ -Ga4GeO₈ (*P*2₁/*c*) при температуре выше 1000 °C (Agafonov et al., 1985). Структура высокотемпературной модификации β -Ga4GeO₈ относится к структурному типу Fe₃Ge₂O₈ (Kato et al., 1983).

Задачи данной работы: (1) осуществить синтез соединения Ga₄GeO₈ гидротермальным методом с целью получения монокристаллов необходимых размеров для дальнейшего изучения; (2) уточнить структуру соединения методом рентгеновской дифракции; (3) провести фактор-группового анализа колебаний, а также КР-спектроскопическое исследование *in situ* при высоких температурах.

Синтез кристаллов осуществляли в гидротермальных условиях в Cr-Ni ампулах объемом 5 мл, футерованных платиной, при температуре 650 °C и давлении 100 МПа. В качестве исходных материалов использовалась смесь оксидов галлия и германия в соотношении 2:1. В ампулу, предварительно загруженную смесью оксидов, заливали фторидный раствор (4 мас. % NH₄F). Соотношение твердых фаз и раствора составляло 1:1. Давление задавалось коэффициентом заполнения и оценивалось по диаграммам *P-V-T* для чистой воды (Wagner, 2002). Ампулы герметизировали, взвешивали и помещали в автоклав из сплава Cr-Ni, содержащий по три ампулы одновременно. Автоклав нагревали в электропечи до 350 °C со скоростью 50 °C/час и далее до 650 °C со скоростью 10 °C/час.
Продолжительность опытов составила 14 дней. По окончании работы автоклавы быстро (в течение 1 мин) остужали холодной водой для предотвращения образования закалочных фаз. Морфологию кристаллов исследовали методами оптической ADF STD16 и сканирующей электронной (Tescan Vega II XMU) микроскопии. Для СЭМ исследований образцы покрывали углеродом.

КР-спектроскопия при нормальных и высоких температурах (до 600 °C) проводилась с использованием спектрометра LabRam HR 800 (Horiba Jobin-Yvon, Kyoto, Japan) оборудованного микроскопом BX-41 (Olympus, Tokyo, Japan) и высокотемпературной приставкой THMS600 (Linkam, UK). Неполяризованные спектры были получены с использованием лазера с длиной волны 532 нм, скорость нагрева составляла 25 °C/мин.

Исследование кристаллической структуры полученного образца методом монокристального рентгеноструктурного анализа провести не удалось, в связи с чем, уточнение структуры было проведено методом Ритвельда. Для уточнения структуры были получены порошкограммы на дифрактометре RAXIS RAPID II с вращающимся анодом (СоКа излучение, 40 кВ, 26 мА). Уточнение структуры проводилось с использованием программного комплекса Bruker TOPAS v. 5.0 (Dinnebier et al., 2019).

В результате проведенных экспериментов были получены бесцветные кристаллы размером до 200 мкм. Галлиевый германат формировался в виде отдельных кристаллов, двойников, тройников и их сростков. Морфология кристаллов характеризуется псевдотетрагональным габитусом (Рис. 1.)



Рис. 1. СЭМ изображения кристалла Ga₃GaGeO₈ во вторичных электронах.

Методом Ритвельда показано. что синтезированное соединение относится к структурному типу $Fe_3Ge_2O_8$ (пр. гр. $P2_1/c$) с параметрами решетки a = 8.2714(2), b = 8.2402(2),c = 9.0900(2) Å, $\beta = 117.676(1)$ °, V = 548.67(2) Å³ (Rwp = 2 %). В основе кристаллической структуры лежат слои из соединенных по ребрам октаэдров GaO₆, которые, соединяясь через тетраэдры GeO₄ и каркас. Кристаллохимическая GaO₄. образуют формула соединения может быть записана как Ga₃GaGeO₈. Таким образом, в данной работе была высокотемпературная модификация получена β-Ga₄GeO₈ при 650 °C, что значительно ниже ранее температуры установленного фазового перехода (выше 1000 °C). Это может быть связано с создаваемого в автоклаве влиянием давления 100 МПа.

Согласно теории групп, для P-ячейки, содержащей 52 атома (Z*13 атомов), количество колебательных мод 3N составляет 156. Удаление акустических мод (для фактор-группы C_{2h} это A_u , $2B_u$) из расчета сокращает количество возможных колебаний до $\Gamma = 153$.

КР-спектр для соединения β -Ga₃GaGeO₈ был получен в диапазоне 100–1100 см⁻¹, в котором присутствуют полосы различной интенсивности. На рис 2. представлены КР-спектры при стандартных условиях с обозначением принадлежности основных полос. На рис. 3. представлены КР-спектры соединения β -Ga₃GaGeO₈ при температурах до 600 °C. С повышением температуры спектры монотонно смещаются в область низких частот. В области либрационных и трансляционных колебаний цепочек тетраэдров-октаэдров рамановский сдвиг составил ~6 см⁻¹, а в области деформационных колебаний октаэдров GaO₆ и деформационных и валентных колебаний тетраэдров GeO₄ и GaO₄ ~12 см⁻¹. В результате анализа изменения КР-спектров с повышением температуры до 600°С

происходит. После завершения нагрева и последующего охлаждения КР-спектр β -Ga₃GaGeO₈ практически полностью повторяет исходный спектр при стандартных условиях с незначительным смещением основных полос на 1–3 см⁻¹ (Рис. 2).



Рис. 2. КР-спектры соединения β-Ga₃GaGeO₈ при стандартных условиях до нагрева (синий) и после нагрева (красный).



Рис. 3. КР-спектры соединения β-Ga₃GaGeO₈ при различных температурах до 600 °С.

В результате выполненной работы были получены монокристаллы соединения β-Ga₃GaGeO₈ размером до 200 мкм при 650 °C и 100 МПа в гидротермальных условиях. Определен химический состав и установлены структурные характеристики синтезированных кристаллов. Проведен фактор-групповой анализ колебаний, установлено существование 153 возможных КР активных колебаний. Впервые получены КР спектры соединения β -Ga₃GaGeO₈ при стандартных условиях, а также при повышенной температуре до 600 °C. Показано смещение основных полос спектра в область низких частот с повышением температуры. Полиморфных переходов в исследованном диапазоне температур не обнаружено.

Источники финансирования: госзадание по теме НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022–0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Agafonov V., Michel D., Kahn A., Perez Y Jorba M. (1985) Crystal growth by chemical vapour transport in the GeO₂-Ga₂O₃ system. Journal of crystal growth. 71, 12–16.
- 2. Dinnebier R.E., Leineweber A., Evans J.S.O. (2019) Rietveld Refinement. Walter de Gruyter, Berlin/Boston.
- 3. Fu, X., Liu, Y., Meng, Y., & Zhang, H. (2021). Long afterglow green luminescence of Tb³⁺ ion in Ga₄GeO₈ through persistent energy transfer from host to Tb³⁺. Journal of Luminescence, 237, 118149.
- 4. Kato, K., Takayama, E., & Kimizuka, N. (1983). Eisen(II, III) germaniumoxid Fe_{3,2}Ge_{1,8}O₈. Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications, 39(2), 148–151.
- 5. Wagner, W., Pruß, A. (2002) The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 31 (2). 387–535.
- Yao L., Shao Q., Shi M., Shang T., Dong Y., Liang C., He J., and Jiang J. Efficient Ultra-Broadband Ga₄GeO₈:Cr³⁺ Phosphors with Tunable Peak Wavelengths from 835 to 980 nm for NIR pc-LED Application. Adv. Optical Mater. 2022, 10, 2102229.

SYNTHESIS AND HIGH-TEMPERATURE BEHAVIOR OF Ga3GaGeO8

Spivak A.V.¹, Setkova T.V.¹, Gorelova L.A.², Vereshchagin O.S.², Kovalev V.N.^{1,3}, Borovikova E. Yu.³

¹D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy Russian Academy of Sciences ²Saint Petersburg State University, ³Lomonosov Moscow State University spivak@iem.ac.ru

Abstract. β -Ga3GaGeO8 crystals up to 100 µm in size were obtained under thermogradient hydrothermal conditions at a temperature of 600/650 °C and a pressure of 100 MPa. The crystals have a dipyramidal habit and form twins. The Rietveld method showed that the synthesized compound belongs to the structural type of Fe₃Ge₂O₈ (sp. gr. P21/c) and has a = 8.2714(2), b = 8.2402(2), c = 9.0900(2) Å, $\beta = 117.676(1)$ °, V = 548.67(2) Å³ (Rwp = 2 %). The crystal structure is based on layers of edge-connected GaO₆ octahedra, which, when connected through GeO₄ and GaO₄ tetrahedra, form a framework. The effect of temperature (25–600 °C) on the crystal structure of the synthesized compound was studied by *in situ* Raman spectroscopy. The shift of the main bands of the spectrum to the region of low frequencies was shown. The polymorphic transitions were not found in the studied temperature range.

Keywords: gallium, germanium, germanates, hydrothermal synthesis, Raman spectroscopy

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ, РАСПЛАВОВ И ФЛЮИДОВ

УДК 544.31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕННЕРИТА (AgAu₃Te₈) И СИЛЬВАНИТА (AgAuTe₄): ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ЭДС

Бричкина Е.А., Воронин М.В., Осадчий Е.Г.

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка <u>brichkina@iem.ac.ru</u>

Аннотация. Методом измерения электродвижущих сил (ЭДС) с использованием твердого электролита Ag₄RbI₅ в системе Ag-Au-Te в температурном диапазоне 332K – 485K определены термодинамические свойства реакций с участием креннерита (AgAu₃Te₈) и сильванита (AgAuTe₄). Зависимости E(T) получены в полностью твердотельных электрохимических ячейках с общим газовым пространством в соответствии со следующими реакциями:

 $Ag + 2Te + 3AuTe_2 = AgAu_3Te_8$

 $3Ag+4Te+AgAu_{3}Te_{8}=3AgAuTe_{4}$

С использованием справочных данных рассчитаны стандартные (298.15 K, 1 bar (10⁵ Pa)) термодинамические свойства ($\Delta_f G^0$, $\Delta_f S^0$, $\Delta_f H^0$) образования креннерита и сильванита из элементов: $\Delta_f G^0(AgAu_3Te_8) = -78.11$ кДж·моль⁻¹; S⁰(AgAu_3Te_8) = 580.6 Дж·моль⁻¹·K⁻¹; $\Delta_f H^0(AgAu_3Te_8) = -78.26$ кДж·моль⁻¹ и сильванита: $\Delta_f G^0(AgAu_Te_4) = -51.22$ кДж·моль⁻¹; S⁰(AgAuTe_4) = 326.59 Дж·моль⁻¹·K⁻¹; $\Delta_f H^0(AgAuTe_4) = -79.83$ кДж·моль⁻¹.

Ключевые слова: сильванит, AgAuTe4, креннерит, AgAu3Te8, метод электродвижущих сил, система Ag-Au-Te.

Введение

Теллуриды золота и серебра не имеют широкого распространения в природе, однако являются важными минералами золота. Знание термодинамических свойств минералов необходимо для физико-химической интерпретации парагенезисов халькогенидных золото-серебряных месторождении таких как: определение форм переноса и отложения рудных компонентов, изучение геохимических параметров формирования рудных парагенезисов и минеральных ассоциаций. В литературе не было найдено термодинамических данных для соединений, отвечающих формулам минералов креннерит и сильванит.

Исследование и анализ литературных данных составов природных образцов креннерита и сильванита проводилось в работе (Dye, Smyth, 2012), где содержание Ag варьировалось от 6.26 до 8.04 ат.% (в среднем 7.14 ат.%) в зернах креннерита и содержание Ag от 9.03 до 11.93 ат.% (в среднем 10.48 ат.%) в зернах сильванита. Микрозондовые анализы согласуются с данными, полученными с помощью рентгеновской дифракции, средняя эмпирическая формула креннерита имеет вид Au_{2.9}Ag_{0.9}Te₈. Данные микрозонда для сильванита показывают, что его средняя эмпирическая формула Au_{1.3}Ag_{0.6}Te₄. Полученные в (Dye, Smyth, 2012) данные микрозондового анализа не выявили наложения составов креннерита и сильванита, что соответствует экспериментальным данным Кабри (Cabri, 1965).

Теоретическое обоснование измерений

Энергии Гиббса рассчитывается из температурной зависимости электродвижущей силы, соответствующей электрохимическому процессу реакции образования соединения, которая записывается для креннерита следующим образом:

 $Ag = Ag^{+} + e^{-}$ левый электрод (система сравнения), $Ag^{+} + e^{-} + 2Te + 3AuTe_2 = AgAu_3Te_8$ правый электрод (система образца),

 $Ag + 2Te + 3AuTe_2 = AgAu_3Te_8$ суммарная потенциалообразующая реакция (R1) Реакция (R1) реализована в электрохимической ячейке: (-) Pt| C_(graphite) | Ag | RbAg₄I₅ | Te, AuTe₂, AgAu₃Te₈ | C_(graphite) | Pt (+) (A)

Для определения энергии Гиббса образования сильванита: $3Ag = 3Ag^+ + 3e^-$ левый электрод (система сравнения), $3Ag^+ + 3e^- + 4Te + AgAu_3Te_8 = 3AgAuTe_4$ правый электрод (система образца),

 $3Ag + 4Te + AgAu_3Te_8 = 3AgAuTe_4$ суммарная потенциалообразующая реакция (R2) Реакция (R2) реализована в электрохимической ячейке: (-) Pt| C_(graphite) | Ag | RbAg₄I₅ | Te, AgAuTe₄, AgAu₃Te₈ | C_(graphite) | Pt (+) (B)

Экспериментальная часть

Реактивы. Для синтеза фаз использовались порошок Те (99.9999 %), полученный методом зонной плавки, золото (99.99 %) и серебро (99.99 %) в виде листов толщиной 0.2 мм. Твердый электролит RbAg₄I₅ (99.99 %) был изготовлен в Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (Черноголовка).

Синтез фаз. Системы образца для электрохимической ячейки получены из элементарных Ag, Au и Te, согласно диаграмме Кабри (Cabri, 1965). Смеси синтезировались при температуре 500° C в течение суток, затем производилось гомогенизирующее перетирание и отжиг при 300° C, еще раз перетирание и отжиг при 230° C.

Фазовые составы образцов до и после опыта подтверждался рентгенофазовым анализом: карта #85–1310 для AuTe₂ (Schutte, De Boer, 1988), #75–1413 для AgAu₃Te₈ (Pertlik, 1984a), AgAuTe₄ # 01–073–2879 (Tunnel, 1941) и Te #00–004–0555 (Swanson, 1953).

Изготовление компонентов ЭДС ячейки. Инертные электроды изготавливались из графитового стержня для спектрального анализа диаметром 6 мм, которые соединялись с платиновой проволокой. Электрод системы сравнения представлял собой таблетку из серебра диаметром ~6 мм и высотой 3 мм.

В качестве твердого электролита использовался поликристаллический RbAg₄I₅. Примерно 0.4 грамма электролита в виде порошка прессовалось при нагрузке 2.5 тонны в таблетку диаметром 6 мм и высотой 3 мм.

Для изготовления электродов системы образца смеси AuTe₂, AgAu₃Te₈, Te и Te, AgAuTe₄, AgAu₃Te₈ перетиралась (гомогенизировались) в агатовой ступке и прессовались под нагрузкой 2.5 тонны в таблетки диаметром ~6 мм и высотой 3–4 мм.

Устройство гальванической ячейки. Ячейка собиралась в держателе ячейки в виде трубки из кварцевого стекла (внутренний диаметр ~ 6.1 мм). Подробное описание экспериментальной установки с твёрдыми электролитами и методика работы с ней приведены в (Воронин, Осадчий, 2011). Измерения производились в токе сухого аргона (2–3 см³·мин⁻¹) для предотвращения окисления частей ячейки.

Результаты ЭДС измерений

a)

Экспериментальные значения E(T), полученные в режиме нагрева и охлаждения ячеек (A) и (B), приведены в Таблице 1 и на Рисунке 3.

Габлица 1. Экспериментальные значени	я Е(Т) для: а) ячейки (А	А) и б) ячейки ((B) .
--------------------------------------	---------------	-------------	--------	------------	--------------

K 577					
Т, К	E,mv	Т, К	E,mv	Т, К	E,mv
466.00	291.88	360.66	282.75	422.74	288.34
447.17	290.65	351.25	281.56	432.41	288.99
437.62	289.90	355.84	282.27	441.96	289.59
418.37	288.06	365.13	283.22	446.69	289.94
408.50	287.45	374.40	284.15	461.16	290.79
398.88	286.44	383.90	285.14	465.85	291.45
389.19	285.69	393.50	286.00	470.59	292.26
379.50	284.54	403.01	286.86		
370.05	283.66	412.96	287.54		

б)

K 578					
Т, К	E, mv	Т, К	E, mv	Т, К	E, mv
494.15	280.15	483.92	280.90	379.96	275.14
474.19	279.82	473.91	280.74	385.01	275.73
464.19	279.84	453.96	280.51	390.06	276.92
454.16	279.58	443.93	280.12	395.11	277.60
444.21	279.18	433.79	279.83	400.20	277.96
423.89	278.63	423.63	279.34	405.36	278.77
439.07	279.53	413.38	278.87	410.54	279.18
449.16	279.97	403.03	278.29	410.54	279.17
459.07	280.14	392.88	277.46	415.64	279.56
469.02	280.41	382.82	276.58	420.81	279.89
478.99	280.47	372.95	274.18		



Рис. 3. Температурная зависимость ЭДС ячеек (А) и (В).

E(*T*) зависимости имеют вид плавной кривой и описываются логарифмическими уравнениями:

$$\begin{split} E(A), & MB = 176.61 + 1.3928 T - 0.18658 T \ln(T), \\ K 577, & (350 < T/K < 470), \\ k = 25, \\ R^2 = 0.99571 \\ E(A), \\ MB = 15.12 + 4.0844 * T - 0.5721 T \ln(T), \\ K 578, & (370 < T/K < 490), \\ k = 32, \\ R^2 = 0.90444 \end{split}$$

(2)

(1)

Для уравнений приводятся температурный диапазон измерений, количество экспериментальных E/T точек (k) и коэффициент детерминации (\mathbb{R}^2). Зная температурную зависимость ЭДС ячейки и используя основные уравнения термодинамики, можно определить следующие термодинамические функции:

$$\Delta_r \mathbf{G} (\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1}) = -\mathbf{n} \mathbf{F} E \times 10^{-3}$$

 $\Delta_r \mathbf{S} (\mathbf{J} \cdot \mathbf{K}^{-1} \cdot \mathbf{mol}^{-1}) = \mathbf{n} \mathbf{F} \cdot (\mathbf{d} E/dT) \times 10^{-3}$

 $\Delta_r \mathbf{H} \left(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1} \right) = -\mathbf{n} \mathbf{F} \cdot \left[\mathbf{E} - (d\mathbf{E}/d\mathbf{T}) \cdot \mathbf{T} \right] \times 10^{-3}$

где n = 1 – число электронов, участвующих в реакции (R1), F= 96485.33289 Кл·моль⁻¹ – постоянная Фарадея, а $E - \Im ДC$ в милливольтах.

С использованием вспомогательных данных для элементов и калаверита, взятых из (Barin, 1995) (Таблица 2), были рассчитаны стандартные термодинамические свойства образования креннерита состава AgAu₃Te₈ и сильванита AgAuTe₄ из элементов при давлении 1 бар (10⁵ Па): $\Delta_f G^0$ (AgAu₃Te₈) = -78.11 кДж·моль⁻¹; S⁰(AgAu₃Te₈) = 580.6 Дж·моль⁻¹·K⁻¹; $\Delta_f H^0$ (AgAu₃Te₈) = -78.26 кДж·моль⁻¹ и сильванита: $\Delta_f G^0$ (AgAuTe₄) = -51.22 кДж·моль⁻¹; S⁰(AgAuTe₄) = 326.59 Дж·моль⁻¹·K⁻¹; $\Delta_f H^0$ (AgAuTe₄) = -79.83 кДж·моль⁻¹.

Таблица 2. Стандартные термодинамические величины креннерита и вспомогательные данные
для элементов и AuTe ₂ при 298.15 К и давлении 1 бар.

Соединение	∆ _f G° (кДж∙моль⁻1)	S° (Дж∙моль-1 К-1)	∆ _f H° (кДж∙моль⁻1)	Примечание (ссылка)
Ag	0	42.677	0	Barin, 1995
Au	0	47.497	0	_ // _
Te	0	49.497	0	_ // _
AuTe ₂	-17.194	141.712	-18.619	_ // _
AgAu ₃ Te ₈	-78.11	580.6	-78.26	реакция (R1)
AgAuTe ₄	-51.22	326.59	-79.83	реакция (R2)

Благодарности: Авторы благодарят Н.А. Дрожжину за проведение РФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Воронин М.В., Осадчий Е.Г. (2011). Определение термодинамических свойств селенида серебра методом гальванической ячейки с твердыми и жидкими электролитами // Электрохимия, Т. 47, № 4, С. 446–452.
- 2. Воронин М.В., Осадчий Е.Г., Бричкина Е.А., Осадчий В.О. (2022). Определение термодинамических свойств креннерита (AgAu₄Te₁₀ или AgAu₃Te₈) методом ЭДС с твердым электролитом Ag₄RbI₅ // Тезисы докладов всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (*BECЭМПГ-2022*), Москва, 19–20 апреля 2022 г., ГЕОХИ РАН Москва, Т. 1, С. 023.
- 3. Barin I. (1995). Thermochemical data of pure substances // VCH-Verlag-Ges., V. 1 and 2.
- 4. Cabri L.J. (1965) Phase relations in the Au-Ag-Te systems and their mineralogical significance // Economic Geology, V. 60, No. 8, P. 1569–1606.
- 5. Dye M.D., Smyth J.R. (2012). The crystal structure and genesis of krennerite, Au₃AgTe₈ // The Canadian Mineralogist, V. 50, No. 1, P. 119–127.

- Kitahara G., Yoshiasa A., Tokuda M., Nespolo M., Hongu H., Momma K., Miyawakid R., Sugiyama K. (2022) Crystalstructure, XANES and charge distribution investigation of krennerite and sylvanite: analysis of Au-Te and Te-Te bonds in Au1 – xAg_xTe₂ group minerals // ActaCryst. B 78, P.117–132.
- Pertlik F. (1984a). Crystal chemistry of natural tellurides II: Redetermination of the crystal structure of krennerite, (Au_{1-x}Ag_x)Te₂ with x~0.2 // Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, V. 33, No 4, P. 253–262.
- 8. Pertlik, F. (1984b). Crystal chemistry of natural tellurides. I: Refinement of the crystal structure of sylvanite, AuAgTe₄ // Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen, V. *33*, P. 203–212.
- Schutte W.J., De Boer J.L. (1988). Valence fluctuations in the incommensurately modulated structure of calaverite AuTe₂ // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, V. 44, No. 5, P. 486–494.
- 10. Swanson T. (1953) Standard X-ray Diffraction Powder Patterns // Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, V. 1, P. 26.
- 11. Tunell G. (1941). The atomic arrangement of sylvanite // American Mineralogist V.26, No 8, P. 457–477.

THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF KRENNERITE (AgAu₃Te₈) AND SYLVANITE (AgAuTe₄): EXPERIMENTAL DETERMINATION WITH EMF METHOD (Ag₄RbI₅)

Brichkina E.A., Voronin M.V., Osadchii E.G.

D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences <u>brichkina@iem.ac.ru</u>

Abstract. The thermodynamic properties of reactions involving krennerite (AgAu₃Te₈) and sylvanite (AgAuTe₄) were determined by measuring electromotive forces (EMF) using a solid electrolyte Ag₄RbI₅ (to 500 K) in the Ag-Au-Te system in the temperature range 332K - 485K. The dependences E(T) were obtained in all-solid-state electrochemical cells with a common gas space in accordance with the following reactions:

 $Ag + 2Te + 3AuTe_2 = AgAu_3Te_8$

 $3Ag+4Te+AgAu_{3}Te_{8}=3AgAuTe_{4}$

Using the reference data, the standard (298.15 K, 1 bar (105 Pa)) thermodynamic properties ($\Delta_f G^0$, $\Delta_f S^0$, $\Delta_f H^0$) of krennerite and sylvanite formation from the elements were calculated: $\Delta_f G^0(AgAu_3Te_8) = -78.11$ kJ·mol⁻¹; S⁰(AgAu_3Te_8) = 580.6 J·mol⁻¹·K⁻¹; $\Delta_f H^0(AgAu_3Te_8) = -78.26$ kJ·mol⁻¹ and sylvanite: $\Delta_f G^0(AgAu_3Te_4) = -51.22$ kJ·mol⁻¹; S⁰(AgAuTe_4) = 326.59 J·mol⁻¹·K⁻¹; $\Delta_f H^0(AgAuTe_4) = -79.83$ kJ·mol⁻¹.

*Keywords: sylvanite, AgAuTe*₄, *krennerite, AgAu*₄*Te*₁₀, *AgAu*₃*Te*₈, *electromotive force method, Ag-Au-Te system*

УДК 544.582.6

РАВНОВЕСНЫЕ ИЗОТОПНЫЕ ФАКТОРЫ ЖЕЛЕЗА ТРОИЛИТА ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ: НОВАЯ МЕТОДИКА ОЦЕНКИ

Воронин М.В.¹, Поляков В.Б.², Осадчий Е.Г.¹, Сипавина Л.В.¹

¹Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка ²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва voronin@iem.ac.ru

Аннотация. Синтезирован троилит (стехиометрический FeS) и получены его мессбауэровские спектры в интервале температур 90–295 К. Равновесные изотопные факторы (β -факторы) железного троилита оценивались по температурному сдвигу (TC) в мессбауэровских спектрах. Традиционный метод оценки с использованием модели Дебая для описания спектра фононов ⁵⁷Fe в троилите привел к значениям β -фактора, которые существенно отличались от β -факторов, определённым по результатам экспериментов по ядерному неупругому γ -резонансному рассеянию. Оценки β -фактора железа для троилита с учетом ангармонических эффектов, основанные как на модели Дебая, так и на расширении Тирринга, показали хорошее согласие с данными по неупругому γ -резонансному рассеянию на ядрах ⁵⁷Fe.

Ключевые слова: троилит, мессбауэровские спектры, температурный сдвиг, SOD, β-фактор железа троилита

Для изотопов железа наряду с традиционными методами экспериментального определения равновесных факторов фракционирования, оказывается возможным использовать γ -резонансные методы – упругое (мессбауэровская спектроскопия) и ядерное неупругое γ -резонансное рассеяние (ЯНГГР). При этом в отличие от традиционных экспериментальных методов, позволяющих определять равновесные коэффициенты фракционирования между минералами, γ -резонансные методы дают возможность определять β -факторы, экспериментальное определение которых ранее считалось невозможным (Polyakov, 1997; Polyakov et al., 2005b). Коэффициент равновесного фракционирования изотопов между двумя соединениями A и B ($\alpha_{A/B}$) непосредственно выражается через β -факторы этих соединений (β_A и β_B , соответственно):

 $\alpha_{A/B} = \beta_A / \beta_B \tag{1a}$

Применение первого порядка термодинамической теории возмущений позволяет выразить β-фактор железа через кинетическую энергию колебаний ядер ⁵⁷Fe, для которых наблюдается эффект Мессбауэра. Так для фракционирования ⁵⁷Fe/⁵⁴Fe β-фактор можно записать в виде (Polyakov, 1997):

$$\ln \beta_{{}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}} = \frac{m_{{}^{57}\text{Fe}} - m_{{}^{54}\text{Fe}}}{m_{{}^{54}\text{Fe}}} \left(\frac{K_{{}^{57}\text{Fe}}}{zRT} - \frac{3}{2}\right)$$
(2)

где $m_{5^{7}\text{Fe}}$ и $m_{5^{4}\text{Fe}}$ – массы ядер и ⁵⁴Fe; $K_{5^{7}\text{Fe}}$ – кинетическая энергия колебаний ядер ⁵⁷Fe в расчёте на 1 моль вещества; z – число атомов железа в химической формуле; R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Использование ядерного γ -резонансного рассеяния позволяет определить энергию колебаний ядер ⁵⁷Fe и тем самым найти соответствующий β -фактор по формуле (2). В случае применения мессбауэровской спектроскопии (упругого ядерного γ -резонансного рассеяния) кинетическая энергия колебаний ядер ⁵⁷Fe выражается через температурный сдвиг (TC) в спектрах Мессбауэра (допплеровский сдвиг второго порядка – SOD), т. е., изменения изомерного сдвига, «центра тяжести» мессбауэровского спектра с температурой:

$$K_{57}_{\rm Fe} / z = Sm_{57}_{\rm Fe}c$$
 (3)

где *S* – TC, выраженный в единицах скорости движения приёмника относительно источника в мессбауэровском эксперименте, *c* – скорость света.

Подстановка (3) в (2), позволяет выразить ⁵⁷Fe/⁵⁴Fe β-фактор через измеряемую в эксперименте величину TC в спектре Мессбауэра:

$$\ln \beta_{{}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}} = \frac{m_{{}^{57}\text{Fe}} - m_{{}^{54}\text{Fe}}}{m_{{}^{54}\text{Fe}}} \left(\frac{Sm_{{}^{57}\text{Fe}}c}{RT} - \frac{3}{2}\right)$$
(4)

Обычно TC описывают в рамках модели Дебая. В этом случае TC выражается через температуру Мессбауэра, $\theta_{\rm M}$:

$$S(T) = -\frac{9R\theta_{\rm M}}{8m_{{}^{57}\rm{Fe}}c} \left[1 + 8\left(\frac{T}{\theta_{\rm M}}\right)^4 \int_0^{\theta_{\rm M}/T} \frac{\xi^3}{\exp(\xi) - 1} d\xi \right]$$
(5)

В случае ЯНГРР, которое проводится с использованием синхротронного излучения, измеряется проекция плотности колебательных состояний (ППКС) на колебания «мессбауэровского изотопа» (для железа – ⁵⁷Fe), на ядрах которого и наблюдается ЯНГРР. Если ППКС ⁵⁷Fe известна, то кинетическая энергия колебаний этого изотопа может быть найдена по формуле (Polyakov et al., 2007):

$$K_{57}_{\rm Fe} = \frac{3}{2} RT \int_{0}^{e_{\rm max}} E(e,T)g(e)de$$
(6)

где $g(e) - \Pi\Pi KC$, нормированная на единицу: $\int_{0}^{e_{\max}} g(e) de = 1$; E(e) - функция Эйнштейна,

описывающая энергию колебаний гармонического осциллятора при температуре T и частоте v = e/h, h – постоянная Планка. Функция Эйнштейна имеет вид (k_B – постоянная Больцмана:

$$E(e,T) \equiv \frac{\binom{e}{k_B T}}{\exp\left(\frac{e}{k_B T}\right) - 1} + 0.5 \frac{e}{k_B T}$$
(7)

Подстановка (6) в (2) с учётом (7) позволяет рассчитать $\ln \beta_{{}^{57}\mathrm{Fe}/{}^{54}\mathrm{Fe}}$.

~/

Как в случае Мессбауэровской спектроскопии, так и в случае ЯНГРР, применение разложения Тирринга для кинетической энергии по обратным четным степеням температуры (Thirring, 1913, 1914; Housley, Hess, 1966) позволяет выразить β-фактор через чётные моменты ППКС (Polyakov et al., 2005а):

$$\ln \beta_{{}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}} = \frac{m_{{}^{57}\text{Fe}} - m_{{}^{54}\text{Fe}}}{m_{{}^{54}\text{Fe}}} \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} \frac{B_{2i}}{2i!} \left(\frac{\theta_{2i}}{T}\right)^{2i}$$
(8)

В (8) B_{2i} – числа Бернулли ($B_2=1/6$, $B_4=1/30$, $B_6=1/42$, $B_8=1/30$, $B_{10}=5/66...$), а характеристическая температура, θ_{2i} , непосредственно связана 2i-тым моментом ППКС:

$$\theta_{2i} = \frac{1}{k_B} \left(\mu_{2i} \right)^{1/2i} = \frac{1}{k_B} \left(\int_{0}^{e_{\text{max}}} g(e) e^{2i} de \right)^{1/2i}$$
(9)

В случае использования модели Дебая, характеристические температуры выражаются через температуру Мессбауэра (Housley, Hess, 1966):

$$\theta_{2i} = \left(\frac{3}{2i+3}\right)^{1/2i} \theta_{\mathrm{M}} \tag{10}$$

Как и при использовании традиционных методов, надёжными считаются равновесные факторы фракционирования при совпадении результатов, полученных разными методами.

β-факторы железа для троилита (FeS) были рассчитаны (Polyakov et al., 2007; Polyakov, Soultanov, 2011) на основе ЯНГРР экспериментов (Kobayashi et al. 2004). Новое экспериментальное исследование методом ЯНГРР (Polyakov et al., 2013) подтвердило, как корректность экспериментальных данных (Kobayashi et al., 2004), так и результатов расчётов β-факторов железа для троилита (Polyakov et al., 2007). В данной работе проведено определение β-факторов железа для троилита методом мессбауэровской спектроскопии с целью оценки надёжности полученных ранее значений β-факторов. В ходе исследования была использована новые приёмы обработки экспериментальных данных для оценки TC в спектрах Мессбауэра.

Для исследования методом сухого синтеза (Kullerud, 1971) был получен препарат поликристаллического троилита (FeS). Пресинтез проходил методом пиросинтеза, для чего стехиометрические количества карбонильного железа и элементарной серы (марки OCЧ) после гомогенизации помещались в ампулу из кварцевого стекла и смесь поджигалась. После протекания реакции шихта перетиралась и засыпалась в другую ампулу, ампула запаивалась под вакуумом и помещалась в горизонтальную печь сопротивления. Экспозиция составляла 14 дней при температуре 700°С. Рентгенофазовый анализ (дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker) показал наличие только фазы со структурой троилита.

Мёссбауэровский эксперимент проводили в геометрии поглощения с помощью мёссбауэровского спектрометра MS1104em (разработка НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону), работающем в режиме постоянных ускорений с треугольной формой изменения доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя.



Рис. 1. Мессбауэровские спектры. троилита.

Калибровку мессбауэровского спектрометра проводили при комнатной температуре (22°С) с помощью стандартного поглотителя α -Fe. Мессбауэровские спектры троилита измеряли в интервале температур 90÷295 К. Точность поддержания температуры \pm 0.15 К. Время проведения измерений при данной температуре составляло 1.5 часа. Обработку спектров проводили с помощью программного комплекса UnivemMS (Брюгеман и др., 1993). Полученные спектры представлены на рис. 1, а температурные зависимости изомерного сдвига – в табл. 1.

Согласно стандартной методике зависимость изомерного сдвига от температуры даётся уравнением:

$$\delta_{\rm IS}(T) = \delta_0 + S(T) \tag{11}$$

в котором, δ_{IS} величина δ_0 не зависит от температуры, а TC S(T) в гармоническом приближении описывается моделью Дебая (5). Применение этой стандартной методики для описания температурной зависимости изомерного сдвига привело к значению температуры Мессбауэра $\theta_M = 263$ К. Несмотря на внешне хорошее описание температурной зависимости изомерного сдвига (Табл. 1), значения β -фактора для троилита, рассчитанные с использованием $\theta_M = 263$ К, отличаются от результатов расчётов (Polyakov et al., 2007, 2013) по данным экспериментов по ЯНГРР (Рис. 2).

Особенностью троилита является относительно низкое значение температуры Дебая, поэтому, ангармонические эффекты становятся существенными уже при низких температурах. Это приводит к слабой линейной зависимости δ_0 от температуры в выражении (11) (De Grave, Van Alboom, 1991; De Grave, Eeckhout. 2003). Введение этого добавочного члена (-2.691×10⁻⁵T мм/с) в (11) приводит к повышению температуры Мессбауэра до $\theta_M = 321$ К. В литературе имеется оценка температуры Мессбауэра троилита, которая составляет 260 К (Townsend et al., 1976). Расчёт по данным (Oshtrakh et al., 2016) даёт $\theta_M = 316$ К.

Наряду с использованием модели Дебая мы также провели обработку полученных экспериментальных результатов, основываясь на разложении Тирринга. В рамках этой модели для TC можно использовать выражение, аналогичное (8):

$$S = -\frac{3}{2} \frac{RT}{mc} \left[1 - \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i} \frac{B_{2i}}{(2i)!} \left(\frac{\theta_{2i}}{T} \right)^{2i} \right]$$
(12)

Задача сводится к определению характеристических температур θ_{2i} . Мы увеличили все экспериментальные значения изомерного сдвига на величину 1.5*RT/mc*, т. е., на величину вклада в TC, обусловленного классической механикой, который не зависит от характеристических температур θ_{2i} . В разложении Тирринга (12) мы использовали три члена, чтобы описать зависимость изомерного сдвига от температуры. Данные при температуре 90 К не учитывали, поскольку для их описания трёх членов разложения (12) недостаточно.

Таблица 1. Температурная зависимость изомерного сдвига спектра Мессбауэра троилита.

	Изомерный сдвиг, мм/с				
Температура, К	Эксперимент	Погрешность 1σ	Стандартный подход, $ heta_{ m M}$ =263 K	С учётом ангармонизма [*] , $\theta_{\rm M} = 321~{ m K}$	
295	0.7572	0.0002	0.7573	0.7566	
270	0.7574	0.0002	0.7580	0.7574	
250	0.7751	0.0007	0.7755	0.7752	
230	0.7886	0.0006	0.7893	0.7893	
210	0.8025	0.0006	0.8030	0.8032	
190	0.8168	0.0002	0.8165	0.8169	
170	0.8304	0.0006	0.8298	0.8303	
150	0.8433	0.0006	0.8428	0.8434	
130	0.8575	0.0006	0.8555	0.8560	
110	0.8682	0.0020	0.8676	0.8679	
90	0.8790	0.0019	0.8790	0.8789	

*Ангармонический вклад в TC: -2.691×10⁻⁵*T* (мм/с).



Рис. 2. Сравнение температурных зависимостей β-факторов железа для троилита, полученных по данным Мессбауэровской спектроскопии и ЯНГГР.

Входными параметрами для расчёта θ_{2i} мы выбрали всевозможные разности между увеличенными на 1.5*RT/mc* значениями изомерного сдвига. Всего 45 значений в интервале температур от 110 до 295 К. Значения характеристических температур: $\theta_2 = 256.3$ К; $\theta_4 = 441.5$ К; $\theta_6 = 489.3$ К, дают возможность рассчитать β -факторы троилита для замещения ⁵⁷Fe/⁵⁴Fe по уравнению (8).

Сравнение найденных значений β-фактора железа для троилита с опубликованными ранее (Рис. 2). показало хорошее согласие результатов, полученных на основе мессбауэровской спектроскопии и ЯНГГР. Это позволяет рекомендовать найденные значения β-факторов для использования в геохимических приложениях. Из (4), (8) и (10) после несложных преобразований получить температурные зависимости в виде полиномов:

$$10^{3}\ln\beta = 0.42921x - 0.52650 \times 10^{-3}x + 1.00466 \times 10^{-6}x^{3}$$
(13)

$$10^{3}\ln\beta = 0.45615x - 4.39817 \times 10^{-3}x + 3.78214 \times 10^{-5}x^{3}$$
⁽¹⁴⁾

в которых $x=10^6/T^2$. Уравнение (13), отвечающее модели Дебая с $\theta_M = 321$ K, является, повидимому, более надёжным, поскольку лучше согласуется с литературными данными.

Исследования выполнены по госзаданиям Института экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН и Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Брюгеман С.А., Арцыбашев Ю.А., Орлов С.В. (1993) Программа «UNIVEM», версия 4.50. МНПП «MosTek», НИИ физики при. РГУ. Ростов-на-Дону.
- 2. De Grave E., Eeckhout S. (2003) 57Fe Mössbauer-effect studies of Ca-rich, Fe-bearing clinopyroxenes: Part III. Diopside. American Mineralogist 88, 1145–1152.
- 3. De Grave E., Van Alboom A. (1991) Evaluation of ferrous and ferric Mössbauer fractions. Phys. Chem. Minerals 18, 337–342.

- 4. Housley R.M., Hess F. (1966) Analysis of Debye-Waller-factor and Mössbauer-thermal-shift measurements. I. General theory. Phys. Rev. 146, 517–526.
- 5. Kobayashi H., Kamimura T., Alfè D., Sturhahn W., Zhao J., Alp E.E. (2004) Phonon density of states and compression behavior in iron sulfide under pressure. Phys. Rev. Lett. 93, 195503.
- Kullerud G. (1971) Experimental Techniques in Dry Sulfide Research. In: Ulmer G.C. (eds) Research Techniques for High Pressure and High Temperature. Springer, Berlin, Heidelberg, 288–315.
- Oshtrakh M.I., Klencsár Z., Petrova E.V., Grokhovsky V.I., Chukin A.V., Shtoltz A.K., Maksimova A.A., Felner I., Kuzmann E., Homonnay Z., Semionkin V.A. (2016) Iron sulfide (troilite) inclusion extracted from Sikhote-Alin iron meteorite: Composition, structure and magnetic properties. Materials Chemistry and Physics, 174, 100–111.
- Polyakov V.B., Osadchii E.G, Chareev D.A., Chumakov A.I., Sergeev I.A. (2013) Fe βfactors for sulfides from NRIXS synchrotron experiments. Mineral. Mag. 77, 1985.
- 9. Polyakov V.B. (1997) Equilibrium fractionation of the iron isotopes: Estimation from Mössbauer spectroscopy data. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 4213–4217.
- Polyakov V.B., Clayton R.N., Horita J., Mineev S.D. (2007) Equilibrium iron isotope fractionation factors of minerals: reevaluation from the data of nuclear inelastic resonant Xray scattering and Mössbauer spectroscopy. Geochim. Cosmochim. Acta 71(15), 3833–3846.
- 11. Polyakov V.B., Mineev S.D., Clayton R.N., Hu G. (2005a) Oxygen isotope equilibrium factors involving cassiterite (SnO₂): I. Calculation of reduced partition function ratios from heat capacity and X-ray resonant studies. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 1287–1300.
- Polyakov V.B., Mineev S.D., Clayton R.N., Hu G. Mineev K.S. (2005b) Determination of tin equilibrium isotope fractionation factors from synchrotron radiation experiments. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 5531–5536.
- 13. Polyakov V.B., Soultanov D.M. (2011) New data on equilibrium iron isotope fractionation among sulfides: Constraints on mechanisms of sulfide formation in hydrothermal and igneous systems. Geochim. Cosmochim. Acta 75, 1957–1974.
- 14. Thirring H (1913) Zur Theorie der Raumgitterschwingungen und der spezifischen Wärme fester Körper. Physik. Z. 14, 867–873
- 15. Thirring H. (1914a) Raumgitterschwingungen und spezifischen Wärme fester Körper. I. Phys. Z. 15, 127–133.
- 16. Townsend M.G., Gosselin J.R., Tremblay R.J., Webster A.H. (1976) Semiconductor to metal transition in FeS. Le Journal de Physique Colloques, 37(C4), C4–11.

EQUILIBRIUM IRON ISOTOPE FACTORS FOR TROILITE FROM MÖSSBAUER SPECTROSCOPY DATA: A NEW EVALUATING TECNIQUE

Voronin M.V.¹, Polyakov V.B.², Osadchii E.G.¹, Sipavina L.V.¹

¹D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences ²Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences voronin@iem.ac.ru

Abstract. Troilite (FeS) was synthesized and its Mössbauer spectra in the temperature range 90–295 K were obtained. The equilibrium isotope factors (β -factors) of iron troilite were estimated from the temperature shift (TS) in the Mössbauer spectra. The traditional estimation method using the Debye model to describe the ⁵⁷Fe phonon spectrum in troilite resulted in β -factor values for iron troilite that were significantly different from those determined from nuclear inelastic resonant X-ray scattering experiments. Estimates of the iron β -factor for troilite accounting for anharmonic effects, based on both the Debye model and the Thirring expansion, showed good agreement with the inelastic resonant X-ray scattering data on ⁵⁷Fe nuclei.

Keywords: troilite, Mössbauer spectra, temperature shift, SOD, the iron β -factor for troilite

УДК 550.4.02

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (Ag,Pd)22Se6 ОПРЕДЕЛЕННЫЕ ТВЕРДОТЕЛЬНЫМ ЭДС МЕТОДОМ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 550 – 723 К

Корепанов Я.И., ЧареевД.А., Осадчий В.О., Осадчий Е.Г.

Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН) yakoff@iem.ac.ru

Аннотация. В тройной системе Ag-Pd-Se для для равновесной ассоциации Ag_xPd_{1-x} – Ag₂Se – Ag_{11+y}Pd_{11-y}Se₆ была определена температурная зависимость ЭДС в электрохимической ячейке с твердым электролитом AgI:

C|Ag|AgI|(Ag_xPd_{1-x}, Ag₂Se, Ag_{11+y}Pd_{11-y}Se₆)|C

На основании полученных данных и литературных данных показана возможность расчета

1) термодинамических свойств для фазы (Ag, Pd)₂₂Se₆

2) активности серебра в серебро-палладиевом сплаве.

Ключевые слова: Термодинамика, серебро, палладий, селен, халькогениды, ЭДС, электрохимия.

Введение

Помимо самородных элементовАд, Pd и Se, система Ag-Pd-Se включает четыре минерала: палладсеит (Pd₁₇Se₁₅), вербекит (моноклинный PdSe₂), науманнит (Ag₂Se) и кристанлеит (Ag₂Pd₃Se₄). В природе минералы системыAg-Pd-Se, встречаются в различных геологических средах. Известно, что селениды палладия встречаются в золотоносных минерализациях, также известных как руды типа «джакутинга», в Минайс-Жерайс и Серра-Пелада в Бразилии (Clark et.al. 1974, Davis et.al. 1977, Olivo&Gauthier 1995, Cabral et.al. 2002, Cabral&Lehmann 2007) и наблюдались в углеродистых докембрийских черных сланцах Воронежского кристаллического массива в России (Rudashevskiy et.al. 1995). Кристанлеит был обнаружен в золотоносных карбонатных жилах в среднедевонских известняках в Хоупс-Ноуз, Торки, Девон в Англии (Paar et.al. 1998), а также, как сообщалось, на руднике Musonoi Cu-Co-Mn-U в провинции Шаба в Демократической Республике Конго (Roberts et.al. 2002), Тилькероде в горах восточного Гарца в Германии (Stanley et.al. 2002), в селенидной минерализации в Эль-Чире в Аргентине (Paar et.al. 2004), в урановом оруденении в Пржедборжице, Чешская Республика (Paar et.al. 2005), в регионе Восточная Пилбара в Западной Австралии (Nickel 2002) и в Гонго Соко в Минас-Жерайсе, Бразилия (Cabral&Lehmann 2007). Вербикит известен по местонахождению своего типа – руднику МусонойСи-Co-Mn-U в Демократической Республике Конго (Roberts et.al., 2002) и носу Хоуп в Девоне в Англии (Paar et.al., 1998).

Селениды тесно связаны с сульфидами, оксидами, теллуридами и самородными элементами в различных минеральных комплексах; Se, будучи сильно халькофильным, часто заменяет S в сульфидах. Саймон (Simon et.al. 1997) рассмотрел минералогию селенидов в природных рудных месторождениях, используя термодинамические данные и рассчитанные равновесия для бинарных селенидов, представленные Simon&Essene (1996).

Селениды образуются из гидротермальных флюидов в условиях высокого отношения фугитивностиSe/S. Согласно исследованию Simon et.al. (1997), окисляющая среда (близкая к буферу англезит-галенит) и богатые Se флюиды необходимы для образования большинства селенидных минералов. Богатые селеном, относительно восстановленные (ниже гематит-магнетитового буфера) гидротермальные флюиды могут осаждать только селениды Ag; никакие другие селенидные минералы не могут осаждаться из таких флюидов. Селениды обнаружены в четырех основных типах месторождений: телетермальных селенидных жилах, месторождениях урана, связанных c несогласованностью, залежах урана в песчаниках и эпитермальных месторождениях Аи-Ag (Simon et.al., 1997). Телетермальные месторождения селенидного жильного типа включают хорошо известные селенидсодержащие месторождения в горах Гарц в Германии (Clausthal, Lerbach, Tilkerode, Trogtal, andZorge; Tischendorf 1959, Wallis 1994, Stanleyatal. 2002), andinBolivia (ElDragón, Grund-mann et.al. 1990; Pacajake, e.g., Ahlfeld 1941) и Аргентина (провинция Ла-Риоха, например, Paar et.al. 1996) Месторождения U, связанные с несоответствием, содержат селенидсодержащую минерализацию в Богемском массиве (Пржедборжице, Петровице, Habry; Kvaček 1979, Johan 1989), в Центральном массиве во Франции (например, Johan et.al. 1982) и в районе Атабаска в Саскачеване Robinson 1955). Известно. что селенилы паллалия встречаются (например, преимущественно телетермальных селенидных И связанных В жилах c несогласованностью U-отложениях; в этих отложениях они образовывались при низких температурах, ниже 300 °C (Simon et.al., 1997).

В этом исследовании была предпринята попытка определить термодинамические параметры фазы Ag_{11+y}Pd_{11-y}Se₆ (Vymazalová A. et.al., 2014).

Эксперимент

Для проведения исследования был выбран состав (Ag-0.3762 г., Pd-0.1038 г., Se-0.0688 г.), указанный на фазовой диаграмме, приведённой в статье (Vymazalová A. et.al., 2014). Для изготовления образца использовался порошок палладия (AldrichChem. Co., 99.95 % purity), серебра (AldrichChem. Co., 99.99 % purity) и селена (AldrichChem. Co., 99.99 % purity). Синтез производился в горизонтальной печи в вакуумированной ампуле при температуре 550°C двумя промежуточными истираниями образца в агатовой ступке для гомогенизации состава. В качестве электролита использовался AgI (AldrichChem. Co., 99.99 % purity).



Рис. 1. Изотермальное сечение трехкомпонентной фазовой диаграммы Ag-Pd-Se при T=350 С.

По определению ЭДС элемента (А) определяется разностью химических потенциалов элемента в исследуемом образце (состав отмечен на фазовой диаграмме Рис. 1.) и чистым элементом.

 $C|Ag|AgI|(Ag_xPd_{1-x}, Ag_2Se, Ag_{11+y}Pd_{11-y}Se_6)|C$ (A) Предполагаемая химическая реакция: $4.54*3Ag_{0.51}Pd_{0.27}Se_{0.22}+5.23Ag=6.77 Ag_{0.82}PdO_{0.18}+Ag_2Se$ (823K)

 $4.54*3Ag_{0.51}Pd_{0.27}Se_{0.22}+4.56Ag=6.1 Ag_{0.8}PdO_{0.2}+Ag_{2}Se$ (623K)

Энергия Гиббса реакции:

$\Delta \mathbf{r}\mathbf{G} = -\mathbf{n}\mathbf{F}\mathbf{E}(\mathbf{A})/\mathbf{R}\mathbf{T}$

n – количество электронов, участвующих в реакции, R (универсальная газовая постоянная) и F(постоянная фарадея) из IUPAC, T – температура в Кельвинах.

Для расчёта термодинамики фазы были приняты следующие значения для энергии Гиббса $Ag_2Se \Delta G(\beta-Ag_2Se) = -35062 - 42.18 T (Дж/моль)$ (Feng D., Taskinen P., Tesfaye F., 2013).

Твердотельная электрохимическая ячейка

Принципиальная схема электрохимической ячейки(A) для определения ЭДС представляет из себя столбик из 3 таблеток диаметром 6 мм и толщиной от 1 до 5 мм. Как правило это: электрод сравнения (Ag), исследуемый образец (Ag_xPd_{1-x}, Ag₂Se, Ag_{11+y}Pd_{11-y}Se₆ сверху) и электролит(AgI) между ними.

Элементы ячейки (Рис. 2.) помещаются последовательно в держатель ячейки (и поджимаются пружиной для надежности электрических контактов. Держатель ячейки помещается в контейнер из кварцевого стекла с патрубком для вакуумирования.



Рис. 2. Схема ячейки. 1 – медные токоотводы, 2 – трубка для вакуумирования ампулы 3 – пружина, 4 – кварцевая трубка, 5 – графитовая таблетка, 6 – образец, 7 – твердый электролит AgI, 8 – образец сравнения Ag, 9 – графитовая таблетка, 10 – керамический стопор, 11 – термопара, 12 – печь накаливания, 13 – кварцевый корпус ячейки.

Результаты

Температурная зависимость ЭДС (E, mV) приведена на рис. 3. E(mV)=-33,65+0.0802T(K)



Рис. 3. ЭДС зависимость, полученная при измерении ячейки (А).

Выводы

Сравнивая полученную ЭДС зависимость с существующими данными (Рис. 4.) и рассматривая исследуемый треугольник $Ag_xPd_{1-x} - Ag_2Se - Ag_{11+y}Pd_{11-y}Se_6$ можно предположить, что при фиксированной температуре в электрохимической ячейке (A) одновременно измеряется активность серебра в сплаве и гипотетическая реакция: $4.54*3Ag_{0.51}Pd_{0.27}Se_{0.22}+5.23Ag=6.77 Ag_{0.82}PdO_{0.18}+Ag_2Se$ (823K) $4.54*3Ag_{0.51}Pd_{0.27}Se_{0.22}+4.56Ag=6.1 Ag_{0.8}PdO_{0.2}+Ag_2Se$ (623K)



Рис. 4. Сравнение полученных данных с литературными (FengD., TaskinenP. 2014).

В исследуемом температурном диапазоне состав сплава изменяется от Ag_{0.8}Pd_{0.2}(623 K) до Ag_{0.78}Pd_{0.22} (823 K). С поправкой на погрешность (как наших данных, так и приведённых Таскиненом) можно сказать, что при T=623 K зависимости пересекаются, что полностью подтверждает предположение, выдвинутое ранее.

Таким образом для наших вычислений можно принять, что

 ΔG_f (Ag_{0.82}PdO_{0.18}) = -3923.1(Дж/моль) (823K) (Feng D., Taskinen P., 2014) ΔG_f (Ag_{0.8}PdO_{0.2}) = -3643.3(Дж/моль) (623K) (Feng D., Taskinen P., 2014) ΔG_f (Ag_{0.51}Pd_{0.27}Se_{0.22}) = (5.23*F*E+ ΔG_f (Ag₂Se)+ 6.77 ΔG_f (Ag_{0.82}PdO_{0.18}))/4.54 ΔG_f (Ag_{0.51}Pd_{0.27}Se_{0.22}) = (4.56*F*E+ ΔG_f (Ag₂Se)+ 6.1 ΔG_f (Ag_{0.8}PdO_{0.2}))/4.54

Соответственно:

 $\Delta G_{f}(Ag_{0.51}Pd_{0.27}Se_{0.22}) = -10636.8 - 2.98 * T(Дж/моль).$

Работа выполнена при поддержке ведущих научных школ РФ в рамках проекта «Халькогениды: рост кристаллов, геохимия, термодинамика и физические свойства» (НШ-2394.2022.1.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ahlfeld, F. (1941) El yacimiento de selenio de Pacajake. Ministerio de la Economia Nacional BoletinInformativo, La Paz, Bolivia 1(2), 23–28.
- Cabral, A.R., Lehmann, B., KwitKO, R., Galbiatti, H.F., & Pereira, M.C. (2002) Palladseite and its oxidation: evidence from Au-Pd vein-type mineralization (jacutinga), Cuaê iron-ore mine, QuadriláteroFerrífero, Minas Gerais, Brazil. Mineralogical Magazine 66(2), 327–336.
- 3. Cabral, A.R. & Lehmann, B. (2007) Seleniferous minerals of palladium and platinum from ouropreto-bearing mineralization in Brazil. Ore Geology Reviews 32, 681–688.
- 4. Clark, A.M., Criddle, A.J., Fejer E.E. (1974) Palladium arsenide-antimonides from Itabira, Minas Gerais, Brazil. Mineralogical Magazine 39, 528–543.
- 5. Davis, R.J., Clark, A.M., Criddle A.J. (1977) Palladseite, a new mineral from Itabira, Minas Gerais, Brazil. Mineralogical Magazine. 41(123), M10-M13.
- Feng D., Taskinen P. (2014) Thermodynamic properties of silver-palladium alloys determined by a solid state electrochemical method //Journal of Materials Science. – T. 49. – C. 5790–5798.
- Feng D., Taskinen P., Tesfaye F. (2013) Thermodynamic stability of Ag2Se from 350 to 500 K by a solid state galvanic cell, Solid State Ionics. T. 231. – C. 1–4.
- 8. Grundmann, G., Lehrberger, G., & Sch norrer-Köhle r, G. (1990) The El Dragón mine, Potosi, Bolivia. Mineralogical Record 21, 133–146.
- 9. Johan, Z. (1989) Merenskyite, Pd(Te, Se) 2, and the low-temperature selenide association from the Předbořice uranium deposit, Czechoslovakia. Neues Jahrbuch für Mineralogie (Monatshefte) 4, 179–191.
- Johan, Z., PiCOt, P., & Ruhlmann, F. (1982) Evolution paragénétique de la mineralisationuranifere de Chameane (Puy-de-Dome), France: Chameanite, geffroyite et giraudite, trois seleniures nouveaux de Cu, Fe, Ag et As. Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen 29, 151–165.
- 11. Kvaček, M. (1979) Selenides from the deposits of western Moravia, Czechoslovakia. Acta Universitatis Carolinae-Geologica 1(2), 15–38
- 12. Nickel, E.H. (2002) An unusual occurence of Pd, Pt, Au, Ag and Hg minerals in the Pilbara Region of Western Australia. Canadian Mineralogist 40, 419–433.
- 13. Olivo G.R. & Gauthier, M. (1995) Palladium minerals from the Cauê iron mine, Itabira district, Minas Gerais, Brazil. Mineralogical Magazine 59, 455–463.
- Paar, W.H., Roberts, A.C., Criddle, A.J., &Topa, D. (1998) A new mineral, chrisstanleyite, Ag2Pd3Se4, from Hope's Nose, Torquay, Devon, England. Mineralogical Magazine 6, 257– 264.

- 15. Paar, W.H., TOPA, D., Makovicky, E., &Culetto, F.J. (2005) Milotaite, PdSbSe, a new palladium mineral species from Předbořice, Czech Republic. Canadian Mineralogist 43, 689–694.
- 16. Paar, W.H., Sureda, R.J., &Brodtkorb, M.K. (1996) Oro y plataenlosyacimientos de selenio de La Rioja, Argentina: hallazgo de fischesserita, Ag3AuSe2. III Reunion de Mineralogía y Metalogenia. Publicación del Instituto de Recursos Minerales (Universidad Nacional de la Plata) 5, 177–185.
- 17. Paar, W.H., Topa, D., Makovicky, E., Sureda, R.J., Brodtkorb, M.K., E.H., & Putz, H. (2004) Jaqueite, Cu2Pd3Se4, a new mineral species from El Chire, La Rioja, Argentina. Canadian Mineralogist 42, 1745–1755.
- Roberts, A.C., Paar, W.H., Cooper, M.A., Topa, D., Criddle, A.J., &Jedwab, J. (2002) Verbeekite, monoclinic PdSe2, a new mineral from the Musonoi Cu-Co-Mn-U mine, near Kolwezi, Shaba Province, Democratic Republic of Congo. Mineralogial Magazine 66(1), 173–179.
- 19. Robinson, S.C. (1955) Mineralogy of uranium deposits, Goldfields, Saskatchewan. Geological Survey of Canada Bulletin 31, 128p.
- 20. Rudashevskiy, N.S., Knauf, V.V., & Chernyshov, N.M. (1995) Platinum-group minerals from Kurs magnetic anomaly black shales. DokladyAkademiiNauk 344(1), 91–95.
- 21. Stanley, C.J., Criddle, A.J., & Lloyd, D. (1990) Precious and base metal selenide mineralization at Hopes Nose, Torquay, Devon. Mineralogical Magazine 54, 485–493.
- 22. Stanley, C.J., Criddle, A.J., Förster, H. J., &ROBErts, A.C. (2002) Tischendorfite, Pd8Hg3Se9, a new mineral species from Tilkerode, Harz Mountains, Germany. Canadian Mineralogist 40, 739–725.
- 23. Simon, G., Kesler, S.E., & Essene E.J. (1997) Phase relations among selenides, sulphides, tellurides, and oxides: II. Applications to selenide-bearing ore deposits. Economic Geology 92, 468–484.
- 24. Simon, G. & Essene, E.J. (1996) Phase relations among selenides, tellurides, and oxides. I. Thermodynamic properties and calculated equilibria. Economic Geology 92, 468–484.
- 25. Tischendorf, G. (1959) Zur Genesis einigerSelenid-vorkommen, insbesondere von Tilkerodeim Harz. Freiburg Forschungshefte Hamburg C208.
- 26. Vymazalová A. et al. (2014) The Ag–Pd–Se system: phase relations involving minerals and potential new minerals //The Canadian Mineralogist. T. 52. №. 1. C. 77–89.
- 27. Wallis, E. (1994) Erzparagenetische und mineralchemischeUntersuchung der Selenide in Harz. Unpublished Diploma thesis, University of Hamburg, Hamburg, Germany.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF (Ag,Pd)₂₂Se₆ DETERMINED BY EMF METHOD WITH SOLID STATE ELELCTROLYTE IN TEMPERATURE RANGE OF 550 – 723 K

Korepanov Ya. I., Chareev D.A., Osadchii V.O., Osadchii E.G.

D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences yakoff@iem.ac.ru

Abstract. In the Ag-Pd-Se ternary system, for the equilibrium association $Ag_xPd_{1-x} - Ag_2Se - Ag_{11+y}Pd_{11-y}Se_6$, the temperature dependence of the EMF in an electrochemical cell with a solid electrolyte AgI was determined:

 $C|Ag|AgI|(Ag_xPd_{1-x}, Ag_2Se, Ag_{11+y}Pd_{11-y}Se_6)|C$

Based on the data obtained and the literature data, the possibility of determination of

- 1) thermodynamic properties for the phase $(Ag, Pd)_{22}Se_6$
- 2) activity of silver in a silver-palladium alloy.

Keywords: Thermodynamics, silver, palladium, selenium, chalcogenides, EMF, electrochemistry

УДК 550.8.01

ГЛУБИННЫЙ ГЕНЕЗИС УГЛЕРОДА В УГОЛЬНЫХ БАССЕЙНАХ.

Кузин А.М.

ИПНГ РАН, Москва <u>amkouzin@ya.ru</u>

Аннотация. Впервые выполнен совместный анализ сейсмических и электрических волноводов консолидированной коры и угольных бассейнов (районов, площадей) на территории России. Помимо карты волноводов с угольными бассейнами сопоставлялась схема добротности консолидированной коры. Сейсмические и электрические волноводы коррелированы между собой, но контуры сейсмических и электрических волноводов могут не совпадать. В плане положение сейсмических и электрических волноводов совпадает с угольными бассейнами. Под всеми угольными бассейнами фиксируются волноводы. Наиболее четко эта взаимосвязь видна для угольных бассейнов с высоким содержанием метана. На схеме добротности угольные бассейны коррелируются с границами изменения значений добротности. На основании выполненного анализа сделан вывод о глубинном происхождении углерода в угольных бассейнах. Четкая корреляция угольных бассейнов с волноводами в свою очередь определяет возникновение волноводов процессом дегазации Земли.

Ключевые слова. Волноводы, скорости продольных и поперечных сейсмических волн, электрическая проводимость, добротность, угольные бассейны, метан, нефть

Представленная статья является продолжением развития общего, единого методологического подхода к исследованиям геосреды (Кузин, 2015а, 2015б).



Рис. 1. Карта волноводов на территории стран СНГ (Краснопевцева, 1978). 1, 2, 3 – положение волноводов соответственно в верхнем, среднем и нижнем слоях коры; 4 – участки достоверного отсутствия волноводов; 5 – участки с двумя волноводами в верхней и средней коре; 6 – участки вероятного отсутствия волноводов; 7 – участки вероятного наличия волноводов: а) – в верхней коре, b) – в средней коре; 8 – положение коровых волноводов по данным интерпретации поверхностных волн от землетрясений в верхней коре; 9 – тоже в средней коре; 10 – тоже в нижней коре. Цветными контурами выделены угольные бассейны, районы, площади, зеленым цветом выделены метононосные угольные бассейны из (Миронов, 1991).

До настоящего времени для угля оставались не выясненными два основных вопроса. 1. Невозможность реконструкции уплотнения торфа до плотности угля с вмещающими его породами. Плотность вмещающих пород меньше, чем угля («загадочный парадокс» по академику Д.В. Наливкину). 2. Пик образования угля приходиться на пермский период с аридным климатом, а не каменноугольный период, колоссальным развитием растительного покрова на планете. К тому же в пермский период произошло накопление каменной соли.

Несмотря на то, что для углерода углей статистически достоверно установлены биогенные и эндогенные изотопно-различные формы нахождения в углях высоких степеней метаморфизма (Войтов 1988), совместный анализ глубинного строения консолидированной земной коры и верхней мантии на основе интерпретации особенностей сейсмического поля (скорости сейсмических волн) с угольными бассейнами по данным автора не проводился. По-видимому, доминирующее влияние концепции трансформации растительных остатков в торф и в последующем метаморфизме в уголь и, кроме того, почти повсеместное присутствие угольных и углефицированных пластов на территориях с самым различным геологическим строением не способствовало проведение таких исследований.

При сопоставлении контуров угленосных бассейнов и районов наблюдается хорошее их совпадение проекциями волноводов на дневную поверхность (рис. 1). Проекции волноводов на поверхности наблюдений можно выделить два типа площадные и полосовые. Очевидно, существует взаимосвязь между распространенностью волноводов в консолидированной коре дегазацией и насыщенностью осадочного чехла углеродистыми и углеводородными соединениями. Интересно ещё отметить положение волновода и Буреинского угольного бассейна. Пересекающий его волновод упирается своим восточным окончанием в Сахалинский угольный район. Метаноносность угольных пластов Буреинского бассейна возрастает с глубиной залегания пластов и достигает 26толщу отложения 30 м3/т. Подстилающие угленосную нефтегазоносны, газ преимущественно метановый (75-85%) с примесью этана (13%), пропана (до 5%), бутана (до 3,5 %), изобутана (1 %). Аналогичная закономерность установлена для Сахалинского бассейна (Гресов, 2008).

В работе (Ткачев, Рундквист, 2009) на основе анализа крупнейших рудных месторождений убедительно доказывается, что фанерозойские месторождения «гранитоидного класса» в значительной мере должны были формироваться не при генерации ювенильной коры, что было присуще раннему докембрию, а при переработке древней континентальной. Из приведенных результатов следует, что уже с архея гранитизация парагенетически была связана с восстановленными (углеводородными) и окисленными (водными) флюидами. Поэтому присутствие значительных угольных бассейнов в Восточно-Сибирской платформе, возможно, носит закономерный характер. Это подтверждает сравнение Восточно-Европейской (ВЕП) и Восточно-Сибирской (ВСП) платформ. Средняя мощность гранитного слоя ВЕП составляет 15 км, ВСП составляет 25 км (Суворов, 2001). Следовательно, процессы метаморфизма на ВСП по объему преобразования пород почти в два раза превосходили на ВЕП. Наряду с сейсмическим методом понятие волновод используется в электрическом методе для обозначения слоя с низким кажущимся сопротивлением. Наблюдаются площадные и линейные (полосовые) аномалии электропроводности (Рис. 2а).

По характеру проводимости выделяют два типа волновода: с флюидной и электронной проводимостью (Жамалетдинов, 2009). Мощные коровые электронно-проводящие волноводы установлены в палеозойском фундаменте Сибири. Волноводы с графитистыми отложениями установлены по результатам бурения. С некоторыми из этих аномалий коррелируют месторождения рудной минерализации и углеводородов (Жамалетдинов, 2009).

На следующем рисунке (Рис. 2б) представлена схема добротности земной коры, построенная по данным многоволнового сейсмического профилирования и по данным метода обменных волн от землетрясений (МОВЗ).



Рис. 2. а – Схема расположения аномалий электропроводности в земной коре на территории России и в прилегающих районах (Жамалетдинов, 2009). Условные обозначения: 1 – аномалии электронно-проводящей природы; 2 – аномалии флюидной природы. Названия коровых аномалий (арабские цифры в кружках): 1 – Печенгско-Варзугская; 1 а – Лапландская; 2 – Кейвская; 3 – Тикшеозерская; 4 – Онежская; 5 – Ладожская; 5 а – Ботническая; 5 б – Южнофинляндская; 6 – Чудская; 7 – Прибалтийская; 8 – Вологодская; 9 – Тамбовская; 10 – Кировоградская; 11 – Курская; 12 – Воронцовская; 13 – Карпатская; 14 – Тимано-Печорская; 15 – Фроловская; 16 – Тянь-Шаньская; 17 – Ферганская; 18 – Анабарская; 19 – Бодайбинская (Байкальская рифтовая зона); 20 – Восточно-Сибирская; 21 – Камчатская; 22 – Сахалинская; 23 – Вилюйская; 24 – Минусинская; 25 – Хатангская; 26 – Измаил-Полтавская; 37 – Северо-Германская; 30 – Восточно-Сибирская; 32 – Ундино-Балейская; 33 – Курунзулайская; 34 – Монголо-Охотская; 35 – Уральская; 36 – Копет-Дагская; 37 – Тунгусская; 38 – Северо-Кавказская; 39 – Таласо-Ферганская.

б – Схема поглощения сейсмической энергии в консолидированной коре территории России (Костюченко, Морозов, 2007). Контуры угольных бассейнов, районов и площадей выделены цветным контуром автором из (Миронов, 1991).

Низкие значения добротности отвечают зона разуплотнения, высокие значения жестким структурам. На схеме добротности (рис. 26) контуры угольных бассейнов коррелируются менее очевидно, чем на схеме с волноводами (Рис. 1). Границы с разной добротностью могут интерпретироваться как наиболее вероятные зоны проницаемости земной коры. Например, для Печорского, Ленского, Подмосковного и других. Тунгусский и Ленский угольные бассейны находятся на меридиональной системе зон различной добротности со значениями от самых низких до самых высоких. Здесь также интересно отметить, что зона низких значений добротности охватывает Байкальскую рифтовую зону и, разветвляясь, сечет Тунгусский, Ленский бассейны и заканчивается на границе Таймырского угольного бассейна. Это подтверждает вывод о взаимосвязи процесса угленакопления с глубинными структурами консолидированной коры.

Сравнение схемы добротности со схемой аномалий электропроводности показывает хорошую корреляцию низких значений добротности с флюидными аномалиями электропроводности. Например, полосовидные аномалии флюидной электропроводности вдоль Урала (35) совпадают с полосами зон низкой добротности. Причем, зоны низкой добротности пересекают Тимано-Печерскую (14) площадную аномалию электронной проводимости.

По отношению к вмещающей среде сейсмические параметры и характеристики угольных пластов очень близки к разрывным нарушениям. Для углей низкой степени углефикации (категории Б, Д) границы угольный пласт – вмещающие породы являются средними (Vpy / Vpn = $0,72 \div 0,82$); для высокометаморфизованного ряда углей (категории $\Gamma - A$) – сильными (Vpy / Vpn = $0,52 \div 0,72$), где Vpy и Vpn соответственно, скорость продольной волны в угле и вмещающей породе. Пласты угля могут рассматриваться как своеобразный тип волновода в осадочном разрезе. В работе (Кузин, 2014) было выполнено обобщение по сейсмическим волноводам в земной коре, включая осадочный чехол. Горизонтальные зоны пониженных значений скорости зафиксированы на всех глубинных уровнях земной коры от первых десятков метров до десятков и сотен километров. Дегазация Земли как источник образования в консолидированной коре волноводов протяженностью в сотни километров вызывала сомнения из-за отсутствия литологических и структурных признаков восходящей миграции флюидных потоков. Таким признаком оказались угольные бассейны (Кузин, 2022).

Заключение

1. В консолидированной коре всех метаноносных угольных бассейнов и районов прослеживаются сейсмические волноводы. 2. Положение сейсмических и электрических волноводов в плане четко коррелируется между собой. 3. Положение сейсмических волноводов в плане хорошо совпадает с угольными бассейнами и в первую очередь с бассейнами с повышенными содержанием метана. 4. Совместное расположение в плане сейсмических и электрических волноводов коррелируется с рудными и нефтегазоносными месторождениями. 5. Корреляция электрических и сейсмических волноводов с угольными бассейнами объясняет природу образования волноводов процессом дегазации Земли.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (Рег. номер в Минобрнауки России FMME-2022–0004, Номер гос. Учёта НИОКТР в РОСРИД 122022800270–0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Войтов Г.П. Об изотопном составе углерода угля, углекислоты и метана в Донбассе // Геологический журнал, 1988, № 1. С. 30–43.
- Гресов А.И. Воздействие глубинной дегазации на формирование угленосных бассейнов юга Дальнего Востока // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезисы. Материалы Всероссийской конференции. 22–25 апреля 2008 г. М.: ГЕОС. 2008. С. 122–125.
- Жамалетдинов А.А. Электронно-проводящие структуры континентальной литосферы // Комплексные геолого-геофизические модели древних щитов. Труды Всероссийской (с международным участием) конференции. Апатиты: Изд. Геологического института КНЦ РАН. 2009. С 71–77.
- 4. Костюченко С.Л., Морозов А.Ф. Геолого-геофизические образы земной коры и верхней мантии территории России в картах и моделях Земля // Модели земной коры и верхней мантии по результатам глубинного сейсмопрофилирования: Материалы Междунар. науч. практ. семинара. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2007. С. 82–84.
- 5. Краснопевцева Г.В. Геолого-геофизические особенности строения слоев с пониженными скоростями в земной коре, Региональная, разведочная и промысловая геофизика, Обзор, ВИЭМС, Москва, 1978. 40 с.
- 6. Кузин А.М. Горизонты инверсии упругих свойств геологической среды в данных сейсмических наблюдений // Геофизические исследования. 2014. Т. 15, № 3. С. 71–82.

- 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 [Электронный ресурс] // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика: Электрон. науч. журн. 2015а. Вып. 2(12). 12 с. http://www.oilgasjournal.ru (Дата обращения 21.02.2016).
- Кузин А.М. Флюиды в классификации разрывных нарушений. Отображение фазового состава флюида в зонах разрывных нарушений в параметрах сейсмического поля. Часть 3 // Актуальные проблемы нефти и газа: Электрон. науч. журн. 2017. Вып. 1(16). <u>http://www.oilgasjournal.ru</u>
- 9. Кузин А.М. О возможной взаимосвязи угольных бассейнов с горизонтами пониженной скорости и повышенной электропроводности консолидированной коры // Уральский геологический журнал, 2022, № 4 (148). С. 3–15. <u>https://elibrary.ru/item.asp?</u> <u>id=49301194</u>
- 10. Миронов К.В. Справочник геолога-угольщика. М.: Недра, 1991, 363 с.
- 11. Суворов А.И. Тектоническая расслоенность и тектонические движения в континентальной литосфере // Фундаментальные проблемы общей тектоники. М.: Научный мир. 2001. С. 34–48.
- 12. Ткачев А.В., Рундквист В.Д. Эволюция формационно-генетических типов крупномасштабных месторождений минерального сырья и видового разнообразия полезных ископаемых в них как отражение тенденций развития глобальной металлогении / Наука и просвещение: к 250-летию Геологического музея РАН, М.: Наука, 2009, 336 с.

ON DEEP GENESIS OF CARBON IN COAL BASINS,

Kouzin A.M.

Oil and Gas Research Institute RAS. Moscow. <u>amkouzin@ya.ru</u>

Abstract. For the first time, a joint analysis of seismic and electric waveguides of the consolidated crust and coal basins in Russia has been performed. In addition to the map of waveguides with coal basins, the scheme of the quality factor of the consolidated crust was compared. On the map, the position of the seismic and electrical waveguides coincides with the coal basins. Waveguides are fixed under all coal basins with a high content of methane. On the figure of the Q-value diagram, the coal basins are correlated with the boundaries of the change in the values of the figure of merit. Based on the performed analysis, a conclusion was made about the deep origin of carbon in coal basins. A clear correlation of coal basins with waveguides, in turn, determines the appearance of waveguides as a result of the Earth's degassing process.

Keywords: waveguides, P – and S-wave velocities, electrical conductivity, coal basins, methane, oil

УДК 518.3:544-971:544.3:550.4

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ БАЗ ДАННЫХ ДЛЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И РАСЧЕТА

Слободов А.А.^{1,4}, Шорников С.И.², Радин М.А.³, Ворожцова Ю.С.⁴, Иванова А.Н.⁴, Ефимов Р.Д.⁴

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург ²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва ³Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет ⁴Университет ИТМО, Санкт-Петербург aslobd@gmail.com

Аннотация. Существующие системы и базы термодинамических характеристик характеризуются недостаточной полнотой и согласованностью данных для широких классов веществ. Предлагаемый подход и разработанные базы данных дают основу для решения этих проблем. Сформулированы основные критерии полноты и согласованности, представлен термодинамический аппарат расчета термодинамических функций. Эффективность разработанных баз данных иллюстрируются результатами моделирования и расчета превращений и равновесий для 14-компонентной системы, описывающей условия синтеза керамического материала.

Ключевые слова: термодинамика, базы данных, полнота, согласованность, моделирование, расчет, превращения, равновесия, многокомпонентность, керамика

1. Проблематика разработки баз термодинамических данных

Существует немало задач, для решения которых требуется знание термодинамических характеристик веществ различной природы. Особенно важны они при изучении высококомпонентных систем с множеством химических и фазовых превращений, где ограничены возможности экспериментальных методов и более перспективны расчетно-модельные (Барри, 1988; Кармайкл, Ойгстер, 1992; Uspensky et al., 2017). Однако имеющаяся даже в наиболее серьезных системах термодинамических данных и справочных изданиях информация нередко весьма приближенна, неполна и несогласована (Гурвич и др., 1978–1982; Наумов и др., 1971; Chase, 1998; Robie, Hemingway, 1995;). Это относится как к термическим константам (в стандартных условиях – 298.15 K, 1 бар), так и, в особенности, к функциональным Р, Т-зависимостям, где нередко данные единичны или отсутствуют.

Другой аспект эффективности при создании базы данных (БД) связан с построением термодинамического описания исследуемой системы и средств – определение круга необходимых веществ и извлечение их из БД, расчет их термодинамических характеристик, собственно моделирование и расчет превращений и равновесий с использованием БД (Барри, 1988; Гурвич и др., 1978–1982; Slobodov et al., 2015, 2017).

2. Построение термодинамического описания вещества

Для детального анализа и решения проблемы разработки термодинамических систем и баз данных целесообразно сначала рассмотреть набор термодинамических характеристик, необходимых для построения полного термодинамического описания вещества.

Следует, во-первых, отметить, что, определяя тот или иной выбор независимых параметров состояния и соответствующих характеристических функций, определяются и различные, эквивалентные между собой, формы термодинамического описания системы. При этом все они несложным образом трансформируются одна в другую, и любая из них в равной степени позволяет (с применением расчетного аппарата термодинамики типа и в

духе уравнений Максвелла, термодинамических уравнений состояния и т. п.) исследовать различные свойства как системы в целом, так и компонентов, фаз и веществ, ее составляющих.

Как с теоретических, так и с практических позиций наиболее удобным при построении такого описания является выбор давления P и температуры T в качестве независимых внешних параметров состояния. Соответствующей характеристической функцией является тогда, как известно, энергия Гиббса G(P, T, n) ($n = \{n_i\}$ – вектор мольного состава) исследуемой системы, определяемая химическими потенциалами μ_i и содержанием n_i веществ, описывающих ее компонентный и фазовый состав:

$$G = \sum_{i} \frac{\partial G}{\partial n_{i}} n_{i} \equiv \sum_{i} \mu_{i} n_{i}$$
(1)

В свою очередь, химический потенциал μ_i (*P*, *T*) *i*-го вещества определяются через его значение $\mu_i^{\circ}(P, T)$ в т. н. стандартном состоянии:

$$\mu_i(P,T) = \mu_i^{\circ}(P,T) + RT \ln a_i, \qquad (2)$$

где *a_i* – активность *i*-го вещества (относительно принятого стандартного состояния).

Как известно, в качестве стандартного для индивидуальных веществ обычно принимается наиболее устойчивое при данных *P*, *T*-условиях фазовое состояние, для компонентов растворов – как чистое вещество, так и растворенное. При этом, в силу (1), (2), величины μ_i° суть мольные (при выборе чистого вещества в качестве стандарта), либо парциальные мольные (если стандартное состояние – раствор) энергии Гиббса $G_i^{\circ}(P, T)$. Поскольку для проведения расчетов равновесий достаточно знать не полные значения $G_i^{\circ}(P, T)$ (определить которые практически невозможно), а лишь их относительные изменения, часто в качестве требуемой «шкалы отсчета» используются функции образования соединений из соответствующих простых веществ – $\Delta_f G_i^{\circ}(P, T)$ (здесь и далее индекс *i* вещества опущен). Более целесообразным, однако реже применяемым, представляется использование в качестве $G^{\circ}(P, T)$ (т. е. и $\mu^{\circ}(P, T)$) иной, также термодинамически корректной величины:

$$\tilde{G}^{\circ}(P,T) \equiv \Delta_{f} G^{\circ}(P_{0},T_{0}) + \left[G^{\circ}(P,T) - G^{\circ}(P_{0},T_{0}) \right]$$
(3)

Здесь P_0 , T_0 – соответственно стандартные значения давления и температуры, для которых в настоящее время приняты значения: $P_0 = 1$ бар (10⁵ Па), $T_0 = 298.15$ K (иногда используется и прежний стандарт – $P_0 = 1$ атм $\equiv 101325$ Па, $T_0 = 0$ K или 293.15 K).

Для энтальпии $\tilde{H}^{\circ}(P,T)$ и других характеристических функций расчет аналогичен (3).

Получение функций типа $\tilde{G}^{\circ}(P,T)$, $\tilde{H}^{\circ}(P,T)$ не требует, в отличие от $\Delta_f G^{\circ}(P, T)$, знания термодинамических характеристик простых веществ (определяющих состав данного сложного) при (P, T) – условиях, отличных от стандартных. Поскольку температурные зависимости для термодинамических характеристик веществ наиболее изучены при давлениях близких к стандартному, то потенциал $\tilde{G}^{\circ}(P,T)$ в соотношении (3) целесообразно «привязать» к значению $P = P_0$, представив переход из состояния (P_0, T_0) в (P, T) сначала по изобаре: $(P_0, T_0) \rightarrow (P_0, T)$, затем – по изотерме: $(P_0, T) \rightarrow (P, T)$:

$$G^{\circ}(P, T) - G^{\circ}(P_0, T_0) = [G^{\circ}(P_0, T) - G^{\circ}(P_0, T_0)] + [G^{\circ}(P, T) - G^{\circ}(P_0, T)]$$
(4)

Подставляя далее (4) в (3) и используя теорию и математический аппарат термодинамики для составляющих выражения (4), проведя ряд преобразований, несложно получить:

$$\begin{split} \tilde{G}^{\circ}(P,T) &= \Delta_{f} G^{\circ}(P_{0},T_{0}) - S^{\circ}(P_{0},T_{0})(T-T_{0}) + \\ &+ \sum_{j=1}^{k} \left[T \int_{T_{j-1}}^{T_{j}} \frac{C_{j}^{\circ}(P,t)}{T} dT - \int_{T_{j-1}}^{T_{j}} C_{j}^{\circ}(P_{0},T) dT + \left(\frac{T}{T_{j}} - 1\right) \Delta H_{j}^{\circ}(P_{0},T_{j}) \right] + \int_{P_{0}}^{P} V^{\circ}(P,T) dP \\ & (5) \end{split}$$

где последний член в соотношении (5) соответствует второму переходу в соотношении (4) (изотерме), все предыдущие – первому (изобаре). Термические константы и функции в (5) имеет смысл разбить на 4 группы:

1. $\Delta_f G^{\circ}(P_0, T_0) \equiv \Delta_f G_{298}^{\circ}$, $S^{\circ}(P_0, T_0) \equiv S_{298}^{\circ}$ – стандартные (при $P_0 = 1$ бар, $T_0 = 298.15$ К) величины энергии Гиббса образования и энтропии вещества соответственно;

2. $T_j \equiv T_{tr}$, $\Delta H_j^{\circ}(P_0, T_j) \equiv \Delta H_{tr}^{\circ}$ – соответственно температуры и стандартные энтальпии фазовых (полиморфных, агрегатных и др.) превращений вещества (если они имеют место);

3. $C_j^{\circ}(P_0, T) \equiv C_P^{\circ}(P_0, T) = \partial H^{\circ}/\partial T$ – температурные зависимости изобарных теплоемкостей для каждой из k-фаз вещества, существующих на интервалах $[T_{j-1}, T_j]$, $(j \in 1 : k; T_0 = T_0, T_k = T);$

4. $V^{\circ}(P, T)$ – барическая зависимость стандартного мольного объема на интервале [P_0, P] при температуре T.

3. Структура и критерии качества информации

Отметим, во-первых, что в силу определения (3) функций G° , H° (обозначим их далее, как и обычные функции образования, $\Delta_f G^{\circ}$, $\Delta_f H^{\circ}$) и тождества $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ (справедливого для любых изотермических изменений состояния системы), при любых значениях P и T (в т. ч., и стандартных – P_0 , T_0) эти функции взаимосвязаны соотношением:

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_f G^\circ + T \Delta_f S^\circ \equiv \Delta_f G^\circ + T \left(S^\circ - \sum_i n_i S_i^\circ \right), \tag{6}$$

где n_i , S_i° – соответственно стехиометрические коэффициенты и стандартные энтропии простых веществ, определяемых элементным составом рассматриваемого соединения.

Выражение (5) представляет собой полное термодинамическое описание этого вещества. Из него, как отмечено выше, могут быть получены (при каком-либо ином выборе независимых параметров состояния) другие, эквивалентные соотношению (5), описания, а также рассчитаны все необходимые термодинамические характеристики (типа $H = \partial (G/T)/\partial (1/T)$, $S^{\circ} = -\partial G_i^{\circ}/\partial T$ и др.).

Таким образом, необходимым и достаточным условием полноты и корректности термодинамического описания физико-химической системы является «обеспеченность» расчетов по соотношению (5), т. е. наличие для каждого из веществ, входящих в исследуемую систему, вышеуказанных четырех групп его термодинамических характеристик.

Непосредственно отсюда вытекают следующие общие критерии (в целом рассмотренные выше), характеризующие в совокупности качество любой системы или базы термодинамических данных:

1. Степень химической полноты – по кругу включенных в нее веществ.

2. Степень термодинамической полноты – в соответствии с наличием (отсутствием) данных, необходимых для обеспечения расчетов по соотношению (5), удовлетворяющих требованию соотношения (6).

3. Степень достоверности термодинамических данных, необходимых для расчетов по соотношению (5).

При этом в расчете по соотношению (5) учет влияния лишь последней, барической его составляющей $\int V^{\circ}(P,T)dP$ не представляет (с некоторыми оговорками) значительных трудностей – мольный объем многих индивидуальных веществ — это относительно простая и хорошо изученная характеристика. Так, для конденсированных (твердых и жидких) фаз его величина $V^{\circ}(P, T)$ обычно незначительна и относительно слабо зависит от температуры и давления в достаточно широкой области. Поэтому вклад барической составляющей в величину $G^{\circ}(P, T)$ потенциала (5), как правило, легко оценивается и часто пренебрежимо мал. Поведение же газов в этой области обычно близко к идеальному, и тогда применимы известные уравнения (идеальных газов $P_iV^{\circ} = RT$, Ван-дер-Ваальса, вириальное и др.).

И тогда для расчета по соотношению (5) определяющими становятся данные первых трех групп термодинамических характеристик – константы (при стандартной температуре и при температурах фазовых превращений) и температурные зависимости $C_P^{\circ}(T)$. В практически важном частном случае условий близких к стандартным (1 бар, 298.15 K) достаточно иметь данные только по первой группе – термические константы при стандартных условиях.

4. Реализация разработанных баз данных

Вышеизложенные аспекты были использованы при разработке баз термодинамических характеристик индивидуальных неорганических веществ – для конденсированных (твердого и жидкого) и для газообразного состояний. Была разработана и системы управления базами данных (СУБД) – для процедур извлечения нужного набора веществ из базы, расчета их термодинамических характеристик (в зависимости от температуры и давления) и др.

Для каждого из конденсированных веществ в базе приведены его химическая формула, стандартные энтальпия $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ и энергия Гиббса $\Delta_f G_{298}^{\circ}$ образования, энтропия S_{298}° , а также для всех фазовых (агрегатных и структурных) состояний – температуры и энтальпии ΔH_{tr}° каждого из фазовых (полиморфных или агрегатных (твердое – жидкость)) превращений, температурный интервал существования этого состояния и коэффициенты уравнения $C_P^{\circ}(T)$ на этом интервале. Для элементов «газовой базы» структура данных естественным образом упрощается за счет отсутствия фазовых переходов.

Также разработан комплекс методов моделирования и расчета равновесных составов многокомпонентных систем в широкой области значений параметров состояния (температуры, давления, состава), где и используются разрабатываемые БД. Комплекс нашел широкое применение для изучения ряда природных и технологических процессов, в которых протекают химические и / или фазовые реакции. Это, например, задачи минералогии и геохимии, атмосферные явления, процессы синтеза керамических, стеклообразных, люминофорных материалов, задачи металлургии и др. (Slobodov et al., 2015, 2017, 2021; Uspensky et al., 2017).

В качестве иллюстрации применения разработанных баз данных и методов моделирования на рисунке приведены некоторые результаты расчетов фазовохимического состава 14-тикомпонентной неорганической системы, моделирующей процесс синтеза из природного сырья черепка керамической плитки.



 SiO_2 - K_2O - Na_2O - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - CaO - MgO - TiO_2 - P_2O_5 - SO₃ - H_2O - воздух

Рис. 1. Влияние температуры на фазовый состав влагосодержащей (0.5 %) керамической массы (lg (моль/кг)) на границах с газовой фазой продуктов взаимодействия в порах, содержащих воздух (10⁻⁴ м³/кг).

Данные Рис. 1 иллюстрируют влияние температуры на фазово-химические превращения, протекающие в поросодержащей керамической массе. Полученные результаты дают обоснованные ответы на вопросы – какие и в каких количествах образуются фазы, температурные условия их образования и разложения, поля устойчивости фаз, их трансформации и химического взаимодействия, зависимости от состава и атмосферы синтеза, образования и состава газообразных продуктов и др.

Источники финансирования: госзадание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Барри Т. Прикладная химическая термодинамика / М.: Мир, 1988. 507 с.
- 2. Гурвич Л.В., Бергман Г.А., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / М.: Наука, 1978–1982.
- 3. Кармайкл И., Ойгстер Х. Термодинамическое моделирование в геологии: минералы, флюиды и расплавы / М.: Мир, 1992. 534 с.

- 4. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин / М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
- 5. Chase M. NIST-JANAF thermochemical tables // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. Monograph № 9. 1961 p.
- Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and at higher temperatures // U.S. Geol. Surv. Bull. 1995. № 2131. 492 p.
- Slobodov A.A., Markov M.A., Krasikov A.V., Bykova A.D., Kravchenko I.N., Kuznetsov Yu. A., Belyakov A.N. Thermodynamic simulation of microarc oxidation of aluminum and its alloys in aqueous borate electrolytes // J. Mach. Manuf. Reliab. 2021. V. 50. № 8. P.83–93.
- 8. Slobodov A.A., Uspenskiy A.B., Yavshits S.G., Lipin V.A., Kritskiy V.G. Thermodynamic modeling of phase-chemical transformations and equilibrium in multicomponent natural and industrial waters // WIT Trans. Eng. Sci. 2017. V. 115. P.35–42.
- Slobodov A., Uspenskiy A., Ralys R., Kremnev D. Thermodynamic modelling of phasechemical transformations as the method for study of rheological properties of substances // J. Silicate Based & Composite Mater. 2015. V. 67. № 4. P. 159–163.
- 10. Uspensky A.B., Ralys R., Kremnev D., Radin M., Slobodov A. Thermodynamic physicochemical modelling and calculation for the synthesis process of modern functional materials // IOP Conf. Series: Materials Sci. Eng. 2017. V. 175. № 012024. 6 p.

ENSURING OF THERMODYNAMIC DATABASES EFFICIENCY FOR PHYSICO-CHEMICAL SIMULATION AND CALCULATION

Slobodov A.A.^{1,4}, Shornikov S.I.², Radin M.A.³, Vorozhtsova Yu. S.⁴, Ivanova A.N.⁴, Efimov R.D.⁴

 ¹St. Petersburg State Technological Institute, St. Petersburg
 ²V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow
 ³Saint Petersburg State University of Chemistry and Pharmacy
 ⁴ITMO University, St. Petersburg aslobd@gmail.com

Abstract. The mathematical apparatus of description, modeling and calculation of thermodynamic functions is given. The main criteria for the completeness and consistency of thermodynamic information have been developed. The effectiveness of the developed databases is illustrated by the results of modeling and calculation of transformations and equilibria for conditions of the ceramic material synthesis (fourteen-component system): SiO₂-K₂O-Na₂O-Al₂O₃-Fe₂O₃-CaO-MgO-TiO₂-P₂O₅-SO₃-H₂O-air.

Keywords: thermodynamics, databases, completeness, consistency, modeling, calculation, transformations, equilibrium, multicomponent nature, ceramics

УДК 544.33:546.185

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ MGO-P4O10

Шорников С.И.¹, Голяпа Е.С.²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва ²ВОРКМИ, Санкт-Петербург sergey.shornikov@gmail.com

Аннотация. В рамках разработанной полуэмпирической модели проведены расчеты термодинамических свойств расплавов MgO–P₄O₁₀ в области температур 600–1800 К. Рассчитанные значения парциальных давлений молекулярных форм пара над расплавами, а также активностей оксидов и энергии смешения в расплавах сопоставлены с имеющейся информацией.

Ключевые слова: термодинамические свойства оксидных расплавов, система MgO-P₄O₁₀

Образование фосфорсодержащих оливинов, найденных в лунном веществе, представляет значительный интерес для геохимии Луны (Демидова и др., 2019). Для понимания условий фракционирования и кристаллизации оливина при высоких температурах в настоящей работе выполнены расчеты термодинамических свойств расплавов в системе MgO-P₄O₁₀.

В системе MgO–P₄O₁₀ установлено наличие четырех фосфатов магния – Mg₃P₂O₈ (6MgO \cdot P₄O₁₀), Mg₂P₂O₇ (4MgO \cdot P₄O₁₀), MgP₂O₆ (2MgO \cdot P₄O₁₀) и MgP₄O₁₁ (MgO \cdot P₄O₁₀), которые плавятся конгруэнтно при температурах 1630, 1658, 1438 и 1183 К, соответственно (Berak, 1958). Соединение Mg₃P₂O₈ существует в двух полиморфных формах с температурой перехода, равной 1328 К. Вариант диаграммы состояния системы MgO–P₄O₁₀ по данным обзора (Ding et al., 2015) представлен на рис. 1.



Рис. 1. Диаграмма состояния системы MgO–P₄O₁₀ (Ding et al., 2015). Обозначения: $1 - MgO + \beta - Mg_3P_2O_8$; $2 - MgO + \alpha - Mg_3P_2O_8$; 3 - MgO +жидкость; $4, 5 - \alpha - Mg_3P_2O_8 +$ жидкость; $6 - \beta - Mg_3P_2O_8 + Mg_2P_2O_7$; $7 - \alpha - Mg_3P_2O_8 + Mg_2P_2O_7$; $8, 9 - Mg_2P_2O_7 +$ жидкость; $10 - Mg_2P_2O_7 + MgP_2O_6$; $11, 12 - MgP_2O_6 +$ жидкость; $13 - MgP_2O_6 + MgP_4O_{11}$; $14, 15 - MgP_4O_{11} +$ жидкость; $16 - MgP_4O_{11} + P_4O_{10}$; $17 - P_4O_{10} +$ жидкость; 18 -жидкость.

Немногочисленные данные о термодинамических свойствах соединений и расплавов в системе MgO–P₄O₁₀ рассмотрены в обзорах (Jung et al., 2013; Ding et al., 2015). Теплоемкости и энтальпии плавления фосфатов магния Mg₃P₂O₈ и Mg₂P₂O₇ были

определены в работе (Oetting, McDonald, 1963). В единственной работе (Iwase et al., 1987) в узкой области концентраций (8–14 мол. % P_4O_{10}) методом ЭДС была определена активность оксида фосфора при температуре 1673 К. Масс-спектрометрическим методом изучено испарение фосфатов магния $Mg_3P_2O_8$, $Mg_2P_2O_7$ и MgP_2O_6 из платиновых и молибденовых эффузионных контейнеров (Лопатин и др., 1986; Лопатин, Семенов, 1989; Lopatin, Shugurov, 2005). Определены температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм (P_4O_{10}) над MgP_2O_6 (1263–1388 K), (PO_2) над $Mg_2P_2O_7$ (1416–1524 K), а также (PO) и (Mg) над $Mg_3P_2O_8$ (1695–1810 K). В газовой фазе над смесями оксида магния и фосфатов магния при температуре 1680–2009 К были обнаружены молекулярные формы ($MgPO_2$) и ($MgPO_3$), дефицитные по кислороду (Lopatin, Shugurov, 2005).

В настоящей работе были рассчитаны величины активностей оксидов (a_i) и энергий смешения (ΔG^m) в расплавах системы MgO–P₄O₁₀ в области температур 600–1800 К. Использованная полуэмпирическая модель детально описана ранее (Shornikov, 2019). Исходными данными являлась информация (Глушко и др., 1978–1982) о стандартных энергиях Гиббса (ΔG°) образования простых оксидов (MgO и P₄O₁₀), а также данные работ (Jung et al., 2013; Ding et al., 2015) для расчетов ΔG° фосфатов магния (Mg₃P₂O₈, Mg₂P₂O₇, MgP₂O₆ и MgP₄O₁₁) в кристаллическом и жидком состоянии. Вычисления учитывали наличие в составе газовой фазы над расплавом следующих атомарных и молекулярных форм пара: Mg, Mg₂, MgO, P, P₂, P₃, P₄, PO, PO₂, P₂O₃, P₂O₄, P₂O₅, P₃O₆, P₄O₆, P₄O₇, P₄O₈, P₄O₉, P₄O₁₀, MgPO₂, MgPO₃, O, O₂, O₃ и O₄. Величины ΔG° конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над расплавом были использованы для нахождения условий равновесия при заданном составе расплава и температуре.

Сопоставление полученных в настоящей работе результатов расчетов активностей оксидов и энергии Гиббса смешения расплавов (Рис. 2) в системе MgO–P₄O₁₀ в интервале температур 1400–1800 К с таковыми, выполненными в работе (Ding et al., 2015), а также с экспериментальной информацией, полученной в работах (Iwase et al., 1987; Лопатин и др., 1986; Лопатин, Семенов, 1989), показывает их удовлетворительное соответствие. Рассчитанные концентрационные зависимости активностей оксидов в расплавах системы MgO–P₄O₁₀ соответствуют положению жидкой фазы на диаграмме состояния системы (рис. 1). Минимальное значение энергии смешения в расплавах системы MgO–P₄O₁₀ при температуре 1673 К находится в области составов, близких к фосфату магния MgP₂O₆, и равно –175 кДж/моль.



Рис. 2. Активности MgO (1, 2) и P₄O₁₀ (3-8) (А), а также энергии смешения (9-11) (В) в расплавах системы MgO – P₄O₁₀ при температурах 1400 (6), 1600 (7), 1673 (1–5, 9, 10) и 1800 (8, 11) К, рассчитанные в настоящей работе (1, 3, 9) и в работе (Ding et al., 2015) (2, 4, 10), и определенные экспериментально в работах (Oetting, McDonald, 1963) (5), (Лопатин и др., 1986) (6, 7) и (Лопатин, Семенов, 1989) (8, 11).



Рис. 3. Температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм (O₂) (1), (Mg) (2, 5), (PO) (3, 6) и (PO₂) (4, 7) над $Mg_3P_2O_8$ (A) и над $Mg_2P_2O_7$ (B), рассчитанные в настоящей работе (1–4) и определенные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в работах (Лопатин, Семенов, 1989) (5, 6) и (Лопатин и др., 1986) (7).

Рассчитанные в настоящей работе парциальные давления молекулярных форм (Mg), (PO) и (PO₂) над фосфатами магния $Mg_3P_2O_8$ и $Mg_2P_2O_7$, как следует из рис. 3, удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным, полученным в работах (Лопатин и др., 1986; Лопатин, Семенов, 1989) масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Более высокие экспериментальные значения парциальных давлений газообразных оксидов (PO) и (PO₂), а также атомарного (Mg) над рассматриваемыми фосфатами магния, обусловлены наличием восстановительных условий, вызванных применением металлического эффузионного контейнера.

Источники финансирования: госзадание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / М.: Наука, 1978–1982.
- 2. Демидова С.И., Аносова М.О., Кононкова Н.Н., Нтафлос Т., Брандштеттер Ф. Фосфорсодержащие оливины лунных пород: источники и их локализация в лунной коре // Геохимия. 2019. Т. 64. № 8. С. 803–825.
- 3. Лопатин С.И., Семенов Г.А., Кутузова Ю.Л. Масс-спектрометрическое исследование термической диссоциации конденсированных фосфатов магния // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986. Т. 22. № 9. С. 1506–1509.
- 4. Лопатин С.И., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование термической диссоциации монофосфатов щелочноземельных металлов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1989. Т. 25. № 4. С. 645–650.
- 5. Berak J. The system magnesium oxide phosphorus pentoxide // Roczniki Chem. 1958. V. 32. № 1. P. 17–22.
- Ding G.H., Xie W., Jung I. H., Qiao Z.Y., Du G.W., Cao Z.M. Thermodynamic assessment of the MgO–P₂O₅ and CaO–P₂O₅ systems // Acta Phys. – Chim. Sinica. 2016. V. 31. № 10. P. 1853–1863.
- Iwase M., Akizuki H., Fujiwara H., Ichise E., Yamada N. A thermodynamic study of MgO– P₂O₅ slags by means of solid-oxide galvanic cell at 1673 K // Steel Res. 1987. V. 58. № 5. P. 215–219.

- Jung I. H., Hudon P., Kim W.Y., Van Ende M.A., Rahman M., Curiel G.G. Thermodynamic database of P₂O₅-containing oxide systems for the dephosphorization process in steelmaking // High Temp. Mater. Process. 2013. V. 32. № 3. P. 247–254.
- 9. Lopatin S.I., Shugurov S.M. Thermochemical study of gaseous salts of oxygen-containing acids: XVII. Magnesium salts // Russ. J. General Chem. 2005. V. 75. № 7. P. 999–1004.
- 10. Oetting F.L., McDonald R.A. The thermodynamic properties of magnesium orthophosphate and magnesium pyrophosphate // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 12. P. 2737–2743.
- 11. Shornikov S.I. Thermodynamic modelling of evaporation processes of lunar and meteoritic substance // Geochem. Int. 2019. V. 57. № 8. P. 865–872.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE MgO-P4O10 MELTS

Shornikov S.I.¹, Golyapa E.S.²

¹V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry & AnalytiMgl Chemistry RAS, Moscow ²WORKME Ltd, Saint-Petersburg. sergey.shornikov@gmail.com

Abstract. Within the framework of the developed semi-empirical model, the calculations were made of thermodynamic properties of the MgO– P_4O_{10} melts in the temperature region 600–1800 K. The calculated values of the partial pressures of vapor species as well as the oxide activities and the mixing energies of melts are compared with available information.

Keywords: thermodynamic properties of oxide melts, the MgO-P₄O₁₀ system

УДК 544.33:546.185

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ САО-Р4О10

Шорников С.И., Демидова С.И.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва sergey.shornikov@gmail.com

Аннотация. В рамках разработанной полуэмпирической модели проведены расчеты термодинамических свойств расплавов CaO–P₄O₁₀ в области температур 700–2100 К. Рассчитанные значения парциальных давлений молекулярных форм газовой фазы, а также активностей оксидов и энергий смешения в расплавах сопоставлены с имеющейся информацией.

Ключевые слова: термодинамические свойства оксидных расплавов, система СаО-Р4О10

Фосфор – важный второстепенный элемент лунных пород. Он обладает умеренной летучестью и обычно присутствует в виде фосфатов (меррилит, апатит). Значительный интерес к ним вызван находкой в ряде морских базальтов апатитов, содержащих ОН-группу, что противоречит раннему утверждению о безводности лунных магм. Для уточнения условий кристаллизации фосфатов из расплава проведены теоретические расчеты термодинамических свойств расплавов в системе CaO–P4O₁₀ при высоких температурах.

В системе CaO–P₄O₁₀ установлено наличие восьми фосфатов кальция, существующих в различных структурных модификациях в зависимости от температуры. Соединения Ca₃P₂O₈ (6CaO · P₄O₁₀), Ca₂P₂O₇ (4CaO · P₄O₁₀), CaP₂O₆ (2CaO · P₄O₁₀) и CaP₄O₁₁ (CaO · P₄O₁₀) плавятся конгруэнтно при температурах 2076, 1622, 1251 и 1046 K, соответственно. Соединения Ca₄P₂O₉ (8CaO · P₄O₁₀), Ca₄P₆O₁₉ (8CaO · 3P₄O₁₀) и Ca₂P₆O₁₇ (4CaO · 3P₄O₁₀) диссоциируют при температурах 2021, 1242 и 1040 K, соответственно. Фосфат кальция Ca₁₀P₆O₂₅ (20CaO · 3P₄O₁₀) существует в ограниченном температурном интервале 1126–1323 K, разлагаясь на α-Ca₄P₂O₉ и β-Ca₃P₂O₈. Диаграмма состояния системы CaO–P₄O₁₀ по данным обзора (Hudon, Jung, 2015) представлена на рис. 1.

Имеюшиеся термодинамические данные фосфатах 0 кальция довольно противоречивы: погрешности в определениях величин энтальпий образования соединений превышают 10 кДж/моль, а в значениях энтропий образования – не менее 5 Дж/(моль×К). Измерения активностей CaO в расплаве системы CaO-P₄O₁₀ выполнены в узком интервале концентраций (11-22 мол. % Р4О10) при температуре 1923 К в единственной экспериментальной работе (Schwerdtfeger, Engell, 1963) (рис. 2). Maccспектрометрическим эффузионным методом Кнудсена определены парциальные давления молекулярных форм (PO), (PO₂) и (P₄O₁₀) над конгрузнтно плавящимися фосфатами кальция (Бутылин и др., 1975; Ратьковский и др., 1975; Лопатин, Семенов, 1989; Лопатин, 1997) и смесями фосфатов кальция со сплавами (Nagai et al., 2009) в широком интервале температур 800–1900 К (рис. 3). В газовой фазе над Са₃Р₂О₈ при температуре 2046 К была обнаружена молекулярная форма (СаРО₂), дефицитная по кислороду (Лопатин, Семенов, 1986). Испарение фосфатов кальция проводилось из платиновых (Ратьковский и др., 1975), молибденовых (Лопатин, Семенов, 1986; Лопатин, Семенов, 1989; Nagai et al., 2009) и алундовых (Бутылин и др., 1975; Ратьковский и др., 1975) эффузионных контейнеров. Применение последних может приводить к химическому взаимодействию с образцами фосфатов (Лопатин, 1997) и, тем самым, искажать результаты измерений. На основании данных Лопатина и Семенова (1989) можно было оценить величину активности P4O10 в соединении Ca₃P₂O₈ при температуре 1900 К, равную 2.21×10⁻³⁸ (рис. 2). Детальный обзор имеющихся физико-химических данных и оценка термодинамических свойств в системе CaO– P_4O_{10} проведен недавно в работе (Jantzen et al., 2019).


Рис. 1. Диаграмма состояния системы CaO-P4O₁₀ (Hudon, Jung, 2015). Обозначения: $1 - CaO + \beta - Ca4P_2O_9$; $2 - CaO + \alpha - Ca4P_2O_9$; 3 - CaO + жидкость; $4 - \beta - Ca4P_2O_9 + \beta - Ca_3P_2O_8$; $5 - \alpha - Ca4P_2O_9 + \beta - Ca_3P_2O_8$; $6 - \alpha - Ca_4P_2O_9 + Ca_{10}P_6O_{25}$; $7 - Ca_{10}P_6O_{25} + \beta - Ca_3P_2O_8$; $8 - \alpha - Ca_4P_2O_9 + \beta - Ca_3P_2O_8$; $9 - \alpha - Ca_4P_2O_9 + \alpha - Ca_3P_2O_8$; $10 - \alpha - Ca_4P_2O_9 + \alpha' - Ca_3P_2O_8$; $11 - \alpha - Ca_4P_2O_9 + \pi - Ca_3P_2O_8$; $9 - \alpha - Ca_4P_2O_9 + \alpha - Ca_3P_2O_8$; $10 - \alpha - Ca_4P_2O_9 + \alpha' - Ca_3P_2O_8$; $11 - \alpha - Ca_4P_2O_9 + \pi - \pi - \alpha' - Ca_3P_2O_8 + \pi - \alpha - \alpha_3P_2O_8 + \alpha - \alpha_3P_2O_8 + \alpha - \alpha_3P_2O_8 + \alpha - \alpha_3P_2O_7$; $15 - \beta - Ca_3P_2O_8 + \beta - Ca_2P_2O_7$; $16 - \alpha - Ca_3P_2O_8 + \beta - Ca_2P_2O_7$; $17 - \alpha - Ca_3P_2O_8 + \alpha - Ca_2P_2O_7$; $18 - \alpha - Ca_2P_2O_7 + \pi - \alpha_3P_2O_8 + \beta - Ca_2P_2O_7 + \pi - \alpha_3P_2O_8 + \beta - Ca_2P_2O_7 + \alpha_3P_2O_8 + \alpha - \alpha_3P_2O_8 + \beta - \alpha_3P_2O_8 + \beta - \alpha_3P_2O_8 + \alpha - \alpha_3P_2O_8 + \beta - \alpha_3P_2O_7 + \alpha_3P_3O_8 + \beta - \alpha_3P_2O_8 + \beta - \alpha_3P_3O_8 + \beta -$



Рис. 2. Активности CaO (1–3) (А) и P_4O_{10} (4–6) (В) в расплавах системы CaO– P_4O_{10} при температурах 1900 (6) и 1923 (1–5) К, рассчитанные в настоящей работе (1, 4) и в работе (Hudon, Jung, 2015) (2, 5), а также определенные экспериментально в работах (Schwerdtfeger, Engell, 1963) (3) и (Лопатин, Семенов, 1989) (6).

В настоящей работе были выполнены теоретические расчеты термодинамических свойств расплавов в системе CaO–P₄O₁₀ в области температур 700–2100 К с помощью полуэмпирической модели (Shornikov, 2019) с целью уточнения ее параметров. Параметрами модели являлись рассчитанные из экспериментальных и теоретических данных значения стандартных энергий Гиббса (ΔG°) образования простых оксидов (CaO и P₄O₁₀) и фосфатов кальция (CaP₄O₁₁, Ca₂P₆O₁₇, CaP₂O₆, Ca₄P₆O₁₉, Ca₂P₂O₇, Ca₃P₂O₈, Ca₁₀P₆O₂₅ и Ca₄P₂O₉). Исходные величины стандартных энергий Гиббса образования СаO и P₄O₁₀ в кристаллическом и жидком состоянии, а также информация о возможных равновесиях в газовой фазе над расплавом с участием атомарных и молекулярных форм

(Ca, Ca₂, CaO, P, P₂, P₃, P₄, PO, PO₂, P₂O₃, P₂O₄, P₂O₅, P₃O₆, P₄O₆, P₄O₇, P₄O₈, P₄O₉, P₄O₁₀, O, O₂, O₃ и O₄) были приняты на основании справочных данных (Глушко и др., 1978–1982). Величины ΔG° конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над расплавом были использованы для нахождения условий равновесия при заданном составе расплава и температуре.



Рис. 3. Температурные зависимости парциальных давлений (P_4O_{10}) над CaP_2O_6 (A) и (PO_2) над $Ca_2P_2O_7$ (B), рассчитанные в настоящей работе (1) и определенные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в работах (Бутылин и др., 1975) (2), (Ратьковский и др., 1975) (3) и (Лопатин, 1997) (4).



Рис. 4. Энергии смешения в расплавах системы CaO–P₄O₁₀ при температуре 1923 К, рассчитанные в настоящей работе (1) и в работе (Hudon, Jung, 2015) (2).

Сопоставление полученных в настоящей работе результатов расчетов активностей оксидов a_i (рис. 2) и энергии Гиббса смешения расплавов ΔG^m (рис. 4) в системе CaO– P₄O₁₀ при температуре 1923 К с таковыми, выполненными Хадон и Жанг (2015), а также с экспериментальной информацией, полученной в работах (Schwerdtferger & Engell, 1963; Лопатин, Семенов, 1989), показывает их удовлетворительное соответствие. Рассчитанные концентрационные зависимости активностей оксидов в расплаве системы CaO–P₄O₁₀ соответствуют положению жидкой фазы на диаграмме состояния системы (рис. 1). Минимальное значение энергии смешения в расплавах системы CaO–P₄O₁₀ находится в области составов, близких к соединению Ca₂P₂O₇, и равно –210 кДж/моль.

Рассчитанные в настоящей работе парциальные давления газообразного оксида фосфора (P4O₁₀) над фосфатом кальция CaP₂O₆, как следует из рис. 3А, удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным, полученным в работах (Бутылин и др., 1975; Ратьковский и др., 1975; Лопатин, 1997) масс-спектрометрическим эффузионным методом

Кнудсена. Более высокие значения парциального давления газообразного оксида (PO₂) над фосфатом кальция Ca₂P₂O₇, полученные Лопатиным (1997), обусловлены наличием восстановительных условий, обусловленных наличием эффузионного контейнера из молибдена (рис. 3В). Наблюдаемое отличие рассчитанных величин парциального давления (PO₂) от результатов, полученных Бутылиным и др. (1975), иллюстрирует упомянутое выше взаимодействие фосфатного расплава с материалом алундового эффузионного контейнера, используемого ими в эксперименте (рис. 3В).

Источники финансирования: госзадание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Бутылин Б.А., Ратьковский И.А., Ершов В.А., Новиков Г.И. Термодинамическое исследование процессов термической диссоциации мета-, пиро- и ортофосфатов кальция // Докл. АН БССР. 1975. Т. 19. № 7. С. 618–621.
- 2. Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / М.: Наука, 1978–1982.
- 3. Лопатин С.И., Семенов Г.А. Газообразные фосфаты кальция, стронция и бария // Доклады АН СССР. 1986. Т. 287. № 2. С. 380–381.
- 4. Лопатин С.И., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование термической диссоциации монофосфатов щелочноземельных металлов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1989. Т. 25. № 4. С. 645–650.
- 5. Лопатин С.И. Парообразование в фосфатных системах // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 2. С. 208–227.
- 6. Ратьковский И.А., Бутылин Б.А., Новиков Г.И. Термодинамическое исследование процесса термической диссоциации Са(РО₃)₂ // Докл. АН БССР. 1975. Т. 19. № 2. С. 139–140.
- 7. Hudon P., Jung I. H. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the CaO–P₂O₅ system // Met. Mater. Trans. B. 2015. V. 46. № 1. P. 494–522.
- Jantzen T., Yazhenskikh E., Hack K., Muller M. Thermodynamic assessment of the CaO– P₂O₅–SiO₂–ZnO system with special emphasis on the addition of ZnO to the Ca₂SiO₄– Ca₃P₂O₈ phase // CALPHAD. 2019. V. 67. № 101668.
- 9. Nagai T., Miyake M., Maeda M. Thermodynamic measurement of calcium phosphates by double Knudsen cell mass spectrometry // Met. Mater. Trans. B. 2009. V. 40. № 4. C. 544–549.
- 10. Schwerdtfeger K., Engell H.J. Die aktivitaten im system kalziumoxyd-phosphorsaure bei 1650 °C // Arch. Eisenhuettenwes. 1963. V. 34. № 9. P. 647–652.
- 11. Shornikov S.I. Thermodynamic modelling of evaporation processes of lunar and meteoritic substance // Geochem. Int. 2019. V. 57. № 8. P. 865–872.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE CaO-P4O10 MELTS

Shornikov S.I., Demidova S.I.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry & Analytical Chemistry RAS, Moscow sergey.shornikov@gmail.com

Abstract. Within the framework of the developed semi-empirical model, the calculations were made of thermodynamic properties of the CaO– P_4O_{10} melts in the temperature region 700–2100 K. The calculated values of the partial pressures of vapor species as well as the oxide activities and the mixing energies of melts are compared with available information.

Keywords: thermodynamic properties of oxide melts, the $CaO-P_4O_{10}$ system

УДК 544.33:546.185

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ SIO2-P4O10

Шорников С.И.¹, Слободов А.А.²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва ²Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург sergey.shornikov@gmail.com

Аннотация. В рамках разработанной полуэмпирической модели проведены расчеты термодинамических свойств расплавов SiO₂–P₄O₁₀ в области температур 700–2000 К. Рассчитанные значения активностей оксидов и энергии смешения в расплавах сопоставлены с имеющейся информацией.

Ключевые слова: термодинамические свойства оксидных расплавов, система SiO₂-P₄O₁₀

Физико-химические свойства системы SiO₂-P₄O₁₀ представляют значительный интерес для понимания формирования фосфорсодержащего оливина в лунных метеоритах, а также для практического применения в волоконной оптике. В системе SiO₂-Р4О10 установлено существование фосфатов кремния SiP2O7 и Si3P4O16 (Makart, 1967). Соединение SiP₂O₇ (2SiO₂ · P₄O₁₀) существует в гексагональной (*H*), двух моноклинных (М), тетрагональной (Т) и кубической (С) модификациях с температурами переходов М-SiP₂O₇ и T-SiP₂O₇, равных 1380 К и 1480 К, соответственно, и последняя модификация -C-SiP₂O₇ плавится конгрузнтно при температуре 1561 К (Baret et al., 1991). Трехкремниевый фосфат Si₃P₄O₁₆ (3SiO₂ · P₄O₁₀) диссоциирует при температуре 1392 К на T-SiP₂O₇ и жидкость (Jantzen et al., 2019). Мальшиков и Бондарь (1988) полагают, что это соединение имеет состав $Si_5O(PO_4)_6$ ($10SiO_2 \cdot 3P_4O_{10}$) и разлагается на *C*-SiP₂O₇ и жидкость. Один из вариантов диаграммы состояния системы SiO₂-P₄O₁₀ по данным обзоров (Rahman et al., 2013; Jantzen et al., 2019) представлен на рис. 1. Термодинамическая информация о соединениях системы SiO₂-P₄O₁₀ немногочисленна. Барет и др. (1991) методом ДТА определили энтальпии переходов соединений SiP₂O₇ и Si₃P₄O₁₆. Флемиш и Тресслер (1991) определили общее давление пара над SiP₂O₇ транспирационным методом в интервале температур 1198-1298 К. Лопатин и Семенов (1995) изучали испарение SiP₂O₇ из молибденового эффузионного контейнера методом масс-спектрометрии и определили парциальные давления преобладающей молекулярной формы (РО) в температурной области 1400-1484 К. Помимо газообразных форм (РО), (PO₂) и (SiO) других молекул обнаружено не было. На основании имеющихся физикохимических данных о системе SiO₂-P₄O₁₀ была проведена оценка термодинамических свойств соединений и расплавов в системе (Rahman et al., 2013; Jantzen et al., 2019).

В настоящей работе были выполнены теоретические расчеты термодинамических свойств расплавов в системе SiO₂–P₄O₁₀ в области температур 700–2000 К с помощью полуэмпирической модели (Шорников, 2019) с целью уточнения ее параметров. Параметрами модели являлись рассчитанные из экспериментальных и теоретических данных значения стандартных энергий Гиббса (ΔG°) образования простых оксидов (SiO₂ и P₄O₁₀) и фосфатов кремния (SiP₂O₇ и Si₃P₄O₁₆). Исходные величины стандартных энергий Гиббса образования siO₂ и P₄O₁₀ в кристаллическом и жидком состоянии, а также информация о возможных равновесиях в газовой фазе над расплавом с участием атомарных и молекулярных форм (Si, Si₂, Si₃, SiO, SiO₂, Si₂O₂, P, P₂, P₃, P₄, PO, PO₂, P₂O₃, P₂O₄, P₂O₅, P₃O₆, P₄O₆, P₄O₇, P₄O₈, P₄O₉, P₄O₁₀, O, O₂, O₃ и O₄) были приняты на основании данных Глушко и др. (1978–1982). Величины ΔG° конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над расплавом были использованы для нахождения условий равновесия при заданном составе расплава и температуре.



Рис. 1. Диаграмма состояния системы $SiO_2-P_4O_{10}$ (Rahman et al., 2013; Jantzen et al., 2019). Обозначения: $1 - \alpha$ -SiO₂ (кварц) + $Si_3P_4O_{16}$; $2 - \beta$ -SiO₂ (кварц) + $Si_3P_4O_{16}$; $3 - \beta$ -SiO₂ (тридимит) + жидкость; $4 - \beta$ -SiO₂ (кристобалит) + жидкость; $5 - Si_3P_4O_{16}$ + жидкость; $6 - Si_3P_4O_{16}$ + M-SiP₂O₇; $7 - Si_3P_4O_{16}$ + T-SiP₂O₇; 8, 9 - T-SiP₂O₇ + жидкость; 10, 11 - C-SiP₂O₇ + жидкость; 12 - M-SiP₂O₇ + P_4O_{10} ; 13 - M-SiP₂O₇ + жидкость; $14 - P_4O_{10}$ + жидкость; 15 -жидкость.

На рис. 2 и 3 сопоставлены результаты расчетов активностей оксидов и энергии смешения (ΔG^m) в расплавах системы SiO₂–P₄O₁₀, выполненные в работе (Rahman et al., 2013) и в настоящей работе.



Рис. 2. Активности SiO₂ (1) и P₄O₁₀ (2) и энергии смешения (3, 4) в расплавах системы SiO₂–P₄O₁₀ при температуре 1100 (1–3) и 1873 (4) К, рассчитанные в настоящей работе (1–3) и в работе (Rahman et al., 2013) (4).

Как следует из рис. 2, концентрационные зависимости активностей SiO₂ и P₄O₁₀ при температуре 1100 К показывают резкое изменение при переходе из фазовой области « β -SiO₂ + Si₃P₄O₁₆» в фазовую область «Si₃P₄O₁₆ + *M*-SiP₂O₇», что соответствует диаграмме состояния системы SiO₂–P₄O₁₀ (Рис. 1, области 2 и 6). В этом случае достигается минимальное значение энергии смешения для состава SiP₂O₇, равное –35 кДж/моль. С ростом температуры положение минимума энергии смешения расплава сохраняется при повышении значения ΔG^m до –33 кДж/моль при температуре 1873 К (Рис. 3).



Рис. 3. Активности SiO₂ (1, 2) и P₄O₁₀ (3, 4) (а) и энергии смешения (5, 6) (b) в расплавах системы SiO₂–P₄O₁₀ при температуре 1873 K, рассчитанные в настоящей работе (1, 3, 5) и в работе (Rahman et al., 2013) (2, 4, 6).

На рис. 4 приведены температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм газовой фазы над SiP₂O₇, рассчитанные в настоящей работе и экспериментально определенные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (Лопатин, Семенов, 1995). Более высокие значения парциального давления молекулярной формы (PO), полученные Лопатиным и Семеновым (1995), обусловлены наличием восстановительных условий, вызванных взаимодействием эффузионного контейнера из молибдена с расплавом, находящимся в нем.



Рис. 4. Температурные зависимости парциальных давлений O_2 (1), PO (2, 3), PO₂ (4), P₂O₃ (5), P₂O₄ (6), P₂O₅ (7) и P₄O₉ (8) над SiP₂O₇, рассчитанные в настоящей работе (1, 2, 4–8) и определенные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (Лопатин, Семенов, 1995) (3).



Рис. 5. Активности ZnO (1), GeO₂ (2), SiO₂ (3) и P₄O₁₀ (4–6) (а) и энергии смешения (7–9) (b) в расплавах систем ZnO–P₄O₁₀ при температуре 1300 K (1, 4, 7), GeO₂–P₄O₁₀ при температуре 1423 K (2, 5, 8) и SiO₂–P₄O₁₀ при температуре 2000 K (3, 6, 9), определенные в работах (Shornikov et al., 1996; Stolyarova et al., 1990) и рассчитанные в настоящей работе, соответственно.

Сопоставление активностей оксидов и энергий смешения фосфатносиликатных расплавов (Рис. 5) с таковыми для фосфатных расплавов изученных систем $ZnO-P_4O_{10}$ (Shornikov et al., 1996) и $GeO_2-P_4O_{10}$ (Stolyarova et al., 1990) показывает наименьшее химическое взаимодействие в расплаве системы $SiO_2-P_4O_{10}$, характерное для этого ряда фосфатных расплавов.

Источники финансирования: госзадание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / М.: Наука, 1978–1982.
- 2. Лопатин С.И., Семенов Г.А. Процессы парообразования дифосфатов кремния и германия // Журн. общей химии. 1995. Т. 65. № 7. С. 1060–1064.
- 3. Мальшиков А.Е., Бондарь И.А. Физико-химическое исследование системы SiO₂–P₂O₅ // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 1. С. 198–202.
- Makart H. Untersuchungen an siliciumphosphaten // Helv. Chim. Acta. 1967. V. 50. № 47. P. 399–405.
- 5. Baret G., Madar R., Berbard C. Silica-based oxide systems. I. Experimental and calculated phase equilibria in silicon, boron, phosphorus, germanium, and arsenic oxide mixtures // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. № 9. P. 2830–2835.
- 6. Flemish J.R., Tressler R. P_xO_y evaporation from SiP₂O₇ and its relationship to phosphosilicate glass films // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. No 12. P. 3743–3747.
- Jantzen T., Yazhenskikh E., Hack K., Muller M. Thermodynamic assessment of the CaO– P₂O₅–SiO₂–ZnO system with special emphasis on the addition of ZnO to the Ca₂SiO₄– Ca₃P₂O₈ phase // CALPHAD. 2019. V. 67. № 101668.
- 8. Rahman M., Hudon P., Jung I. H. A coupled experimental study and thermodynamic modeling of the SiO₂–P₂O₅ system // Met. Mater. Trans. B. 2013. V. 44. № 8. P. 837–852.
- 9. Shornikov S.I., Shilov A.L., Shultz M.M. A mass-spectrometric study of the thermodynamic properties of ZnO–P₂O₅ system melts // Russ. J. Phys. Chem. 1996. V. 70. № 3. P. 447–453.
- 10. Shornikov S.I. Thermodynamic modelling of evaporation processes of lunar and meteoritic substance // Geochem. Int. 2019. V. 57. № 8. P. 865–872.

11. Stolyarova V.L., Shornikov S.I., Ivanov G.G., Shultz M.M. Mass spectrometric study of vaporization processes and thermodynamic properties in the GeO₂–P₂O₅ system // Rapid Commun. Mass Spectr. 1990. V. 4. № 12. P. 510–512.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE SiO₂-P₄O₁₀ MELTS

Shornikov S.I.¹, Slobodov A.A.²

¹V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry & Analytical Chemistry RAS, Moscow ²Saint Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg sergey.shornikov@gmail.com

Abstract. Within the framework of the developed semi-empirical model, the calculations were made of thermodynamic properties of the $SiO_2-P_4O_{10}$ melts in the temperature region 700–2000 K. The calculated values of the oxide activities and the mixing energies of melts are compared with available information.

Keywords: thermodynamic properties of oxide melts, the SiO₂-P₄O₁₀ system

ПЛАНЕТОЛОГИЯ, МЕТЕОРИТИКА И КОСМОХИМИЯ

УДК 523.3

ЛУНА: ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ УДАРНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛЯРНОГО РЕГОЛИТА

Базилевский А.Т.¹, Дорофеева В.А.¹, Юань Ли², ЛиГанг Фанг²

¹Институт геохимии и аналитической химии Российской академии наук, Москва, Россия ²Сучжоусский профессиональный университет, Сучжоу, Китай atbas@geokhi.ru

Аннотация. В полярном реголите Луны, в отличие от реголита большей части лунной поверхности, присутствует примесь льда воды и других легколетучих компонентов. При метеоритной бомбардировке должно происходить локальное нагревание и испарение летучих компонентов с их разложением, что может создавать условия для необычных для Луны химических реакций. Пока обнаружен только один геохимический эффект ударной переработки – образование гематита Fe₂O₃ нехарактерного для неполярных широт. В работе выполнен термодинамический анализ условий необходимых для образования гематита. Показано, что для этого требуется свободный кислород, который может накапливаться при диссипации в космос водорода, образующегося при разложении H₂O. Возможно, ударная переработка полярного реголита приводит также к гидратации силикатных стекол и образованию тяжелых углеводородов. Диссипация в открытый космос водорода должна приводить к увеличению в остающемся водороде содержания дейтерия. Возможно, лед H₂O полярного реголита содержит значительное количество тяжелой воды.

Ключевые слова: полярные регионы Луны, ударные кратеры, реголит, летучие компоненты, гематит

Реголит в полярных областях Луны содержит водяной лед и другие замороженные летучие компоненты, что представляет большой интерес для фундаментальной науки и для практических нужд, таких как ресурсы для жизнеобеспечения будущих лунных баз и топливо для космических полетов. Не случайно, планы космических исследований ряда стран предусматривают полеты в полярные области Луны, прежде всего в южнополярную область, где кроме исследования замороженных летучих есть возможность изучать вал ударного бассейна Южный полюс – Эйткен. Роскосмос планирует во второй половине 2023 года запустить КА «Луна-25», который должен совершить посадку в окрестностях Южного полюса (Митрофанов и др., 2021). Примерно через 3 года должен быть запуск КА «Луна-27», который тоже должен совершить посадку в районе Южного полюса. А затем аппарат «Луна 28» должен доставить на Землю образцы полярного реголита (Ефанов и Долгополов, 2016). Изучение Южного полюса Луны планирует также Китай – миссии «Chang'e 6, 7, 8» (Xu Lin и др., 2020). На это частично нацелена и американская программа «Artemis» (Arthemis Plan, 2020) Европейское космическое агентство тоже изучает возможность исследований в полярных областях Луны (Carpenter et al., 2015).

Полярные области Луны подвергаются метеоритной бомбардировке почти с такой же частотой, как и неполярные. На рис. 1 показано изображение участка вечно затененного днища южнополярного кратера Шумейкер, синтезированное по цифровой модели поверхности, полученной по данным высотомера LOLA KA Lunar Reconnaissance Orbiter.



Рис. 1. Существенно кратерный рельеф одного из участков днища кратера Шумейкер.

В работе Базилевский и др. (2022) рассмотрен механический аспект ударной переработки лунного реголита применительно к некоторым постоянно затененным участкам в южной полярной области Луны и для сравнения – к находящимся в низких широтах местам посадки КА «Луна-16», «Луна-17» и «Луна-24». Оценена средняя толщина слоя реголита в рассматриваемых местах и количество «переработок» на глубину от 5 см до 2 м (Рис. 2).



Рис. 2. а) Количество переработок до глубины Н и более; б) Среднее количество переработок до глубины Н и менее.

Из графиков, представленных на рис. 2 видно, что даже в случае сравнительно молодых участков поверхности (например, в полярном кратере Шеклтон) количество ударов, «перерабатывающих» реголит на глубину 1–2 м и менее, очень велико. Ударники, бомбардирующие лунную поверхность, имеют скорости от ~2.5 до ~70 км/с при средней скорости ~17 км/с (см., например, Le Feuvre, Wieczorek, 2008; Werner, Ivanov, 2015). Это должно приводить к сильному нагреву вещества мишени в месте удара и вещества ударника. Наземные телескопические наблюдения по проекту NELIOTA привели к обнаружению на Луне световых вспышек, что позволило оценить массы ударников и максимальные температуры вспышек (Avdellidou, Vaubaillon, 2019; Avdellidou et al., 2021). Оказалось, что эти ударники имели сантиметровый-дециметровый диапазон диаметров, а яркостная температура вспышек находится в пределах от 1000 до 7000 К при средней температуре ~2700 К.

Эффекты «сухой» ударной переработки лунного реголита известны по результатам изучения образцов, доставленных на Землю КА «Аполлон» и «Луна» из районов на

низких широтах. В зрелом реголите содержатся десятки процентов ударного, в основном, силикатного расплава (см., например, McKay et al., 1991). Для образования такого расплава необходимы температуры 1200–1700 К, что даже ниже температур, оцененных в проекте NELIOTA. В случае полярного реголита Луны, содержащего примесь льда H_2O и других замороженных летучих, эти летучие должны испаряться и могут вовлекаться в химическое взаимодействие с нелетучими компонентами реголита. Напомним, что эксперимент LCROSS показал присутствие в реголите днища южнополярного кратера Кабео кроме H_2O еще (в порядке убывания) – H_2S , NH₃, SO₂, C₂H₄, CO₂, CH₃OH, CH₄, OH (Colaprete et al., 2010).

Результаты измерений спектрометром Moon Mineralogy Mapper (M3) с борта индийского КА Chandrayaan-1 (Li et al., 2020) позволили выявить вероятный геохимический эффект ударной переработки полярного реголита. В спектрах поверхности на высоких селенографических широтах обнаружено поглощение вблизи 0,85 и 0,66 микрон характерное для гематита Fe₂O₃. Известно, что железо присутствует в лунных породах и реголите в восстановленной форме, в том числе в виде металла. Кроме того, поверхность Луны постоянно подвергается воздействию солнечного ветра, представляющего собой, в основном, поток протонов, и под его воздействием окисленные поверхности должны восстанавливаться. Поэтому обнаружение породы фазы, содержащей железо в высшей степени окисления (Fe⁺³) было неожиданным. График частоты встречаемости определений гематита по данным прибора M3, в зависимости от широты показан на рис. 3.



Рис. 3. Красное – частота определений гематита в интервалах 1 град по широте; голубое – содержания H₂O по результатам измерений прибором M3 по данным Puc. S2 в Li et al. (2020).

Как видно на рис. 3, гематит на поверхности Луны встречается на широтах выше 60° севера и юга. На этом же рисунке показано распределение по поверхности содержаний H_2O в верхних 1–2 мм лунного грунта тоже по данным прибора M3. А в верхней части рисунка показаны зоны низкого потока эпитермальных нейтронов (по Litvak et al., 2012), что соответствует повышенным концентрациям водорода (в основном, льда воды). На рисунке видно, что широтное распределение гематита лучше коррелирует с распределением H_2O по данным прибора LEND, чем с данными прибора M3.

Нами выполнены термодинамические расчеты условий возможного образования гематита на Луне. Рассмотрены вариации состава пара, образующегося при ударе

космического тела о поверхность. В качестве модельного состава поверхности Луны выбран состав материковой коры по Демидовой и др. (2007). В качестве ударника выбран углистый хондрит группы CM (Lodders, Fegley, 1998). Если масса ударника и масса вовлеченного в процесс испарения вещества коры Луны равны, то итоговый модельный состав имеет вид (Таблица 1):

Элемент	Si	Al	Fe	Mg	Ca	0	Н	S	С
Моль	1,19	0,56	0,436	0,563	0,35	5,486	1,4	0,084	0,19

Чтобы выяснить влияние температуры и общего давления на состав системы, рассчитали ее равновесный состав при разных давлениях (*P*_{общ}) и результаты представлены на рис. 4.



Рис. 4. Равновесные составы твердых железосодержащих фаз (в молях) системы, отвечающей данным Таблицы 1 при температурах (*T*). $P_{\text{общ}} = 1$ кбар (а) и $P_{\text{общ}} = 100$ кбар (б).

Из полученных результатов видно, что даже при наличии значительного количества воды, привносимого материалом СМ-хондритов, гематит не должен образовываться. Очевидно, помимо воды, нужно присутствие свободного кислорода, а его источником может быть только вода, которая диссоциирует при высоких температурах, образуя свободный кислород, но, чтобы он при низких Т, когда образуется гематит, не смог вновь соединиться с водородом, образовав воду, нужно этот водород из системы удалить. Таким образом, возникает две задачи. Первая – сколько водорода нужно удалить из системы, чтобы образовалась фаза гематита и вторая – какой механизм может отвечать за это удаление. Расчеты показывают, что применительно к системе, состав которой отвечает Таблице 1, необходимо удалить не менее 75 % от общего содержания водорода в системе. Что касается второй задачи – какой механизм может быть ответственным за удаление из облака взрыва значительной доли водорода, то можно предположить, что это диссипация в открытый космос, которая будет тем интенсивнее, чем выше температура в облаке взрыва.

Как следует из приведенного выше ударная переработка полярного реголита приводит по крайне мере к одному заметному геохимическому эффекту – образованию нехарактерного для относительно низких селенографических широт гематита Fe₂O₃. Конкретный механизм или механизмы его образования требуют дальнейшего изучения. Весьма вероятно, что ударная переработка полярного реголита приводит также к гидратации силикатных стекол и к образованию тяжелых углеводородов (Gerasimov и др., 2002; Stopar и др., 2018). Диссипация в открытый космос, по-видимому, образующегося в этих процессах свободного водорода должна приводить к увеличению содержания дейтерия в остающемся водороде. Возможно, лед H₂O полярного реголита содержит значительное количество тяжелой воды.

Источники финансирования: Грант РНФ № 21–17–00035: Оценка темпов экзогенного обновления поверхности Луны (для А.Т. Базилевского) и грант Департамента образования Цзянсу, проект № 20КJD160001 (для Юань Ли).

Благодарности: Авторы признательны Б.А. Иванову, О.И. Яковлеву, М.В. Герасимову и Carle Pieters за помощь в этой работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Базилевский А.Т., Креславский М.А., Дорофеева В.А., Ли Юань, Фанг ЛиГанг. Ударная переработка реголита в полярных регионах Луны // Астрономический вестник. 2022. Т. 56. № 3. С. 1–9.
- Демидова С.И., Назаров М.А., Лоренц К.А., Курат Г., Брандштеттер Ф., Нтафлос Т. Химический состав лунных метеоритов и вещества лунной коры // Петрология. 2007. Т. 15. № 4. 416–437.
- Ефанов В.В., Долгополов В.П. Луна. От исследования к освоению (к 50-летию космических аппаратов «Луна-9» и «Луна-10»). // Вестник НПО им. С.А. Лавочкина. 2016. Т. 4 (34). С. 3–8.
- 4. Митрофанов И.Г., Зеленый Л.М., Третьяков В.И., Калашников Д.В. Луна-25: первая полярная миссия на Луну. Астрономический вестник. 2021. Т. 55. № 6. С. 497–508.
- 5. Arthemis Plan. NASA's Lunar Exploration Program Overview. September 2020. 73 p.
- Avdellidou C., Munaibari E., Larson R., Vaubaillon J., Delbo M., Hayne P., Wieczorek M., Sheward D., Cook A. Impacts on the Moon: Analysis methods and size distribution of impactors // Planetary and Space Science. 2021. V. 200. 105201. P. 1–22.
- Avdellidou C., Vaubaillon J. Temperatures of lunar impact flashes: Mass and size distribution of small impactors hitting the Moon // Monthly Notices of Royal Astronomical Society. 2019. V. 484. P. 5212–5222.
- Carpenter J.D., Fisackerly R., Aziz S., and Houdou B. Exploring cold trapped volatiles from stationary landers and mobile rovers: ESA activities for resource prospecting at the poles // In Proceedings of Annual Meeting of the Lunar Exploration Analysis Group, 20–22 October, 2015 in Columbia, Maryland. LPI Contribution No. 1863, p. 2027.
- Colaprete A., Schultz P., Heldmann J., Wooden D., Shirley M., Ennico K., Hermalyn B., Marshall W., Ricco A., Elphic R.C., Goldstein D., Summy D.D., Bart G.D., Asphaug E., Korycansky D., Landis D., Sollitt L. Detection of water in the LCROSS ejecta plume // Science. 2010. V. 330. P. 463–468.
- Gerasimov M.V., Dikov Yu. P., Yakovlev O.I., Wlotzka F. Experimental investigation of the role of water in impact vaporization chemistry // Deep-Sea Research. 2002. V. 49. P. 995– 1009.
- 11. Le Feuvre M., Wieczorek M.A. Nonuniform cratering of the terrestrial planets // Icarus. 2008. V. 197. P. 291–306.
- 12. Li S., Lucey P.G., Fraeman A.A., Poppe A.R., Sun V.Z., Hurley D.M., Schultz P.H. Widespread hematite at high latitudes on the Moon // Science Advances. 2020. V. 6. Issue eaba1940.
- Litvak M.L., 1 Mitrofanov I.G., Sanin A., Malakhov A., Boynton W.V., Chin G., Droege G., Evans L.G., Garvin J., Golovin D.V., Harshman K., McClanahan T.P., Mokrousov M.I., Mazarico E., Milikh G., Neumann G., Sagdeev R., Smith D.E., Starr R., and Zuber M.T.

Global maps of lunar neutron fluxes from the LEND instrument // Journal of Geophysical Research. 2012. V. 117, E00H22.

- 14. Lodders K., Fegley B., Jr. The Planetary scientist's Companion. 1998. New York. Oxford. Oxford University Press. 371 p.
- 15. McKay D.S., Heiken G., Basu A., Blanford G., Simon S., Reedy R., French B.M., Papike J. The lunar regolith // Lunar Source Book. Cambridge Univ. Press, 1991. P. 285–356.
- Stopar J.D., Jolliff B.L., Speyerer E.J., Asphaug E.I., Robinson M.S. Potential impactinduced water-solid reactions on the Moon // Planetary and Space Science. 2018. V. 162. P. 157–169.
- 17. Werner S.C., Ivanov B.A. Exogenic dynamics, cratering, and surface ages // Treatise on Geophysics. Second Edition. 2015. P. 327–365.
- Xu Lin, P.Z., Zou Yongliao, Wang Chi. *Chinese Journal of Space Science*. China's Lunar and Deep Space Exploration Program for the Next Decade (2020–2030). 2020. V. 40. No. 5. P. 615–617.

THE MOON: GEOCHEMICAL EFFECT OF IMPACT REWORKING OF POLAR REGOLITH

A.T. Basilevsky¹, V.A. Dorofeeva¹, Li Yuan², and Fang LiGang²

¹Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia ²Suzhou Vocational University, Suzhou, China

atbas@geokhi.ru

Abstract. In polar regolith of the Moon, contrary to regolith of the most part of lunar surface, is present an admixture of water ice and other volatiles. In the process of meteorite bombardment the local heating and vaporization of volatiles with their decomposition should occur providing conditions for chemical reactions unusual for the Moon. Until now only one geochemical effect of impact reworking is found – formation of hematite Fe_2O_3 which is not typical for nonpolar latitudes. In our work a thermodynamical analysis of conditions necessary for formation of hematite was done. It is shown that for that free oxygen is needed, which could be accumulated in the process if dissipation in space of hydrogen formed in decomposition of H₂O. Probably, impact reworking of polar regolith leads to hydration of silicate glasses and formation of heavy hydrocarbons. Dissipation of hydrogen into free space should also lead to increase of deuterium in the residual hydrogen. Probably, H₂O ice of polar regolith contains significant amount of heavy water.

Keywords: polar regions of the Moon, impact craters, regolith, volatile components, hematite

УДК: 551.8.02

ВРАЩЕНИЕ ЛИТОСФЕРНОЙ ОБОЛОЧКИ ЗЕМЛИ ОТНОСИТЕЛЬНО МАНТИИ: НОВОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ ФЕНОМЕНА «ИСТИННОГО ПОЛЯРНОГО БЛУЖДАНИЯ», УЧАСТИЕ СИЛЫ КОРИОЛИСА В ДВИЖЕНИИ ЛИТОСФЕРНЫХ ПЛИТ

Баренбаум А.А.

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва azary@mail.ru

Аннотация. Литосфера рассматривается как вращающаяся относительно мантии конвективная оболочка нашей планеты, в которой формируются, перемещаются по астеносфере и взаимодействуют континентальные и океанические литосферные плиты. На основе этой гипотезы построена модель, позволяющая: 1) выявить влияние силы Кориолиса на движение литосферных плит, 2) предложить альтернативу общепринятой интерпретации феномена «истинного полярного блуждания» и 3) объяснить данный феномен изменением ориентации не оси вращения Земли, а оси вращения ее литосферной оболочки. Получен вывод, что литосферная оболочки вращается с большей угловой скоростью, чем мантия и Земля в целом. Модель апробирована при анализе распада суперконтинента Пангея, а также использована для объяснения специфики строения Срединно-Атлантического хребта и его трансформных разломов.

Ключевые слова: истинное полярное блуждание, литосферная оболочка, влияние силы Кориолиса на движение плит

Введение

В работах (Баренбаум, 2022, Barenbaum, 2022) предложен новый физический механизм формирования суперконтинентов галактическими кометами. Показано, что формирование суперконтинентов с периодом 400 млн лет поочередно, то в южном, то северном полушарии Земли (Божко, 2009, 2011) можно физически объяснить перемещениями плит под действием бомбардировок Земли кометами при нахождении Солнца в галактических рукавах.

В данной статье в развитие кометного механизма рассмотрены два других проблемных вопроса. Первый вопрос – альтернативная интерпретация феномена «истинных полярных блужданий (TPW)», которым сегодня объясняют перемещение литосферных плит, а второй – влияние на движение литосферных плит силы Кориолиса. В настоящее время причиной TPW феномена считают изменяющуюся ориентацию оси вращения и магнитной оси Земли из-за перераспределения плотностных неоднородностей в мантии (Wikipedia). А о влиянии силы Кориолиса на движение плит мало что известно, и потому им пренебрегают.

Вместе с тем такое объяснение TPW феномена сталкивается с серьезными физическими трудностями (Goldrreich, Toomre, 1969), а сила Кориолиса, как выясняется, может оказывать сильное влияние на раскол и движения литосферных плит (Баренбаум, 2019).

Нами показано, что TPW феномен вполне можно объяснить изменениями ориентации не оси вращения Земли, а вращением только ее литосферной оболочки, в которой возникают и движутся по астеносфере континентальные и океанические плиты. Предполагается, что эта оболочка (или ее значительная часть) вращается относительно мантии со скоростью, которая отличается от скорости вращения планеты. При этом оси вращения Земли и литосферной оболочки не обязательно совпадают. Такой подход к интерпретации TPW феномена впервые выявляет важную роль, которую играет в движении литосферных плит сила Кориолиса.

Для изучения влияния силы Кориолиса на движении литосферных плит нами построена феноменологическая модель, которая позволяет по-новому интерпретировать TPW феномен, а также обосновать влияние силы Кориолиса на движение океанических и континентальных плит. Модель протестирована на двух примерах: 1) при анализе распада суперконтинента Пангея и 2) при объяснении специфики строения Атлантического Срединного Океанического Хребта (COX) и его трансформных разломов.

1. Проблема «Истинного полярного блуждания (ТРW)»

Истинным полярным блужданием (True polar wander) называют сложное петлеобразное изменение направления оси вращения Земли относительно мантии (Sager, Koppers, 2000) или литосферы (Mitchell et al, 2021), вызванное перемещением вещества в мантии (Wikipedia).

Из механики известно, что вращение твердых тел можно охарактеризовать тремя осями моментов инерции, проходящими через центр масс тела, и вектором момента импульса тела. В свободном состоянии все вращающиеся тела стремятся занять положение, при котором ось их наибольшего (главного) момента инерции является осью их вращения и совпадает по направлению с вектором момента импульса. Если последнее условие не выполняется, то при переходе в устойчивое состояние ось вращения тела может совершать сложное возвратно-поступательное движение «polhode» (Greenwood, 1988).

Хотя Земля не является «твердым» телом, такую модель сегодня широко используют для установления движения литосферных плит (Steinberger, Torsvik, 2008; Piper, 2018; и др.). При этом полагают, что главный момент инерции Земли меняется из-за перераспределения плотностных неоднородностей в мантии, что приводит к несовпадению направления главной оси инерции с вектором углового момента Земли (Goldrreich, Toomre, 1969). Переход Земли в новое состояние устойчивого вращения сопровождается сложным перемещением ее полюса вращения – эффектом TPW.

Стандартный подход к оценке эффекта TPW заключается (Steinberger, Torsvik, 2008) в сопоставлении положения магнитного полюса Земли, установленного для плит магнитными методами, с движением этих плит в системе отсчета, отвечающей мантии Земли. Процедуру проводят в несколько приемов. Сначала по измерениям магнитными методами на разных плитах находят усредненное положение магнитного полюса, которое отождествляют с осью вращения Земли. Далее для каждой плиты строят траекторию движения полюса вращения Земли, которая рассматривается как сумма двух движений: (1) абсолютного движения плиты относительно мантии и (2) вращения мантии вокруг оси Земли (TPW). Вычитая движение плиты (1) из суммы двух движений, в системе отсчета мантии определяют изменение во времени положения земной оси (2), что дает оценку скорости и направления движения TPW.

Определение координат полюса вращения Земли – непростая теоретическая задача. Эта задача сильно осложнена тем, что плиты испытывают повороты и могут менять направление и скорость движения. Поэтому вычисления считаются надежными лишь для последних 300 млн лет, так как их ошибки быстро увеличиваются с возрастом пород.

В этой связи отметим, что расчеты никак не учитывают изменения углового момента и скорости вращения Земли под действием кометных бомбардировок, а также пренебрегают другими факторами, которые влияют на движение литосферных плит. Кроме того, изменение направления главной оси инерции Земли за время ~10⁷ лет физически спорно (Goldrreich, Toomre, 1969) из-за высокой вязкости вещества мантии.

2. Влияние силы Кориолиса на движение плит

Силой Кориолиса называют инерционную силу, действующие на объекты, движущиеся в системе отсчета, которая вращается относительно инерциальной системы отсчета. Под действием этой силы во вращающейся системе отчета объекты получают ускорение:

 $\alpha = 2[\mathbf{V} \times \boldsymbol{\omega}] = 2\mathbf{V}\boldsymbol{\omega}\sin(\boldsymbol{\varphi}), \tag{1}$

где: V – вектор скорости объекта во вращающейся системе отчета, ω – вектор угловой скорости вращения вращающейся системы отсчета относительно инерциальной системы, φ – угол между векторами V и ω . Сила Кориолиса направлена перпендикулярно плоскости векторов V и ω . В северном полушарии Земли сила Кориолиса отклоняет объекты вправо от направления их движения, а в южном – влево.

Вопрос о необходимости учета действия силы Кориолиса на движение литосферных плит поставлен автором (Баренбаум, 2019) при анализе результатов работы (Хуторской, Тевелева, 2018). Ее авторы, изучая потоки тепла вдоль девяти геотраверсов, пересекающих на разных широтах СОХ в Атлантическом, Индийском и Тихом океанах, обнаружили, что средние тепловые потоки на западном и восточном фланге геотраверсов в северном и южном полушарии различаются. В южном полушарии более высокое значение среднего теплового потока имеет западный фланг геотраверсов, а в северном полушарии – восточный фланг.

Автором показано, что сила Кориолиса действует на океанические плиты. Несмотря на геоморфологические различия дна океанов в местах измерений потоков тепла и сильные вариации самих потоков, отношение их средних значений в трех океанах по обе стороны от СОХ с увеличением широты растут по «закону синуса» (Рис. 1), отвечающему формуле (1).



Рис. 1. Отношение потоков тепла между западным и восточным крылом геотраверсов по (Хуторской, Тевелева, 2018). Обозначения: Атлантический океан (треугольники), Тихий океан Индийский (кружки), океан (квадраты). Цифры – номера Сплошная геотраверсов. линия – зависимость 1 – sin . Пунктир – правая огибающая данных измерений

При интерпретации (Рис. 1) автор высказал предположение, что под СОХ существует выступ астеносферы (или мантии), создающий высокий поток тепла на океанском дне. Движение плит под действием силы Кориолиса над выступами меняет отношение потоков тепла, измеряемых на разных крыльях геотраверсов. В крыле СОХ по направлению движения плиты тепловой поток снижается, а в противоположном крыле растет. При движении океанических плит с севера на юг, в южном полушарии средний тепловой поток в восточном крыле геотраверсов станет меньше, чем в западном крыле, а в северном полушарии – наоборот больше. При движении плит с юга на север, картина обратная.

Последующий анализ, однако, показал, что движение плит под действием силы Кориолиса требует более детального изучения. Несмотря на различия явные континентальных И основания океанических плит, есть веские образуют общую полагать, что плиты литосферную оболочку, которая автономно вращается относительно мантии. При этом литосфера и мантия имеют разные скорости вращения и их оси вращения могут не совпадать.

3. Теоретический анализ

Выразим скорость плит относительно мантии суммой скоростей $\tilde{\mathbf{V}} = \mathbf{V}' + \mathbf{V}''$, где $\mathbf{V}' -$ вектор скорости движения плит в литосферной оболочке, а $\mathbf{V}'' -$ вектор скорости движения оболочки относительно мантии. Будем также считать литосферную оболочку вращающейся системой отсчета, а мантию с закрепленной в ней земной осью (а также осью геомагнитного поля) отождествим с Землей в целом и определим, как инерциальную система отсчета.

Уместен вопрос, что вращается быстрее – мантия или литосферная оболочка? В первом случае плиты отстают от вращения мантии, а во втором ее опережают. При этом плиты не только смещаются относительно глубоких горячих точек в мантии на запад или на восток, но и под действием силы Кориолиса перемещаются также в широтном направлении.

Факты свидетельствуют, что в фанерозое скорость вращения литосферной оболочки ω_o была выше, чем скорость вращения мантия ω_m , и при этом плиты смещались на север.

Для дальнейшего рассмотрения воспользуемся следующей простейшей моделью. Пусть литосферная оболочка и мантии вращаются вокруг одной оси со скоростями $\omega_o > \omega_m$. В этом случае литосферные плиты в инерциальной системе отсчета Земли будут перемещаться на запад вдоль широты со скоростью

 $V = R \left(\omega_o - \omega_m \right) \cos \left(\varphi \right),$

(2)

(3)

а под действием силы Кориолиса приобретут ускорение по долготе $\alpha = 2R\omega_m(\omega_o - \omega_m)\cos(\varphi)\sin(\varphi),$

где R – радиус Земли, а φ – широта места

Из формулы (3) видно, что влияние силы Кориолиса на движение плит максимально на широте $\varphi = 45^{\circ}$, а на экваторе ($\varphi = 0^{\circ}$) и на полюсах ($\varphi = \pm 90^{\circ}$) эта сила на плиты не действует.



Рис. 2. Действие силы Кориолиса на плиты, движущиеся в широтном (а) и в долготном (б) направлениях в северном и в южном полушариях

Если принять, что плиты вместе с литосферной оболочкой также движутся с постоянной скоростью $V' \neq 0$ по меридиану на север (рис. 2-б), то под действием силы F_k в северном полушарии скорость плит V''уменьшится на величину $V'\omega_m \sin(\varphi)$, а в южном на ту же величину возрастет.

Данная модель носит общий характер и применима в случае, когда литосферные плиты движутся с разными скоростями и в произвольных направлениях.

Тем самым, влияние силы Кориолиса на движение плит приводит трем к важным следствиям: 1) экватор Земли является особой зоной, где плиты подвергаются напряжениям

растяжения (рис. 2-а) и сдвига (рис. 2-б); 2) направление силы Кориолиса на линии экватора испытывает инверсию; и3) влияние силы Кориолиса на движение плит максимально на средних широтах, тогда как на экваторе и на полюсах Земли сила F_k действовать перестает.

4. Апробация модели

Влияние силы Кориолиса на движение океанических и континентальных литосферных плит рассмотрим на двух примерах (Wikipedia). Первый касается особенностей строения Атлантического срединного океанического хребта и его трансформных разломов (рис. 3), а второй связан с обсуждением последовательности распада суперконтинента Пангеи (рис. 4).



Рис. 3

На обоих рисунках имеются важные детали, которые свидетельствуют, что вращение литосферной оболочки и действие силы Кориолиса могут существенно влиять на движение океанических и континентальных плит. Этими деталями на рис. 3 являются:

1. Изгиб в западную сторону осевой линии СОХ на средних широтах в северном и южном полушариях. Следуя формуле (3), этот изгиб мы объясняем более высокой скоростью движения этих участков СОХ под действием силы Кориолиса (рис. 2-а). Мы полагаем, что градиент силы Кориолиса $F_k(\varphi)$ создает в СОХ напряжения сдвига, которые деформируют и разрывают осевую линию COX, приводя к образованию трансформных разломов.

2. Слабое развитие трансформных разломов Атлантического СОХ на высоких северных и южных широтах. Согласно формуле (3) этот факт можно связать с уменьшением действия силы Кориолиса на плиты при приближении к северной и южной полюсной зоне ($\phi \approx 90^{\circ}$).

3. Изменение угла наклона трансформных разломов к линии экватора, а также к оси СОХ при переходе через экватор. Если на экваторе трансформные разломы идут вдоль линии $\varphi = 0^{\circ}$, то с увеличением широты φ угол наклона разломов к экватору в северном полушарии растет в положительную сторону, а в южном полушарии в отрицательную. Эту особенность мы объясняем разнонаправленным действием на плиты силы Кориолиса (рис. 2-а).

4. В результате движения литосферной оболочки на север (рис. 2-б), в момент раскрытия Атлантического океана экватор Земли по Африканской плите проходил южнее, чем сейчас. Этот вывод подтверждают палеореконструкции последовательных стадий фрагментации суперконтинента Пангея, установленных ТРW методом (рис. 4). Мы видим, что за последние 250 млн лет Африканская плита значительно сместилась к северу. Если ранее эта плита была южнее экватора (рис. 4), то сегодня ее большая часть располагается в северном полушарии.

Полагая картину распада суперконтинента Пангеи (рис. 4) достоверной, а также приняв во внимание выше сделанные заключения и результаты работ (Баренбаум, 2010, 2019, 2022), предложим теперь свою интерпретацию стадий фрагментации этого суперконтинента.

Главный наш вывод состоит в том, что распад суперконтинента Пангеи (рис. 4) является следствием ряда бомбардировок Земли галактическими кометами (Баренбаум, 2010). Начало распада Пангеи положила мощная кометная бомбардировка на границе перми и триаса 250 млн лет назад, которая пришлась на область центральных широт земного шара, вызвав Киммерийский тектонический цикл Вильсона.

Суперконтинент Пангея сначала раскололся по линии экватора, который проходил тогда южнее, чем сейчас, через сочленение четырех крупных литосферных плит, ставших позднее Африканским, Евроазиатским, Североамериканским и Южноамериканским континентами. Показательно, что изначально Пангея раскололась на две части: северную – Лавразию и южную – Гондвану вдоль экватора, как линии наибольших разрывных (рис. 2-а) и сдвиговых (рис. 2-б) напряжений. Далее, двигаясь на север, Лавразия и Гондвана отодвигаются силой Кориолиса (рис. 2-б) от экватора, образуя океан Тетис. Окончательно Лавразия и Гондвана разделились при кометной бомбардировке 200 млн лет назад на границе триаса и юры.

Следующая интенсивная кометная бомбардировка произошла на границе юры и мела 145 млн лет назад. Область максимальных падений комет тогда заметно сместилась в южное полушарие. Как следствие, в этом полушарии активизируется распад Гондваны, которая делится на 2 блока: Южная Америка-Африка и Антарктида-Индия-Австралия. Затем ≈120 млн лет назад от первого блока силой Кориолиса отрывается Южная Америка, что вызывает открытие южной части Атлантического океана. А от второго блока отпадает Индия, которая быстро движется на север. Вслед за ней от Австралии отделяются Новая Зеландия и другие острова. Тогда же между Африкой, Антарктидой и Индией зарождается Индийской океан.

Еще более значительные перемещения плит создает кометная бомбардировка на границе мела и палеогена 67 млн лет назад. Вследствие этой бомбардировки многие плиты заметно меняют направления и скорости своих движений, сохранившиеся до настоящего времени.

Изложенный сценарий фрагментации суперконтинента Пангея, учитывающий действие на плиты силы Кориолиса, позволяет придать TPW феномену альтернативное физическое истолкование. Автор полагает, что «полярное блуждание» совершают не геомагнитная ось и ось вращения земного шара, а полюс вращения литосферной оболочки Земли. В этом случае не исключено, что при надлежащем выборе полюса вращения литосферной оболочки наша модель окажется в состоянии объяснить движение плит на запад и на север одновременно.

Заметим также, что в условиях падений галактических комет, бомбардирующих Землю под разными углами к ее оси, изменить положение полюса вращения литосферной оболочки много легче, чем оси вращения Земли в целом. К тому же падения комет, как правило, слабо влияют на кинетический момент вращения Земли, что приводит к прецессии земной оси, а не к изменению направления вектора кинетического момента земного шара.

Выводы

- Так называемое «Истинное полярное блуждание» следует относить не к оси вращения Земли, а к полюсу вращения ее литосферной оболочки (или большой части этой оболочки).
- Литосферная оболочка, в которой образуются, взаимодействуют и перемещаются по астеносфере с разными скоростями и в разных направлениях «старые» континентальные и «молодые» океанские плиты, автономно вращается относительно

мантии, меняя угловую скорость и полюс своего вращения под действием бомбардировок галактическими кометами.

- При реконструкции движений плит при TPW подходе точность решения этой задачи во многом зависит от надежности выбора системы отсчета, для которой по палеомагнитным данным рассчитывают траекторию «кажущегося полярного блуждания» полюса вращения Земли. Теоретическое построение этой траектории весьма сложно и вносит большие ошибки в конечный результат.
- В нашем подходе к интерпретации TPW феномена также введены две системы отсчета. Одна отождествляется с вращением Земли (мантии), а вторая – с литосферной оболочкой. Первая система четко определена. Тогда как вторую систему обязательно следует выбирать с учетом действия силы Кориолиса на движущиеся литосферные плиты.

Автор полагает, что учет действия силы Кориолиса позволит более осознанно выбирать плиты, по которым во вращающейся системе отсчета можно будет магнитными методами определять траекторию «блуждания» полюса вращения литосферной оболочки, что в итоге откроет возможность повысить точность количественной интерпретации TPW феномена.

Однако эта возможность, безусловно, нуждается в детальном изучении и обосновании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Баренбаум А.А. (2010) Галактоцентрическая парадигма в геологии и астрономии. М.: ЛИБРОКОМ., 546 с.
- 2. Баренбаум А.А. (2019) Смещение тепловых потоков в срединных океанических хребтах силой Кориолиса // Геология морей и океанов. Т.V. М.: ИО РАН С. 37–40.
- Баренбаум А.А. (2022) Суперконтинентальная цикличность как следствие бомбардировок Земли галактическими кометами в спиральных рукавах Галактики // Труды ВЕСЭМПГ-2022 / Отв. редактор О.А. Луканин, – М: ГЕОХИ РАН, С. 258–264.
- 4. Божко Н.А. (2009) Суперконтинентальная цикличность в истории Земли // Вестн. МГУ. Сер. геол. № 2. С. 13–28.
- 5. Божко Н.А. (2011) О двух типах суперконтинентальных циклов // Вестн. МГУ. Сер. геол. № 5, С. 15–24.
- 6. Хуторской М.Д., Тевелева Е.А. (2018) Асимметрия теплового потока на срединноокеанических хребтах в Северном и Южном полушариях Земли // Георесурсы. 20(2), С. 122–132.
- Barenbaum, AA. (2022) Measuring the precession period of Solar System ecliptic plane using Galactic model // The 13 Moscow Solar System Symposium (October 10–14, 2022) Book of abstracts. Moscow: Space Research Institute RAS. 13MS3-GP-PS-04, 211–214.
- 8. Greenwood, D.T. (1988) Principles of Dynamics. Prentice-Hall. 552 p
- 9. Goldrreich, P., Toomre, A. (1969). Some more remarks on polar wandering // J. Geophysical Research, V.74, No 10, 2555–2567.
- 10. Mitchell, R.N et all. (2021) A Late Cretaceous true polar wander oscillation // Nature Communications. V. 12(1).
- 11. Piper, J.D.A. (2018) Dominant Lid Tectonics behavior of continental lithosphere in Precambrian times: Palaeomagnetism confirms prolonged quasi-integrity and absence of supercontinent cycles // Geoscience Frontiers. V.9, Is.1, 61–89.
- 12. Sager, W.W., Koppers, A.A.P. (2000) Late Cretaceous Polar Wander of the Pacific Plate: Evidence of a Rapid True Polar Wander Event // Science. V.287, Is. 5452, 455–459.

- 13. Steinberger, B., Torsvik, *T.H.* (2008) Absolute plate motions and true polar wander in the absence of hotspot tracks // Nature. V.452 (7187), 620–623.
- 14. Wikipedia https://ru.wikipedia.org/wiki/ (дата обращения: 24.03.2023).

ROTATION OF EARTH'S LITHOSPHERE SHELL RELATIVE TO MANTLE: A NEW EXPLANATION OF «TRUE POLAR WANDER» PHENOMENON, PARTICIPATION OF THE CORIOLIS FORCE IN LITHOSPHERE PLATES MOVEMENT

Barenbaum A.A.

Oil and Gas Research Institute RAS, Moscow azary@mail.ru

Abstract. Earth's lithosphere is considered as a convective shell of our planet rotating relative to the mantle, in which continental and oceanic lithospheric plates are formed, move along asthenosphere and interact. Based on this hypothesis, a model has been constructed that allows: 1) to reveal the Coriolis force influence on movement of lithospheric plates, and 2) to offer an alternative to the generally accepted explanation for the «true polar wander» phenomenon. It is shown that this phenomenon is caused by changes in orientation not of Earth's rotation axis, but of the rotation axis of its lithospheric shell, which rotates at a higher angular velocity than mantle and Earth as a whole. The model has been tested in the analysis of the Pangaea supercontinent breakup, and also used to explain the specifics of the Mid-Atlantic Ridge structure and its transform faults.

Keywords: true polar wander phenomenon, lithospheric shell, Coriolis force influence on plate movement

УДК 551.14:554.015.4

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛУННЫХ МОРСКИХ БАЗАЛЬТОВ «ЛУНЫ-16» И «СНАNG'E-5»

Демидова С.И., Рязанцев К.М., Кононкова Н.Н.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва demidova.si@yandex.ru

Аннотация. Образцы реголита «Луны-16» и «Chang'E-5» содержат значительное количество фрагментов морских среднетитанистых высокоалюминиевых базальтов. Несмотря на отдаленное расположение и различия в возрасте, они обладают удивительным сходством как минералогопетрографических характеристик, так и химического состава, что может указывать на подобие параметров кристаллизационного процесса таких пород. Минералого-петрографические особенности базальтов «Луны-16» и «Chang'E-5» свидетельствуют об их родстве с высокотитанистыми базальтами «Apollo-11 и -17»

Ключевые слова: реголит, лунные образцы, лунные породы, морские базальты

В 2020 году после 45-летнего перерыва китайской станцией «Chang'E-5» были доставлены образцы лунного реголита из морского района Рюмкер западной части Океана Бурь. Основным компонентом образца являются среднетитанистые высокоалюминиевые базальты, обладающие самым молодым возрастом кристаллизации среди всех морских базальтов ~ 2 млрд. лет (Che et al., 2021; Li et al., 2021). Ранее исследования образца реголита «Луны-16» также показали преобладание среднетитанистых, выскоалюминиевых базальтов в районе посадки (Тарасов и др, 1974), однако их возраст значительно старше и составляет ~ 3.4 млрд. лет (напр., Papanastassiou, Wasserburg, 1972). В связи с этим представляет интерес сравнительная характеристика базальтов сходного типа. доставленных из отдаленно расположенных районов Луны и характеризующих различные этапы лунного магматизма, а также их сравнение с основными типами морских базальтов.

Образцы и методы исследования

Методами стандартной оптической и электронной микроскопии изучен аншлиф, содержащий фрагменты базальтов «Луны-16». В ходе работы было исследовано 10 частиц базальтов из фракции 0.45–0.9 мм пробы 1608. Химический состав минеральных фаз лунных пород определялся с помощью микрозонда Cameca SX-100 (ГЕОХИ РАН) при напряжении 25 кВ и силе тока 30 нА. Диаметр пучка составил 3 мкм. Для уточнения фазового состава пород проводилось картирование поверхности в рентгеновских лучах ряда элементов при напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 15 мм на приборе TESCAN MIRA 3 FEG (ГЕОХИ РАН), оборудованном энергодисперсионным анализатором. Данные о составе минеральных фаз морских базальтов, доставленных миссией «Chang'E-5» взяты из следующих работ (Che et al., 2021; Tian et al., 2021; He et al., 2022); доставленных миссиями «Apollo» из базы данных лунных минералов (MoonDB).

Результаты

Изученные фрагменты реголита «Луны-16» относятся к группе среднетитанистых, выскоалюминиевых базальтов. Это мелкозернистые породы (100–300 мкм) с офитовой структурой, главными породообразующими минералами которых являются плагиоклаз (An₇₁₋₉₅), клинопироксен (Wo₁₃₋₄₁En₄₋₄₉) (Рис. 1а), оливин (Fo₂₋₆₆) (Рис. 1б) и ильменит. Второстепенными фазами являются минералы группы шпинели, троилит, фаза кремнезема. Нередко в интерстициях между кристаллами главных породообразующих

минералов имеются участки позднего мезостазиса, в котором присутствуют K-Al-Si стекло, калиевый полевой шпат, фаялит, железистый пироксен, оксиды Fe и Ti (ульвашпинель и ильменит), троилит, фаза кремнезема, фторапатит, мерриллит, фазы Zr (цирконолит и бадделеит).



Рис. 1. Состав пироксена (а) и оливина (б) морских базальтов «Луны-16» (черные и серые значки) и «Chang'E-5» (зеленым цветом) (Che et al., 2021; Tian et al., 2021; He et al., 2022). Для сравнения показаны вариации составов минералов в высокотитанистых базальтах «Apollo-11 и - 17» (голубым цветом), низкотитанистых базальтах «Apollo-12 и -15» (розовым цветом) и КREEP базальтах «Apollo-14» (оранжевым цветом) (Moon DB).

Дискуссия

Размер зерен и текстурные характеристики базальтов «Луны-16» предполагают, что они охлаждались быстрее, чем большинство базальтов «Apollo», и приблизительно с такой же скоростью, как и базальты «Chang'E-5» (Valenciano et al., 2021; Neal et al., 2022; Webb et al., 2021, 2022). Существенные отличия от других лунных морских базальтов проявлены в составе минералов (Рис. 1а, б), исключение составляет плагиоклаз, который демонстрирует один из самых широких дапазонов состава среди всех морских базальтов, однако г.о. соответствует наблюдаемому в высокотитанистых базальтах «Apollo-11 и -17» и среднетитанистых базальтах «Chang'E-5».

Пироксен исследованных фрагментов значительно варьирует по железистости, как и в других морских базальтах, но в целом он обладает более железистым составом по сравнению с низкотитанистыми, высокотитанистыми и КREEP базальтами районов посадки Apollo и демонстрирует значительное сходство с пироксеном базальтов «Chang'E-5» (рис. 1a) (Che et al., 2021; Tian et al., 2021; Не et al., 2022). Изменение содержаний второстепенных элементов в пироксене и их соотношений с ростом железистости является важным петрогенетическим индикатором кристаллизационного процесса. Тот факт, что соотношение Al/Ti остается постоянным во всем диапазоне железистости пироксена указывает на то, что в базальтах «Луны-16» и «Chang'E-5» кристаллизовались одновременно пироксен, плагиоклаз и ильменит по мере фракционирования расплава. Такой тренд наблюдается в высокотитанистых базальтах «Apollo-11 и -17» и, напротив, отсутствует в низкотитанистых базальтах «Apollo-12 и -15», а также KREEP базальтах «Apollo-14» (рис. 2а). На графиках зависимости содержаний Ti и Al, а также соотношений Ti/(Ti + Cr) от железистости пироксена также наблюдается сходство с высокотитанистыми базальтами, отличаясь лишь отсутствием разновидностей с высоким содержанием Ті и Аl, распространенных в HT базальтах (рис. 26, в). По сравнению с базальтами «Chang'E-5» некоторое различие наблюдается лишь в содержании Cr, и соответственно соотношении Ti/(Ti+Cr) в пироксенах по мере роста их железистости (рис. 2г), что вероятно объясняется ранней кристаллизацией Ti-Al хромита, что не было описано в базальтах «Chang'E-5» (Tian et al., 2021).



Рис. 2. Содержания второстепенных элементов и их соотношений (в ф.ед.) в пироксене морских базальтов «Луны-16» (черные и серые значки) и «Chang'E-5» (зеленые круги) (Che et al., 2021; Tian et al., 2021; He et al., 2022) в зависимости от железистости (Fe/(Fe+Mg)): a) Al/Ti; б) Ti; в) Al; г) Ti/(Ti+Cr). Показаны поля составов высокотитанистых базальтов «Apollo-11 и -17» (голубым цветом), низкотитанистых базальтов «Apollo-12 и -15» (розовым цветом) и KREEP базальтов «Apollo-14» (оранжевым цветом) (Moon DB).

Ядра крупных вкрапленников оливина более магнезиальны (Fo₆₀₋₆₇), чем ядра сосуществующих кристаллов пироксена (магнезиальность 48-55) во фрагментах оливиновых базальтов «Луны-16». Это может свидетельствовать о том, что оливин наряду с Ti-Al хромитом являются самыми ранними кристаллизующимися фазами в отличие от базальтов «Chang'E-5», большинства описанных которые демонстрируют противоположные соотношения, подразумевающие, что в этих образцах пироксен является первой кристаллизующейся фазой (Che et al., 2021; Tian et al., 2021). Однако присутствие редких частиц базальтов «Chang'E-5» с ранними вкрапленниками оливина также отмечалось (He et al., 2022). Несмотря на небольшие расхождения, оливины базальтов «Луны-16» и «Chang'E-5», как правило, более железистые, чем В низкотитанистых и высокотитанистых базальтах «Apollo» (Рис. 1б).

Таким образом, несмотря на различия в возрасте изученные фрагменты «Луны-16» идентичны базальтам «Chang'E-5» и демонстрируют петрогенетическое сходство именно с высокотитанистыми, а не с низкотитанистыми базальтами «Apollo».

Заключение. Сходство минералого-петрографических характеристик и химического состава преобладающих типов базальтов в районах отбора проб «Луны-16» и «Chang'E-5» предполагает их образование в результате близповерхностного фракционирования их родительских расплавов в сходных условиях, что может указывать на универсальность вулканизма подобного типа в разных районах Луны, проявленных не только в период интенсивного излияния базальтов, но и значительно позднее. Минералого-петрографические особенности базальтов «Луны-16» и «Chang'E-5» свидетельствуют об их родстве с высокотитанистыми базальтами «Apollo-11 и -17».

Источники финансирования: Госзадание ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Тарасов Л.С., Шевалеевский И.Д., Назаров М.А. Петрографо-минералогическое исследование магматических пород из Моря Изобилия. В сб. Лунный грунт из Моря Изобилия (Под ред. Виноградова А.П.). М.: Наука. 1974. С.129–147.
- 2. Che X., Nemchin A.A., Liu D., et al. Age and composition of the youngest basalts on the Moon returned by the Chang'e-5. Science. 2021. V. 374. 6569
- 3. 3. He Q., Li Y., Baziotis I. et al. 2022. Detailed petrogenesis of the unsampled Oceanus Procellarum: The case of the Chang'e-5 mare basalts. Icarus. V. 383.
- 4. Li Q.L., Zhou Q., Liu Y. et al. Two-billion-year-old volcanism on the Moon from Chang'e-5 basalts. Nature. 2021. V.600. P. 54–58.
- 5. Moon Data Base MoonDB Search (http://search.moondb.org/)
- 6. Neal C.R., Valenciano J.L., Che X., et al. 2022. Crystal size distribution of ilmenite in Chang'e-5 basalt clasts. Lunar Planet. Sci. Conf. 53, Abs. #2353
- 7. Papanastassiou, D.A., Wasserburg, G.J., 1974. Rb-Sr age of Luna 16 basalt and the model age of lunar soil, In: Lunar soil from Sea of Fertility, Nauka Publishing House, Moscow, p. 471–477.
- 8. Tian H.C., Wang H., Chen Y. et al. Non-KREEP origin for Chang'e-5 basalts in the Procellarum KREEP Terrane. Nature. 2021. V. 600. P. 59–63
- 9. Valenciano J.L., Neal C.R., Demidova S.I. Crystal size distribution of ilmenite in basalts clasts from Luna16. Lunar Planet. Sci. Conf. 48. 2021. Abs. #1750.
- 10. Webb S., Neal C.R., Demidova S.I. Crystal size distribution of plagioclase in basalts grains from Luna16. Lunar Planet. Sci. Conf. 48. 2021. Abs. #2563.
- 11. Webb S., Neal C.R., Che X., et al. 2022. Crystal size distribution of plagioclase in basalt fragments from Oceanus Procellarum recovered by Chang'e-5. Lunar Planet. Sci. Conf. 53, Abs. #2896

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF LUNAR MARE BASALTS FROM LUNA-16 AND CHANG'E-5 SITES

Demidova S.I., Ryazantsev K.M., Kononkova N.N.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow demidova.si@yandex.ru

Abstract. The Luna-16 and Chang'E-5 regolith samples contain a significant number of medium-Ti high-Al mare basalts. Despite their remote location and age differences, they have a surprising similarity of both mineralogical, petrographic characteristics and chemical composition, which may indicate the identical conditions of their crystallization processes. Mineralogy and petrography of the Luna-16 and Chang'E-5 basalts indicate their affinity with the high-Ti suite basalts of Apollo-11 and -17.

Keywords: regolith, lunar samples, lunar rocks, mare basalts

УДК 523.64

КОСМОХИМИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ НА МОДЕЛИ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ ТЕЛ ГЛАВНОГО ПОЯСА АСТЕРОИДОВ

Дорофеева В.А.

Институт геохимии и аналитической химии Российской академии наук, Москва, Россия Dorofeeva@geokhi.ru

Аннотация. Происхождение водосодержащих тел Главного пояса астероидов тесно связано с процессами образования и эволюции ранней Солнечной системы, а также с происхождением летучих на внутренних планетах. В работе кратко изложены наиболее важные результаты экспериментальных исследований последних лет, анализ которых позволяет критически оценить предлагаемые в литературе модели образования водосодержащих тел Главного пояса астероидов и вновь вернуться к вопросу о происхождении тел, явившихся наиболее вероятными источниками воды и других летучих на Земле.

<u>Ключевые слова: эволюция ранней Солнечной системы, Главный пояс астероидов,</u> водосодержащие тела, источники воды на Земле, космохимические ограничения на модели

Главный пояс астероидов (ГПА) расположен между орбитами Марса и Юпитера, от 2.1 до ~ 4 а.е. Его происхождение, строение и состав тесно связаны с вопросами образования и эволюции ранней Солнечной системы, происхождения летучих на внутренних планетах, в том числе воды на Земле. ГПа содержит несколько классов водосодержащих объектов, расположенных в центре и главным образом на его периферии. Они объединяются в группу оптически темных с низким альбедо углеродных астероидов – группу С (в классификации по Толену), которая включает в себя объекты нескольких спектральных классов – С, В, F, G, P и D. В рамках поставленной задачи нам особенно интересны некоторые из них.

Объекты спектрального класса C – включают предполагаемые родительские тела углистых СО и СV хондритов содержанием воды ≤ 5 мас. %, а также СІ и СМ с содержанием воды ~10–15 мас. %. Доминируют в среднем (~2.5 а.е) и внешнем регионе Главного пояса (> 3 а.е.) (Alexander et al., 2018).

Объекты спектрального класса G, к которому принадлежит астероид / карликовая планета Церера – крупнейший астероид Главного пояса, расположен на $r \square 2.8$ а.е. Отличительной особенностью состава поверхности Цереры является присутствие на ней солей аммония – в основном аммонийных филлосиликатов (de Sanctis et al. 2015) и локально наблюдаемого NH₄Cl (Raponi et al., 2019), которые в астероидах C класса, а также в веществе углистых хондритов не фиксируются.

Объекты спектрального класса $P \ u \ D$ – наиболее древние, малоизменённые тела с очень низким альбедо. В состав последних помимо силикатов и органических соединений может входить лед H₂O. Сосредоточены во внешнем регионе ГПа с максимальным сосредоточением на гелиоцентрическом расстоянии ~ 4 а. е.

Кометы ГПа – одно из самых значительных астрономических открытий последних десятилетий. В настоящее время их известно около 20-ти, бо́льшая часть из которых имеет радиус ядра менее 1 км и низкое альбедо $p_R <~ 0.05$. В перигелии и после его прохождения у них наблюдается главным образом пылевая активность (например, Busarev et al., 2018), но у некоторых из них, например, у 238P/Read, наблюдалась и газопылевая активность, где в качестве газа выступали пары воды, причем никаких иных летучих, в том числе и CO_2 в коме обнаружено не было (Kelley et al., 2023). Кометы Главного пояса, как правило, динамически связаны *с семействами астероидов*, образующихся в результате катастрофических разрушений более крупных родительских тел.

Один из основных вопросов, рассматриваемых в современной астрономии – где столь разные по содержанию воды и других летучих тела могли образоваться и как они попали в Главный астероидный пояс? В данной работе делается попытка подойти к решению, используя космохимические данные и вытекающие из них ограничения.

Последние два десятилетия принято считать, что основным источником воды на Земле и Венере были водосодержащие объекты ГПа, в частности родительские тела СІ и СМ хондритов (Alexander et al., 2012). Этот вывод поддерживается современными динамическими моделями ранней Солнечной системы (см. ниже), но решающим аргументом явилось совпадение изотопного состава водорода океанической воды Земли (согласно VSMOW, $D/H_{H2O} = 1.56 \times 10^{-4}$) и водосодержащих глинистых минералов примитивных углистых хондритов СІ и СМ. Валовое содержание воды в термически неметамерфизованных СМ хондритах оценивается ≈ 11.2 мас.% ($D/H_{H2O}=1.15\pm0.18\cdot10^{-4}$), а в СІ оно составляет ≈ 17.5 мас.% (Garenne et al., 2014), $D/H_{H2O}=1.55\pm0.02\cdot10^{-4}$ (Alexander et al., 2018). Эти оценки были получены более 50-ти лет назад, когда условия сбора и хранения метеоритног о вещества не отвечали в полной мере их особенности практически мгновенно сорбировать воду из окружающего воздуха. Но в последние годы благодаря зафиксированным падениям таких СМ хондритов, как Mukundpura (6.06.2017), Aguas Zarcas (23.04.2019, $D/H_{H2O}=1.43\cdot10^{-4}$), Paris (13.02.2023, $D/H_{H2O}=1.55\cdot10^{-4}$) эти данные были подтверждены.

Весь комплекс исследований выявил две существенные особенности вещества СІ и СМ хондритов, позволяющие делать некоторые генетические выводы. Во-первых, в них азот присутствует только в составе органических соединений, а во-вторых, вода в свободной форме полностью отсутствует. Но она входит в состав соединений, образовавшихся в результате гидротермальных процессов, происходивших внутри родительских тел этих хондритов при плавлении H_2O_{ned} в результате выделения радиогенного тепла ²⁶Al ($\tau_{1/2}$ =0.72 млн. лет). Такие процессы были возможны, поскольку аккреционный возраст родительских тел указанных примитивных хондритов, оцененный по величине ϵ^{54} Cr, составляет 3.5+0.7/–0.5 млн. лет для CM+ Tagish Lake и 3.6 ± 0.5 млн. лет после образования CAIs для CI хондритов (Sugiura, Fujiya, 2014).

Особую ценность представляет доставленное на Землю в конце 2020 г. вещество богатого углеродом околоземного астероида группы Апполона (162173) Ryugu, спектральные свойства которого близки таковым для CI хондритов. Анализ вещества Рюгу показал, что, как и в веществе CI хондритов, в нем присутствуют карбонатные минералы, магнетит, а силикаты в его составе практически полностью гидратированы. Свободная вода в составе вещества Рюгу также не была обнаружена (Greenwood et al., 2022). Все это свидетельствует о глубоких гидротермальных процессах, проходивших в родительском теле астероида. Значение D/H_{OH} = $(1.65\pm0.19)\cdot10^{-4}$ (Nagashima et al., 2023), а соотношение изотопов состав кислорода ($^{17}O/^{18}O$) в гидроксильной группе вещества астероида Рюгу перекрывается с таковым для CI хондритах. Эти данные говорят о том, что родительское тело Рюгу по составу и времени аккумуляции было близко родительским телам CI хондритов.

Масса воды на Земле, даже с учетом предположения о существовании ее внутреннего резервуара по массе в 5–7 раз превышающей массу океана, составляет не более 0.2 % массы планеты, поэтому аккреция 2–4 мас.% СІ- или СМ-подобного материала может удовлетворить балансу воды на Земле (Alexander et al. 2018).

В последние годы было проведено непосредственное изучение астероидов спектрального класса С. В частности было измерено валовое содержание связанной воды в породах внешних слоев крупнейших астероидов (с D > 50 км) с помощью космического ИК телескопа AKARI, работавшего в диапазоне 2.75–2.8 мкм. Выбранный диапазон исключал возможность завышения результата за счет учета льда воды, занесенного на поверхность астероида кометными источниками. Было установлено, что крупнейшие

астероиды оптического класса C, содержат воды значительно меньше нежели в CI и CM хондриты, в среднем 4.5 мас.% (Beck et al., 2021), и потому указанные астероиды вряд ли могли являться их родительскими телами.

Здесь вполне уместно рассмотреть вопрос о снижении содержания воды в исследуемом внешнем слое за счет выветривания поверхности. Оно может происходить, например, под влиянием потока солнечного ветра или жесткого межгалактического облучения. Но в обоих случаях в потоке будут присутствовать ионы H⁺ и они, как было нами показано ранее (Базилевский и др., 2022), при взаимодействии с силикатами разорвут связи Si=O с образованием гидросиликатной группы – Si-OH. Таким образом, облучение поверхности только увеличит содержание связанной воды в поверхностных слоях любого силикатного тела. Более сложный вопрос, что будет происходить при микроударах тел разного состава. При каких скоростях и каких соотношениях масс ударника и мишени локального нагрева будет достаточно для разложения водосодержащих фаз, ведь даже при гравитационном удержании образовавшейся воды она не учитывалась инструментами AKARI поскольку спектральные измерения в диапазоне 3.07 мкм предусмотрены не были. Мы надеемся в ближайшем будущем количественно рассмотреть этот вопрос.

Вместе с тем, в исследуемом интервале гелиоцентрических расстояний AKARI обнаружил несколько темных углеродсодержащих астероидов, принадлежащих к другим оптическим классам и содержащим существенно большее количество связанной воды. Это астероид (13) Egeria, принадлежащий к классу G (q/Q=2.4/2.8 a.e., D=203 км), в котором содержание воды, входящей в гидратированные минералы, оказалось 10.5–11.5 мас. %, астероид (106) Diona (q/Q=2.6/3.7 a.e., D=153 км) с содержанием связанной воды более 12 мас. %, а также астероид (140) Siwa, относящийся к спектральному классу P с содержанием связанной воды более 10 мас. % (q/Q=2.1/3.3 a.e., D=111 км). Начальный размер планетезималей весьма важен, поскольку, каменно-ледяное тело должно было быть не менее 50 км в диаметре, чтобы радиогенное тепло ²⁶Al могло удерживаться в их недрах и указанные астероиды полностью удовлетворяют этому условию. Приведенные выше данные позволяют нам предположить, что именно углистые астероиды класса G, а возможно и P вероятно были родительскими телами CI и CM хондритов и основными источниками воды на Земле.

Возможное происхождение водосодержащих тел Главного пояса астероидов

На рис. 1 показано радиальное распределение максимальных температур в околосолнечном протопланетном газопылевом аккреционном диске (небуле) в разные моменты времени его эволюции, полученное в (Дорофеева, Макалкин, 2004). Время существования газа в диске условно принято в 10 млн. лет, но может быть кратно уменьшено, т. к. это самосогласованная, но квазистационарная модель, в которой внешними параметрами, определяющими условия в диске, являлись зависимость светимости молодого Солнца от времени и главное – изменение значения аккреционного потока на Солнце, зависимость последнего параметра от времени чисто условна.

Из Рис. 1 видно, что конденсация паров воды из газа небулы и образование Н₂О_{лед}, который мог аккрецироваться прототелами астероидов, то она, согласно термодинамической модели, могла происходить не ранее, чем через 4-5 млн. лет с начала эволюции Солнечной системы (черный квадрат, отвечающий вертикальной линии на 3 а.е. (MBA - Main Asteroid Belt). Если учесть кинетические ограничение на процесс конденсации, главное из которых, необходимая значительная степень пересыщения относительно H₂O_{газ}, время начала конденсации, а, следовательно, и аккреции H₂O_{лед} еще увеличивается, что накладывает запрет на протекания каких-либо реакций с участием воды внутри образовавшихся каменно-ледяных планетезималей из-за относительно небольшого времени полураспада ²⁶Al.



Рис. 1. Радиальное распределение максимальных температур в околосолнечном протопланетном газопылевом аккреционном диске в разные моменты времени его эволюции (Дорофеева, Макалкин, 2004).

Из этого следует, что водосодержащие тела должны были образоваться на бо́льших радиальных расстояниях, например, вблизи Имеющиеся орбиты Юпитера. экспериментальные данные указывают на то, что Европа – один из крупных регулярных спутников Юпитера – содержит значительное количество воды, но не содержит никаких иных летучих, например СО2 NH₃. т. е. аккумуляция или

происходила при T > 90К, что, согласно модели, соответствует времени 1.5–2 млн. лет для аккумуляции ядра планеты-гиганта и соответственно 3–3.5 млн. лет для его регулярных спутников.

Что касается возможного региона образования Цереры и подобных ей астероидов, таких как, например, Фемида, то здесь основное космохимическое ограничение – это присутствие в их составе аммиака температура конденсации которого из газа солнечного состава ≤ 70 К (Дорофеева, 2023). Поскольку это частично дифференцированные тела (Церера по гравитационным данным KA Dawn (Park et al., 2016), а Фемида по различиям в составе членов ее семейства), их образование должно было начаться достаточно рано, например, оно могло произойти в регионе образования Сатурна, согласно результатам, на Рис. 1. Это предположение поддерживается тем фактом, что спутники Сатурна Титан и Энцелад содержат в своем составе и CO₂ и NH₃ (данные KA аппарата Cassini).

Динамические возможности транспортировок тел астероидных размеров из дальних регионов в область ГПа и далее к Земле и Венере оценивалась в ряде работ. Так в (McKinnon et al., 2008, 2012) в рамках the Nice model был рассмотрен захвата ГПа планетезималей, принадлежавших транс-нептуновому планетезимальному диску, из которого эти тела были выброшены внутрь диска в период его динамической нестабильности после удаления из него газа. Существует также ряд динамических моделей, описывающих захвата в главный пояс планетезималей, образовавшихся в регионе планет-гигантов на стадии их аккреции). В последнем случае планетезимали могли быть имплантированы из области Юпитера-Сатурна сочетанием воздействия нескольких факторов – роста планет-гигантов, орбитальной дестабилизации, гравитационного рассеяния и аэродинамического газового сопротивления (Raymond, Izidoro, 2017; Raymond, Nesvorny 2020). Имплантация ГПа тел, образовавшихся за орбитой Сатурна в период после формирования планет-гигантов была недавно рассмотрена в (de Sousa et al., 2022). Подробный анализ динамических моделей выходит за рамки данной работы и будет проведен позднее. Здесь же отметим, что имевшееся ранее ограничение на значения D/H_{H2O}, связанное с Главным поясом астероидов (см. выше), теперь практически снято в связи с обнаружением у ряда комет, ядра которых образовались в транснептуновом регионе, изотопного состава водорода в молекулах воды близкое земному; возможная причина этого обсуждается в (Дорофеева, 2022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Базилевский А.Т., Креславский М.А., Дорофеева В.А., Ли Юань, Фанг ЛиГанг. Ударная переработка реголита в полярных регионах Луны // Астрономический вестник. 2022. Т. 56. № 3. С. 1–9.
- 2. Дорофеева В.А., Макалкин А.Б. Эволюция ранней солнечной системы. Космохимические и физические аспекты. М.: Едиториал УРСС. 204. 288 с.
- 3. Дорофеева В.А. Роль радиального транспорта при формировании малых тел внешней Солнечной системы. Астрономический вестник. Исследование Солнечной системы. 2002. Т. 56. № 3. 168–182.
- 4. Alexander C.M.O.D., Bowden R., Fogel M.L., Howard K.T., Herd C.D.K., Nittler L.R. The provenances of asteroids, and their contributions to the volatile inventories of the terrestrial planets // Science. 2012. V.337. Is. 6095. P. 721.
- 5. Alexander C.M.O'D., McKeegan K.D., Altwegg K. Water Reservoirs in Small Planetary Bodies //Meteorites, Asteroids, and Comets. Space Sci Rev. 2018. V.214. Is.1. article id.36. 47 pp.
- 6. Beck P., Eschrig J., Potin S., Prestgard T., Bonal L., Quirico E., Schmitt B. «Water» abundance at the surface of C-complex main-belt asteroids //Icarus. 2021. V.357. article id. 114125.
- Busarev V.V., Makalkin A.B., Vilas F., Barabanov S.I., Scherbina M.P. New candidates for active asteroids: Main-belt (145) Adeona, (704) Interamnia, (779) Nina, (1474) Beira, and near-Earth (162,173) Ryugu // Icarus. 2018. V. 304. P. 83–94.
- 8. de Sanctis, M.C., Ammannito, E., Raponi, A., et al. Ammoniated phyllosilicates with a likely outer Solar System origin on (1) Ceres // Nature, 2015, V.528, 241–244.
- 9. Garenne A., Beck P., Montes-Hernandez G., Chiriac R., Toche F., Quirico E., Bonal L., Schmitt B. // The abundance and stability of «water» in type 1 and 2 carbonaceous chondrites (CI, CM and CR). 2014. Geochim. Cosmochim. Acta. V.137. P.93–112.
- 10. Greenwood R.C., Franchi I.A., Findlay R., et al. Oxygen isotope evidence from Ryugu samples for early water delivery to Earth by CI chondrites // Nature Astronomy. 2022. V.7. P. 29–38.
- 11. Kelley M.S.P., Hsieh H.H., Bodewits D., Saki M., Villanueva G.L., Milam S.N., Hammel H.B. Spectroscopic identification of water emission from a main-belt comet //Nature. 2023. C. 1–2.
- 12. Nagashima K., Kawasaki N., Sakamoto N., et al. Hydrogen Isotopic Composition of Hydrous Minerals in Asteroid Ryugu // Astrophys. J. Lett. 2023. V.946. L43.
- Raponi A., DeSanctis M.C., Carrozzo et al. Mineralogy of Occator crater on Ceres and insight into its evolution from the properties of carbonates, phyllosilicates, and chlorides // Icarus. 2019. Vol.320. P.83–96.
- 14. Sugiura N., Fujiya W., Correlated accretion ages and e⁵⁴Cr of meteorite parent bodies and the evolution of the solar nebula // Meteorit. Planet. Sci. 2014. V. 49. P. 772–787.

COSMOCHEMICAL LIMITATIONS ON THE MODEL OF THE ORIGIN OF WATER-CONTAINING BODIES IN THE MAIN ASTEROID BELT

V.A. Dorofeeva

Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Dorofeeva@geokhi.ru

Abstract. The origin of water-containing bodies in the Main Asteroid Belt is closely related to the formation and evolution of the early Solar system, as well as to the origin of volatiles on the inner planets. The paper briefly outlines the most important results of experimental studies of recent years, the analysis of which allows us to critically evaluate the models proposed in the literature for the formation of water-containing bodies in the Main Asteroid Belt and return to the question of the origin of bodies that were the most probable sources of water and other volatiles on Earth.

Keywords: evolution of the early solar system, main asteroid belt, water-bearing bodies, water sources on Earth, cosmochemical constraints on mode.

УДК 523.4-87

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НА ВНУТРЕННЮЮ СТРУКТУРУ И ОТНОШЕНИЕ Н2О/ПОРОДА В ЧАСТИЧНО ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОМ ТИТАНЕ

Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л.

ГЕОХИ РАН, г. Москва dunaeva.an@gmail.com

Аннотация. В работе рассмотрены модели внутреннего строения частично дифференцированного Титана, включающего хондритовое вещество CI или L/LL состава при различном содержании органического вещества (OB) в спутнике. Показано, что максимальное количество OB в Титане не превышает 16 % и 30 % для CI и L/LL составов соответственно. С увеличением доли органической компоненты радиус внутреннего ядра Титана увеличивается в 3–4 раза, что приводит к существенному уменьшению мощности каменно-ледяной мантии вплоть до полной дифференциации ледяного и каменного вещества. С ростом доли OB общее содержание $H_2O(лед, вода)$ в Титане CI и L/LL состава уменьшается соответственно от 46–47 % и 50–53 % до 27 %. При этом отношение порода/ H_2O наиболее близко к солнечной пропорции при минимальном количестве OB в спутнике, а при максимальных концентрациях OB данное отношение приближается к кометным значениям.

Ключевые слова: Титан, внутреннее строение, органическое вещество, CI хондриты, L/LL хондриты

Введение. Многочисленные астрономические наблюдения, основанные на данных ИК спектроскопии и результатах астрохимических исследований, выявили значительное содержание органических веществ в разнообразных космических объектах. В настоящее время известно, что полимерные органические соединения высокой степени сложности присутствуют в оболочках звезд и межзвездной среде, в частицах межпланетной пыли, в веществе углистых метеоритов и комет, на поверхности астероидов, карликовых планет, а также на ледяных спутниках планет-гигантов Солнечной системы. Модели внутреннего строения ледяных спутников и карликовых планет (Ганимед, Европа, Титан, Диона, Энцелад, Церера, Хаумея) предполагают содержание органического вещества от 14 % до 24 % (Néri et al., 2020; Reynard, Sotin, 2023; Zolotov, 2020).

В работе рассмотрены данной модели внутреннего строения частично дифференцированного Титана с различным составом каменной компоненты, соответствующей веществу CI и L/LL хондритов, при разном содержании органического вещества в спутнике. Для каждого типа хондритового вещества произведена оценка максимально допустимого количества ОВ в Титане. Рассмотрено влияние органической компоненты на структуру спутника, на размеры и плотность каменно-ледяной мантии и внутреннего ядра, а также на общее содержание воды в Титане.

Описание модели. Модель частично дифференцированного Титана в общем случае предполагает наличие в недрах спутника внешней водно-ледяной оболочки (ВЛО), протяженной каменно-ледяной мантии и внутреннего железокаменного ядра (трехслойная модель). Строение ВЛО определяется величиной теплового потока Титана, который оценивается в 5.8–6.3 мВт/м² (Kronrod et al., 2020) и приводит к образованию в спутнике внешней ледяной коры I_h мощностью 90–100 км и внутреннего океана глубиной 310–320 км. Кроме того, в составе ВЛО на границе с каменно-ледяной мантией может присутствовать слой высокобарных льдов (НРІ), представленный льдами V, VI.

Каменная компонента спутника моделировалась смесью вещества L/LL или CI хондритового состава и тугоплавкой органической компоненты. Плотность хондритового

вещества оценивалась по минералогическим данным (Bland et al., 2004, McSween et al., 1991), а ее изменение в Т-Р условиях Титана – по уравнениям состояния (Fortes, 2012). Плотность органического вещества в недрах Титана принималась равной 1400 кг/м³ (Néri et al., 2020). Общая постановка задачи, основные параметры модели и методика расчетов приведены в работе (Kronrod et al., 2020).

Результаты. Проведенные расчеты показывают, что состав пород Титана влияет на размеры внутреннего ядра, а также задает ограничения на мощность и количество породы в каменно-ледяной мантии. В отсутствие ОВ относительно крупные ядра (~1000 км) низкой плотности (~3.1 г./см³) образуются при СІ хондритовом составе каменной компоненты, тогда как L/LL вещество формирует ядра, не превышающие по радиусу 600 км при средней плотности 3.8 г./см³ (Табл. 1). Мощность мантии несколько ниже в случае СІ хондритовых пород; мантия при этом оказывается более «каменистой»: объемная доля камня (Сv) почти в полтора раза выше значений, полученных для L/LL хондритовых составов. Несмотря на указанные различия, при низком содержании / отсутствии органического вещества внутренняя структура Титана, включающего как CI, так и L/LL породы, соответствует заявленной трехслойной модели (Рис. 1а).

СІ-хонд	ритовый сос	гав, 1 % ОВ	L/LL-хондритовый состав, без ОВ					
Водно-ледяная оболочка								
Строение	Мощность,	Суммарная	Мощность,					
ВЛО	КМ	мощность, км	KM	Суммарі	ая мощность, км			
I_h	90		90	410-420				
океан	320	410-440	320					
HPI	0–30		0–10					
Каменно-ледяная мантия								
ρ_m , г/см ³	C_V	Мощность, км	$ ho_m$, г/см 3	C_V	Мощность, км			
2.19–2.63	0.6	1200-1550	2.14-2.65	0.38-0.46	1630-1700			
Ядро								
$ ho_{ m c},$ г/см 3	$ ho_{ m CI}$, г/см 3	Радиус, км	$ ho_{ m c}$, γ/c	cm^3	Радиус, км			
3.04-3.09	3.06-3.12	585–965	3.59-3.99		455–535			
Содержание H ₂ O, мас.% / Порода/H ₂ O(вода, лед)								
	45.9-46.7/	1.44	49.6 - 53.0 / 0.89-1.02					

Таблица 1. Строение Титана при минимальном (0–1 %) содержании ОВ в спутнике.

 ρ_{m} , ρ_{c} , ρ_{CI} , $\rho_{L/LL}$ – плотность мантии, ядра, вещества CI и L/LL хондритового состава.

По мере добавления органической компоненты к веществу Титана размеры внутреннего ядра спутника значительно (в 3–4 раза) возрастают, а мощность каменноледяной мантии закономерно уменьшается. В пределе максимальное количество ОВ в Титане составляет 16 % для каменного вещества СІ хондритового состава и 30 % для вещества L/LL. В последнем случае полученный состав каменной компоненты (безводные L/LL силикаты + 30 % OB) оказывается близок к веществу комет.

Варианты внутренней структуры Титана, рассчитанной для максимального количества органического вещества в спутнике, существенно отличаются от предыдущих моделей, обедненных ОВ (Табл. 2, Рис. 1 b-d). Так, если добавление органики приводит к формированию мантии с незначительной долей каменной компоненты (Cv = 0.06–0.09, Рис. 1b), т. е. в ходе эволюции недр спутника вся порода сконцентрировалась в ядре, то мантия представляет собой тонкий (не более 80 км) ледяной слой, фактически являющийся продолжением внешней ледяной оболочки. В этом случае трехслойная модель Титана

практически вырождается в вариант двухслойной модели, предполагающей полное разделение льда и камня и описанной, например, в работе (Sohl et al., 2014).

Если, напротив, порода из каменно-ледяной мантии не переходит в ядро, а удерживается в мантийных льдах силами трения или конвективными потоками, то возникают модели с повышенным содержанием камня в мантии, которые в пределе (при максимальном содержании OB) также приводят к двухслойным моделям спутника. В частности, для Титана с CI хондритовым составом каменной компоненты значение Cv достигает 0.98 (Табл. 2), т. е. такая мантия фактически является частью внутреннего каменного ядра, над которым формируется слой HPI (Puc. 1c). Для Титана с L/LL составом пород (Puc. 1d) внутренняя структура подобна строению, полученному в двухслойных моделях с низким содержанием каменной компоненты (Puc. 1d vs Puc. 1b). В данном случае в спутнике образуется тонкий (90 км) слой каменно-ледяной мантии, треть объема которого занимает порода L/LL. Для компенсации массы такого слоя в составе ВЛО формируется горизонт HPI, отсутствующий в моделях с низким значением Cv в мантии.

(СІ-хондрит	овый состав, 1	6 % OB	L/LL-хондритовый состав, 30 % ОВ				
	Водно-ледяная оболочка							
нной	Строение ВЛО	Мощность, км	Суммарная мощность, км	Мощность, км	Суммарная мощность, км			
ıMe	Ih	90		90	410			
I К2 И	океан	320	410	320				
Аем	HPI	-		-				
ани	Каменно-ледяная мантия							
держ ты в м	$ ho_m$, г/см ³	C_V	Мощность, км	<i>ρ_m</i> , г/см ³	C_V	Мощность, км		
ким со тонен	1.35– 1.43	0.06	70	1.38–1.46	0.09	80		
ИЗI IMC	Ядро							
дели с н кс	$\rho_{\rm c}$, г/см ³	$ρ_{\rm CI}$, г/см ³	Радиус, км	$ρ_{\rm c}$, $Γ/cm^3$	$ρ_{L/LL}$, $γ/cm^3$	Радиус, км		
	2.50– 2.59	2.95-3.01	2095	2.54–2.57	3.90-4.00	2085		
Mo	Содержание Н2О, мас.% / Порода/Н2О(вода, лед)							
		26.9 / 2.7		27.3 / 2.7				
	Водно-ледяная оболочка							
анием антии	Строение ВЛО	Мощность, км	Суммарная мощность, км	Мощность, км	Суммарная мощность км			
	Ih	90		90				
kd: B M	океан	320	460	320	420			
оде	HPI	50		10				
M C eH	Каменно-ледяная мантия							
ВЫСОКИЛ КОМПОН	$ ho_m$, г/см 3	C_V	Мощность, км	$ ho_m$, г/см 3	C_V	Мощность, км		
	2.44-2.48	0.98	450	1.69–1.71	0.32	90		
и с ной	Ядро							
цел енн	$ ho_{ m c}$, г/см ³	$ ho_{ m CI}$, г/см 3	Радиус, км	$ ho_{ m c},$ г/см 3	$ ho_{ m L/LL}$, г/см 3	Радиус, км		
4o⊅ :aM	2.55-2.61	3.02-3.12	1665	2.54-2.57	3.90-4.00	2065		
	Содержание H ₂ O, мас.% / Порода/H ₂ O(вода, лед)							
		26.4 / 2.8		27.2 / 2.7				

Таблица 2. Строение Титана при максимальном содержании ОВ в спутнике.

Для каждой из построенных моделей Титана произведена оценка общего содержания воды в спутнике, включающей воду в составе ВЛО (лед Ih + вода в океане + HPI) и льды в каменно-ледяной мантии. Из рисунка видно, что увеличение доли органического вещества сопровождается значительным (в полтора-два раза) уменьшением валового количества H_2O , что вызвано существенным увеличением радиуса внутреннего ядра и сокращением мощности H_2O -содержащей мантии. В отсутствии ОВ количество воды в Титане составляет 46–47 % и 50–53 % для СI и L/LL хондритовых составов соответственно. При максимальном содержании OB эти значения уменьшаются до 27 %. Отношение порода/ H_2O в спутнике увеличивается с ростом содержания OB, изменяясь от значений 0.9–1.4, близких к солнечному отношению 0.85 (Lodders, 2003) при низких содержаниях OB, до кометных величин порядка 3 (Choukroun et al., 2020) при максимальных содержаниях OB, (Taбл. 1, 2).



Рис. 1. Внутреннее строение Титана при СІ и L/LL хондритовом составе каменной компоненты и содержании органического вещества 0–30 %.

Титан L/LL и CI состава с долей OB соответственно: a) 0 % и 1 %, b) 30 % и 16 % (мантия с низкими значениями Cv); Высокие значения Cv в мантии: c) CI состав, 16 % OB, d) L/LL состав, 30 % OB.

Источники финансирования: госзадание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Bland P.A., Gordon C., Olwyn N.M. (2004) // Meteoritics & Pl. Sci. 39, Nr 1, 3-16
- 2. Choukroun M., Altwegg K., Kuhrt E. et al. (2020) // Space Sci. Rev. 216, 44.
- 3. Fortes A.D. (2012) // Planetary and Space Science, 60(1), 10–17.
- 4. Kronrod V.A., Dunaeva A.N., Gudkova T.V., Kuskov O.L. (2020) // Solar System Research, Vol. 54, No. 5, pp. 405–419.
- 5. Lodders K. (2003). // The Astrophysical Journal, 591(2), 1220.
- 6. McSween H.Y., Bennett M.E., Jarosewich E. (1991). // Icarus, 90(1), 107–116.
- 7. Néri A., Guyot F., Reynard B., Sotin C. (2020) // Earth and Planetary Science Letters, 530, 115920.
- 8. Reynard, B., & Sotin, C. (2023) // Earth and Planetary Science Letters, 612, 118172.
- Sohl F., Solomonidou A., Wagner F.W. et al. (2014) // J. Geophys. Res. Planets. V. 119(5). P. 1013.
- 10. Zolotov M.Y. (2020) // Icarus, 335, 113404.

INFLUENCE OF ORGANIC MATTER ON THE INTERNAL STRUCTURE AND H₂O/ROCK RATIO IN PARTIALLY DIFFERENTIATED TITAN

Dunaeva A.N., Kronrod V.A., Kuskov O.L.

GEOKHI RAS, Moscow dunaeva.an@gmail.com

Abstract: In this paper, the models of partially differentiated Titan with different composition of rocks (CI or L/LL chondritic type) have been considered, taking into account the various content of organic matter (OM) in the satellite. It is shown that the maximum amount of OM in Titan does not exceed 16 % and 30 % for CI and L/LL rocks, respectively. With an increase in the OM content, the radius of the Titan's inner core increases by 3–4 times, which leads to the complete ice-rock differentiation. The rock/H₂O ratio in Titan is closest to the solar proportion at the minimum OM content, and at maximum OM concentrations it approaches cometary values.

Keywords: Titan internal structure, organic matter, CI chondrites, L/LL chondrites
УДК 123.456

СТРОЕНИЕ, ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЕ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЛУННОЙ КОРЫ

Кронрод В.А., Кронрод Е.В., Кусков О.Л.,

ГЕОХИ РАН, г. Москва, va_kronrod@mail.ru

Аннотация. Эволюционные тепловые модели Луны показывают, что строение и физические свойства коры, несмотря на относительно малую ее мощность по сравнению с мантией, оказывают существенное влияние на тепловое поле Луны. В результате миссии GRAIL были проведены беспрецедентные по точности измерения гравитационного поля спутника. Последующая обработка этих данных позволила получить оценки средней мощности, плотности и пористости коры под слоем реголита. В настоящей работе приведены результаты исследования вероятных распределений физических параметров коры по глубине: пористости, объемного тепловыделения, коэффициента теплопроводности для различных моделей коры. Рассчитаны распределения температуры в коре при условии выполнения на границе кора–мантия ограничений на величины температуры и ее производной по глубине, полученных из сейсмических данных.

Ключевые слова: Луна, кора, пористость, теплопроводность, температура

Лунная кора на глубину нескольких километров сформировалась в результате падения многочисленных тел на поверхность, ее разрушения и фрагментации. Образовался слой хаотически перемешанных осколков породы (мегареголит) (Soderblom, et al., 2015, Richardson and Abramov, 2020, Wiggins et al., 2019). По окончании периода тяжелой бомбардировки 3.8-3.9 млрд лет назад поверхность подвергалась ударам в основном малых метеоритов с размерами от 0.1–10 м, которые привели к образованию мелкозернистого, сыпучего материала – реголита. Оценки мощности реголита по распределению и величине ударных кратеров дают величину несколько метров в области морей и порядка 10 метров в материковых областях (Bart et al., 2011). Оценки по радарным зондированиям показывают схожие результаты (Fa, Wieczorek, 2012). Сейсмические данные и оценки последствий бомбардировки предполагают мощность переработанного слоя коры от 2 до 10 км, возможно десятки километров (Wahl et al., 2020, Huang et al., 2022). B paforax (Wieczorek et al., 2013; Besserer et all., 2014; Han et all., 2014) на основании обработки результатов GRAIL получены оценки вертикального распределения плотности в лунной коре до глубин 30-40 км. Средняя плотность лунной коры определена 2550 кг м⁻³ (Wieczorek et al., 2013). Если взять плотность зерна анортозитовой коры 2917 кг м⁻³ (Besserer et all., 2014), то средняя пористость коры будет составлять 8,7 %, а до глубины минимум нескольких километров пористость оценена в 12 %. По оценкам (Han et all., 2014) плотность коры от поверхности к глубоким слоям возрастает на 500 кг м-3, пористость приповерхностного мегареголита оценивается в 10-20 %. Близкие результаты получены в работе (Besserer et all., 2014), – пористость коры на обратной стороне Луны не менее 20 % при среднем градиенте плотности 35 кг м⁻³ км⁻¹.

Строение коры и ее теплофизические характеристики существенным образом влияют на тепловую эволюцию Луны (Zhang et al., 2021). Пористая среда коры может быть представлена как гомогенный двухфазный материал (порода) с плотностью (ρ) и эффективным коэффициентом теплопроводности (k). Вкладом радиационного теплопереноса в общий теплоперенос в коре можно пренебречь вследствие относительно низких коровых температур. Порода состоит из пор с нулевыми плотностью и теплопроводностью, объемной долей (f), и зерна с плотностью (ρ_s), теплопроводностью (k_s) и объемной долей 1-f, $f = (1-\rho/\rho_s)$. Поведение пористости с увеличением глубины для земных осадочных пород хорошо изучено. В общепринятых моделях (Sheldon and Retallack, 2001) распределение пористости описывается простой экспоненциальной функцией, зависящей от механических свойств породы. Для лунной коры аналогичный подход позволяет построить модели распределения пористости в коре (Han et all., 2014). Зависимость пористости от глубины в лунной коре для различных значений давления закрытия пор в породе приведена на Рис. 1.

Для расчета профилей температуры в коре необходимо знать распределения по глубине эффективного коэффициента теплопроводности. Лабораторные эксперименты с образцами лунных пород показывают, что пористость является важнейшим фактором, контролирующим термическую теплопроводность лунной коры (Keihm, Langseth, 1977; Zhang et al., 2021). Корреляция величин теплопроводности и пористости говорит о том, что, по крайней мере на глубинах нескольких километров, теплопроводность обусловлена импактами в период интенсивной бомбардировки, что привело к разрушению и дроблению породы. Под слоем реголита теплопроводность в основном зависит от величины поверхности излома породы и в меньшей степени от природы и состава кристаллической матрицы. Экспериментальные данные зависимости эффективного коэффициента теплопроводности (k) от пористости в лунной коре и теплопроводности зерна породы (k_0), приведенные в работе (Keihm, Langseth, 1977) на рис. 2, можно аппроксимировать зависимостью: $k = k_0/2 \cdot exp(-8.607 \cdot f + 0.70498)$. В работе (Smoluchowski, 1981) на основании геометрических оценок предлагается следующее выражение для расчета эффективного коэффициента теплопроводности: $k = k_0(1 - f^{2/3})$. Модель дает хорошие приближения при малых величинах пористости и является верхней оценкой величины теплопроводности (Shoshany et all., 2002). В работе (Siegler and Smrekar, 2014) эта зависимость применялась для расчетов температуры в лунной коре. На основании известных оценок теплопроводности коры мы предлагаем использовать зависимость k = $k_0(1-f^n)$, где n = 0.1 на глубинах $h = 0.015 \div 1$ км, n = 1/7 для $h = 1 \div 11$ км и n = 2/3 для h = 111÷34 км.



Рис. 1. Зависимость пористости (*f*) от глубины (*H*) в лунной коре по гравитационным данным (2) и модельным расчетам (1, 3, 4) по методике (Sheldon, Retallack, 2001) для различных значений давления закрытия пор в породе (P_c). Пористость на поверхности $f_1 = 0.28$. (1) $P_c = 300 \text{ MII}a$; (2) модель наилучшего приближения по гравитационным данным (Besserer at all., 2014, рис. 4); (3) $P_c = 250 \text{ MII}a$; (4) $P_c = 200 \text{ MII}a$.

Тепловыделение в единице объема коры зависит от массовой концентрации радиогенных источников и пористости породы. По аналогии с земной корой мы рассматриваем экспоненциальное по глубине распределение тепловыделения в единице

массы зерна $(q_s(h))$: $q_s(h) = q_{s1}exp(-h/He)$, где q_{s1} – массовая мощность источников на поверхности, He – глубина, на которой мощность источников уменьшается в e раз (Siegler, Smrekar, 2014). Величина q_{s1} вычисляется из условий равенства суммы по глубине мощности всех источников q(z), величине общего тепловыделения в коре $Q_{\sum cr} = Q_{cr} \cdot H_{cr}$, где Q_{cr} – среднее тепловыделение в коре, H_{cr} – мощность коры. Мощность источников в единице объема породы с учетом пористости находится из выражения $q(h) = q_s(h)$ (1 – f(h)).

Для оценок влияния распределений пористости (f) и коэффициента теплопроводности (k) на температурный профиль в коре были проведены численные эксперименты. Входными параметрами взяты мощности тепловых источников в коре и мантии, температура на поверхности Луны, ограничения на тепловой поток и температуру на нижней границе коры по сейсмическим данным. От поверхности Луны до границы с мантией теплоперенос в квазистационарной постановке описывается стационарным одномерным уравнением теплопроводности. Температурный профиль в коре находится путем численного решения задачи Коши от поверхности до нижней границы коры. На поверхности по известным экспериментальным данным задается осредненная по времени температура To = 0°C (Ziethe at all., 2009) и производная dT/dh, определяемая по поверхностному тепловому потоку $J_0 = dT/dh \cdot k$. Поверхностный поток задается или находится по средней концентрации урана в Луне в предположении стандартных отношений Th/U и K/U (Keihm and Langseth, 1977). Мощность источников в коре q_{cr} и коэффициент теплопроводности k, как функции от глубины также являются параметрами модели. Суммарная средняя мощность источников в коре q_{cr} , или средняя концентрация урана в коре, задается в интервале $U_{cr} = 40-240 \ ppb$ (Демидова et al., 2007, Taylor, 1982), средняя мощность источников в Луне $q_{bulk} = 18 ppb$.

Кроме граничных условий, температура и ее производная по глубине на границе корамантия должны удовлетворять ограничениям, полученным в результате расчетов вероятных профилей температуры в верхней мантии Луны (Kronrod et al., 2014; Kuskov et al., 2014). Средний градиент температуры в верхней мантии оценивается $dT/dH \approx 1.17$ *град/км*, распределение температуры описывается выражением: $T(\pm 100-150 \text{ °C}) \approx 374 + 1.17 \cdot H(km)$.



Рис. 2. Зависимость объемной концентрации урана $U_{cr}(H)*f$ от параметра *He* в лунной коре при различных значениях глубины *(H)*. $q_{cr} = 60ppb$, $P_c = 250$ *МПа*. Пористость на поверхности $f_1 = 0.28$.

Для коры мощностью больше 30 км были поставлены следующие условия на границе кора-мантия: $(dT/dH)_{crust-mantle} = 1.17 \, cpad/\kappa M$, $T_{crust-mantle} = (300 \div 500)^{\circ}C$. Полученные в результате расчетов распределения температуры в коре при $q_{cr} = 60 \, ppb$, $He = 30 \, \kappa M$, $Pc = 250 \, M\Pi a$ показаны на Рис. 3. Как видно из тестируемых вариантов, поставленным ограничениям удовлетворяет только модель (1) – аппроксимация экспериментальных данных по (Keihm and Langseth, 1977), $f_1 = 0.28$.



Рис. 3. Профили температуры в лунной коре мощностью $H = 44 \ \kappa m$ для различных зависимостей коэффициента теплопроводности k от пористости породы под слоем реголита (f_I) . (1) – аппроксимация экспериментальных данных (Keihm and Langseth, 1977), $f_I = 0.28$; (2) модель (Shoshany et all., 2002), $f_I = 0.28$; (3) модель (Shoshany et all., 2002), $f_I = 0.49$; (4) модель (Smoluchowski, 1981), $f_I = 0.49$. Крест – нижний предел температуры по сейсмическим данным и численным экспериментам. $q_{cr} = 60 \ ppb$, $He = 30 \ \kappa m$, $Pc=250 \ M\Pi a$. Валовое содержание урана в Луне $q_{bulk} = 18 \ ppb$.

Источники финансирования: госзадание ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Bart, G.D., Nickerson, R.D., Lawder, M.T., Melosh, H.J., 2011. Global survey of lunar regolith depths from LROC images. Icarus 215, 485–490.
- 2. Besserer J.F. et al. 2014. GRAIL gravity constraints on the vertical and lateral density structure of the lunar crust. Geophys. Res. Lett., 41, doi:10.1002/2014GL060240.
- 3. Fa, W., Wieczorek, M.A., 2012. Regolith thickness over the lunar nearside: Results from Earth-based 70-cm Arecibo radar observations. Icarus 218, 771–787.
- Han, S. C., N. Schmerr, G. Neumann, and S. Holmes (2014), Global characteristics of porosity and density stratification within the lunar crust from GRAIL gravity and Lunar Orbiter Laser Altimeter topography data, Geophys. Res. Lett., 41, 1882–1889, doi:10.1002/2014GL059378
- 5. Huang Y.H., Soderblom J.M., Minton D.A., Hirabayashi M. and H.J. Melosh. Bombardment history of the Moon constrained by crustal porosity. Nature Geoscience, July, 2022. DOI: 10.1038/s41561-022-00969-4.
- 6. Keihm S.J., Langseth M.G. 1977. Lunar thermal regime to 300 km. Proc. Lunar Sci. Conf. 8th p. 499–514.
- Kronrod V.A., Kronrod E.V., Kuskov O.L. 2014. Constraints on the Thermal Regime and Uranium Content in the Moon: Evidence from Seismic Data. Doklady Earth Sciences. V. 455, Part 2, pp. 485–489. http://exp-geochem.ru/JPdf/01_Planetology/01_Rus/29_01_Rus.pdf.

- 8. Kuskov O.L., V.A. Kronrod, E.V. Kronrod 2014. Thermo-chemical constraints on the interior structure and composition of the lunar mantle. Phys. Earth Planet. Interiors. http://dx.doi.org/10.1016/j.pepi.2014.07.011.
- 9. Richardson J.E. and Abramov O. 2020. Modeling the Formation of the Lunar Upper Megaregolith Layer. The Planetary Science Journal, 1:2, doi.org/10.3847/PSJ/ab7235.
- 10. Sheldon N.D., Retallack G.J. 2001. Equation for compaction of paleosols due to burial. Geology. 29, 3, p. 247–250.
- 11. Shoshany Y.D. et al. 2002. Monte Carlo modeling of the thermal conductivity of porous cometary ice. Icarus, 157(1), p. 219–227.
- Siegler M.A. and Smrekar S.E. Lunar heat flow: Regional prospective of the Apollo landing sites. JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH: PLANETS, VOL. 119, 47–63, doi:10.1002/2013JE004453, 2014
- 13. Smoluchowski, R. 1981. Amorphous ice and the behavior of cometary nuclei, Astrophys. J., 244, L31-L34.
- 14. Soderblom, J.M., et al. (2015), The fractured Moon: Production and saturation of porosity in the lunar highlands from impact cratering, Geophys. Res. Lett., 42, 6939–6944.
- 15. Taylor S.R. Planetary Science: A Lunar Perspective // Houston. TX. LPI. 1982. P. 481.
- Wahl, D., Wieczorek, M.A., Wünnemann, K., & Oberst, J. (2020). Crustal porosity of lunar impact basins. of Journal Geophysical Research: Planets, 125, e2019JE006335. <u>https://doi.org/10.1029/2019JE006335</u>
- 17. Wieczorek M.A. et al.: The Crust of the Moon as Seen by GRAIL, Science, Vol. 339, pp. 671–675, 2013.
- Wiggins, S.E., Johnson, B.C., Bowling, T.J., Melosh, H.J., & Silber, E.A. (2019). Impact fragmentation and the development of the deep lunar megaregolith. Journal of Geophysical Research: Planets, 124, 941–957. https://doi.org/10.1029/2018JE005757
- 19. Zhang M, Xu Y., Li X. (2021) Effect of crustal porosity on lunar magma ocean solidification. Acta Geochim 40(2):123–134. <u>https://doi.org/10.1007/s11631–020–00449–9</u>.
- Ziethe R., Seiferlin K., Hiesinger H. Duration and extent of lunar volcanism: Comparison of 3D convection models to mare basalt ages Planetary and Space Science 57 (2009) 784–796
- 21. Демидова С.И., Назаров М.А., Лоренц К.А. и др. 2007. Химический состав лунных метеоритов и вещества лунной коры. Петрология. Т. 15. С. 416–437.

STRUCTURE, HEAT GENERATION AND THERMAL CONDUCTIVITY OF THE LUNAR CRUST

Kronrod V.A., Kronrod E.V., Kuskov O.L.

GEOKHI RAS, Moscow va_kronrod@mail.ru

Abstract. Evolutionary thermal models of the Moon show that the structure and physical properties of the crust, despite its relatively small thickness compared to the mantle, have a significant influence on the thermal field of the Moon. The GRAIL mission resulted in unprecedentedly accurate measurements of the satellite's gravitational field. Subsequent processing of these data provided estimates of the average thickness, density, and porosity of the crust beneath the regolith layer. This study presents the results of investigation of the probable distributions of physical parameters of the crust along the depth: porosity, volumetric heat generation, and thermal conductivity coefficient for different crustal models. The temperature distributions in the crust are calculated under the condition that at the crust–mantle boundary the restrictions on the values of temperature and its derivative with respect to depth, obtained from seismic data, are satisfied.

Keywords: Moon, crust, porosity, thermal conductivity, temperature

УДК 123.456

ЗАДАЧА ПОСТРОЕНИЯ ЦИФРОВОЙ МОДЕЛИ ЛУННОГО КРАТЕРА ПО ОРБИТАЛЬНЫМ СНИМКАМ

Кулешова К.А., Шпекин М.И., Гарафутдинов К.А.

Казанский федеральный университет MichaelS1@yandex.ru

Аннотация. Цифровая модель кратера с привязкой к лунной системе координат представляет собой непростую, но привлекательную задачу. Трудности связаны, прежде всего, с компьютерной обработкой больших изображений, каковыми являются орбитальные снимки высокого разрешения. Так, например, 3D-модель кратера диаметром 150–200 км требует 15–20 часов машинного времени на одной фотограмметрической станции. Такие затраты касаются снимков высокого разрешения, которые позволяют создать качественную модель с отображением деталей строения рельефа кратера, вызывающих наибольший практический интерес. Отсюда появляется и привлекательность самой задачи, поскольку цифровая модель высокого качества открывает новые измерительные возможности. Это, в частности, измерение объемов, площадей, а также расстояний. В докладе представлены результаты построения моделей двух хорошо известных кратеров. Это кратеры Циолковский и Эйткен в экваториальной зоне обратной стороны Луны.

Ключевые слова: ударный кратер, лунный ударный кратер, молодой ударный кратер, центральная горка кратера, ледниково-подобный язык, лунные валуны, состояние вещества в кратере, дно кратера, луковичные поля

В 2009 году, сразу после начала публикации орбитальных снимков КК «Аполлон-15, -16, - 17» мы обнаружили «вулкано-подобное образование» на днище кратера Циолковский (130E, 19S, D=180 км). (Shpekin M.I., 2009; Shpekin M.I., Barenbaum A A., 2011). Этот объект был обнаружен на снимках метрической камеры КК «Аполлон-17», выполненных на последнем 74 витке орбиты с высоты около 120 км при низком положении Солнца над лунным горизонтом. На этих же снимках отчетливо изобразилось проседание грунта в виде кольца диаметров 24-26 км. При этом вышеназванный «вулкано-подобный объект» оказался почти в самом центре упомянутого кольца (Шпекин М.И. и др., 2010). Съемка сверхвысокого разрешения, выполненная панорамной камерой с борта тех же трех кораблей, убедительно подтвердила наличие «вулкана». Съемка с борта современной станции LRO с разрешением до полуметра также подтвердила наличие «вулкана». Более того, на снимках сверхвысокого разрешения удается рассмотреть строение материала выбросов вулкана, а также многочисленные валуны, радиально разбросанные в направлении от центра головной части «вулкана». Любопытно отметить, что ни в одном другом лунном кратере ранее таких образований не удавалось обнаружить. Авторы первой публикации по вновь открытым объектам в кратере Циолковский выдвинули предположение, что под днищем кратера образовалась «магматическая камера», которая существует по сей день. А свидетельства ее наличия мы сегодня наблюдаем на орбитальных снимках в виде «плюма» и кольца (Shpekin M.I. et all, 2022). Наличие материала выбросов, которые направлены в сторону центральной горки кратера, представляет на редкость удобную возможность для забора проб грунта. Данное обстоятельство послужило авторам публикации (Кулешова К.А. и др., в печати) веским основанием рассматривать окрестности «вулкана» на днище кратера Циолковский в качестве посадочной площадки предстоящих экспедиций.

Другой молодой лунный кратер, диаметр которого немного уступает кратеру Циолковский, также расположен на обратной стороне Луны. Это кратер Эйткен (173E, 17S, D=120 км). Селенографическое положение кратера Эйткен прямо указывает на его уникальное положение. Он расположен на самом краю гигантской низменности, которая представляет собой центральную часть ударного бассейна «Южный Полюс – Эйткен» (ЮПЭ). Ранее мы уже обследовали кратер Эйткен, обратив внимание на редкое сочетание элементов рельефа в этом кратере. В частности, на днище кратера имеются изолированные горные вершины, что нехарактерно для Луны в целом. К западу от центральной горки кратера наблюдаются детали днища с аномальным альбедо. Восточная часть кратера содержит так называемые «луковичные поля», а также лавовые трубки в районах, примыкающих к внутренним склонам вала кратера. Однако, самым интересным «ледниково-подобный язык», выползающий из юго-западного оказался склона центральной горки Эйткена на его днище. Авторам публикации (Ferreyra R.T., Shpekin M.I., 2019) впервые удалось построить 3D-модель центральной горки кратера Эйткен, которая позволила рассмотреть строение «ледниково-подобного языка» с разных сторон в высоком разрешении. В докладе рассмотрено строение кратера Эйткен и вклад разных этапов процесса кратерообразования в формирование элементов его рельефа (Ferreyra R.T., Shpekin M.I., 2019 Ferreyra R.T., Shpekin M.I., 2020).

Источники финансирования: Госзадание Казанского Федерального Университета.

Благодарности: Мы благодарны за использование изображений с краткой карты Луны (https://quickmap.lroc.asu.edu), сотрудничеству с НАСА, Университетом штата Аризона и корпорацией прикладных когерентных технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Shpekin M.I. «The Last «Apollo» Orbit Pass over the Tsiolkovsky Crater» // Intern. Conf. «Astronomy and World Heritage: Across Time and Continents», August 19–226, 2009, Kazan, Russia (ASTROKAZAN-2009), pp. 219–21.
- 2. Shpekin M.I., Barenbaum A.A. «On the nature of endogenous activity in the Tsiolkovsky crater on the Moon» // Materials of the 17th All-Russian Sci. Conf. of Physics Students and Young Scientists (VNKSF-17), 2011, Yekaterinburg, pp. 476–7.
- Шпекин, М.И., Ситдикова Р.А., Хайруллина А.И. Фотограмметрия вулкана и его окрестностей на обратной стороне Луны // Сборник трудов девятой международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» 22–23 апреля 2010 г. Санкт-Петербург, Изд-во Политех. ун-та. – 2010. – Т. 2. – С. 283–288.
- M.I. Shpekin, C.R. Mukhametshin, A.A. Semenov and R.R. Salimov, High resolution orbital photogrammetry on the example of modeling selected relief elements in the Tsiolkovsky crater on the Moon // 2022 VIII International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT), 2022, IEEE Xplore, pp. 1–6, doi: 10.1109/ITNT55410.2022.9848595.
- 5. Кулешова К.А., Фазлетдинова Р.Ю., Шпекин. 3D-моделирование элементов лунного рельефа для имитации прилунения посадочного модуля // Доклад на 19 молодежной конференции «Фундаментальные и прикладные космические исследования» ИКИ РАН, Москва. <u>https://www.youtube.com/watch?</u>

v=fkTlwoPM4FE&list=LHCBGdx6NxTvstRHD9fu-4nBbUiq5ZKjA&index=5&t=11071s

- Ferreyra R.T., Shpekin M.I. A fluid dynamical model to shape complex craters XXXIV Intern. Conf. on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (EOS-2019) Book of Abstracts, Moscow & Chernogolovka & Nalchik, March 1–6, (2019) 397 pages. ISBN 978– 5–6040595–9–3.
- 7. Ferreyra R.T., Shpekin M.I. A likely dynamical balance for complex crater formation XXXV Intern. Conf. Eqution of State for Matter (EOS-2020) 14p. (in print).

THE TASK OF CONSTRUCTING A DIGITAL MODEL OF A LUNAR CRATER BASED ON THE ORBITAL IMAGES

Kuleshova K.A., Shpekin M.I., Garafutdinov K.A.

Kazan Federal University MichaelS1@yandex.ru

Abstract. A digital crater model with reference to the lunar coordinate system is a difficult but attractive task. The difficulties are primarily related to the computer processing of large images, which are high-resolution orbital images. For example, a 3D model of a crater with a diameter of 150–200 km requires 15–20 hours of machine time at one photogrammetric station. Such costs relate to high-resolution images that allow you to create a high-quality model showing the details of the structure of the relief of the crater that are of the greatest practical interest. Hence, the attractiveness of the task itself appears, since a high-quality digital model opens up new measuring possibilities. This is, in particular, the measurement of volumes, areas, as well as distances. The report presents the results of constructing models of two well-known craters. These are the craters Tsiolkovsky and Aitken in the equatorial zone of the far side of the Moon.

Keywords: impact crater, lunar impact crater, young impact crater, central crater peak, glacier-like tongue, lunar boulders, state of matter in the crater, crater floor, bulbous fields

УДК 550.843(543.559)

СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В СТЕКЛАХ ИМПАКТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ МЕТОДОМ ФУРЬЕ-ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Куровская Н.А., Луканин О.А., Крюкова Е.Б., Кононкова Н.Н.

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

Аннотация. Методом Фурье-ИК спектроскопии получены новые данные по содержанию воды в стеклах различных типов тектитов, тектитоподобных иргизитов (ударный кратер Жаманшин), импактных бомб кратера Эльгыгытгын, а также в стеклах Ливийской пустыни. Микроскопически сплэш-форм тектиты, иргизиты и ливийские стекла являются однородными и однотонными, индошиниты типа Муонг-Нонг и импактиты – полосчатыми с чередованием темных и светлых полос. По содержанию SiO₂ все тектиты и большая часть иргизитов близки к риолитам. Состав полосчатых стекол импактитов кратера Эльгыгытгын в пределах того же самого образца варьировал от андезитового до риолитового. Измерения внутреннего распределения воды в пределах отдельных образцов импактных стекол показали, что в тектитах типа сплэш-форм, иргизитах и ливийских стеклах вода распределяется равномерно по всему образцу. Полосчатые стекла импактных бомб кратера Эльгыгытгын демонстрируют неравномерное внутреннее распределение как петрогенных элементов, так и воды. По степени обогащенности водой стекла импактного происхождения образуют следующий ряд (мас.%): тектиты сплэш-форм (0.011–0.027) – тектиты Муонг-Нонг (0.027–0.046) – иргизиты (0.068–0.121) – импактные бомбы (0.057–0.218) – стекла Ливийской пустыни (0.348–0.429).

Ключевые слова: ударные процессы, тектиты, расплавные импактиты, импактные бомбы, содержание воды, Фурье-ИК спектроскопия

Для выяснения особенностей поведения летучих компонентов при высокоскоростных ударных процессах были определены содержания воды в стеклах различных типов тектитов (молдавиты, индошиниты, филиппиниты, австралиты) и расплавных импактитов (стекла Ливийской пустыни, иргизиты из кратера Жаманшин, импактные бомбы из кратера Эльгыгытгын). Впервые было проведено детальное изучение внутреннего распределения воды в тектитах и расплавных импактитах. Микроскопически тектиты, иргизиты, ливийское стекло представляют собой однородные стекла однотонного цвета, индошиниты типа Муонг-Нонг и импактиты – полосчатые с чередованием темных и светлых полос или пятнистые (Рис. 1).



Рис. 1. Однотонные тектиты сплэш-форм типа (филиппинит № 1239), полосчатые индошиниты типа Муонг-Нонг (Ind-LD) и импактиты из кратера Эльгыгытгын (импактит Э-536).

Химический состав исследуемых стекол определялся с помощью электронного микрозонда. По содержанию SiO₂ все тектитовые стекла и большая часть иргизитов близки к риолитам (70–80 мас.%). Состав полосчатых стекол импактитов кратера

Эльгыгытгын в пределах одного образца варьировал от андезитового до риолитового (53– 72 мас. % SiO₂). Содержания растворенной воды в исследуемых стеклах определялись на плоскопараллельных пластинках толщиной 110–845 мкм методом Фурье-ИК спектроскопии. Характерные ИК спектры поглощения некоторых стекол в области 1250– 4000 см⁻¹ представлены на рис. 2а.



Рис. 2а. Характерные ИК спектры тектитовых и импактитовых стекол в области 1250 – 4000 см⁻¹. Рис. 26. ИК спектры кварцевых стекол, тектитов и риолита в области 1250–2500 см⁻¹. Кварцевые стекла: 1 (КВ) – 0.03 мас.% H₂O, 2 (КС-4В) – безводное; 3 (индошинит Ind-K-1); 4 (молдавит Mol-La); 5 (австралит № 2520); 6 (риолит (R-4)). Интенсивность пика безводного кварцевого стекла (КС-4В) на 1630 см⁻¹ выше интенсивности пиков водосодержащих тектитовых стекол и риолита.

Для всех спектров (рис. 2a) характерны 2 главные полосы, которые могут быть вызваны растворенной водой: пик на 3570-3675 см⁻¹, приписываемый гидроксильным OHstretching колебаниям водородных связей в молекулярной воде и в SiOH- и AlOH структурных группах, и пик на 1630 см⁻¹, который при высоких содержаниях воды в стеклах обусловлен H-O-H-bending колебаниями молекулярной воды. Исследования ИК спектров поглошения кварцевых стекол с солержанием волы 0.0005 и 0.1-0.12 мас.% в области 1340-2740 см⁻¹ (Efimov, 2006) показали, что полоса поглощения с частотой на 1630 см⁻¹ может быть обусловлена также комбинационными частотами и обертонами колебаний силикатной матрицы. Проведенные нами измерения спектров промышленных особо чистых кварцевых стекол с содержанием воды до 0.05 мас.% в области 1250-4000 см⁻¹ показали, что интенсивность пика на 1630 см⁻¹ безводного кварцевого стекла выше интенсивности водосодержащих тектитовых стекол (рис. 26), что подтверждает предположение (Efimov, 2006) о том, что пик на 1630 см⁻¹ в стеклах с малым содержанием воды (<0.5 мас.%) обусловлен, главным образом, колебаниями силикатной матрицы и не может использоваться для определения содержания молекулярной воды. Это также свидетельствует о том, что основной доминирующей формой нахождения воды в изученных стеклах является ОН-группа. В результате суммарные содержания растворенной воды (OH⁻ + H₂O) в исследуемых стеклах были оценены из интенсивности полос в области 3570-3675 см⁻¹. Расчет проводился на основании закона Бугера-Ламберта-Бера:

> $\Delta \alpha \ [\text{cm}^{-1}] \ 18.02[\Gamma/\text{monb}]$ C[mac. %] = - * 100, $\rho \ [\Gamma/\pi] \ \epsilon \ [\pi/\text{monb}\cdot\text{cm}]$

где $\Delta \alpha$ – коэффициент поглощения, ρ – плотность стекла, ε – молярный коэффициент экстинкции. Плотность рассчитывалась по правилу Gladstone-Dale на основании химического состава стекол. Значения ε_{-3600} оценивались из их зависимости от структурного параметра NBO/T (Mercier, 2010), установленной по данным определений молярных коэффициентов экстинкции для составов стекол от базальтового до чистого кварца, которые обобщенны нами (Рис. 3).

Для всех тектитов, имеющих кислый гранитоидный состав, ε_{3600} принимался равным 75±2 л/моль·см (Gilchrist et al, 1969), для стекол Ливийской пустыни, близких по составу кварцу (SiO₂>96 мас.%), – 78 л/моль·см (Stephenson, Jack, 1960; Dodd, Fraser, 1966). Для стекол импактитов, состав которых изменяется от андезитового до риолитового, величина ε (~3600) варьировала от 65 до 75 л/моль·см.



Рис. 3. Зависимость молярного коэффициента экстинкции ($\epsilon_{\sim 3600}$) от структурного параметра NBO/T (по литературным данным).

1 – плавленый кварц (Stephenson, Jack, 1960; Dodd. Fraser, 1966), 2 риолитовые обсидианы (Gilchrist, 1969; Dobson, 1989)], 3- риолиты (Stolper, 1982; Newman, 1986; Ihinger, 1994; Okumura, 2003; Leschik, 2004; Aubaud, 2009), обсидиан (Stolper, 1982); 4- альбиты (Stolper, 1982; Silver, Stolper, 1989); силикатное стекло (Scholze, 1960); 5 – андезиты (Mandeville, 2002; King, 2002); 6 – дациты (Yamashita, 1997); 7 – базальты (Stolper, 1982; Pandya, 1992; Danyushevsky, 1993; Dixon, 1995; Yamashita, 1997; Mercier, 2010); 8 – базаниты (Mercier, 2010)].

Толщина пластинок измерялась с точностью ± 5 мкм. Погрешность определения содержания воды составляла ± 5 отн. %. (± 0.003 мас.%). Результаты определения содержания воды в различных типах стекол импактного происхождения приведены в таблице и на рис. 4.

Таблица 1. Средние значения содержания воды в стеклах импактного происхождения различных типов.

Ofnerey	N(m)	С(OH ⁻ +H2O), мас.%					
Ооразец	IN(II)	Вариации	Среднее	Ст.откл.			
	Тектить	I					
Молдавиты	5(6)	0,011–0,026	0,019	0,006			
Индошиниты (сплэш-форм)	3(5)	0,019–0,027	0,023	0,003			
Индошиниты Муонг-Нонг	1(16*)	0,027–0,046	0,040	0,013			
Филиппиниты	2(5)	0,012–0,017	0,015	0,002			
Австралиты	6(9)	0,029–0,048	0,039	0,008			

Ofnerey	N(m)	С(OH ⁻ +H2O), мас.%							
Ооразец	IN(II)	Вариации	Среднее	Ст.откл.					
Тектитоподобные импактиты									
Иргизиты (кратер Жаманшин)	3(4)	0,068–0,121	0,093	0,022					
Стекла Ливийской пустыни	2	0,348–0,429	0,388	0,040					
Импактные бомбы									
Импактиты (кратер Эльгыгытгын)	6(8)	0,057–0,218	0,130	0,059					

Примечание. *N* – количество изученных образцов, *n* – количество пластинок стекол, изученных методом *FTIR ИК* – спектроскопии, * – количество точек анализа по профилю в образце.

В таблице 1 представлены вариации усредненных значений содержаний воды, измеренных на ИК спектрометре «Bruker IFS-113v с диафрагмой 2 – 9 мм. По степени обогащенности водой импактные стекла образуют следующий ряд (мас.%): тектиты сплэш-форм (0.019–0.027) \rightarrow тектиты Муонг-Нонг (0.027–0.046) \rightarrow иргизиты (0.068–0.121) \rightarrow импактные бомбы (0.057–0.218) \rightarrow стекла Ливийской пустыни (0.348–0.429). Таким образом, содержания воды в стеклах расплавных импактитов значительно превышают содержания воды в сплэш-форм тектитах. Тектиты Муонг-Нонг являются в этом отношении переходным видом между тектитами и расплавными импактитами. Проведено также изучение внутреннего распределения воды в пределах отдельных образцов импактных стекол с использованием ИК спектрометра «Bruker IFS-113v», совмещенного с оптическим микроскопом «IR Microscope A590», позволяющим фокусировать проходящее через исследуемые образцы излучение в пятно диаметром от 15 до 400 мкм.



Рис. 4а. Содержания воды в стеклах различных типов тектитов и расплавных импактитов.



Рис. 46. Внутреннее распределение воды в стеклах расплавных импактитов Э-1а, Э-37в, Э-113–1, Э-55в, Э-33а и Э-53б из кратера Эльгыгытгын (серые кружки – темные полосы, белые кружки – светлые полосы).



Измерения показали, что в тектитах типа сплэш-форм, иргизитах и ливийских стеклах вода распределяется равномерно по всему образцу (Рис. 5а).

Рис. 5. Внутреннее распределение воды: а) в образце австралита № 15135 (тип сплэш-форм с абляцией) и б) в образце индошинита Ind-LD (тип Муонг-Нонг).

В то же время в индошинитах типа Муонг-Нонг наблюдается значительная неравномерность в распределении воды между светлыми и темными слоями в стекле (Рис. 5б). Для импактитов кратера Эльгыгыттын проведены детальные исследования с определением содержания воды в темных и светлых полосах. Измерения показали, что в темных полосах содержание воды несколько выше, чем в светлых: 0.078–0.252 и 0.064–0.214 мас.% соответственно (Рис. 4а, б). Такое различие содержания воды в темных и светлых полосах импактитов, вероятно, обусловлено различием их химического состава (темные полосы по сравнению со светлыми обогащены FeO и обеднены SiO₂), а также исходным неравномерным распределением воды в породах мишени. Таким образом, полосчатые стекла импактных бомб кратера Эльгыгыттын демонстрируют контрастное неравномерное внутреннее распределение как петрогенных элементов, так и воды.

Выводы.

1. Содержания воды в стеклах расплавных импактитов значительно превышают содержания воды в сплэш-форм тектитах. Тектиты Муонг-Нонг являются в этом отношении переходным видом импактных стекол между тектитами и расплавными импактитами.

2. В сплэш-форм тектитах, иргизитах и ливийских стеклах вода распределяется равномерно по всему образцу. Для тектитов типа Муонг-Нонг и импактитов характерна значительная неравномерность в распределении воды.

3. По степени обогащенности водой импактные стекла образуют следующий ряд (мас.%): тектиты сплэш – форм (0.019–0.027) → тектиты Муонг-Нонг (0.027–0.046) → тектитоподобные импактиты (иргизиты) и импактные бомбы (≤0.29)→ стекла Ливийской пустыни (≤0.43).

Работа выполнена по госзаданию ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Aubaud C., Bureau H., Raepsaet C., Khodja H., Withers A.C., Hirschman M.M., Bell D.R. (2009) Calibration of the infrared molar absorption coefficients for H in olivine, clinopyroxene and rhyolitic glass by elastic recoil detection analysis. Chemical Geology. V. 262. Pp. 78–86.
- 2. Behrens H., Misiti V., Freda C., Vetere F., Botcharnikov R.M., Scarlato P. (2009) American Mineralogist. V. 94. Pp. 105–120.
- Danuyshevsky L.V., Fallon T.J., Sobolev A.V., Crawford A.J., Carroll M., Price R.C. (1993) The H₂O content of basalt glasses from Southwest Pacific back-arc basins. Earth Planetary Science Letters. 117. Pp. 347–362.
- 4. Dixon J.E., Stolper E.M.and Holloway J.R. (1995) An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids. Part I: Calibration and solubility models. Journal of Petrology. V. 36. № 6. Pp. 1607–1631.
- 5. Dobson, P.F., Epstein, S., Stolper, E.M. (1989) Hydrogen isotope fractionation between coexisting vapor and silicate glasses and melts at low pressure. Geochimica et Cosmochimica Acta. V.53. Pp. 2723–2730.
- 6. Dodd DM, Fraser DB (1966) Optical determinations of OH in fused silica. J. Appl. Phys. V. 37. Pp. 3911.
- 7. Efimov A.M. (2006) IR absorption spectra of vitreous silica and silicate glasses: The nature of bands in the 1300 to 5000 cm⁻¹ region. Chemical Geology. 229. Pp. 198–217.
- 8. Gilchrist J., Thorpe A.N., Senftle F.E. (1969) Infrared Analysis of Water in Tektites and Other Glasses. J. of Geophisical Research. Vol. 74. № 6. Pp. 1475–1483.
- 9. Ihinger P.D., Hervig R.L., McMillan P.F. (1994) Analytical methods for volatiles in glasses. Volatiles in Magma. Rev. Mineral. Soc. Am. V.30. Pp. 67–112.
- Jendrzejewski, N., Trull, T.W., Pineau, F., and Javoy, M. (1997) Carbon solubility in Mid-Ocean Ridge basaltic melt at low pressure (250–1950 bar). Chemical Geology. V. 138. Pp. 81–92.
- 11. King P.L., Vennemann T.W., Holloway J.R., Hervig R.L., Lowenstern J.B., Forneris J.F. (2002) Analytical techniques for volatiles: a case study using intermediate (andesitic) glasses. American Mineralogist. V. 87. Pp. 1077–1089.
- 12. King P.L., Larsen J.F. (2013) A micro-reflectance IR spectroscopy method for analyzing volatile species in basaltic, andesitic, phonolitic and rhyolitic glasses. American Mineralogist. V. 98. Pp. 1162–1171.
- Leschik, M., Heide, G., Frischat, G.H., Behrens, H., Wiedenbeck, M., Wagner, N., Heide, K., Geissler, H., and Reinholz, U. (2004) Determination of H2O and D2O contents in rhyolitic glasses using KFT, NRA, EGA, IR spectroscopy, and SIMS. Physics and Chemistry of Glasses. V. 45. Pp. 238–251.
- 14. Mandeville C.W., Webster J.D., Rutherford M.J., Taylor B.E., Timbal A., Faure K. (2002) Determination of molar absorptivities for infrared absorption bands of H2O in andesitic glasses. American Mineralogist. V. 87. Pp. 813–821.
- 15. Mercier M., Di Muro A., Metrich N., Giordano D., Belhadj O, Mandeville Ch. W. 2010. Spectroscopic analysis (FTIR, Raman) of water in mafic and intermediate glasses and glass inclusions. Geochim. Cosmochim. Acta. V. 74. Pp. 5641–5656.
- Newman S., Stolper E.M., Epstein S. (1986) Measurement of water in rhyolitic glasses: Calibration of an infrared spectroscopic technique. American Mineralogist. V. 71. Pp. 1527– 1541.
- Okumura, S., Nakamura, M., Nakashima, S. (2003) Determination of molar absorptivity of IR fundamental OH-stretching vibration in rhyolitic glasses. American Mineralogist. V. 88. Pp. 1657–1662.

- Pandya N., Muenow D.W., Sharma S.K. (1992). The effect of bulk composition on the speciation of water in submarine volcanic glasses. Geochim. Cosmochim. Acta. V. 56. Pp. 1875–1883.
- 19. Scholze, H. (1960) Zur Frage der Unterscheidung zwischen H₂O-Molekeln und OH-Gruppen in Glasern und Mineralen. Naturwiss. 47, 226–7.
- 20. Silver, L.A. &. Stolper, E.M. (1989) Water in albitic glasses. Journal of Petrology. V. 30. Pp. 667–709.
- 21. Stephenson G.W., Jack K.H. (1960). Written discussion on paper by Moulson and Roberts. Trans. Brit. Ceram. Soc. 59: Pp. 397–399.
- 22. Stolper E.M. (1982) Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study. Contributions to Mineral Petrology. V. 81. Pp. 1–17.
- 23. Yamashita S., Kitamura T., Kusakabe V. (1997) Infrared Spectroscopy of hydrous glasses of arc magma compositions. Geochemical Journal. V. 31. Pp. 169–174.

WATER CONTENT IN GLASSES OF IMPACT GENESIS DETERMINED BY FOURIER-IR SPECTROSCOPY

Kurovskaya N.A., Lukanin O.A., Kryukova E.B., Kononkova N.N.

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

Abstract. New data have been obtained on the water content in glasses of various types of tektites (indoshinites, filipinites, moldavites, australites) and molten impactites (glasses of the Libyan desert, irgizites from the Jamanshin crater, impact bombs from the Elgygytgyn crater). A detailed study of the internal distribution of water in tektites and molten impactites was carried out. Studies of samples under a microscope have shown that tektites, irgizites and Libyan glasses are homogeneous and monotonous, indoshinites of the Muong-Nong type and impactites are striped with alternating dark and light stripes. The chemical composition of the studied glasses was determined using an electronic microprobe. All tektites and most of irgizites are close to rhyolites on the SiO₂ content (70-80 wt. %). The composition of striped impactites of the Elgygytgyn crater varied from andesite to rhyolite one within the same sample. The total contents of dissolved water (OH-+H₂O) in the studied glasses were determined by Fourier-IR spectroscopy and estimated from the intensity of the bands in the region of 3570–3675 cm⁻¹. On the degree of water enrichment impact glasses form the following line (wt.%): splash-form tektites (0.011-0.027 – Muong-Nong tektites (0.027-0.046) – irgizites (0.068-0.121) – impact bombs (0.057-0.218) – Libyan Desert glasses (0.348-0.429). Measurements of the internal distribution of water within separate samples of impact glasses have shown that in tektites of the splash-form type, irgizites and Libyan glasses water is distributed evenly throughout the sample. The striped glasses of impact bombs of the Elgygytgyn crater demonstrate the contrasting uneven internal distribution of both petrogenic elements and so water.

Keywords: impact processes, tektites, molten impactites, impact bombs, water content, Fourier-IR spectroscopy

УДК 550.42

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАВНОВЕСНЫХ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ УДАРНЫХ КЛАССОВ \$1-\$3

Куюнко Н.С.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва ninakuyunko@gmail.com

Аннотация. Приведены результаты исследований равновесных обыкновенных хондритов ударных классов S1-S3 термолюминесцентным методом. Выполнены измерения естественной (накопленной в космическом пространстве) и наведенной в лабораторных условиях от внешнего радиоактивного источника излучения термолюминесценции метеоритов в температурном интервале 50–350 °C. Интенсивность термолюминесценции рассчитана относительно хондрита Dhajala H3.8. Определены температуры максимума пика термолюминесцентного свечения, его высота и площадь под кривой свечения изучаемых метеоритов. Сравнительные измерения естественной и наведенной гамма-излучением термолюминесценции и вычисление эквивалентной дозы облучения позволили оценить величину перигелия орбиты исследованных хондритов. Результаты согласуются с данными, полученными другими методами.

Ключевые слова: термолюминесценция, обыкновенные хондриты, ударный метаморфизм, перигелий

Метеориты на стадии существования самостоятельных космических тел сохраняют информацию об облучении космическими лучами и столкновениях в процессе их эволюции. Под действием космического излучения кроме космогенных изотопов в минеральных компонентах метеоритов накапливаются следы радиационных нарушений, которые при нагреве вещества обусловливают термолюминесцентное свечение. Термолюминесцентный метод успешно применяется для исследования ударно-тепловой истории метеоритов, оценки орбит, земных возрастов и др. Периодические изменения перигелия хондритов в течение ~ $n10^7$ лет могут привести к диффузионной потере газов при перигелии ≤ 0.2 а.е. (температура нагрева T ≥ 400 °C) и перенакоплению естественной термолюминесценции при перигелии ~1 а.е. в течение последних ~10⁵ лет перед захватом Землей.

Индуцированная термолюминесценция (ТЛинд) (наведенная в лабораторных условиях от внешнего радиоактивного источника излучения) используется для изучения ударного метаморфизма. Естественная термолюминесценция (ТЛнат), накопленная в космическом пространстве, отражает историю облучения метеоритов галактическими космическими лучами и теплового нагрева Солнцем в зависимости от близости нахождения (Sears, 1988). Чем ближе метеорит приближается к Солнцу (перигелий), тем больше температура его нагрева И, следовательно. тем больше иссякает накопленная естественная термолюминесценция. Количество оставшейся естественной термолюминесценции определяет величину эквивалентной дозы, которая легко измеряется при облучении образца метеорита в лабораторных условиях. Время нахождения метеорита на максимальном удалении от Солнца (афелий) при минимальной температуре нагрева отражается в результатах измерений естественной термолюминесценции величиной дозы насыщения. Эта величина определяется путем многократного облучения образца в лабораторных условиях от внешнего источника различными дозами облучения.

Определение параметров орбит метеоритов возможно если величина естественной термолюминесценции, накопленной метеоритом в космическом пространстве, достигла стадии равновесия. Эта стадия наступает при условии, что метеорит был выделен из родительского тела и облучался космическими лучами более 10⁵ лет. В работе (Sears,

1988) показано, что этому условию удовлетворяют все выпавшие метеориты. Сильное соударение метеоритов в космическом пространстве приводит к значительному снижению уровня накопленной естественной термолюминесценции. Поэтому нами были отобраны хондриты из коллекции метеоритов ГЕОХИ РАН ударных классов S1-S3. Следует отметить, что величина накопленной естественной термолюминесценции изменяется с глубиной залегания исследуемого образца, что должно требовать внесения соответствующей корректировки результатов измерений. Однако, в работе (Melcher, 1981) показано, что изменение интенсивности термолюминесценции с глубиной залегания образца не превышает 30 %. Для оценки параметров орбит метеоритов эта величина не является существенной и ее можно не учитывать.

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.



Рис. 1. Спектры естественной термолюминесценции обыкновенных хондритов.

 \mathbf{I}_{TL}

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. После измерения естественной термолюминесценции образцы облучались рентгеновским и гамма-излучением от внешнего радиоактивного источника ¹³⁷Cs в лабораторных условиях. Параметры термолюминесценции рассчитаны относительно хондрита Dhajala H3.8. Использовали среднюю величину трех измерений. Результаты термолюминесцентных представлены на рисунке и в таблице. Как отмечалось измерений выше, термолюминесценция, накопленная в космическом пространстве, достигает равновесия за промежуток времени приблизительно равный 10⁵ лет. Изменение параметров орбиты метеорита должно привести к изменению уровня естественной термолюминесценции. После падения метеорита на Землю (за счет фактического прекращения облучения галактическими космическими лучами) уровень естественной термолюминесценции, накопленной в высокотемпературной области спектра свечения (более 200 °C) остается постоянным, если метеорит не подвергался длительному нагреву до температуры близкой к 100 °С. Нагрев метеорита при его прохождении через атмосферу Земли охватывает область меньше 5 мм в глубину от внешней поверхности. Тщательный отбор пробы без коры плавления метеорита позволяет исключить возможное занижение уровня естественной термолюминесценции.

В большинстве обыкновенных хондритов уровни естественной термолюминесценции наблюдаются в области 200-1800 Гр (Melcher, 1981, Бронштэн, 1999). Вычисление величины естественной термолюминесценции в обыкновенных хондритах позволяет предположить, что интенсивность термолюминесценции является чувствительным индикатором степени их нагрева Солнцем, зависящим от перигелия. Хондриты, имеющие орбиты с перигелием меньше 0.85 а.е., должны показывать очень низкие уровни естественной термолюминесценции (менее 50 Гр для температуры ~250 °C на кривой свечения). В то же время орбиты с перигелием больше 0.85 а.е. должны показать широкий естественной термолюминесценции (более 50 Гр) диапазон co значительным рассеиванием, связанным с вариациями в величине накопленной дозы, которая может зависеть от глубины залегания образца и альбедо (Melcher, 1981). Однако, прямое сравнение тепловой и радиационной истории метеоритов исключительно на основе естественной термолюминесценции невозможно из-за значительных вариаций величины чувствительности индуцированной термолюминесценции в различных метеоритах. Поэтому необходимо нормализовать интенсивность естественной термолюминесценции в его чувствительности посредством измерения каждом образце К величины индуцированной термолюминесценции на единицу дозы облучения (D) от радиоактивного источника.

№ п/п	Метеорит	Тип	ТЛнат	ТЛинд	EDlow	EDhigh
1	Dhajala	H3.8			17	210
2	Pribram	H5	2.931	1.058	114	1270
3	Saratov	L4	52.676	1.579	171	560
4	Bjurbole	L/LL4	6.83	1.303	380	1560
5	Elenovka	L5	1.873	2.478	39	230
6	Nikolskoe	L4	13.188	3.492	161	1590

Таблица 1. Параметры термолюминесцентных исследований обыкновенных хондритов

№ п/п	Метеорит	Тип	ТЛнат	ТЛинд	EDlow	EDhigh	
7	Kunashak	L6	3.45	1.572	166	432	
8	Pultusk	H5	1.61	1.017	46	810	
9	Ochansk	H4	47.580	1.019	107	1050	
10	Khohar	L3.6	0.153	0.189	12	513	
11	Malakal	L5	L5 0.03 0.288		12	24	
12	Kunya- Urgench	L5	79.509	4.913	112	1000	
13	Kyushu	L6	0.805	0.153	300	1810	
14	Pervomaisky	L6	0.132	0.028	201	710	
15	Dalgety Downs	L4	A 0.286 0.5		2	300	
16	Grady	H3.7	0.446	0.528	14	800	
17	Kilabo	LL6	1.864	2.184	35	510	

Величина отношения (эквивалентная доза ED) определяется для заданной температуры на кривой свечения и вычисляется по формуле:

ED = D (TЛнат/TЛинд),

где ТЛнат и ТЛинд – величины естественной и наведенной термолюминесценции, соответственно, D – величина дозы (Гр), наведенной в лабораторных условиях (Melcher, 1981, Benoit et al., 1991).

Мы в своих расчетах вычисляли величину ED не для заданной температуры, а для температурного интервала на кривых свечения $100-240 \,^{\circ}\text{C}$ – EDlow и $240-340 \,^{\circ}\text{C}$ – EDhigh. Это позволило определить величину эквивалентной дозы с ошибкой менее 15 % и более точно оценить величину перигелия. Вычисленные значения EDlow и EDhigh по результатам сравнительных измерений естественной и наведенной гамма-излучением термолюминесценции приведены в таблице. Величины ED для большинства изученных в данной работе хондритов соответствуют перигелию ~1.0–0.8 а.е., меньшая величина перигелия определена только для хондрита Malakal ~0.5–0.6 а.е., что согласуется с результатами (Melcher, 1981, Benoit et al., 1991). Величина перигелия ~1 а.е. для орбиты Куня-Ургенч согласуется с оценкой, вычисленной по радианту падения хондрита (Бронштэн, 1999).

Выводы

Выполнены измерения естественной и наведенной в лабораторных условиях от внешнего радиоактивного источника излучения термолюминесценции обыкновенных равновесных хондритов в температурном интервале 50–350 °C. Определены температуры максимума пика термолюминесцентного свечения, его высота и площадь под кривой свечения. Сравнительные измерения естественной и наведенной гамма-излучением термолюминесценции и вычисление эквивалентной дозы облучения позволили оценить величину перигелия орбиты исследованных хондритов.

Работа выполнена в рамках бюджетной темы Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Benoit P.H., Sears D.W.G., McKeever S.W.S. (1991) The natural thermoluminescence of meteorites. II. Meteorite orbits and orbital evolution. *Icarus*. V.94. N2. P.311–325.
- 2. Melcher C.L. (1981) Thermoluminescence of meteorites and their terrestrial age. *Geochim. Cosmochim. Acta.* V.45. P.615–626.
- 3. Melcher C.L. (1981) Thermoluminescence of meteorites and their orbits. *Earth Planet. Sci. Lett.* V.2. N1. P. 39–54.
- 4. Sears D.W.G. (1988) Thermoluminescence of meteorites: Shedding light on the cosmos. *Nucl. Tracks. Radiat. Meas.* V.14. N1/2. P.5–17.
- 5. Бронштэн В.А. (1999) Астрономические условия падения и орбита метеорита Куня-Ургенч. Письма в Астроном. Журнал. Т.25. № 2. С. 153–155.

THE THERMOLUMINESCENT RESEARCHES OF EQUILIBRIUM ORDINARY CHONDRITES OF SHOCK CLASSES S1-S3

Kuyunko N.S.

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

Abstract. The results of researches of equilibrium ordinary chondrites of shock classes S1-S3 by the thermoluminescent method are presented. Measurements of natural (accumulated in outer space) and laboratory-induced thermoluminescence of meteorites from an external radioactive radiation source in the temperature range of 50–350 °C. The thermoluminescence intensity was calculated relative to the Dhajala H3.8 chondrite. The temperatures of the maximum peak of the thermoluminescent glow, its height and the area under the glow curve of the studied meteorites were determined. Comparative measurements of natural and radiation-induced thermoluminescence and calculation of the equivalent radiation dose allowed us to estimate the magnitude of the perihelion of the orbit of the studied chondrites. The results are consistent with the data obtained by other methods.

Keywords: thermoluminescence, ordinary chondrites, shock metamorphism, perihelion

УДК 552.63

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА РАЗМЕРНЫХ ФРАКЦИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАВНОВЕСНОГО ЭНСТАТИТОВОГО ХОНДРИТА ПИЛИСТВЕРЕ EL6

Лаврентьева З.А., Люль А.Ю.

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

Аннотация. В настоящей статье представлены результаты распространенностей микроэлементов в немагнитных размерных фракциях из равновесного энстатитового хондрита Пилиствере EL6. На основании особенностей распределения литофильных и сидерофильных элементов в этих фракциях метеорита, сделано предположение, что небулярное фракционирование, процессы метаморфизма и частичное переплавление сыграли существенную роль в распределении микроэлементов в метеоритах EL6 группы.

Ключевые слова: энстатитовые хондриты, минеральные фракции, распространенность микроэлементов

Энстатитовые хондриты являются уникальными метеоритами в смысле условий образования в ранней Солнечной системе (Zhang et al., 1995). 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]. Эти мтеориты содержат графит и Si обогащенное металлическое железо и для них характерны очень низкие содержания окисленного железа, высокие распространенности сидерофильных элементов, высокая модальная распространенность камасита, сульфидные фазы содержат элементы, которые являются литофильными при окислительных условиях (Rubin, 2008). Энстатитовые хондриты являются в единственном роде хондритами со стабильными изотопными составами кислорода, а также Cr, Ti, Ni и Zn, сходными с земными и лунными (Javoy, 1995; Warren, 2011; Paniello etal., 2012) и являются единственными хондритами, которые, повидимому, были полностью безводными, отсутствуют какие-либо данные о гидратных изменениях. Они имеют большое значение для понимания условий в ранней Солнечной системе, эволюции Земли других внутренних планет (Weisberg et al., 2013). Энстатитовые хондриты И подразделяются на две основные группы ЕН и ЕL, 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 P.A. и Wasson J.T., 1975, Sears D.W. 1982). Метеорит Пилиствере классифицирован как EL6. Метеориты EL группы хорошо раскристаллизованы и практически не содержат хондр, а относятся к хондритам из-за сходства химического и минералогического составов. Вещество хондрита Пилиствере EL6 претерпело интенсивный метаморфизм и слабое ударное воздействие (Rubin et al., 1997).

В настоящей работе сообщаются результаты распространенностей микроэлементов в размерных немагнитных фракциях из энстатитового хондрита Пилиствере EL6, чтобы оценить влияние небулярного фракционирования и метаморфизма на распределение элементов в метеорите, получить больше информации об особенностях состава EL группы хондритов.

Экспериментальная часть. Немагнитные фракции были выделены вручную и с помощью физических методов сепарации. Исследуемую пробу массой ~ 1.5 г. подвергали многократному измельчению, отмучиванию и периодическому рассеиванию на классы на ситах. Фракцию <45 мкм седиментировали. Для разделения минеральных фракций применяли метод центрифугирования в тяжелых жидкостях: М – 45 и жидкость Клеричи. Разделение проводилось на центрифуге T-23 в режиме 4000 – 5000 оборотов в минуту в течение двух часов. В результате был получен ряд фракций, различающихся по плотности и размеру частиц различного минерального состава, который контролировался под микроскопом и рентгенофазовым анализом. 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

Анализ данных (Табл.1, Рис. 1) по распределению литофильных и сидерофильных элементов в ультра и тонкозернистых немагнитных размерных фракциях A, B, C, D, E, выделенных из энстатитового хондрита Пилиствере EL6 показал:

1) все «ультра- и тонкозернистые» фракции хондрита Пилиствере EL6 обогащены литофильными и обеднены сидерофильными элементами. Предполагается, что такое распределение элементов в мелких фракциях, может быть результатом небулярного металл – силикатного фракционирования.

2) Характерной особенностью распределения редкоземельных элементов в этих фракциях являются повышенные содержания, как легких, так и тяжелых РЗЭ с положительными и отрицательными Еи аномалиями, что может быть обусловлено присутствием большого количества акцессорных минералов, таких как ольдгамит, плагиоклаз, синоит и др.

3) Среди сидерофильных элементов в ультратонких фракциях A, B, C наиболее выделяется распространенность Au, которая на порядок выше таковой для Ni и Co, постоянна и равна 0.1 х CI. Отношение $(Ir/Au)_{\Pi илиствере} / (Ir/Au)_{CI} = 0.4 - 0.7$, варьирует, что свидетельствует о фракционировании этих элементов в этих фракциях, которое, возможно, происходило в результате небулярного фракционирования, а также in situ за счет процессов метамофизма.

	Фракции (мкм)	Na	Ca	Sc	Cr	La	Sm	Eu	Yb	Lu	Fe	Co	Ni	Ir	Au
A	1 <d<25< th=""><th>3.0</th><th>3.3</th><th>1.6</th><th>1.0</th><th>2.3</th><th>2.8</th><th>3.2</th><th>2.0</th><th>2.8</th><th>0.02</th><th>0.05</th><th>0.05</th><th>-</th><th>0.1</th></d<25<>	3.0	3.3	1.6	1.0	2.3	2.8	3.2	2.0	2.8	0.02	0.05	0.05	-	0.1
В	25 <d<45< th=""><th>2.5</th><th>3.0</th><th>1.7</th><th>2.5</th><th>3.0</th><th>3.0</th><th>2.9</th><th>2.6</th><th>3.3</th><th>0.05</th><th>0.08</th><th>0.09</th><th>0.07</th><th>0.1</th></d<45<>	2.5	3.0	1.7	2.5	3.0	3.0	2.9	2.6	3.3	0.05	0.08	0.09	0.07	0.1
С	35 <d<45< th=""><th>1.0</th><th>-</th><th>2.2</th><th>1.6</th><th>1.7</th><th>-</th><th>1.8</th><th>1.4</th><th>3.0</th><th>0.01</th><th>0.04</th><th>0.04</th><th>0.04</th><th>0.1</th></d<45<>	1.0	-	2.2	1.6	1.7	-	1.8	1.4	3.0	0.01	0.04	0.04	0.04	0.1
D	d<45	2.4	3.2	1.2	2.8	3.1	3.7	2.0	2.3	2.9	0.04	0.1	0.1	0.09	-
E	45 <d<71< th=""><th>9.8</th><th>4.2</th><th>1.2</th><th>0.1</th><th>3.3</th><th>2.1</th><th>-</th><th>-</th><th>-</th><th>0.01</th><th>0.04</th><th>0.1</th><th>-</th><th>0.2</th></d<71<>	9.8	4.2	1.2	0.1	3.3	2.1	-	-	-	0.01	0.04	0.1	-	0.2

Таблица 1. Содержания элементов в ультратонких и тонких размерных фракциях из энстатитового хондрита Пилиствере EL6 нормированные к CI хондритам.



Рис. 1. Нормированные к CI хондритам содержания микроэлементов в *«ультра – и – тонкозернистых»* немагнитных фракциях из энстатитового хондрита Пилиствере EL6: A – фракция $1 \le d \le 25$ мкм; B – фракция $25 \le d \le 45$ мкм; C – фракция $35 \le d \le 45$ мкм; D – фракция $d \le 45$ мкм;

1) Среднезернистая фракция F (с акцессорными минералами) (Таб. 2., Рис., 2) обогащена литофильными элементами (Na (2.4 x CI); Ca (3.3x CI); Cr (2.8 x CI), La (2.3 x CI); Sm (3.7 x CI); Eu (2.0 x CI); Yb (2.3 x CI); Lu (2.9 x CI)) и обеднена сидерофильными элементами (Fe (0.04 x CI); Co (0.1 x CI); Ni (0.1 x CI); Ir (0.1 x CI); Au (0.1 x CI)). Фракция G (без акцессорных минералов), напротив, обеднена литофильными и обогащена сидерофильными элементами.

Среднезернистая фракция F (с акцессорными минералами) незначительно обогащена легкими РЗЭ относительно тяжелых и CI хондритов [(La/Lu)_F/(La/Lu)_{CI}] = 1.1 и имеет глубокую отрицательную Eu аномалию [(Eu/Sm)_F/ (Eu/Sm)_{CI}] = 0.5.

	Фракции (мкм)	Na	Ca	Sc	Cr	La	Sm	Eu	Yb	Lu	Fe	Co	Ni	Ir	Au
F ¹	71 <d<100< th=""><th>2.4</th><th>3.3</th><th>1.2</th><th>2.8</th><th>3.1</th><th>3.7</th><th>2.0</th><th>2.3</th><th>2.9</th><th>0.0 4</th><th>0.1</th><th>0.1</th><th>0.1</th><th>-</th></d<100<>	2.4	3.3	1.2	2.8	3.1	3.7	2.0	2.3	2.9	0.0 4	0.1	0.1	0.1	-
G	71 <d<100< th=""><th>0.5</th><th>-</th><th>1.7</th><th>0.6</th><th>-</th><th>-</th><th>-</th><th>-</th><th>-</th><th>0.1</th><th>1.6</th><th>1.0</th><th>0.1</th><th>2.1</th></d<100<>	0.5	-	1.7	0.6	-	-	-	-	-	0.1	1.6	1.0	0.1	2.1
Н	100 <d<160< th=""><th>1.0</th><th>1.0</th><th>2.3</th><th>0.5</th><th>-</th><th>0.6</th><th>1.3</th><th>-</th><th>-</th><th>0.0 2</th><th>0.0 8</th><th>0.06</th><th>-</th><th>0.1</th></d<160<>	1.0	1.0	2.3	0.5	-	0.6	1.3	-	-	0.0 2	0.0 8	0.06	-	0.1
Ι	160 <d<260< th=""><th>1.2</th><th>1.3</th><th>2.2</th><th>1.0</th><th>-</th><th>1.0</th><th>1.8</th><th>2.3</th><th>-</th><th>0.0 3</th><th>0.2</th><th>0.1</th><th>0.1</th><th>0.2</th></d<260<>	1.2	1.3	2.2	1.0	-	1.0	1.8	2.3	-	0.0 3	0.2	0.1	0.1	0.2

Таблица 2. Содержания элементов в среднезернистых и крупнозернистых размерных фракциях из энстатитового хондрита Пилиствере EL6 нормированные к CI хондритам.

F¹ – фракция с акцессорными минералами ольдгамитом, синоитом и плагиоклазом.

Таблица 3. Содержания элементов в размерных фракциях энстатита, плагиоклаза и троилита из энстатитового хондрита Пилиствере EL6 нормированные к CI хондритам.

	Фракции (мкм)	Na	Ca	Sc	Cr	Fe	Co	Ni	Ir	Au
троилит	d<45	0.06		0.4	8.4	0.3	0.4	0.9	0.04	0.5
плагиоклаз	45 <d<71< th=""><th>1.1</th><th>-</th><th>2.2</th><th>0.2</th><th>0.0 2</th><th>0.2</th><th>0.1</th><th>0.3</th><th></th></d<71<>	1.1	-	2.2	0.2	0.0 2	0.2	0.1	0.3	
энстатит	71 <d<100< th=""><th>0.9</th><th>0.8</th><th>2.2</th><th>0.4</th><th>0.0 1</th><th>0.0 7</th><th>0.07</th><th>0.07</th><th>0.1</th></d<100<>	0.9	0.8	2.2	0.4	0.0 1	0.0 7	0.07	0.07	0.1



Рис. 2. Нормированные к CI хондритам содержания микроэлементов в немагнитных *«среднезернистых»* E (45 < d < 71 мкм, с акцессорными минералами) and G (71 < d < 100 мкм, без акцессорных минералов) фракциях из энстатитового хондрита Пилиствере EL6.

«Грубозернистые» немагнитные фракции H и I (Табл. 2, Рис. 3.) обогащены литофильными элементами Na, Ca, Sn, Cr, Eu (1.3 – 1.8 x CI) и Yb (2.3x CI) и обеднены сидерофильными Fe, Co, Ni, Ir и Au. В этих фракциях спектры РЗЭ имеют положительные Eu аномалии – [(Eu/Sm)_{H,I}/ (Eu/Sm)_{CI}] – 2.2; 1.8, соответственно. Характерной особенностью распределения микроэлементов в грубозернистых немагнитных фракциях в хондрите Пиллиствере является то, что с увеличением размера зерен увеличиваются содержания как литофильных, так и сидерофильных элементовчто, что, возможно, обусловлено процессами метаморфизма in situ.



Рис. 3. Нормированные к CI хондритам содержания микроэлементов в немагнитных *«грубозернистых»* Н (100 <d < 160 мкм) and I (160 <d < 260 мкм) фракциях из энстатитового хондрита Пилиствере EL6.

Распространенность сидерофильных элементов в магнитных фракциях хондрита Пилиствере EL6 наиболее приближается к распространенностям таковых в металле Е хондритов. Такое распределение сидерофильных элементов согласуется с выводами [Rubin et al., 1997], что этот метеорит испытал слабое ударное воздействие.

Заключение. На основании особенностей распределения литофильных и сидерофильных элементов в размерных немагнитных фракциях из энстатитовых хондритов Пилиствере EL6 сделано предположение, что небулярное фракционирование, процессы метаморфизма и частичное переплавление сыграли существенную роль в распределении микроэлементов в метеоритах EL группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Baedecker P.A. and Wasson J.T. (1975). Elemental fractionations among enstatite chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta, 38, pp.735 765.
- 2. Javoy M. (1995) The integral enstatite chondrite model of the Earth. Geophys. Res. Lett. V.22. P. 2219–2222.
- 3. 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. Оптимизация инструментального нейтронно активационного анализа внеземного вещества: фрагментов лунных пород, метеоритов, хондр и ультратугоплавких включений. // Журнал аналитической химии. 2001. Т. 56. № 11. С. 1169–1172.
- 5. Paniello R.C., Day J.M., Moynier F. (2012) Zinc isotopic evidence for the origin of the Moon. Nature, V. 490. P. 376–379
- Sears D.W., Kallemeyn G.W., Wasson I.T. The compositional classification of chondrites II. The enstatite chondrite groups. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1982. – V. 46. – P. 597– 608.
- Shukolyukov A., Lungmair G.W. (1998) The ⁵³Mn ⁵³Cr isotope system in the Indarch EH4 chondrite: a further argument for ⁵³Mn heterogeneity in the early solar system. Lunar Planet. Sci. Conf. XXIX. # 1208.
- 8. Rubin A.E., Scott E.D.R., Keil K. (1997). Shock metamorphism of enstatite chondrites. 1997. // Geochim. Cosmochim. Acta. 61. 847–858.
- 9. Rubin A.E. (2008). Geochemical, mineralogical and petrological relationships in enstatite chondrites. //Lunar Planet. Sci. Conf. XXXIX. 2008. # 1114.
- 10. Weisberg M.K., Ebel D.S., Connjlly H.C. EL3 chondrites: primitive nebular materials, not products of asteroidal processing // Lunar Planet. Sci. Conf. XXXXIV 2013. # 2871]
- 11. Zhang, Y., Benoit, P.H., Sears, D.W.G., 1995. The classification and complex thermal history of the enstatite chondrites. J. Geophys. Res. 100, 9417–9438.

THE TRACE ELEMENT STUDIES OF GRAIN-SIZED FRACTIONS FROM PILLISTFER EL6 EQUILIBRATED 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 nonmagnetic fractions from Pillistfer EL6 enstatite chondrite are reported. Based on the study of the features of lithophile and siderophile elements distribution in the fractions of meteorite a conclusion has been made that some of difficulties of unraveling metamorphic processes of the EL6 probably result from mixing effects of nebular reactions, thermal metamorphism and shock.

Keywords: enstatite chondrite, mineral fractions, trace element distributions

УДК 551.14:554.015.4

РАЗНООБРАЗИЕ ФРАГМЕНТОВ ПОРОД В ЛУННОЙ МАТЕРИКОВОЙ БРЕКЧИИ NWA 11828

Лахманова Л.А.¹, Демидова С.И.², Сандалов Ф.Д.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва ²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва Lakhmanova.lida@list.ru; demidova.si@yandex.ru

Аннотация. Метеорит NWA 11828 является лунной реголитовой брекчией преимущественно полевошпатового состава, содержащей обломки пород и минералов, сцепленных ударнорасплавной матрицей. На основе структурно-текстурных признаков и химического состава минеральных фаз проведена классификация наиболее крупных кластов брекчии NWA 11828. Установлено, что помимо типичных обломков материковых пород анортозит – норит – габбронорит – троктолитового состава присутствуют редкие обломки морских базальтов и фрагмент норита, обогащенный KREEP-компонентом. Источниками таких пород могли являться не только первичные материковые породы магнезиальной серии, но и ферроанортозиты, а также породы щелочной серии.

Ключевые слова: реголитовая брекчия, лунные метеориты, лунные породы

Лунный метеорит NWA 11828 общим весом 5340 г. обнаружен в Северо-Западной Африке в 2017 году. Он представлен полевошпатовой реголитовой брекчией, содержащей большое число крупных относительно округлых кластов пород, отличающихся по составу и текстурно-структурным признакам (рис. 1), а также минеральных фрагментов. Их изучение несет информацию об основных источниках пород и процессах, сформировавших этот метеорит.

Образцы и методы исследования. В данной работе был изучен плоскополированный шлиф метеорита NWA 11828, хранящийся в Метеоритной Коллекции РАН. Исследование образца проводилось с помощью оптического поляризационного микроскопа LeicaDMRX, и сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3FEG (ГЕОХИ РАН), оборудованного энергодисперсионным анализатором Oxford. Анализ минеральных фаз проводился при напряжении 20 кВ, рабочем расстоянии 15 мм и диаметре пучка 1 мкм. Для уточнения фазового состава пород была получена карта распределения элементов поверхности шлифа в рентгеновских лучах следующих элементов: Ti, Cr, K, Fe, Ca, Al, Mg. Ряд анализов выполнен с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM IT-500 с приставкой энергодисперсионного спектрометра X-MAx^N(«Oxford Instruments», GB) (МГУ) при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 0.7 нА.

Результаты. Оливиновые нориты и габбро-нориты (рис. 1г) преобладают в популяции крупных фрагментов пород метеорита (1–5 мм). Это мелко-среднезернистые породы с катаклазированной пойкилогранобластовой структурой, главными породообразующими минералами которых являются оливин (Fo79-81), низко- и высококальциевый пироксен (Wo₂₋₄₆En₄₇₋₈₀) и плагиоклаз (An₉₅₋₉₈) (рис. 2). В качестве акцессориев встречаются хромит, редко срастания хромита с ильменитом, металлическое железо, троилит.

Менее распространены обломки, образующиеся в результате импактных процессов. Их размер не превышает 1 мм. К ним относятся брекчии с ударно-расплавной матрицей, содержащие угловатые обломки оливина, пироксена, плагиоклаза, хромита, погруженных в криптокристаллическую основную массу (Рис. 16), таким образом, формируя типичную для лунных метеоритов структуру «брекчия в брекчии». Другим вторичным компонентом являются ударные стекла полевошпатового состава, нередко раскристаллизованные, и иногда имеющие сферическую форму (Рис. 1а, 1д). В ударно-образованных обломках часто присутствует металлическое железо.

Редко встречаются мелкие (250 мкм) обломки кластов микродолеритов с апоофитовой структурой (рис. 1в). Оливин (Fo₄₈) и пироксен (Wo₁₅₋₃₁En₂₂₋₄₃) имеют довольно железистый состав (рис. 2a, 2в). Плагиоклаз (An₈₇₋₉₂) имеет немного более кислый состав, чем в преобладающих оливиновых норитах и габбро-норитах (Рис. 2б). В качестве акцессорного минерала присутствует ильменит.



Рис. 1. Изображения обломков и компонентов лунного метеорита NWA 11828 в обратно рассеянных электронах (BSE): (а) ударное стекло сферической формы; (б) структура «брекчия в брекчии»; (в) фрагмент морского класта и сросток металлического железа с троилитом; (г) материковый класт габбро-норита; (д) брекчия с ударно-расплавной матрицей; (е) КREEP-содержащий норит.

Кроме того, в метеорите был обнаружен единичный обломок норита размером 100 мкм, отличный по составу и структуре от вышеописанных литологий. Он обладает интерсертальной структурой (Рис. 1е) и содержит так называемый КREEP-компонент (обогащенный К, РЗЭ, Р). Главными фазами в нем являются плагиоклаз, пироксен и К-Al-Si стекло. Плагиоклаз по составу отвечает лабрадору, несколько обогащенному ортоклазовым миналом (An₆₃₋₆₅Or₄₋₅) (Рис. 2б). Пироксен представлен пижонитом (Wo₁₀En₃₅₋₄₅) (Рис. 2а). В качестве акцессорных минералов присутствуют ильменит и меррилит.

В брекчии присутствуют многочисленные осколки минеральных фаз, среди которых наибольшим размером обладают обломки плагиоклаза (до 2 мм). Фрагменты оливина и пироксена демонстрируют значительный разброс составов (Fo44-93 и Wo2-47En30-85 соответственно) (Puc. 2a, 2b).



Рис. 2. Химический состав пироксена (а), плагиоклаза (б) и оливина (в).

В метеорите также присутствуют мелкие (г.о. до 10 мкм) металлические включения каплевидной формы. Часть из них сосредоточена на границе раскристаллизованных ударных стекол. Они присутствуют в виде отдельных частиц никелистого железа, либо чаще в сростках металлического железа (Fe, Ni), троилита FeS и шрейберзита (Fe, Ni)₃P. По трещинам развиваются вторичные минералы – продукты земного выветривания. К ним относятся кальцит, барит, целестин, гидроокислы железа.

Дискуссия. На основе структурно-текстурных признаков и минерального состава была проведена классификация основных компонентов метеорита NWA 11828 (Рис. 3). Преобладающие в метеорите класты оливиновых норитов и габбро-норитов относятся к типичным материковым анортозит-норит-троктолитовым породам (АНТ) (напр., Тарасов и др., 1974).



Рис. 3. Классификация фрагментов лунной материковой брекчии NWA 11828. a) BSE изображение; б) карта распределения химических элементов в рентгеновских лучах, наложенная на BSE изображение.

На графике зависимости магнезиальности фемических минералов и содержания анортитового минала в плагиоклазе, где первичные материковые породы демонстрируют различные геохимические тренды, большинство кластов попадает в поле первичных материковых пород магнезиальной серии, однако ферроанортозиты также присутствуют (рис. 4).



Рис. 4. Магнезиальность фемических силикатов в зависимости от содержания анортитового минала в фрагментах плагиоклазе во пород метеорита NWA11828 (квадраты – среднее значение магнезиальности пироксена; круги – оливина). Показаны поля составов, наблюдаемых в первичных породах лунной материковой коры: ферроанортозитах и породах магнезиальной и щелочной серий (напр., Wieczorec et al., 2006).

Микродолеритовый класт отличается более железистым, чем в материковых породах составом фемических минералов (Рис. 2а, в), что характерно для морских базальтов (напр., Taylor et. al., 1991). Для последних характерна офитовая реликтовые структура, очертания которой наблюдаются в микродолерите.

Еще один литологический тип представлен норитовым кластом. Он характеризуется повышенным содержанием несовместимых элементов (K, REE, Р), которые концентрируются В мерриллите, обогащенном К плагиоклазе и К-АІ-Si стекле. На графике зависимости магнезиальности фемических минералов И содержания анортитового минала в плагиоклазе это единственный класт, который попадает в поле первичных пород щелочной серии (Рис. 4).

Большинство мономинеральных обломков обладают таким же составом и вероятно образовались в результате дезинтегрции

вышеописанных типов пород. Однако среди обломков оливинов выделяются высокомагнезиальные разновидности (Fo₈₅₋₉₃), отсутствующие в изученных кластах (рис. 2в), их источник пока не удалось идентифицировать.

Метеорит NWA 11828 относительно богат металлическими включениями. Считается, что большая часть шрейберзита и металлического железа на Луне имеет экзогенное происхождение, т. е. является продуктом метеоритной контаминации и может нести информацию о составе ударника (Goldstein, Yakovitz, 1971; Papike et al., 1991). Ранее было показано, что большинство Fe-Ni частиц метеорита NWA 11828 может относиться к Н хондритам (Демидова и др., 2020).

Заключение. Лунная полевошпатовая брекчия NWA 11828 содержит различные типы пород, среди которых преобладают типичные материковые породы АНТ серии, источником которых в основном являлись первичные породы магнезиальной серии, тогда как ферроанортозиты присутствовали в подчиненном количестве. Редкими, но характерными компонентами метеорита являются породы щелочной серии и морские базальтовые класты. Такое разнообразие компонентов предполагает, что метеорит мог быть выброшен с видимой стороны Луны, где такие породы распространены.

Источники финанирования: С.И. Демидова – Госзадание ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Демидова С.И., Бадеха К.А., Рязанцев К.М. и др. Особенности химического состава и структуры Fe-Ni металла лунной полевошпатовой реголитовой брекчии NWA 11828 // Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2020). 2020. Материалы конференции. С. 223–226.
- 2. Тарасов Л.С., Шевалеевский И.Д., Назаров М.А. Петрографо-минералогическое исследование магматических пород из Моря Изобилия. В сб. Лунный грунт из Моря Изобилия (Под ред. Виноградова А.П.). М.: Наука. 1974. С.129–147.
- 3. Goldstein J.I., Yakowitz H. Metallic inclusions and metal particles in the Apollo 12 lunar soil. Proc Lunar Sci. Conf. 2nd. 1971. V. 1. P. 177–191.
- 4. Papike J., Taylor L., Simon S. Lunar minerals. In Lunar sourcebook: A users guide to the Moon, ed. by Heiken G.H. et al. 1991. Cambridge University Press. P. 121–182.
- 5. Taylor G.J., Warren P., Ryder G., et al. Lunar rocks. In Lunar sourcebook: A users guide to the Moon, edited by Heiken G.H. et al. 1991. Cambridge University Press. P. 183–284.
- 6. Wieczorek M.A., Jolliff B.L., Khan A., et al. The constitution and structure of the lunar interior. Rev. Mineral. Geochemi. 2006. V. 60. P. 221–364.

DIVERSE LITHOLOGIES IN LUNAR HIGHLAND BRECCIA NWA 11828

Lakhmanova L.A.¹, Demidova S.I.², Sandalov F.D.¹

¹Moscow State University,

²Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow Lakhmanova.lida@list.ru; demidova.si@yandex.ru

Abstract. Northwest Africa (NWA) 11828 is a lunar feldspathic regolith breccia, comprising lithic and mineral fragments with impact-melt matrix. The classification of the NWA 11828 clasts was carried out based on structural-textural features and chemical composition of mineral phases. It is established that besides typical fragments of highland anorthosite – norite – gabbronorite – troctolite rocks, rare basaltic clasts and a KREEPy norite are present. The primary sources of such rocks could be not only the High Magnesian Suite, but also Ferroan anorthosites and minor High Alkali Suite.

Keywords: regolith breccia, lunar rocks, lunar meteorites

УДК 550.42

ТЕРМИЧЕСКИ ВОССТАНОВЛЕННЫЕ SI И Р В НАНОСФЕРУЛАХ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Сорокин Е.М.¹, Рязанцев К.М.¹, Яковлев О.И.¹, Слюта Е.Н.¹, Герасимов М.В.², Зайцев М.А.², Щербаков В.Д.³, Крашенинников С.П.¹.

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва ²Институт космических исследований РАН, Москва, ³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Геологический факультет, Москва, egorgeohim@ya.ru

Аннотация. В статьи рассматривается результаты экспериментальной работы по моделированию микрометеоритного удара на поверхности Луны с помощью миллисекундного лазера. В частицах лунного грунта, а также в частицах реголита астероидов широко распространены наносферулы металлического железа (npFe⁰). Такие образования являются одним из признаков космического выветривания. Их присутствие смещает спектр поглощения в ближнюю ИК область, подавляет характеристические абсорбционные полосы спектра и подавляет общее альбедо. В данном эксперименте также выявлены обширные россыпи и цепочки нано- и субмикронный сферул металлического железа. В их составе, измеренном методом ЭДС на сканирующем электронном микроскопе, выявлено повышенное содержание металлического кремния, а также, фосфора и небольшая примесь никеля. Авторами предполагается, что образование таких сферул происходит непосредственно в расплаве под действием высокой температуры, то есть, термическим восстановлением. Приведено обоснование данной гипотезы исходя из термодинамических данных.

Ключевые слова: космическое выветривание, прFe⁰, термическое восстановление, реголит Луны, лазерный эксперимент

Введение

В результате микрометеоритной бомбардировки в зернах реголита безвоздушных тел образуются нано- и субмикроскопические сферулы металлического железа $(npFe^{0})$. Наличие нанофазного железа $(npFe^{0})$ существенно изменяет спектр отражения от безвоздушных тел – подавляет характеристические полосы поглощения в видимом и ближнем ИК диапазонах, смещает интенсивность отраженного света в сторону более длинных волн и уменьшает общее альбедо (Hapke B., 2001, Pieters C. and Noble S., 2016). При микрометеоритной бомбардировке оно образуется в результате конденсации паров, возникающих при ударном испарении лунных пород. Особенно часто нанофазное железо можно наблюдать в виде россыпей и цепочек в тонкой аморфной пленке на поверхности минеральных частиц (Keller L. and McKay D., 1997).

Для имитации микрометеоритной бомбардировки представляется перспективным использование лазера для моделирования процессов космического выветривания безвоздушных тел (Moroz et., 1996, Gerasimov M.V. et al., 1999, Sasaki S. et al., 2001, Sorokin E.M. et al., 2020).

При исследовании лунного анортозитового метеорита Dhofar 280 исследователями (Назаров и др., 2015) были обнаружены субмикросферулы силицидов железа, а также скрытокристаллических объектов самородного кремния. Авторы объясняют появление данных объектов, как процесс испарения и конденсации. При этом, испарение происходит в виде молекулы SiO, а при конденсации в горячий расплав происходит дальнейшая диссоциация, при которой формируется как скрыто кристаллический кремний, так и силициды железа. В наших экспериментах обнаружены субмикронные и микронные

сферулы железа обогащённые металлическим кремнием, а также фосфором. Нами предполагается, что данное восстановление могло произойти непосредственно в расплаве. На что указывает расположение сферул, а также схожий механизм предложен другими авторами для наносферул в частицах реголита Луны (Spicuzza et al., 2011).

Экспериментальные методы, техника и исследование образцов

Для эксперимента использовался импульсный лазер на неодимовом стекле. Длина волны лазерного излучения составляла 1,06 мкм, длительность импульса – 10⁻³ с, энергия импульса – ~600–700 Дж. Плотность потока энергии составляла ~10⁶-10⁷ Вт/см². Температура в точке «удара» составляла порядка 4000–5000 К, что соответствует температуре испарения при высокоскоростных ударных процессах со скоростями столкновений порядка 10–15 км/с (Sorokin et al., 2020). В эксперименте мы использовали несколько типов мишеней – толеитовый раскристаллизованный базальт, базальтовое стекло, несколько типов оливинов, несколько пироксенов и перидотит. Во всех мишенях были обнаружены многочисленные россыпи железных наносферул различной формы и текстуры.

Сферулы размером до 5 мкм были проанализированы методом EDS. Для определения химического состава субмикронных железных сферул, анализировались кратеры в мишенях из железистого оливина и базальтового стекла. При изучении состава крупных сферул использовался метод последовательного четырехкратного вращения образца и метод прямого определения кислорода.

Анализ проводился на растровом электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 с EDS-анализатором X-MAX 80 (Институт имени В.И. Вернадского).

Результаты и обсуждение

В наших экспериментах были получены очень крупные сферулы размером от сотен нанометров до 5 микрон: в базальтовом стекле 19 сферул, в Fe-оливине – 36 сферул. Такие сферулы поддаются анализу в сканирующем электронном микроскопе (Рис. 1). Определение кислорода методом EDS происходит на полуколичественном уровне, кроме того, нами учитывался эффект окисления металлической фазы на воздухе, а также, в камере сканирующего электронного микроскопа. Например, в кобальтовом эталоне обнаруживается до 1,5 % кислорода, то есть образуется оксидная пленка. При этом мы можем косвенно показать, что обнаруживается высокое содержание элементов в восстановленном состоянии (Таблица 1); даже с учетом возможного загрязнения конденсатным материалом, который мог выпасть из облака пара над кратером.

Элемент	Fe-оливин	Базальтовое стекло
0	1,90	6,91
Na	0,00	0,71
Mg	1,95	1,32
Al	0,06	1,74
Si	1,44	9,23
S	0,01	0,00
Р	0,00	3,86
Ca	0,03	1,03
Mn	0,04	0,45
Fe	90,39	70,76
Ni	0,27	0,19
Total	96,10	96,41

Таблица 1. Среднее содержание химических элементов в субмикросферах в мишенях из железистого оливина и базальтового стекла. Среди примесных элементов в таких микронных сферулах обнаружены Ni (<1 %), Si (до 5 %), P (до 14 %), S (до 0,2 %) и некоторые другие элементы (Таблица 1). Содержание таких элементов, как Al, Mg, Ca, имеет прямую корреляцию с содержанием кислорода, а содержание P, Si, Ni – обратную (Рис. 2).



Рис. 1. Крупные сферулы металлического железа в кратере железистого оливина, сканирующий электронный микроскоп.



Рис. 2. Содержание различных элементов в субмикросферах железа по отношению к кислороду, для мишени из базальтового стекла, СЭМ. Фиолетовые маркеры отвечают за содержание данных элементов в стекле, которое является матрицей для данных наносферул.

Нужно отметить, что влияние конденсата, налипшего на сферулы, учитывается по содержанию кислорода. Из данных диаграмм видно, что группа сферул с высокими содержаниями кальция и алюминия, а также кислорода, обусловлены захватом электронным пучком микроскопа стеклянной матрицы. При этом размер данных сферул один микрон и меньше, что существенно меньше зоны возбуждения электронного пучка (1,5 мкм). Повышенное содержание кислорода может являться отличительным признаком захвата матрицы, а его малое содержание может быть обусловлено захватом налипшего конденсата и, лишь от части, стеклянной матрицы.

Термодинамические расчёты показывают, что с ростом температуры происходит диссоциация оксидов основных элементов (Рис. 3).



Рис. 3. Сравнение темепратур диссоциации оксидов при одинаковом парциальном двалении кислорода. Прямой горизонтальной линие отмечено возможное парциальное давление кислорода в регоилте Луны (Яковлев и др., 2003).

При определённом парциальном давлении кислорода, которое вероятно в реголите Луны, в качестве «агента» восстановления может выступать температура. При температуре выше 1000 °С происходит диссоциация оксида железа на металл и кислород. При дальнейшем повышении температуры (выше 1200°С) происходит восстановление оксида фосфора, а при достижении температуры 1700°С идёт диссоциация кремнезёма с образованием металлического кремния. Кроме того, в местах скопления наносферул металлического железа нами обнаружена высокая концентрация микронных пузырьков (Рис. 4). Вероятно, в данные микронные полости при данной температуре может отгоняться кислород.



Рис. 4. Участок картера в базальтовом стекле со скоплениями наносферул железа и пузырьков, СЭМ.

Хотя в наших образцах исключается имплантированные компоненты, нельзя исключать появление данных пустот вследствие дегазации силикатного расплава. Схожие, но более мелкие пузырьки обнаружены исследователями, как в частицах реголита, так и в частицах, доставленных с астероида Итокава (Keller and McKay 1997, Noguchi et al., 2014). Данные авторы предполагают, что появление нанометрических пузырьков связано с

сегрегацией имплантированной компоненты солнечного ветра. С данным агентом авторы также связывают и восстановление железа. обнаруженного в частицах, доставленных с астероида Итокава (Noguchi et al., 2014).

Заключение

В лазерном эксперименте были получены металлические железные сферулы. Наиболее крупные из них были измерены методом EDS на сканирующем электронном микроскопе. Проведенный анализ косвенно показал, что за короткое время эксперимента, порядка миллисекунды, успевает произойти не только термическое восстановление оксида железа, но и кремния, с последующим растворением кремния в расплаве железа, а также обогащение сидерофильными элементами (P, S) этого расплава и его дальнейшая сегрегация виде нано-и микронных сферул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Gerasimov M. V, Ivanov B.A., Yakovlev O.I., Dikov Yu. P. (1999) Physics and Chemistry of Impacts. In: Ehrenfreund, K. Krafft, H. Kochan, V. Pirronello (eds.), Laboratory Astrophysics and Space Research. Astrophys. Space Sci. (236), 279–330
- 2. Hapke, B. (2001) Space weathering from Mercury to the asteroid belt. J. Geophys. Res., 106, 10039–10073.
- 3. Keller, L.P., McKay, D.S. (1997) The nature and origin of rims on lunar soil grains. Geochim. Cosmochim. Acta, 61(11), 2331–2341.
- 4. Moroz, L.V., Fisenko, A.V., Semjonova, L.F., Pieters, C.M., Korotaeva, N.N.: Optical effects of regolith processes on S-asteroids as simulated by laser shots on ordinary chondrite and other mafic materials. Icarus, 122, 366–382 (1996).
- Noguchi T., Kimura M., Hashimoto T., Konno M., Nakamura T., Zolensky M.E., Okazaki R., Tanaka M., Tsuchiyama A., Nakato A., Ogami T., Ishida H., Sagae R., Tsujimoto S., Matsumoto T., Matsuno J., Fujimura A., Abe M., Yada T., Mukai T., Ueno M., Okada T., Shirai K., Ishibashi Y. (2014) Space weathered rims found on the surfaces of the Itokawa dust particles. Meteoritics & Planetary Science 49(2), 188–214.
- 6. Pieters C.M., Noble S.K. (2016) Space weathering on airless bodies. J. Geophys. Res. Planets, 121, 1865–1884
- Sasaki, S., Nakamura, K., Hamabe, Y., Kurahashi, E., Hiroi, T.: Production of iron nanoparticles by laser irradiation in a simulation of lunar-like space weathering. Nature, 410, 555–557 (2001).
- Sorokin E.M., Yakovleva, O.I., Slyuta, E.N., Gerasomiv, M.V., Zaitsev, M.A., Shcherbakov, V.D., Ryazantsev, K.M., Krasheninnikov, S.P. Experimental Modeling of a Micrometeorite Impact on the Moon. Geochemistry International, 2020, Vol. 58, No. 2, pp. 113–127
- 9. Назаров М.А., Шорников С.И., Демидова С.И. Происхождение самородного кремния и силицидов железа в лунном метеорите Dhofar 280. ПЕТРОЛОГИЯ, 2015, том 23, № 2, с. 186–194.

THERMALLY REDUCED SI AND P IN METALLIC IRON NANOSPHERES: EXPERIMENTAL DATA

Sorokin E.M.¹, Ryazantsev K.M.¹, Yakovlev O.I.¹, Sluta E.N.¹, Gerasimov M.V.², Zaitsev M.A.², Scherbakov V.D.³, Krasheninnikov S.P.¹.

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RASciences, Moscow ²Institute of Space Research, Russian Academy of Sciences, Moscow, ³Lomonosov Moscow State University, Department of Geology egorgeohim@ya.ru

Abstract. The paper discusses the results of experimental work on the simulation of micrometeoroid impact on the lunar surface using a millisecond laser. Nanospherules of metallic iron $(npFe^{0})$ are widespread in lunar soil particles, as well as in asteroid regolith particles. Such formations are one of the signs of space weathering. Their presence shifts the absorption spectrum toward the near-IR region, subdued the characteristic absorption bands, and suppresses the overall albedo. This experiment also revealed extensive placers and chains of nano – and submicron spherulas of metallic iron. Their composition, measured by EDS method on a scanning electron microscope, revealed an increased content of metallic silicon, as well as phosphorus and a small admixture of nickel. The authors assume that the formation of such spherulas occurs directly in the melt under the influence of high temperature, that is, by thermal reduction. The justification of this hypothesis on the basis of thermodynamic data
УДК 523.165

ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КОСМОГЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В СВЕЖЕВЫПАВШИХ ХОНДРИТАХ

Устинова Г.К.

ГЕОХИ РАН, Москва ustinova@dubna.net.ru

Аннотация. Излагается разработанная программа исследования космогенных радионуклидов в свежевыпавших хондритах для изучения временных и пространственных вариаций галактических и солнечных космических лучей в Солнечной системе на длительной временной шкале и на разных гелиоцентрических расстояниях. Изначально проблема была разработана и описана в деталях в книге (Лаврухина, Устинова, 1990) и поэтапно дополнялась и уточнялась в последующих работах. Принципиально главная роль в этих исследованиях принадлежит предложенному и разработанному аналитическому методу развития ядерного каскада в космических телах разных размеров и составов. Указана важность баллонных стратосферных измерений интенсивности ГКЛ, точность низкофоновых измерений содержаний радионуклидов и программа слежения и фотографирования падений метеоритов. Выдвинут проект глобальной метеоритной службы для изучения временных и пространственных вариаций галактических космических лучей во внутренней гелиосфере (Ustinova, Alexeev, 2018).

Ключевые слова: хондриты; космогенные радионуклиды; гелиосфера; космические лучи; солнечная модуляция; вариации

В метеоритах и лунных образцах удается измерить космогенные радионуклиды с периодами полураспада от нескольких дней (например, 32 P ($T_{1/2} = 14.3$ дн.)) до ~ миллиарда лет (например, 40 K ($T_{1/2} = 1.48 \times 10^9$ л.)), что предоставляет уникальную информацию об эволюционных особенностях внеземного вещества в широких интервалах его космического возраста и на разных расстояниях от Солнца. Космогенные радионуклиды образуются в ядерных реакциях вещества космических тел при их облучении галактическими (ГКЛ) и солнечными (СКЛ) космическим лучами. Эффективность ядерных реакций прямо пропорциональна интенсивности излучения, что делает радионуклиды естественными детекторами космических лучей. Метеориты имеют орбиты разных размеров и наклонений; они выпадают в разные годы солнечной активности. Все это представляет их в качестве универсальных зондов космических лучей в трехмерной гелиосфере. Однако, метеориты имеют разный химический состав и разные размеры, что требует знания закономерностей прохождения ГКЛ и СКЛ через вещество разных составов. Именно исследование космогенных радионуклидов дало толчок к развитию экспериментальных и теоретических методов измерения сечений и скоростей образования радиоизотопов в тонких и толстых мишенях на ускорителях, что так обогатило банк этой ценной информации (Kohman, Bender, 1967; Arnold. Honda, Lal, 1961; Reedy, Arnold, 1972; Лаврухина, 1972).

Одновременно стали развиваться теоретические и полуэмпирические методы моделирования каскадных процессов в рамках каскадно-испарительной модели прохождения космического излучения в космических телах разных размеров и составов (Arnold. Honda, Lal, 1961; Lal D. 1972; Reedy, Arnold, 1972; и др.). в том числе, статистический метод Монте Карло (Armstrong. 1969 и др.). Все эти методы представлены в книге (Лаврухина, Устинова, 1990), где подробно рассмотрены их достоинства и сложности при анализе измеряемых содержаний космогенных радионуклидов. Уже на той ранней стадии исследований были выявлены закономерности, обусловленные солнечной модуляцией ГКЛ (Дорман, 1963, и др.). Поскольку интенсивность ГКЛ вблизи Земли

антикоррелирует с солнечной активностью, оказалось, что и содержания космогенных радионуклидов с периодами полураспада меньше ~ 5 лет (например, 54 Mn ($T_{1/2} = 300$ дн.); 22 Na ($T_{1/2} = 2.62$ л.);) зависят от даты падения метеоритов, т. е. антикоррелируют с солнечной активностью, будучи зависимыми от фазы солнечной модуляции ГКЛ в момент падения (Evans et al., 1982; Bhandari et al., 1994; и др.). Это лишь осложнило возможности анализа содержаний космогенных радионуклидов в космических телах существующими методами, поскольку все эти методы вынуждены оперировать лишь средними параметрами как вещества, так и излучения, тогда как, например, каждый выпавший метеорит требует конкретного анализа содержаний его космогенных радионуклидов, в зависимости от своего состава, размера, степени абляции, интенсивности космического излучения в момент падения и протяженности своей орбиты.

Именно такие задачи были поставлены нами перед предложенным и разработанным аналитическим методом для количественного описания глубинного распределения интенсивности космического излучения и содержания радионуклидов в любой точке изотропно облучаемых космических тел любого размера и состава (Лаврухина, Устинова, 1967). Его разработка, аналитические выражения и все необходимые параметры подробно представлены в (Лаврухина, Устинова, 1990; Ustinova, Lavrukhina, 1990).

Зоной воздействия СКЛ являются близповерхностные слои космических тел до ~10 см, которые в случае метеоритов обычно теряются при абляции (Bhandari et al., 1980). В ряде метеоритов с низкой абляцией все же удается измерить и проанализировать радионуклиды, образованные низкоэнергичными солнечными протонами (Lavrukhina, Ustinova, 1971; Ustinova, 2018: 2021). В частности, на примере хондритов Stubenberg (LL6), Jesenice (L6), и Bruderheim (L6), аналитическим методом исследована зависимость эффекта солнечных протонов от солнечной активности, химического состава хондритов, сечений образования радионуклидов, доатмосферных размеров хондритов, протяженности их орбит и экранировки исследуемых образцов (Ustinova, 2018). Результаты приведены в Таблице 1:

Таблица 1. Вклад солнечных протонов (E > 20 МэВ) в образование измеренных содержаний радионуклидов (в распад ·мин⁻¹кг⁻¹) в хондритах Bruderheim, Jesenice и Stubenberg, выпавших, соответственно, 4 марта 1960 г. (в фазе максимума 19-го солнечного цикла), 4 апреля 2009 г. (на подъеме 24-го цикла) и 3 марта 2016 г. (на спаде 24-го цикла).

	^{48}V	⁵¹ Cr	⁴⁶ Sc	⁵⁴ Mn	²² Na	⁵⁵ Fe	²⁶ Al
Buderheim	6.1	122.0	1.5	18.1	15.2	138.5	0.8
Jesenice	0	0	0	0	0.32	2.92	2.1
Stubenberg	0.09	1.85	0.02	5.4	44.4	404.8	2.8

Представленные результаты свидетельствуют о сложном взаимодействии разных факторов на разные радионуклиды в разных хондритах. Необходим точный учет доли радионуклидов, образованных солнечными протонами, при исследования тонких эффектов вариаций радиационной обстановки в Солнечной системе при прогнозировании безопасности пилотируемых космических полетов.

Каменные метеориты, в частности, обыкновенные хондриты, являясь с одной стороны, наиболее распространенными, часто выпадающими метеоритами, что обеспечивает наиболее полную доступную информацию о временных и пространственных вариациях скоростей образования радионуклидов во внутренней гелиосфере, с другой стороны, являются наиболее сложными для интерпретации измеряемых содержаний радионуклидов, поскольку приходится рассчитывать скорости образования радионуклидов на всех основных ядрах элементов, входящих в их химический состав.

При изотропном облучении в космическом пространстве в хондрите развивается каскад вторичных частиц разных ступеней генерации, так что скорость образования i-радионуклида в хондрите радиусом R на расстоянии r от его центра можно аппроксимировать в общей аналитической форме (Ustinova, Lavrukhina, 1990; Устинова, 2016; Устинова, Алексеев, 2020):

$$H_{i}(R,r) - \left[I_{p}(R,r)\sum_{j=1}^{n}\frac{N}{A_{j}}m_{j}\overline{\sigma}_{ij}^{p} + \sum_{s}I_{s}(R,r)\sum_{j=1}^{n}\frac{N}{A_{j}}m_{j}\overline{\sigma}_{ij}^{s} + \sum_{t}I_{t}(R,r)\sum_{j=1}^{n}\frac{N}{A_{j}}m_{j}\overline{\sigma}_{ij}^{t} + \dots\right]$$
(1)

где N – число Авогадро, $I_{p,s,t}$ (R, r) – интегральные потоки первичных, вторичных и третичных частиц в хондрите радиусом R на глубине r от центра, $\overline{\sigma}_{ij}^{p,s,t}$ – средневзвешенные по спектрам сечения образования *i*-радионуклида из *j*-элемента мишени с массовым числом A_j , первичными, вторичными и третичными частицами, т. е., кроме прямой пропорциональности интенсивности ГКЛ, точность расчета скоростей образования космогенных радионуклидов в каждом хондрите зависит от использования его индивидуального химического состава, его доатмосферного размера (*R*) и глубины залегания (*r*) исследуемых образцов (Лаврухина, Устинова, 1990).

На глубинах ~10 см от поверхности космических тел космогенные радионуклиды образуются в основном ГКЛ с E ~100 МэВ, поэтому для адекватного анализа их содержаний следует учитывать вариации интенсивности ГКЛ именно в этом диапазоне. Проводимые с 1957 г. по инициативе С.Н. Вернова баллонные измерения интенсивности первичной компоненты ГКЛ с E ~100 МэВ представляют единственный непрерывный, однородный ряд таких данных (Stozhkov, et al., 2009). Это впервые позволило рассчитывать вариации градиентов скоростей образования радионуклидов в сравнении с вариациями градиентов ГКЛ во внутренней гелиосфере.

К настоящему времени нами исследованы скорости образования космогенных радионуклидов в 42 хондритах, выпавших в 1959–2016 гг. (Рис. 1).



Рис. 1. Вариации интегральных градиентов скоростей образования космогенных радионуклидов вдоль метеоритных орбит в 42 хондритах, выпавших в 1959–2016 гг. по данным о радиоактивности ⁵⁴Mn (кружки), ²²Na (треугольники) и ²⁶Al (штриховые горизонтали на 20–30 %/а.е.) (Устинова, Алексеев, 2020) (кривая 1 – полиномиальная кривая сглаживания экспериментальных данных по пяти точкам с учетом веса каждой точки; неизвестные орбиты хондритов рассчитаны феноменологическим методом (Лаврухина, Устинова, 1990; Lavrukhina, Ustinova 1972); вариации интенсивности ГКЛ (E > 100 МэВ) у Земли по данным (Stozhkov, et al., 2009).

Это составило представленный на рисунке длинный ряд однородных данных по скоростям образования ⁵⁴Мп (кружки) и ²²Na (треугольники) на гелиоцентрических расстояниях до ~ 5 а.е. в течение ~6 солнечных циклов. Сравнение с имеющимися длинными рядами однородных данных по солнечной активности http://sidc.oma.be/silso/ и интенсивности ГКЛ (E > 100 МэВ) у Земли по стратосферным данным (Stozhkov et al., 2009) показало, что в отличие от антикоррелляции скоростей образования радионуклидов и интенсивности ГКЛ с солнечной активностью, градиенты скоростей образования корреллируют с солнечной активностью, то-есть, развиваются именно в годы активного Солнца. В среднем, градиенты скоростей образования космогенных радионуклидов всегда выше, чем обусловленные общим объемом солнечного ветра интегральные градиенты ГКЛ порядка ~ 2-4 %/a.e. (Potgieter, 2013). Дело в том, что в годы высокой солнечной активности меняется динамика и конфигурация магнитных полей в гелиосфере (Parker, 1979), которые к ~ 5 а.е. становятся уже азимутальными; кроме регулярных магнитогидродинамических процессов возникают стохастические, в том числе и в работе динамо Солнца, что затрудняет продвижение ГКЛ к Солнцу. Показано, что именно изменение магнитодинамических условий среды в годы активного Солнца является причиной роста градиентов скоростей образования космогенных радионуклидов. Возможно, что такие же причины лежат в основе наблюдаемых в настоящее время неожиданных нарушений климата, что делает необходимость изучения градиентов скоростей образования космогенных радионуклидов особенно актуальным.

Достигнутый прогресс в современных исследованиях обыкновенных хондритов позволяет надеяться и на их дальнейшую перспективность. Аналитический метод расчета проверен в уникальном эксперименте по изотропному облучению вращающейся модели метеорита на синхроциклотроне (Лаврухина и др., 1973). Для измерения содержаний радионуклидов без разрушения образцов используются подземные (более чем с десятикратным снижением фона) низкофоновые спектрометры с широкообъемными детекторами (HPGe), обладающими высокими германиевыми энергетическим разрешением и эффективностью регистрации (Alexeev et al., 2015). Критически важным является наличие ежемесячных баллонных измерений интенсивности первичной компоненты ГКЛ с E ~100 МэВ (Stozhkov, et al., 2009), которыми образуются космогенные радионуклиды на глубинах ~10 см от поверхности. Совершенствуется всемирная болидная сеть фотографирования падений метеоритов, что позволяет точно рассчитывать их орбиты (Meier, 2016).

Перспективность и актуальность (особенно в связи с современными проблемами климата) исследования градиентов скоростей образования космогенных радионуклидов в свежевыпавших хондритах позволяет выдвинуть эффективный проект глобальной патрульной службы по изучению временных и пространственных вариаций ГКЛ в гелиосфере (Ustinova, Alexeev, 2018).

Работа выполнена по теме госзадания ГЕОХИ РАН.

Выражаю благодарность Т.А. Павловой за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Дорман Л.И., 1963. Вариации космических лучей и исследование космоса. М.: Изд. АН СССР, 1963. 1027 с.
- 2. Лаврухина А.К., 1972. Ядерные реакции в космических телах. М.: Наука, 1972. 254 с.
- Лаврухина А.К., Устинова Г.К., 1967. О распределении интенсивности ядерноактивной компоненты космического излучения в метеоритах // Астрон. журн. 1967. Т. 44, С. 1081–1086.

- 4. Лаврухина А.К., Устинова Г.К., 1990. Метеориты зонды вариаций космических лучей. М: Наука. 1990. 264 с.
- 5. Лаврухина А.К., Устинова Г.К., Малышев В.В., Сатарова Л.М., 1973. Моделирование ядерных реакций в изотропно облучаемой толстой мишени // Атом. Энергия. 1973. Т.34, С. 23–28.
- 6. Устинова Г.К., 2016. Закономерности скоростей образования космогенных радионуклидов в гелиосфере и проблемы солнечной модуляции на длительной временной шкале. // Доклады Академии Наук. 2016. Т. 471, С. 289–293.
- 7. Устинова Г.К., Алексеев В.А., 2020. Мониторинг временных и пространственных вариаций скоростей образования космогенных радионуклидов в выпадающих на Землю хондритах с разными орбитами // Геохимия, 2020. Т. 65, С. 417–430.
- Alexeev V.A., Laubenstein M., Povinec P.P., Ustinova G.K., 2015. Variations of cosmogenic radionuclide production rates along the meteorite orbits //Adv. Space Res. 2015. Vol. 56, P. 766–771. doi 10.1016/j.asr.2015.05.004
- Armstrong T.W., 1969. Monte Carlo calculations of residual nuclear production in thick iron targets bombarded by 1 and 3 GeV protons and comparison with experiments // J. Geophys. Res., 1969, Vol.74, P. 1361–1373.
- 10. Arnold J.R., Honda M., Lal D., 1961. Record of cosmic ray intensity in the meteorites // J. Geophys. Res. 1961. Vol. 66, P. 3519–3531.
- 11. Bhandari N., Lal D., Rajan R.S., Arnold J.R., Marti K., Moore C.B., 1980. Atmospheric ablation of meteorites: An experimental study based on cosmic ray tracks and neon isotopes // Nucl. Tracks. 1980. Vol.4, P.213–262.
- Bhandari N., Bonino G., Cini Castagnoli G., Taricco C., 1994. The 11-year solar cycle variation of cosmogenic isotope production rates in chondrites. // Meteoritics. 1994. Vol. 29, P. 443–444.
- Evans I.C., Reeves I.H., Rancitelli L.A., Bogard D.D., 1982. Cosmogenic nuclides in recently fallen meteorites: Evidence for galactic cosmic ray variations during the period 1967–1978. //J. Geophy. Res. 1982. Vol. 87, P. 5577–5591.
- Kohman T.P., Bender M.I., 1967. Nuclide production by cosmic rays in meteorites and on the moon // High-energy nuclear reactions in astrophysics. N.Y.: Benjamin, 1967. P. 169– 245.
- 15. Lal D., 1972. Hard rock cosmic-ray archaeology. // Space Sci. Rev., 1972. Vol. 14, P. 3–102.
- 16. Lavrukhina A.K., Ustinova G.K., 1971. Solar proton medium flux constancy over a million years // Nature (London). 1971. V. 232., P. 462–463; doi: 10.1038/232462a0
- 17. Meier M.M.M., 2016. Meteorites with photographic orbits. <u>http://www.meteoriteorbits.info</u>.
- 18. Parker E.N., 1979. Cosmic magnetic fields. 1979. Oxford: Clarendon press. 841p.
- 19. Potgieter M.S. 2013. Solar modulation of cosmic rays // Living Rev. Solar Phys., 2013. Vol. 10, P. 3–66.
- 20. Reedy R.C., Arnold J.K., 1972. Interaction of solar and galactic cosmic ray particles with the moon // J. Geophys. Res. 1972. Vol. 77. P. 537–555.
- 21. Stozhkov Yu. I., Svirzhevsky N.S., Bazilevskaya G.A., Kvashnin A.N., Makhmutov V.S., Svirzhevskaya A.K., 2009. Long-term (50 years) measurements of cosmic ray fluxes in the atmosphere. // Adv. Space Res. 2009. Vol. 44, P. 1124–1137.
- 22. Ustinova G.K., 2018. Solar proton effects in chondrites of low level ablation. // Experiment in Geosciences 2018. Vol. 24, P. 51–55.
- 23. Ustinova G.K., 2021. Analysis of the solar proton effects in the Stubenberg and Jesenice chondrites // Poster (iPosterSessions an aMuze! Interactive system) at: The 52th Lunar and Planetary Science Conference, 2021. 1310.
- 24. Ustinova G.K., Alexeev V.A., 2018. Meteorite Patrol Service for Studying Temporal and Spatial Variations of Galactic Cosmic Rays in the Internal Heliosphere // Presentation at The

81st Ann. Meet. Met. Soc., Moscow, 2018; DOI:10.13140/RG.2.2.29814.70726 (ИД 8579); Meteoritics and Planetary Science. 2018. V. 53. S1–6056.

25. Ustinova G.K., Lavrukhina A.K., 1990. Analytical expressions for distribution of cosmic radiation and radionuclides in meteorites // Proc. 21st Intern. Cosmic Ray Conf., 1990, Adelaide. Vol. 7, P. 141–144.

PERSPECTIVES OF COSMOGENIC RADIONUCLIDE RESEARCH IN THE FRESH FALLEN CHONDRITES

Ustinova G. K

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEOKHI) of RAS, Russian Federation, Moscow ustinova.gk@mail.ru; ustinova@dubna.net.ru

Abstract. The elaborated program of cosmogenic radionuclide research in the fresh-fallen chondrites for study of the temporal and spatial variations of the galactic and solar cosmic rays in the Solar system for the long-time scale and at the different heliocentric distances is presented. Previously, the problem was described in detail by Lavrukhina and Ustinova (1990), and then it was successively supplemented and specified in the numerous later works. In principle, the main role in these researches is played by the proposed and elaborated analytical method of the development of the nuclear cascade in cosmic bodies of different sizes and compositions. The importance of the stratospheric balloon measurements of the GCR intensities for E > 100 MeV is pointed out – as well as the exactness of the low-level measurements of radionuclide contents. The worth of the program of monitoring and photographing of the meteorite falls is stressed.

Keywords: chondrites; cosmogenic radionuclides; cosmic rays; Solar system

УДК 123.456

ВАРИАЦИИ СОДЕРЖАНИЙ ПОТЕНЦИАЛЬНО ПЕРВИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ КСЕНОНА В ОБОГАЩЕННЫХ НАНОАЛМАЗОМ ФРАКЦИЯХ MURCHISON И ALLENDE

Фисенко А.В., Семенова Л.Ф., Павлова Т.А.

ГЕОХИ РАН anat@chgnet.ru

Аннотация Исследования природы вариаций вычисленных содержаний потенциально первичных компонентов ксенона в обогащенных наноалмазом фракциях (ОНФ), выделенных из метеоритов разных химических классов и петрологических типов, – перспективное направление для изучения реликтов протопланетного облака. В данной работе впервые приводятся результаты вычислений этих компонентов ксенона по литературным высокоточным данным (Lewis, Anders, 1988; Lewis, 1994) для ОНФ, выделенных при различных pH коллоидоподобных растворов кислотно нерастворимых остатков таких метеоритов, как Murchison CM2, а также Allende CV3. Полученные фракции различаются размерами зерен и дефектностью их поверхностных слоев. При выполнении этой работы мы провели корректирование изотопных составов предполагаемых первичных компонентов ксенона. Эта корректирование изотопных компонентов ксенона к таковым, образованным при взрыве сверхновой II-го типа в классическом г-процессе по гипотезе Отта (Ott, 1996). Все эти факторы позволили детально обсудить такие вопросы, как различия содержаний первичных компонентов ксенона в углистых метеоритах, а также возможность SiC-X быть фазой носителем одной из изотопно аномальных компонентов.

Ключевые слова: наноалмаз, компонентный состав ксенона в метеоритах, первичные компоненты ксенона

ВВЕДЕНИЕ. Родительские тела метеоритов Murchison CM2 и Allende CV3 испытали термальный метаморфизм при резко различных температурах. Если родительское тело углистого метеорита Murchison почти не претерпело термальный метаморфизм, то метеорита Allende испытало термальный метаморфизм при Т около 600°C в окислительных условиях (Huss, Lewis, 1994а). Столь резкое различие генезиса вещества этих углистых метеоритов может сказаться на компонентном составе ксенона. Поэтому сопоставление вычисленных содержаний предполагаемых нами потенциально первичных компонентов ксенона в ОНФ этих метеоритов представляет большой интерес. До вычисления содержаний компонентов ксенона мы провели корректирование изотопных составов предполагаемых первичных компонентов ксенона. Необходимость этого корректирования была обусловлена тем, что повышенные содержания тяжелых изотопов ксенона в изотопно-аномальных компонентах Xe-HL и Xe-P6e, идентифицированных в (Huss, Lewis, 1994б). могли быть результатом кратковременной имплантации изотопов ксенона (около 2 часов), образованных в результате распада радиоактивных их предшественников с момента взрыва сверхновой II типа (Ott, 1996). Источником радиоактивных предшественников тяжелых изотопов в этом случае является классический г-процесс нуклеосинтеза. Однако короткая продолжительность имплантации не соответствует наблюдаемой величине отношения избыточного содержания ¹³²Xe/¹³⁶Xe. Для увеличения степени этого соответствия мы провели корректирование изотопных составов компонентов Xe-P3 и Xe-P6_e в (Huss, Lewis, 1994б), которые были использованы нами для вычисления потенциально первичных компонентов ксенона. Эта корректировка привела на данный момент времени к наибольшему соответствию отношений избыточных содержаний тяжелых изотопов ксенона к таковым, образованным по гипотезе Отта (Ott,

1996). Все эти факторы привлечены для детального обсуждения таких вопросов, как различия содержаний потенциально первичных компонентов ксенона в углистых метеоритах, относящихся к СМ и СV химическим классам, а также возможность SiC-X быть фазой носителем одной из изотопно-аномальных компонент ксенона.

КОРРЕКТИРОВАНИЕ ИЗОТОПНЫХ СОСТАВОВ КОМПОНЕНТОВ КСЕНОНА

Для согласования отношений ¹³²Xe/¹³⁶Xe и ¹³⁴Xe/¹³⁶Xe в резко обогащенных легкими и тяжелыми изотопами ксенона в изотопно-аномальных компонентах Xe-HL и Xe-P6_e с образованием их по гипотезе Отта нами предполагается следующее.

1. Обе изотопно аномальные компоненты содержат почти одну и ту же изотопнонормальную компоненту ксенона, обозначенную далее, как Xe-P3n. Изотопный состав этой компоненты был вычислен, принимая, что в компонентах Xe-HL и Xe-P6_e отношения 132 Xe/¹³⁶Xe для их изотопно аномальных субкомпонентов, обозначенных далее, как Xepr1n и Xe-pr2n, равны 0.013 и 0.0128. Эти значения почти совпадают с величиной (около 0.01), вычисленной согласно гипотезе Отта.

2. Сделанное в первом пункте предположение приводит к тому, что компонента Хе-Р6_е должна содержать кроме Xe-P3n и Xe-pr2n также еще и компоненту Xe-S. Необходимость наличия последней компоненты обусловлена высокой величиной отношения 130 Xe/ 132 Xe в компоненте Xe-P6_e относительно Xe-P3n. Вычисленные изотопные составы компонентов Xe-P3n, Xe-pr1n, Xe-pr2n, а также Xe-S приведены в табл. 1.

Компонент	¹²⁴ Xe	¹²⁶ Xe	¹²⁸ Xe	¹²⁹ Xe	¹³⁰ Xe	¹³¹ Xe	¹³⁴ Xe	¹³⁶ Xe
Xe-P3n	0.4564	0.4085	7.896	105.3	15.518	83.09	38.13	31.37
Xe-S*	0	0.033	21.59	11.08	48.26	18.6	2.22	0.34
Xe-pr1n	76.93	32.24	236.75	161.06	0	346.56	5092	7693
Xe-pr2n	77.01	38.40	305.28	1297	0	499.22	4614	7812

Таблица 1. Изотопный состав компонентов ксенона (132 Xe = 100).

* – по данным (Lewis R.S et al, 1994)

Изотопный состав компоненты Xe-P3n отличается от такого для Xe-P3, идентифицированной в (Huss, Lewis, 1994б), тем, что компонента Xe-P3n обеднена Xe-S (на 3–5% относительно содержания ¹³⁰Xe). Компоненты Xe-pr1n и Xe-pr2n по продолжительности их образования в результате кратковременного захвата ксенона при распаде радиоактивных предшественников с момента взрыва сверхновой II типа подобны между собой: 2.12 и 1.87 ч, соответственно.

Эти значения были вычислены нами в соответствии с гипотезой Отта на основании значения отношений 134 Xe/ 136 Xe для этих компонентов, указанных выше. Вместе с тем эти компоненты существенно различаются между собой по промежуточным изотопным отношениям, особенно по отношению 129 Xe/ 132 Xe (табл. 1). Эти различия обусловлены, вероятно, предполагаемым нами различием фаз-носителей компонентов Xe-pr1n и Xe-pr2n: если для компоненты Xe-pr1n этой фазой, наиболее вероятно, являются зерна наноалмаза, то для компоненты Xe-pr2n – нанозерна SiC (Fisenko. and Semjonova, 2022; Fisenko A.V. et al., 2022) (см. также ниже). То есть, мы предполагаем, что в ОНФ метеоритов содержатся зерна SiC, образованные на стадии красного гиганта пред сверхновой II типа.

Такие зерна SiC обозначены как SiC-X (Норре ey al, 2000). В этом случае имплантация изотопов ксенона, образованных в результате распада коротко живущих их радиоактивных предшественников, в зерна SiC-X произошла в турбулентных зонах смешения фрагментов внешних и внутренних оболочек сверхновой. Наиболее вероятно, что в ОНФ метеоритов содержатся кроме зерен SiC-X зерна SiC, образованные, например, в AGB звездах.

Таким образом, компоненты Xe-P3n, Xe-pr1n, Xe-pr2n, а также Xe-S использованы нами ниже для вычисления компонентного состава ксенона в ОНФ метеоритов как потенциально первичные.

ВЫЧИСЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ КОМПОНЕНТОВ КСЕНОНА

Вычисление содержаний компонентов Xe-P3n, Xe-pr1n, Xe-pr2n и Xe-S в ОНФ таких метеоритов, как Allende CV3 и Murchison CM2, было проведено по данным для ксенона в работах (Lewis & Anders, 1988; Lewis R.S, 1994). Вычисления проведены в результате решения следующей системы уравнений:

 $\begin{aligned} X + Z + Y + V &= [132 \text{Xe}]_{m}; (1) \\ (^{130} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{P3n}} \times X + (^{130} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{S}} \times V = (^{130} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{m}} \times [^{132} \text{Xe}]_{\text{m}}; (2) \\ (^{134} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{P3n}} \times X + (^{134} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{pr2n}} \times Z + (^{134} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{pr1n}} \times Y + (^{134} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{S}} \times V = \\ (^{134} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{m}} \times [^{132} \text{Xe}]_{\text{m}}; (3) \\ (^{136} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{P3n}} \times X + (^{136} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{pr2n}} \times Z + (^{136} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{pr1n}} \times Y + (^{136} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{S}} \times V = \\ (^{136} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{P3n}} \times X + (^{136} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{pr2n}} \times Z + (^{136} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{pr1n}} \times Y + (^{136} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{S}} \times V = \\ (^{136} \text{Xe}/^{132} \text{Xe})_{\text{m}} \times [^{132} \text{Xe}]_{\text{m}}, (4) \end{aligned}$

где переменные X, Z, Y, V – это содержания 132 Xe компонентов Xe-P3n, Xe-pr2n, Xe-pr1n и Xe-S, соответственно.

Индексы P3n, pr2n, S и pr1n относятся к изотопному составу компонентов ксенона (табл. 1), а индекс $m - \kappa$ измеренным содержаниям ¹³²Хе и изотопным отношениям ксенона при пиролизе сепаратов метеоритов.

ОБРАЗЦЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА КСЕНОНА

В данной работе были использованы сверхточные измерения содержаний и изотопных составов ксенона, выделенного при ступенчатом пиролизе обогащенных наноалмазом фракций метеоритов Murchison CM2, а также Allende CV3 (Lewis, Anders. 1988). Отметим, что выделение этих фракций было основано на сепарации при различных pH коллоидо подобных растворов кислотно нерастворимых остатков. В результате этой сепарации были получены 4 фракции метеорита Murchison, обозначенные как LDA (pH<2), LD3+LD4 (pH 5.4 – 6.7) и LD7 (pH>7) и для Allende – три фракции, обозначенные DN (pH<3), DM (pH 3.0–3.7) и DK (pH>3.7). Увеличение pH раствора при сепарации приводит к выделению фракций зерен с большими размерами и с меньшей дефектностью их поверхностных слоев. Поэтому фракции LDA и DN обогащены зернами меньших размеров и большей дефектностью, чем зерна фракций LD7 и DK. Результаты вычислений содержаний потенциально первичных компонентов Xe-P3n, Xe-pr1n, Xe-pr2n и Xe-S в ОНФ Мurchison и Allende приведены в таблице 2 Здесь также приведены отношения некоторых компонентов ксенона. Анализ данных, приведенных в табл. 2, позволил сделать следующие выводы.

Таблица 2. Содержания ¹³²Хе (в 10⁻⁸ см³/г) и компонентов Хе (в 10⁻¹⁰ см³/г) в обогащенных наноалмазом фракциях метеоритов Murchison CM2 и Allende CV3. Приведенные отношения компонентов умножены на 1000.

T/100, °C	¹³² Xe*	¹³⁶ Xe/ ¹³² Xe*	XeP3n	Xepr1n	Xepr2n	Xe-S	pr1n/ P3n	pr2n/ P3n	XeS/ P3n
			N	lurchison, d	ракция L	DA			
12	28.367	0.3276(2)	2801 (1)	0.23 (13)	0.62 (15)	37.3 (4)	0.013(4 8)	0.221(54)	13.30(15)
18	15.0959	0.6115(4)	1494 (1)	4.46 (11)	1.42 (12)	9.02(26)	2.984 (72)	0.952(80)	6.03(17)
22	2.1423	0.6011(3)	206.6(2)	0.251(39)	0.378(45)	6.96(14)	1.21 (19)	1.79 (21)	33.58(68)
Итого:	45.6052	0.4310(3)	4502 (1)	4.97 (30)	2.41 (20)	53.2 (8)	1.10(7)	0.535(74)	11.82(17)
			Mure	chison, ф ра	кции (LD3	+LD4)			
12	32.9497	0.3283(2)	3255(1)	0.28(11)	0,50 (12)	39.31(46)	0.085(3 3)	0,155(36)	12,08(14)
18	8.5848	0,6215(3)	858(1)	3.10 (5)	0.36 (6)	2.9 (2)	3.639(6 1)	0.419(68)	3.36(19)
22	11.1421	0.5948(6)	1104(1)	2.56 (8)	1.52 (9)	5.75(26)	2.322(7 7)	1.380(85)	5.21(24)
Итого:	52.68	0.4325(2)	5217(1)	5.94(15)	2.38 (16)	48. (6)	1.14 (3)	0.46 (3)	9.19(12)
			Ν	Iurchison, d	фракция L	D7			
12	43.7316	0.3278(2)	4320(1)	0.33(16)	0.56(17)	52.3(5)	0.076(3 6)	0.130(40)	12.12(12)
18	21.219	0.5995(5)	2101(1)	5.64(15)	2.29(17)	12.23(36)	2.683(7 1)	1.090(79)	5.82(17)
22	2.6834	0.5414(9)	261(1)	0.367(46)	0.449(51)	6.47(18)	1.41(18)	1.72(19)	24.77(67)
Итого:	67.6340	0.4204(2)	6683(1)	6.34(22)	3.30(24)	71.0(6)	0.95(3)	0.494(37)	10.62(1)
				Allende, ø	ракция DN	1			
8	0.57	0.6465(19)	56.5(1)	0.258(21)	0 (0.02)	0.26 (7)	4.57 (38)	НП**	5(1)
16	15.30	0.6764 (4)	152 (2)	6.50 (17)	0.75 (18)	3 (1)	4.27 (11)	0.49 (12)	2.01(70)
22	5.05	0.6125 (6)	498.1 (3)	0.725(67)	1.245(74)	4.97(23)	1.46 (13)	2.50 (15)	9.97(45)
Итого:	20.92	0.6602 (3)	2074 (2)	7.48 (18)	2.00 (20)	8.3 (1.1)	3.606(8 8)	0.964(97)	4.00(54)
				Allende, op	ракция DN	1			
12	2.62	0.6551(6)	260.6(2)	1.165 (33)	0.003(37)	0.24(15)	4.47(13)	0.01(14)	0.91 (58)
16	14.8	0.6765(4)	1469 (1)	5.96 (15)	1.05 (17)	4.16(86)	4.06(10)	0.71(11)	2.83(58)
20	7.24	0.6119(5)	714.1(6)	1.070(74)	1.750(82)	7.08(43)	1.50(10)	2.45(11)	9.92(61)
Итого:	24.66	0.6552(3)	2444(1)	8.20(16)	2.80 (18)	11.48(10)	3.36(7)	1.15(7)	4.70(40)
		1		Allende, ø	ракция Dk	<u> </u>	1	1	1
8	0.65	0.6364(20)	64.6 (2)	0.275(31)	0 (0.3)	0.11(15)	4.25(48)	HΠ**	2(2)
16	12.9	0.6781 (5)	1282 (2)	5.62 (23)	0.52(26)	2(1)	4.38(18)	0.40 (20)	1.40(93)
23	12.68	0.6308 (7)	1253 (2)	2.75 (19)	2.5 (2)	9(1)	2.19(15)	1.99 (16)	7.48(91)
Итого:	26.23	0.6542 (4)	2600 (2)	8.65 (30)	3.02 (33)	$\frac{11(2)}{1100000000000000000000000000000000000$	5.55(11)	1.16(13)	4.19(63)
	00.00	0.6562.62	Allende, ¢	ракция Ср	едневзв. D			1 1 1 1 / / / /	1.5421
Средн. -взв.	25.89	0.6563 (3)	2368 (1)	8.05(14)	2.63 (15)	10.8 (8)	5.40 (6)	1.111(64)	4.36(34)

* - по данным (Lewis R.S. & Anders E. 1988) для Allende и по (Lewis R.S (1994) для Murchison

** – ниже пределов вычислений

выводы

В результате корректирования компоненты Xe-P3 полученные избыточные содержания изотопов ксенона в компонентах Xe-HL и Xe-P6_e по величине отношения 132 Xe / 136 Xe (около 0.013) почти соответствуют таковому (0.01) при образовании избытков тяжелых изотопов ксенона по гипотезе Отта (Ott U., 1996) при взрыве сверхновой II типа. Компоненты Xe-pr1n, Xe-pr2n, а также Xe-S, и скорректированная изотопно нормальная компонента Xe-P3n (см. табл. 1), использованы нами как потенциально первичные компоненты ксенона. На основании анализа соотношений указанных компонентов ксенона, выделенных при ступенчатом пиролизе ОНФ Murchison и Allende (см. табл. 2), сделаны следующие выводы.

- 1. Компонента Xe-pr1n содержится в зернах наноалмаза, тогда как Xe-pr2n, в зернах SiC-X, образованных на стадии красного гиганта пред сверхновой, поэтому компонента Xe-pr2n должна всегда находится в ассоциации с некоторым количеством Xe-S.
- 2. Почти изотопно нормальная компонента Xe-P3 является результатом смешения компоненты Xe-P3n с дополнительной порцией Xe-S и она содержится в алмазоподобной фазе с более низкой термостабильностью, чем зерна алмаза с Xe-P3n.
- 3. Отношения компонентов Xe-pr2n/Xe-S для фракций ОНФ для Murchison отличается от таковых для Allende. Это различие отражает, наиболее вероятно, либо влияние условий термального метаморфизма на сохранность фаз носителей первичных компонентов, либо разное соотношение этих компонентов между областями формирования родительских тел этих метеоритов.

Возможность успешного вычисления содержаний компонентов Xe-P3n, Xe-pr1n и Xepr2n, а также Xe-S и интерпретация их соотношений в ОНФ различных метеоритов на основании измеренных изотопных составов ксенона позволяет считать эти компоненты реальными первичными на данный момент исследования метеоритного вещества.

Работа выполнена по Госзаданию «Минералого-геохимические и космохимические проблемы образования, дифференциации и эволюции внеземного вещества» Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Fisenko A.V. and Semjonova L.F. (2022). LPS, LIII. Abstract 333.pdf.
- Fisenko A.V. et al. (2022) <u>http://www.geokhi.ru/DocLab17/RASEMPG_2022.pdf p. 331-335</u>.
- 3. Hoppe P.et al. (2000), MaPS, 35, 1157–1176.
- 4. Huss G.R, Lewis R.S. (1994a) Meteoritics, 29, 811-829.
- 5. Huss G.R, Lewis R.S. (19946) Meteoritics, 29,788-810.
- 6. Lewis R.S., Anders E. (1988) LPS, XIX, 679–680.
- 7. Lewis R.S.et al. (1994) Geochim. Cosmochim. Acta. 58, 471–494.
- 8. Lewis R.S (1994), LPS, 793-784.
- 9. Ott U. (1996) Astrohhys. J. 463, 344–348.

VARIATIONS IN THE CONTENTS OF POTENTIALLY PRIMARY XENON COMPONENTS IN THE ENRICHED IN NANODIAMOND FRACTIONS OF THE MURCHISON AND ALLENDE METEORITES

A.V. Fisenko and L.F. Semjonova, T.A. Pavlova

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia anat@chgnet.ru

Abstract. Investigations into the nature of variations in calculated abundances primary xenon components in the enriched in nanodiamond fractions (ENF) separated from meteorites of different chemical classes and petrological types, is the promising direction for studying the relics of the protoplanetary cloud. In this work the results of calculations of these xenon components according to high-precision literature data are presented for the first time. The data (Lewis and Anders, 1988; Lewis, 1994) for ENF separated at various *pH* colloidal solutions of acid-insoluble remnants of meteorites such as Murchison CM2, as well as Allende CV3. The resulting fractions differ in grain sizes and defectiveness of their surface layers. In doing this work, we corrected the isotopic compositions of the supposed primary components of xenon. This correction has resulted in the best coincidence of compositions so far primary isotopically anomalous components of xenon to those formed during the explosion the type *II* supernova in the classical r-process according to the Ott hypothesis (Ott, 1996). All these factors made it possible to discuss in details such issues as differences in the contents of primary xenon components in carbonaceous meteorites, as well as the possibility of SiC-X being a phase carrier of one of the isotopically anomalous xenon components.

Keywords: nanodiamond, component composition of xenon in meteorites, primary xenon components

УДК: 552.63; 548/549

НЕОБЫЧНЫЕ МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ В ОЛИВИНЕ ИЗ ПАЛЛАСИТА СЕЙМЧАН

Хисина Н.Р.¹, Бадюков Д.Д.,¹ Лоренц К.А.¹, Пальянов Ю.Н.², Куприянов И.Н.², Шкурский Б.Б.³, Сенин В.Г.¹

¹ГЕОХИ РАН, Москва, ²ИГМ СО РАН, Новосибирск; ³МГУ Москва khisina@gmail.com

Аннотация. На примере оливинов из палласита Сеймчан впервые получены доказательства твердофазной реакции восстановления железа в оливинах из железокаменных метеоритов в результате взаимодействия оливина с вмещающим FeNi металлом. Зерна оливина в палласите Сеймчан изучены методами оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии (SEM), спектроскопии комбинационного рассеяния и электронно-зондового микроанализа (ЕМРА). При оптическом исследовании в прозрачных срезах зерен оливина обнаружены необычные прозрачные включения призматического габитуса толщиной ≤ 1 мкм и длиной 10–20 мкм, вытянутые вдоль оси [001] кристалла-хозяина. Включения параллельны деформационным дефектам, представляющим собой систему скольжения дислокаций [001] (100) в оливине. Кристаллографическая огранка включений и коллинеарность оси удлинения включений и вектора [001] скольжения дислокаций указывает на то, что включения образованы в результате твердофазной реакции и приурочены к дислокациям. Включения являются полыми, т.е. представляют собой пустоты в оливине, и часто содержат вкрапления металлического железа Fe⁰. Наличие в оливине кристаллографически ограненных пустот, ассоциирующих с металлическим железом и образующих включения, указывает на восстановительный процесс в соответствии с реакцией между оливином и FeNi-хозяином, а именно $Fe_{host} + (Mg_{1-n}Fe_n)_2SiO_4 = [2nFeO]_{host} + [nSiO_2]_{host} + [nSiO_2]_{host$ + (1 – n) Mg₂SiO₄ + 2nFe⁰ + 2nV_{Fe⁻²} + 2nV_O⁺²]_{ol}+ nO₂↑ где V – вакансии в оливине, с последующей сегрегацией точечных дефектов $2nFe^0 + 2nV_{Fe}^{-2} + 2nV_0^{+2}$ на дислокациях.

Ключевые слова: палласит Сеймчан, дислокации в оливинах, точечные дефекты в оливине, по́лые отрицательные кристаллы, ударно-образованная микроструктура, восстановление оливина

Палласиты – железокаменные метеориты – образованы крупными (до нескольких см) зернами оливина в матрице FeNi металла. Прозрачные шлифы произвольно ориентированных зерен оливина из палласита Сеймчан исследованы методами оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии (SEM), рамановской спектроскопии и электронно-зондового микроанализа (EMPA).

Результаты. При оптическом изучении в прозрачных шлифах зерен оливина обнаружены необычные прозрачные включения призматического габитуса толщиной ≤ 1 мкм и длиной 10 – 20 мкм (Рис. 1). Подобные включения ранее наблюдались оптически в палласите Zaiho (Shima et al., 1980), но природа их осталась неизвестной. Удлинение включений параллельно направлению [001] вмещающего оливина. В наиболее крупных включениях идентифицированы вкрапления металлического железа Fe⁰ (Рис. 1, Рис. 2) Оптические наблюдения и рамановские спектры (Рис. 3) показали, что прозрачные тела включений представляют собой «отрицательные кристаллог», т. е. кристаллографически ограненные пустоты в оливине. Помимо кристаллографически ограненных пустот, в оливинах наблюдается полосчатый контраст в виде двух систем линий, параллельных плоскостям (100) и (001) оливина (Рис. 4). Наблюдаемый контраст соответствует линейным деформационным дефектам (дислокациям) в оливине и обусловлен скольжением дислокаций вдоль [001] и [100] в плоскостях (100) и (001) соответственно. Деформационные полосы скольжения [001] (100) и [100] (001) известны в оливинах из

палласитов (Klosterman et al., 1973; Matsui et al., 1980), из кимберлитов трубки Удачная и в экспериментах по низкотемпературной деформации оливина. Одинаковая кристаллографическая ориентировка включений (РИС.1) и (100) дефектов (Рис. 4) в оливине позволяет считать, что включения генетически приурочены к деформационной системе [001] (100) дислокационного скольжения.

Результаты приводят к следующим выводам: (1) Включения имеют форму отрицательного кристалла и кристаллографически ориентированы в оливине, что указывает на их образование путем твердофазной реакции. (2) Включения параллельны деформационным дефектам, представляющих систему дислокационного скольжения [001] (100) в оливине; это свидетельствует о возможной генетической связи включений с дислокациями. (3) Оптически прозрачное «тело» включений является по́лым внутри, т. е. включения представляют собой пустоты в оливине. (4) Включения содержат вкрапления металлического железа Fe⁰ (5) По́ровое пространство в ассоциации с металлическим железом, образующее кристаллографически ограненные включения в оливине из палласита Сеймчан, указывает на вероятность восстановительного процесса с разложением фаялитового компонента: Fe₂SiO₄ = [2Fe⁰ + SiO₂ + 2{V²⁺}_{oxygen} + 2{V²⁻}Fe²⁺] + O₂↑, с последующей сегрегацией Fe⁰ и вакансий (V) на дислокациях.



Рис. 1. (а) Включения в оливине из палласита Сеймчан. Удлинение включений параллельно [100] оливина. (б) Область скопления включений в оливине.



Рис. 2. Вкрапление металлического железа Fe⁰ (белое) в по́лом микровключении в оливине. Черное – поровое пространство включения. BSE/SEM изображение.



Рис. 3. Рамановские спектры оливина (matrix) и включений (needl) с захватом матрицы. Рамановские спектры при фокусировке на каждое из анализируемых включений не отличаются от спектров чистых областей оливина. Новых пиков в спектрах от включений не обнаружено, но при этом наблюдается систематическое понижение интенсивности пиков оливина.

Обсуждение. В отличие от расплавных и газово-жидких включений, которые представляют собой порции газа, или минералообразующего расплава (или раствора), захваченного в процессе роста кристалла, по́лые отрицательные кристаллы образуются путем твердофазных преобразований (Demouchi, 2021). С этим представлением согласуется кристаллографически ориентированный характер расположения включений в оливине (Рис. 1).

Пустоты, имеющие ограненную форму (по́лые отрицательные кристаллы), образуются в кристаллах в результате конденсации и последующей аннигиляции точечных дефектов – структурных вакансий. Вакансии (V) аккумулируются в дислокационных структурах кристалла, которые в свою очередь служат местами стока комплексных точечных дефектов Fe^0 , $\{V^{2+}\}_{oxygen}$, $\{V^{2-}\}_{Fe}^{2+}$ и являются центрами нуклеации новообразованных фаз. По́ровое пространство в кристаллах кислородных соединений возникает путем аннигиляции сегрегированных структурных вакансий противоположного знака, V^{2+} и V^{2-} .

[•]В оливинах структурные вакансии образуются в результате твердофазных окислительно-восстановительных реакций между оливином (Ol) и вмещающей металлической матрицей (matrix):

 $Ol + (Fe^{0})_{matrix} \rightarrow [2nFe^{0} + nSiO_{2} + (1-2n) Mg_{2}SiO_{4} + 2n\{V^{2-}\}_{Fe}^{2+} + 2n\{V^{2+}\}_{oxygen}]_{Ol} + (2FeO)_{matrix}.$

Восстановление оливина означает потерю кислорода с переходом Fe^{2+} в металлическое состояние и образованием катионных (V²⁻) и анионных (V²⁺) вакансий для сохранения баланса заряда. Продуктами восстановления оливина в соответствии с реакциями буферных равновесий (OSI, OSPI) являются металлическое железо Fe^0 и SiO₂ (1) или металлическое железо + пироксен (2).





Рис. 4. (а) Деформационные дефекты (дислокации), параллельные (100) в оливине из палласита Сеймчан. (б) Линии контраста на оптических изображениях, характеризующие наличие в оливине двух взаимно перпендикулярных систем линейных дефектов (дислокаций): [001] (100) (горизонтальные линии контраста) и [100] (001) (вертикальные линии контраста).

Номера анализов								
	2/1	12/1	11/1	9/1				
Mg	26.53	26.14	25.92	26.43				
Fe	3.25	3.1	3.06	3.22				
Si	13.48	13.84	14.01	13.56				
не соблюдается	(Mg + Fe)/Si =	(Mg + Fe)/Si =	(Mg + Fe)/Si=	(Mg + Fe)/Si				
стехиометрия оливина в	2.21	2.11	2.07	=2.19				
анализах: (Mg + Fe) > 2Si								
Пересчет Fe н	а сумму Fe ²⁺ + I	Fe ⁰ при условии	$(\mathrm{Mg} + \mathrm{Fe}^{2+}) = 2\mathrm{S}$	Si				
Mg	26.53	26.14	25.92	26.43				
Si	13.48	13.84	14.01	13.56				
Fe ²⁺	0.43	1.54	0.96	0.69				
Fe ⁰	2.82	1.56	2.1	2.53				
Расчет ана	лизов на сумму	оливин + Fe^0 ме	еталл = 100 %					
Mg	27.30	26.56	26.17	27.12				
Si	13.87	14.06	14.15	13.91				
Fe ²⁺	0.44	1.56	2.12	0.71				
Fe ⁰	2.90	1.58	0.97	2.60				
0	55.49	56.24	56.59	55.66				
Σ	100	100	100	100				

Таблица 1. Отклонения от стехиометрии (at. %) в участках восстановленного оливина. ЕМРА анализы.

В ходе восстановительного процесса (1) происходит твердофазная перекристаллизация оливина с образованием новообразованного высокомагнезиального оливина, содержащего по́ровое пространство и Fe⁰. SiO₂ образует каймы на границах зерен (Boland, Duba, 1986; Lemelle et al., 2001). С этим согласуются полученные для Сеймчана EMPA данные, демонстрирующие дефицит SiO₂ и нестехиометрию в анализах восстановленного оливина (Таблица 1).

Представленная интерпретация согласуется с оценками собственной fO_2 в оливинах из палласитов OSI < log fO_2 < IW (Klosterman et al., 1973; Matsui et al., 1980). Приуроченность по́лых включений к деформационным полосам скольжения в оливине из палласита Сеймчан позволяет рассматривать ударный процесс как тригтер образования в оливине по́лых отрицательных кристаллов.

Работа выполнена в соответствии с госзаданием.

Авторы благодарны С.С. Мешалкину за полезную дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Boland J., Duba A.G. (1986) Electron microscope study of the stability field and degree of nonstoichiometry in olivine. *J. Geophys. Res.* 91(B5):4711–4722.
- 2. Dauphas N., Peitrasson F., Burkhardt C., Kobayashi H., Kurasawa K. (2015) Planetary and meteoritic Mg/Si and δ^{30} C variations inherited from solar nebula chemistry. *Earth and planet. Sci. Lett.*, 427, 236–248.
- Demouchi L.S. (2021) Defects in olivine. Eur. J. Mineral., 33, 249–282. M.J. Klosterman, P.R. Buseck. (1973) Structural analysis of olivine in pallasitic meteorites: deformation in planetary interiors. J. Geophys. Res., 78, 32, 7581 – 7588.

- 4. Lemelle L., Guyot F., Leroux H., Libourel G. (2001) An experimental study of the external reduction of olivine single crystals. *American Mineralogist*, 86, pages 47–54
- 5. Matsai T., Karato S. I., Yokokura T. (1980) Dislocation structures of olivine from pallasite meteorites. *Geoph. Res. Lett.*7, 11, 1007–1010.
- 6. Mittlefehldt D.W. (2005) Origin of Main-Group pallasites. MPS, 40, A104.
- 7. Shima M., Okada A., Yabuki H. (1980) Mineralogical and petrographic study of the Zaisho meteorite, a pallasite from Japan. Z. *Naturforsch.*, 35a, 64–68.

UNUSUAL MICROINCLUSIONS IN OLIVINE FROM PALLASITR SEIMCHAN

Khisina N.R.¹, Badyukov D.D.¹, Lorenz K.A.¹, Pal'yanov Yu. N.², Kupriyanov I.N.², Shkursky B.B.³, Senin V.G.¹

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAN, Moscow, ²Institute of Geology and Mineralogy, SO RAN, Novosibirsk; ³M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology khisina@gmail.com

Abstract. For the first time, on the example of olivines from the Seimchan pallasite, evidence was obtained for a solid-state iron reduction in olivines from stony-iron meteorites as a result of the interaction of olivine with the FeNi host metal. Olivine grains in pallasite Seimchan were studied with optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), raman spectroscopy and electron microprobe analysis (EMPA). An optical study in transparent sections of olivine grains revealed unusual colorless transparent inclusions of a prismatic habit (so called negative crystals) are $\leq 1 \mu m$ thick and 10–20 μm long, elongating along the [001] of host crystal. The inclusions are parallel to the deformation defects observed in the olivine grains and representing by a system of [001] (100) glide of dislocations.

The crystallographic faceting of inclusions and collinearity between elongation axe of the inclusions and observed [001] dislocation glide in olivine, indicate that the inclusions have been formed by a solid-phase reaction and are confined to dislocations. The optically transparent «body» of inclusions is hollow inside, i.e. inclusions are voids in olivine. The «heads» of the inclusions are formed by Fe⁰ metallic iron. The porous space in association with metallic iron, forming crystallographically faceted inclusions, indicates a reduction process in accordance with the reaction between olivine and FeNi host, viz. Fe_{host} + (Mg₁- $_{n}Fe_{n})_{2}SiO_{4} = [2nFeO]_{host} + [nSiO_{2} + 2nFe^{0} + (1 - n) Mg_{2}SiO_{4} + 2nV_{Fe}^{-2} + 2nV_{O}^{+2}]_{ol}^{+} nO_{2}^{\uparrow}$ with subsequent segregation of point defects $2nFe^{\circ} + 2nV_{Fe}^{-2} + 2nV_{O}^{+2}$ on the dislocations inside the crystal.

Keywords: pallasite Seymchan, dislocations in olivine, point defects in olivine, empty negative microinclusions in olivine, shock-induced microstructure, reduction of olivine

УДК 523.68

О ПРИРОДЕ УЧУРСКОГО КОСМИЧЕСКОГО ТЕЛА (ПАДЕНИЕ 3.08. 1993 Г.)

Цельмович В.А.¹, АмелинИ.И.², Гусяков В.К.², Кириллов В.Е.³, Куражковский А.Ю.¹

¹ГО «Борок» ИФЗ РАН, Ярославская обл., п. Борок, 142, Россия ²Институт вычислительной математики и математической геофизики РАН, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 6, Россия ³ОАО «Полиметалл», 680000, Хабаровск, ул. Муравьева Амурского, 18, Россия tselm@mail.ru

Аннотация. Проведено экспедиционное исследование района предполагаемого импактного события, произошедшего 3.08.1993 года в районе реки Нижняя Конкули (ЮВ Алданского нагорья). По материалам дистанционного зондирования определены места столкновения с землей космического тела. В районе воздействия ударной волны на земную поверхность отобраны образцов торфа, микрозондовый анализ которых показал наличие космогенного вещества в концентрациях, в 6–8 раз превышающих фон. Обнаружены магнетитовые и силикатные микросферы, самородное Fe с Ni, муассанит, углеродные микрострубки, покрытые Ni. Особый интерес вызвали находки специфических Ni плёночных микроструктур, позволяющих сделать предположение о кометной природе Учурского космического тела. Приведено обоснование этой гипотезы.

Ключевые слова: Учурское космическое тело, импактное событие, космогенное вещество, микротрубки, никелевые плёнки, микроструктуры, кометная природа

Введение. Среди разнообразных стихийных бедствий, которым подвержена современная цивилизация, особое место занимают опасности, связанные с падением на Землю космических тел. Наименее изученными являются столкновения земли с объектами, подобными «Тунгусскому космическому телу». Такие космические объекты могут оказывать весьма значимое влияние на региональные экосистемы. При этом пока идут споры об их природе, поскольку крайне сложно получить данные об их минералогическом составе и даже агрегатном состоянии. Продвигаться в их исследовании позволяют непосредственные фиксации и исследования падения подобных объектов на земную поверхность. Примером такого события, свидетелем которого оказался один из авторов настоящей статьи (В.Е. Кириллов), является воздушный взрыв и возможное столкновение с Землёй крупного космического тела, произошедшее вечером между 21 и 22 часами местного времени (10 и 11 час UTC) 3.08.1993 г. года в бассейне р. Нижняя Конкули (Алданское нагорье, хр. Лурикан).

Материалы и методы. Исследование области воздействия метеорного взрыва. Экспедиционное обследование района воздействия Учурского космического тела (УКТ) было выполнено дважды, в июле-августе 2016 г. и в августе 2017 года. Руководил отрядами сотрудник ИВМиМГ СО РАН к.ф.-м.н. Амелин И.И. (ИВМиМГ СО РАН), в составе отрядов были Амелин И.В. (геолог, ЗАО артель старателей «Золотой полюс») и Тында Л.Б (инженер-химик из г. Москвы). Во время первой поездки группа осмотрела районы к северу и северо-западу от него и взяла пробы торфа. Протяженность маршрутов в районе падения УКТ (р. Нижняя Конкули, Унга-Береякан, Аякачан, Сынняр) составила 25 км. Список осмотренных в 2016 г. объектов представлен в табл. 1 и на рис. 1.

Вторая экспедиция, выполненная в августе 2017 года, позволила увеличить площадь изученного района, достичь района вывала леса и нарушения устойчивости склонов, а также отобрать дополнительные образцы торфа.

Таблица 1. Координаты, размеры и расположение объектов в области воздействия УКТ, найденных в ходе поисковых маршрутов и дешифрирования ДЗЗ.

				Расстояние от
Наррания областа	Координаты центра	Абс. высота,	Площадь,	вывала леса
Пазвание объекта	структуры, с.ш., в.д.	М	га	(1 на рис. 1),
				КМ
1. Вывал леса с	56,93854°	900-1000	20–30	10–11
генеральным напр.	132,75706°			
стволов				
2. Вывал леса с	56.95211°	800–900	100-200	9–10
хаотическим напр.	132.85342°			
стволов на р. Аякачан				
3. Вероятный «ожог»	56,91480°	1050	1–2	7.5
стланика и почвы	132,81825°			
4. Следы движения	56,86249°	950-1100	0.5–1	1.7
валунов на склоне	132,85127°			
(отколотая внешняя				
поверхность)				
5. Эпицентр сильных	56,84773°	860-870	3–4	-
разрушений	132,84257°			
(вываленный лес)				



Рис. 1. Район работ экспедиции (врезка). 1 – вывал леса с выраженным генеральным направлением стволов, 2 – «ожог» стланика и почвы, 3 – депрессии в верховьях Унга-Береякана, 4 – база геологоразведочной партии артели «Амур», 5 – «свежие» признаки воздействия ударной волны на валуны склона, 6 – предполагаемое место падения УКТ. Пунктирной линией отмечена вероятная предполагаемая траектория падения УКТ.

Используя космические снимки среднего разрешения КА Sentinel-2 и Landsat-8 (10 м/пиксель и 20 м/пиксель, соответственно, [lv.eosda.com]), был проведен поиск признаков современных изменений лесной растительности и рельефа в верхнем течении р. Нижняя Конкули. Наиболее масштабное нарушение лесного покрова обнаружено близ устья руч. Вершинный (точка № 6 в табл. 1). Используя выявленные нарушения

сплошности лесной растительности под действием внешних факторов и предполагая, что генезис данной области обусловлен столкновением с Землей фрагментов УКТ, ниже будем называть ее областью космогенного воздействия (ОКВ). Эта область имеет общую площадь порядка 4–5 кв. км и расположена в долине Ниж. Конкули, между ручьем Вершинный и протокой р. Ниж. Конкули. Она состоит из 6 фрагментов, между которыми расположены отдельно стоящие деревья, а также области нарушения устойчивости левого склона долины р. Ниж. Конкули. Площади фрагментов вывала 0.5–1.5 га. Под снежным покровом видны очертания поваленных стволов деревьев диаметром не менее 50 см. Лесной массив в долине р. Нижняя Конкули представлен деревьями 25–30 м высоты и 0.6–1 м в диаметре у основания ствола (ель, лиственница, тополь). Мозаичность вывала леса в долине р. Ниж. Конкули у ручья Вершинный указывает на фрагментацию космического тела перед столкновением с Землей.

Результаты микрозондового анализа торфа. Для поиска микрочастиц, входивших в состав УКТ, и возможного абляционного следа проведен анализ поверхностных слоев торфа в районе предполагаемого воздействия. Микроминералогический анализ проведён с помощью сканирующего электронного микроскопа «Tescan Vega II» с приставкой для энергодисперсионного анализа. Для определения фоновой концентрации космического вещества в регионе проведено изучение поверхностного слоя торфа за пределами пылевого следа предполагаемого импактного события. Место пробоотбора – долина р. Алдан в 1.5 км к востоку от с. Чагда, верховое болото (Рис. 1, Табл. 2). Анализировали верхние 15 см образца.

Место отбора	Voor uuuoruu	Геометрические	Расстояние от
	координаты,	размеры (Д-Ш-В),	предполагаемого
	аос. высота, м	MM	эпицентра, км
Унга-Береякан	56.92579°	150×60×280	9
_	132.87410°; 850		
Чагда	58.73823° 130.64098°; 197	150×200×300	248

Таблица 2. Характеристики отобранных образцов торфа.

Для поиска образцов торфа, в наибольшей степени обогащенных минеральным (в данном случае космогенным) веществом, мы провели измерение их остаточной намагниченности насыщения Irs. Этот петромагнитный параметр определяется наличием и количеством «крупных» (более 0.1 мкм) частиц минералов, обладающих остаточной намагниченностью. Размер отсепарированных и изученных частиц составлял 1–20 мкм.

Результаты измерений Irs исследуемых образцов представлены на рис. 2. Видно, что Irs поверхностного слоя торфа из района падения УКТ значительно превышает остаточную намагниченность насыщения нижележащих слоев $(7 \times 10^{-2} \text{ A/m})$ против $1.5 - 2 \times 10^{-2} \text{ A/m}$) как из района падения, так и контрольного образца Чагда (на 600–700 % I). Оценка глубины залегания «катастрофного слоя» с частицами УКТ в торфе проводилась, исходя из того, что предполагаемое импактное событие произошло в 1993 г. Скорость торфообразования в данном районе (средняя тайга) примерно совпадает с районом Тунгусского события, для которого эта величина составляет 0.5 мм/год (Kolesnikov et al., 2003). Для анализа вполне достаточно верхних 10 см торфяной части (от момента экспедиционных работ до предполагаемого импактного события прошло 23 года, то есть «катастрофический слой» можно ожидать на глубине 1.2–1.3 см), что подтверждено результатами изучения Irs, приведёнными на рис. 2.



Рис. 2. Зависимость остаточной намагниченности насыщения (Irs) от глубины отбора.

На втором этапе слои, обладающие наибольшей Irs, и ряд фоновых образцов, подвергались микрозондовому анализу для определения морфологии, химического состава микрочастиц (Цельмович, 2015). Микроминералогический анализ проведён с помощью сканирующего электронного микроскопа «Tescan Vega II» с приставой для ЭДС. Микрозондовое исследование частиц поверхностного слоя образца из района падения УКТ («катастрофического» слоя) показало, что отличительным его признаком является наличие в нем структур, которые могли возникнуть при столкновении горячих частиц УКТ с органическим материалом (торфом). Найдены структуры такой формы с Ni плёнкой. (Рис. 3 а-б). Внутри каждой структуры находится обугленный биогенный фрагмент.



Рис. 3. Микрочастицы с места падения УКТ: а) Ni трубка 0,5х6х×35 мкм с биогенным углеродистым остатком внутри; б) Ni трубка 0,5 х×8 х×100 мкм.

Обсуждение. Ключевой находкой при изучении УКТ было обнаружение тонких пленок (толщиной 0.1–0.2 мкм) металлического Ni и Fe на поверхности земных объектов – растительных остатков. Объяснить образование таких плёнок земными процессами было невозможно. Однако 31.08.2019 года была обнаружена межзвездная комета, проходящая через Солнечную систему (2I/Борисов). Анализируя данные наблюдений комет Солнечной системы и межзвездной кометы 2I/ Борисов, полученные на Очень Большом телескопе (VLT) Европейской Южной обсерватории (ESO), астрономы обнаружили в их атмосферах присутствие Ni и Fe, причем даже у тех, что находились далеко от Солнца.

Это было первое обнаружение тяжелых металлов, обычно ассоциирующихся с горячими средами, в газовых оболочках холодных ледяных странниц. «Стало большим сюрпризом обнаружение атомов Fe и Ni в атмосферах всех комет, наблюдавшихся нами за последние два десятилетия – а было их около двадцати», – отмечает Жан Манфруа из Льежского университета (Бельгия) (Manfroid et al., 2021). При температурах,

превышающих 700 0К, кометы также выделяют металлические пары, которые образуются в результате сублимации частиц пыли, богатых металлом. В работе (Guzik et al., 2021) авторы сообщили о спектроскопических наблюдениях паров атомарного Ni в холодной комете 2I/Борисова.

Выводы. Обычно исследователи в поисках следов импактных событий сосредотачивались на поисках массивных объектов. Однако при изучении УКТ массивный объекта не был обнаружен. Авторами была показана возможность использования специфических плёночных микроструктур для идентификации как УКТ, так и других космических тел предположительно кометного происхождения, к которым мы отнесли УКТ.

Изучение следов упавших комет является чрезвычайно важным, так как они могут нести следы внеземной жизни, а могли и разрушать древние цивилизации.

Работа выполнена в рамках госзаданий ИФЗ РАН (проект № FMWU-2022–0026) и ИВМиМГ СОРАН (проект № 0251–2021–0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цельмович В.А. Возможность микроскопической диагностики космической пыли в торфе // «Метеориты, астероиды, кометы». Материалы международной конференции и школы молодых ученых. «Чебаркуль 2015», г. Миасс 21–23 мая 2015. – Челябинск, 2015. С. 193–196.
- 2. Guzik, P. and Drahus, M., 2021. Gaseous atomic nickel in the coma of interstellar comet 2I/Borisov. Nature 593, 375–378. doi: 10.1038/s41586–021–03485–4
- Kolesnikov E.M., Longo G., Boettger T., et al. Isotopic_Geochemical Study of Nitrogen and Carbon in Peat from the Tunguska Cosmic Body Explosion Site // Icarus. 2003. V. 161 (2). P. 235–243.
- 4. Manfroid, J., Hutsemékers, D. & Jehin, E. Iron and nickel atoms in cometary atmospheres even far from the Sun. *Nature* 593, 372–374 (2021). https://doi.org/10.1038/s41586–021–03435–0

ABOUT THE NATURE OF THE UCHUR SPACE BODY (FALLING 03.08.1993)

 Tselmovich V.A.¹, I.I. Amelin², V.K. Gusyakov², V.E Kirillov³, A. Yu. Kurazhkovsky¹ ¹GO «Borok», IPE RAS, Yaroslavl region, village Borok, 142, Russia,
²Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics, Russian Academy of Sciences, Ak. Lavrentieva, 6, Russia
³JSC «Polymetal», 680000, Khabarovsk, st. Muraviev Amursky, 18, Russia

tselm@mail.ru

Abstract. An expedition study of the area of the alleged impact event that occurred on August 3, 1993 in the area of the Lower Konkuli River (SE of the Aldan Highlands) was carried out. Based on remote sensing materials, the places of collision with the earth of a cosmic body were determined. In the area of impact of the shock wave on the earth's surface, peat samples were taken, microprobe analysis of which showed the presence of cosmogenic matter in concentrations 6–8 times higher than the background. Magnetite and silicate microspheres, native Fe with Ni, moissanite, Ni-coated carbon microtubes were found. Of particular interest were the findings of specific Ni film microstructures, which make it possible to make an assumption about the cometary nature of the Uchur cosmic body. The substantiation of this hypothesis is given.

Keywords: Uchur cosmic body, impact event, cosmogenic matter, microtubes, nickel films, microstructures, cometary nature

УДК 628.511

РАСПОЗНАВАНИЕ ЧАСТИЦ КОСМИЧЕСКОЙ И АТМОСФЕРНОЙ ПЫЛИ

Цельмович В.А.¹, Максе Л.П.²

¹ГО «Борок» ИФЗ РАН», ²БГУТ, Могилев, Беларусь, tselm@mail.ru, larissa_maxe@rambler.ru

Аннотация. Авторы проводили сравнение магнитных частиц, содержащихся в осадке городской атмосферной пыли, включающей техногенную, с частицами, относимыми к космической пыли, которые сохранились в древней осадочной породе. Мt-микросферы, а также магнитные частицы в форме скруток и стружек присутствуют и в осадочных породах, и в городской атмосферной пыли, но без специальных исследований они не могут быть отнесены по своему происхождению к космическим частицам. Магнитные частицы в форме скруток и стружек, содержащиеся в древних осадочных породах, не могут быть техногенными, их терригенное происхождение маловероятно, но их образование в процессе деструкции метеороидов возможно. Магнитные частицы в форме скруток и стружек со следами воздействия на них сил трения, сдвига, растяжения отнесены к частицам, образующимся в теле метеороида в результате внутренних процессов, приводящих к разрушению и распылению в атмосфере Земли большей части его исходного вещества.

Ключевые слова: Мt-микросферы, морфология, метеороиды, космическая, атмосферная, пыль

Введение. Значение и значимость влияния частиц космической пыли (КП) на глобальные процессы в атмосфере в последнее время резко возрастают по многим причинам, включая климатические. В связи с этим возрастает число аналитических и практических задач по изучению процессов образования, движения, осаждения КП на поверхность Земли. К источникам поступления КП относят космические потоки вещества, кометы, метеороиды (Бочкарев Н.Г. и др., 2014).

Схожесть морфологии и состава космической и техногенной компонент городской атмосферной пыли (ГАП) приводит часто к тому, что преобладающую техногенную компоненту относят к космической. При этом даются ссылки на авторов работ, действительно изучавших КП, в доказательство того, что обнаруженная пыль является космической. Возникающий информационный шум дезориентирует как исследователей, так и население, и является мощной лженаучной компонентой, которая всё в большем количестве присутствует как в научной, так и в популярной прессе. Ранее нами изучался состав и морфология частиц КП в осадочной породе (трепеле) возрастом более 30 млн. лет, а также – частицы техногенной пыли в целях аналитического сравнения и последующего применения в решении новой задачи (Цельмович, Максе, 2022).

Задача и цель работы. Поставленная нами задача не касается количественного подсчета частиц КП в ГАП, осевшей на поверхности – крыше здания, выбранной как планшет сбора осадка, содержащего КП. Цель работы – выявление различий между магнитными частицами КП в осадке ГАП, включающей техногенную, и частицами КП, которые сохранились в древней осадочной породе – трепеле месторождения «Стальное», априори не содержащем техногенных частиц.

Материалы и методы исследования. В качестве материала сравнения были отобраны пробы атмосферной пыли (в г. Могилев) с пластиковых накопителей (сборные лотки). Магнитную составляющую отделяли способом практически аналогичным выделению КП из осадочных пород. К потенциально возможным различиям магнитных частиц КП в осадке ГАП и магнитной КП в осадочной породе мы относили элементный состав, размеры и форму частиц, морфологию, известный или предполагаемый путь, или процесс их образования. Из базы данных, проведенных ранее и в настоящей работе, исследований мы отобрали сведения о химическом составе, изображения частиц, полученные на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega II (ГО Борок, ИФЗ РАН), поляризационном микроскопе Nikon (БГУТ, Могилев). Изображения, полученные с помощью Nikon, немагнитной части и магнитного извлечения из ГАП представлены на рис. 1.

С целью сравнительного анализа изображения магнитных частиц, выделенных из осадочных пород, как планшетов, заведомо содержащих КП, а также изображения частиц ГАП, распределили по «способу их получения» – механизму образования в процессе разрушения исходного материала. Магнитные частицы сферические по форме отнесли к частицам, полученным в высокотемпературных процессах, в случае метеороида – это абляция, происходящая в его поверхностных слоях при движении в атмосфере, в случае техногенных процессов – искусственная абляция материалов (при сварке, в электрической дуге, плазменной резке, плазменном распылении и др.).

На рис. 2 представлены изображения Мt-микросфер, полученные с помощью СЭМ.



Рис. 1. Изображения (Nikon): **а** – немагнитная часть пробы ГАП; **б**, **в**-извлеченная из пробы ГАП магнитная фракция (с тонкодисперсной минеральной примесью).



Рис. 2. Изображения (СЭМ): **a**, **б** – Мt-микросферы, извлеченные из осадочных пород (опока, трепел), **в**, **г** – Мt-микросферы, извлеченные из пробы ГАП (изогнутая частица металла – в центре **в**).

Магнитные частицы в форме стружек нами отнесены к частицам, образующимся в процессах физико-механических преобразований, приводящих к деструкции части исходного материала. Частицы в форме стружек образуются во многих техногенных процессах. Обработка металлов (резка, точение, шлифование), трение в деталях, узлах, контактах сопровождаются образованием частиц стружки: скалывания, сливной, элементной, надлома (Зубарев, Приемышев, 2010).

Среди Мt-микросфер, содержащихся в осадочных породах, нами ранее были выявлены магнетитовые дендритные микросферы с толстыми стенками, тонкостенные – абляционные, отмечено также наличие очень мелких железных микросфер, образующихся вне окислительной среды. Мt- и металлические микросферы образуются в процессе

абляции вещества метеороидов, они оседают на поверхность Земли часто после длительного пребывания в атмосферных потоках. В составе ГАП нами также были обнаружены Мt-микросферы, схожие по составу и морфологии с микросферами, содержащимися в осадочных породах (торфе, трепеле, донных осадках болот), однако их отнесение к частицам КП неоднозначно и сопровождается вопросами.

В пробе и магнитных извлечениях из ГАП также были обнаружены микрочастицы в форме стружек, но их присутствие объяснимо в связи с наличием городских техногенных источников. Сравнение с частицами-стружками, извлеченными из ГАП, ставит вопрос о «происхождении» подобных им по форме и морфологии частиц – завитков, стружек, скруток, чешуек, во множестве обнаруживаемых в осадочных породах и средах (трепел, торф, донные осадки болот). Отсутствие техногенных источников образования микростружек в не загрязненной древней осадочной породе априорно и не требует доказательств. В настоящее время представления, основанные на исследованиях и компьютерном, математическом моделировании процессов движения и разрушения метеороидов в атмосфере Земли, имеют убедительную доказательную базу возможности образования и деформирования частиц в теле метеороила, движущегося в атмосфере Земли со сверхзвуковой скоростью, в связи с тем, что в его внутренней части возникают силы внутреннего трения и напряжения, приводящие к разрушению и разделению его на множество фрагментов и мелких частиц еще при движении в атмосфере (Тирский, 2021; Сызранова, Андрущенко, 2022).

На рис. 3 представлены, полученные с помощью СЭМ, изображения магнитных частиц, имеющих форму стружек, завитков, скруток.



Рис. 3. Изображения (СЭМ): **а** – частица железа, извлеченная из трепела; **б** – частица железа, извлеченная из торфа; **в**-частица железа в пробе ГАП; **г** – частицы стружки, образовавшиеся при обработке стальных лезвий заточным кругом (из белого корунда с алмазной пылью).

Практически все частицы железа, извлеченные из древних осадочных пород, имеют характерные особенности – следы или признаки воздействия на них сил растяжения или ударного разрушения. Характер деформации и последующее разрушение метеороида ученые объясняют наличием сил внутреннего трения, как касательных напряжений, пропорциональных давлению, подтверждая соответствующими математическими расчетами фактический материал (Шувалов, Трубецкая, 2010).

На рис. 4 представлены изображения, полученные с помощью СЭМ, частиц железа, извлеченных магнитом из древней осадочной породы (трепела).



Рис. 4. Изображения (СЭМ): **а** – частица, извлеченная из трепела (содержащего микрофоссилии – кокколиты) с четким следом среза на поверхности; **б** – частица, край которой подвергся пластической деформации; **в**-ямки вязкого пластического разрушения металла.

Частицы железа на изображениях СЭМ (Рис. 4) имеют следы вязкого разрушения. В процессе пластического течения металла в его структуре возникают ямки вязкого разрушения – микроскопические углубления на поверхности, на которую было оказано сильное воздействие. Ямки сдвига образуются на поверхности среза и вытянуты в одном направлении. Ямки отрыва образуются в результате напряженного состояния частиц при проявлении ударной вязкости. Теоретически рассматриваются два элементарных механизма разрушения – разделения тела на две части. В одном из вариантов реализуется когда происходит последовательный разрыв атомных связей механизм, по кристаллографической плоскости, осуществляется скол и скольжение вдоль некоторой плоскости как пластический сдвиг - срез (Рис. 4, а). Скол возможен без участия пластической деформации – это хрупкое разрушение. При втором варианте – механизме новые поверхности возникают вследствие проскальзывания (скольжения), при этом механизме разделению на части предшествует большой пластический сдвиг и большая работа пластической деформации и наблюдается срез как вязкое разрушение, единичные начальные элементарные акты в этом случае – это образующиеся и сливающиеся микропоры. Характерный признак вязкого пластического разрушения – вытянутые ямки как части слившихся пор (Рис. 4, в).

Выводы. Мt-микросферы, варьирующие по размерам, но подобные по составу, форме и морфологии, а также магнитные частицы в форме стружек и скруток содержатся и в осадочной породе, и в ГАП. Однако без дополнительных исследований Мt-микросферы и магнитные частицы в форме стружек, содержащиеся в ГАП, не могут быть отнесены по происхождению к частицам КП. В то же время магнитные частицы в форме скруток и стружек, содержащиеся в древней осадочной породе, не могут иметь техногенное происхождение, их терригенное происхождение маловероятно, но их образование в процессе деструкции метеороидов возможно, что подтверждает компьютерное математическое моделирование и объясняет фактический материал: разрушение большей части вещества метеороидов до частиц, относящихся по своим размерам к пыли – атмосферной и космической одновременно.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФЗ РАН (№ FMWU-2022–0026).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Бочкарев Н.Г. Проблемы изучения космической пыли на Земле (К программе исследования) / Под ред. Н.Г. Бочкарева: сост. Л.М. Гиндилис, М.И. Капралов. Дубна: ОИЯИ, 2014. 87 с.
- 2. Зубарев Ю.М., Приемышев А.В. Теория и практика повышения эффективности шлифования материалов. Издательство: Лань, 2010. 303 с.
- 3. Сызранова Н.Г., Андрущенко В.А. Численное моделирование физических процессов, приводящих к разрушению метеороидов в атмосфере Земли. Компьютерные исследования и моделирование. 2022. Т. 14, № 4, С. 835–851.
- 4. Тирский Г.А. Аэротермобаллистика дробящихся метеороидов в атмосфере Земли. Прикладная математика и механика. 2021. Т. 85, № 5, С. 635–663.
- 5. Цельмович В.А., Максе Л.П. Микроструктура и состав магнитных микросфер антропогенного и космогенного происхождения. Труды Всероссийского ежегодного экспериментальной минералогии, петрологии семинара по И геохимии. 2022 г., ГЕОХИ (ВЕСЭМПГ-2022), Москва, 19 - 20 апреля PAH Труды ВЕСЭМПГ2022, С. 340-345.
- 6. Шувалов В.В., Трубецкая И.А. Влияние внутреннего трения на деформацию разрушенного метеороида. Астрономический вестник, 2010. Т. 44, № 2, с. 117–122.

RECOGNITION OF COSMIC AND ATMOSPHERIC DUST PARTICLES

Tselmovich V.A.¹, Maxe L.P.²

¹GO Borok IPE RA., ²BSUT, Mogilev. Republic of Belarus, tselm@mail.ru, larissa_maxe@rambler.ru

Abstract. The authors compared magnetic particles contained in the sediment of urban atmospheric dust, including technogenic, with particles related to cosmic dust, which was preserved in ancient sedimentary rock. Mt-microspheres, as well as magnetic particles in the form of twists and shavings, are present both in sedimentary rocks and in urban atmospheric dust, but without special studies they cannot be attributed by their origin to cosmic particles. Magnetic particles in the form of twists and shavings contained in ancient sedimentary rocks cannot be technogenic, their terrigenous origin is unlikely, but their formation during the destruction of meteoroids is possible. Magnetic particles in the form of twists and shavings with traces of the effects of friction, shear, and stretching forces on them are attributed to particles formed in the body of a meteoroid as a result of internal processes leading to the destruction and dispersion of most of its initial substance in the Earth's atmosphere.

Keywords: Mt-microspheres, morphology, meteoroids, cosmic dust, atmospheric dust

УДК 523.68; 903.211.1; 669.162.2; 614.841; 551.5

МЕТЕОРИТ, ДОМНА, ИЛИ ПРИРОДНЫЙ ПОЖАР?

Цельмович В.А.¹, Шельмин В.Г.²

¹ГО «Борок» ИФЗ РАН, Ярославская обл., п. Борок, 142, Россия ²Экомонитор, Томская обл., с. Кисловка, Мира, 3–7, Россия tselm@mail.ru, chulymmb@mail.ru

Аннотация. Чулымский болид прилетел и вспыхнул на высоте около 100 км 26 февраля 1984 года вечером 26 февраля 1984 года в районе реки Чулым (приток р. Обь) на границе Красноярского края и Томской области.

Были собраны образцы, похожие на фрагменты метеорита. Однако изучение их состава при помощи микрозонда не позволило утверждать, что найденные камни имеют метеоритное происхождение. Скорее можно было предположить, что они образовались в результате процесса, напоминающего доменный. Однако вблизи места находки не было современного металлургического производства. Следующая версия происхождения находок – мощный природный пожар. Находки необычные, и авторы попытались дать объяснение природы сделанных находок и обосновать различные гипотезы.

Ключевые слова: Чулымское космическое тело, импактное событие, космогенное вещество, феррит-перлитовая микроструктура, стадии доменного процесса

Введение. Метеориты ценны для науки, так как рассказывают о составе и структуре внеземных тел. Наблюдавшие падение болида часто бывают потрясены увиденным, и десятилетиями ищут упавший камень. Чулымское космическое тело (ЧКТ) вошло в земную атмосферу вечером 26 февраля 1984 года. Оно вспыхнуло на высоте около 100 км в районе реки Чулым (приток р. Обь) на границе Красноярского края и Томской области. Болид наблюдался около 10 секунд как полет чрезвычайно яркого искрящегося объекта, который сопровождался ударной звуковой волной и микроземлетрясением, зафиксированным региональными станциями Единой сети сейсмических наблюдений. По оценкам специалистов имел мощность свыше 11 килотонн в тротиловом эквиваленте.

Полет ЧКТ наблюдался с востока на запад. По трассе полёта была обнаружена воронка, находящаяся в 6 км на северо-востоке от найденной россыпи обломков и немного севернее. Очевидцы (имеется опросный лист) и лично Шельмин В.Г. подтверждают, что болид искрил на большой высоте. Отмечают, что от болида отделялись фрагменты вплоть до завершающей стадии полета. Воронка, в которой были обнаружена россыпь серо-металлических фрагментов, находится в пойме р. Обь (300 метров до берега протоки), алее озера и болота 5 км. Воронка представляет собой овал 6X8 метра. Она ориентирована с востока на запад, её глубина около 3-метров. Имеется отвал по всему периметру высотой около метра по отношению к окружающей ее поверхности. Грунтовые воды в центре воронки в июле 2022 были зафиксированы на глубине 1 метра.

Материалы и методы. Исследование области воздействия метеорного взрыва

Летом 1984 года экспедиция Института геологии и географии Сибирского отделения Академии Наук СССР, занимавшаяся поисками обломков взорвавшегося космического тела, не нашла никаких следов, которые можно было бы однозначно связать с гипотетическим веществом болида. Далее официальных экспедиций не проводилось, но поисковая работа продолжалась самостоятельными группами. В последние 10 лет, применяя современные технические средства, удалось найти более 100 фрагментов, которые не являются типичными для территории их обнаружения. Фрагменты были найдены на луге с толщиной плодородного слоя 10–20 см, ниже которого находится коричневая глина (рис. 1а, б).



Рис. 1. а) Общий вид луга с каменными фрагментами; б) каменный фрагмент.

Результаты микрозондового анализа каменных фрагментов. Для анализа каменных фрагментов, обнаруженных в районе предполагаемого воздействия ЧКТ, использовались методы оптической и электронной микроскопии. Микроминералогический анализ проведён с помощью сканирующего электронного микроскопа «Tescan Vega II» с приставкой для энергодисперсионного анализа.

В образце 5 найдены как оксиды железа, так и металлическое железо, то есть разные стадии процесса. Оксиды железа обнаружены в пробах грунта (Рис. 2а, б).



Рис. 2. Магнитная фракция частиц грунта из «ударной» воронки (а) и из грунта на лугу (б). Светлые частицы – оксиды железа.

Были изучены препараты из магнитной и немагнитной фракций частиц грунта из «ударной» воронки. Магнитная часть содержала в основном оксиды железа (Рис. 2а, б), немагнитная – кварц, алюмосиликаты, кальциты, ильменит и др.

В аншлифах шести изученных фрагментов были найдены капли железа, имеющего феррит-перлитовую пластинчатую структуру. Сведений относительно аналогов таких структур в метеоритах не найдено. Алюмомагниевые силикаты и кальциты, окружающие капли железа, имеют различный химический состав, который близок к составу минералов песчаника, состоящего из кварцита с примесью глинистых веществ, алюмомагнитевых силикатов и кальцитов. Во всех образцах обнаружен углерод в виде плёнок и отдельных углеродистых выделений. В целом образцы напоминают доменные шлаки.



Рис. 3. Обр.1. а) с*ерый ферритно-перлитный чугун*, структура которого состоит из феррита + перлита и пластинчатые включения графита. б) – фрагмент зерна.

Обсуждение. Изученные образцы не имели выраженных признаков, присущих космогенному метеоритному веществу: у них не была обнаружена кора плавления, они были пористыми, весьма хрупкими, не содержали никель.

Схожие образцы неоднократно поступали автору (Цельмович В.А., 2015) из различных источников на предмет диагностики их, как метеоритов, и отбраковывались, ввиду отсутствия признаков космогенности и наличия признаков доменного процесса. Плотные образцы содержали серый феррит-перлитный чугун (Рис. 3а, б), структура которого состоит из феррита + перлита и включения графита. В этом чугуне количество связанного углерода меньше 0,8 %.

Стадии процесса восстановления железа можно наблюдать как от образца к образцу, так и в одном образце (обр. 5). В образце 5 присутствуют исходные зерна оксидов железа (Рис. 4а), частично восстановленное железо с остатками сульфида железа (Рис. 4б), почти сферические зёрна чистого железа (Рис. 4б) и серый ферритно-перлитный чугун (Рис. 4г).

Вероятно, этот фрагмент находился в зоне большого температурного градиента, благодаря чему оказались видны все основные стадии процесса восстановления и науглероживания железа. На рис. 5 приведены частицы чистого железа в краевой зоне образца 1. В этой зоне железо было восстановлено из оксидов железа, но температура для придания частицам сферической формы была недостаточной.





Рис. 4. а) частицы оксидов железа в краевой зоне фрагмента; б) частично восстановленное железо с остатками сульфида железа; в) почти сферические зёрна чистого железа; г) капля серого феррит-перлитного чугун с пластинчатыми выделениями углерода.



Рис. 5. а) частицы чистого Fe в краевой зоне обр. 1; б) типичный спектр, т. 1 на рис. 5а).

Выводы. Обычно исследователи в поисках следов импактных событий сосредотачивались на поисках массивных объектов. Однако при изучении ЧКТ найденные массивные объекты в виде сотни фрагментов по сумме признаков не являются космогенными. Наша гипотеза происхождения воронки – она не «ударная», а природная, в которой и реализовался процесс типа доменного, при мощном природном пожаре. Потом произошёл взрыв. При взрыве камни от домны разметало. Авторами была выдвинуты гипотезы идентификации найденных массивных фрагментов, как следов мощного

природного пожара, либо как шлаков древнего металлургического производства (Водясов Е.В., 2012).

При этом авторы не исключают кометой природы ЧКТ, для доказательства чего потребуются поиски не массивных фрагментов ЧКТ, а микроскопических следов, как это было сделано в работе (Цельмович В.А., 2023) путём идентификации Ni плёночных микроструктур.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФЗ РАН (№ FMWU-2022–0026).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Цельмович В.А. Возможность микроскопической диагностики космической пыли в торфе // «Метеориты, астероиды, кометы». Материалы международной конференции и школы молодых ученых. «Чебаркуль 2015», г. Миасс 21–23 мая 2015. Челябинск, 2015. С. 193–196.
- 2. Цельмович В.А. Микроскопические следы падения на Землю комет. 4-я Всероссийская конференция по Астробиологии «Геологические, биологические и биогеохимические процессы в решении астробиологических задач». Тезисы докладов Пущино, Россия 27.02 02.03, 2023. С. 63–65.
- 3. Водясов Е.В. Средневековые сыродутные горны Шайтанского археологического микрорайона // Вестн. Томского гос. ун-та. 2012. № 359. С. 79–83.

METEORITE, BLAST, OR NATURAL FIRE?

Tselmovich V.A.¹, Shelmin V.G.²

¹GO «Borok», IPE RAS, Yaroslavl region, village Borok, 142, Russia, ²Ecomonitor, Tomsk region, village Kislovka, st. Mira, 3–7, Russia, tselm@mail.ru, chulymmb@mail.ru

Abstract. The Chulym fireball flew in and flared up at an altitude of about 100 km on February 26, 1984 in the evening of February 26, 1984 in the area of the Chulym River (a tributary of the Ob River) on the border of the Krasnoyarsk Territory and the Tomsk Region.

Samples were collected that looked like fragments of a meteorite. However, the study of their composition using a microprobe did not allow us to state that the found stones are of meteorite origin. Rather, it could be assumed that they were formed as a result of a process resembling a blast furnace. However, there was no modern metallurgical production near the find site. The next version of the origin of the finds is a powerful natural fire. The finds are unusual, and the authors tried to explain the nature of the findings and substantiate various hypotheses.

Keywords: Chulym space body, cosmogenic matter, pearlite microstructure, stages of the domain process

УДК 552.63:536.423

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИСПАРЕНИЯ РАСПЛАВОВ СА–АL-ВКЛЮЧЕНИЙ ХОНДРИТОВ

Шорников С.И., Яковлев О.И.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва sergey.shornikov@gmail.com

Аннотация. Представлены результаты масс-спектрометрических экспериментов по испарению основных типов Ca–Al-включений в хондритах (А и В) в области температур 1300–2600 К. Температурные последовательности появления в парах основных форм оксидов из включений показывают их приблизительное сходство. Особенность испарения Ca–Al-включений в хондритах типов A и В заключается в сохранении в расплаве остатков кремниевого компонента до высоких температур, превышающих 2500 К. Из полученных экспериментальных результатов следует, что высокотемпературное испарение Ca–Al-включений в хондритах типов A и B по сравнению с веществом углистых хондритов происходит в богатой кислородом атмосфере. В этой связи можно предположить, что и конденсация первых минеральных продуктов также происходит в кислородной среде.

Ключевые слова: испарение, конденсация, Са-Аl-включения в хондритах типов А и В

Ca–Al-включения хондритов (CAIs) являются уникальными объектами метеоритики. Они представляют самое примитивное вещество Солнечной системы с возрастом 4.567 млрд лет. CAIs образовались при конденсации газа солнечного состава. Согласно современным представлениям, процессы испарения также играли заметную роль в формировании составов включений.

Выделяют два основных типа включений – типы А и В, которые отличаются по минералогическому и химическому составам. Тип А преимущественно состоит из мелилита Ca₂(Mg, Al) [(Al. Si)₂O₇] (\geq 80 об. %) и шпинели (~5–15 об. %). Тип В состоит из мелилита ~60–70 об. %), фассаита – Ca(Mg, Al, Ti⁺³, Ti⁺⁴) [(Al, Si)₂O₆] (~10–25 об. %), шпинели (~10 об. %). Тип А богаче типа В оксидами кальция и алюминия и заметно беднее MgO и SiO₂. Экспериментальные данные об испарении CAIs типов А и В сопоставлены с таковым для хондрита Murchison (CM2), полученные в работе (Яковлев и др., 1987). Типичные составы включений типов А и В (Grossman et al., 2000), а также хондрита Murchison (Дьяконова и др., 1979) приведены в табл. 1.

Оксид	А	В	М
CaO	36.2	27.6	4.4
MgO	5.0	11.4	47.2
Al_2O_3	38.3	32.3	2.5
SiO_2	20.5	28.7	45.9

Таблица 1	. Исходные с	составы CAIs т	ипов А и В и	хондрита М	urchison (мас. 9	%)
-----------	--------------	----------------	--------------	------------	------------	--------	----

Экспериментальные данные об испарении расплавов CAIs типов A и B в области температур 1300–2600 К были получены масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Исследуемые составы представляли собой природные включения метеорита Ефремовка, принадлежащего к группе CV3 углистых хондритов и содержали некоторое количество оксидов калия, натрия, серы, железа, титана, хрома и никеля. Температурные режимы проведения экспериментов были довольно близки, как это можно заметить из рис. 1.



Рис. 1. Температурные режимы проведения экспериментов по испарению расплавов CAIs типов A и B и хондрита Murchison.

Навески образцов массой 10-15 мг, находящиеся в рениевой фольге, помещались в вольфрамовый эффузионный цилиндрический контейнер, нагреваемый электронной бомбардировкой с вольфрамовых катодов. Ионизация молекулярного пучка из контейнера осуществлялась электронным эффузионного ударом при энергии ионизирующих электронов равной 28 эВ. В масс-спектрах пара над исследуемыми расплавами были обнаружены следующие ионы: Ca⁺, Mg⁺, Al⁺, AlO⁺, Al₂O⁺, SiO₂⁺, O_2^+ , а также K⁺, Na⁺, SO₂⁺, Fe⁺, Ni⁺, Cr⁺, TiO⁺, TiO₂⁺. Наблюдаемые молекулярные ионы WO₂⁺ и WO₃⁺ соответствовали газообразным оксидам вольфрама, образующимися вследствие взаимодействия кислорода, содержащегося в газовой фазе, с материалом вольфрамового эффузионного контейнера.

Сопоставление температурных зависимостей парциальных давлений над расплавами CAIs типов A и B показывает их приблизительное сходство (Рис. 2, A и B). Можно заметить преобладание компонентов газовой фазы, соответствующих большему содержанию в расплаве оксидов кальция и алюминия в случае CAIs типа A (Рис. 2A), и для случая CAIs типа B – преобладание компонентов газовой фазы, соответствующих большему содержанию в расплаве оксидов магния и кремния (Рис. 2B). Важной особенностью испарения CAIs типов A и B является сохранение в расплаве остатков кремниевого компонента до высоких температур, превышающих 2500 К.

Сопоставление температурных зависимостей парциальных давлений над расплавами CAIs типов A и B с таковым для случая хондрита Murchison (рис. 2C) показывает, что последний обладает несколько большей летучестью при температурах 1800–2100 K, что обусловлено большим содержанием в расплаве оксидов магния и кремния (по сравнению с CAIs типов A и B) и практически полностью испаряется при более низких температурах (2200–2300 K).

Как следует из рис. 3, испарение расплавов САІѕ типов А и В происходит с выделением значительного количества кислорода из расплава по сравнению с таковым для хондрита Murchison (Рис. 3). Такое поведение расплава при высокотемпературном испарении свидетельствует о протекании процесса в условиях атмосферы, обогащенной кислородом. Можно предположить тогда, что и конденсация первых минеральных продуктов CAIs также происходит в кислородной среде.

Источники финансирования: госзадание.



Рис. 2. Парциальные давления компонентов газовой фазы (Ca, Mg, Al and SiO) над расплавами CAIs типов A и B (A, B), а также хондрита Murchison (C) при испарении при температурах 1800–2600 K.



Рис. 3. Температурные зависимости давления кислорода над расплавами CAIs типов A и B и хондрита Murchison.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Дьяконова М.И., Харитонова В.Я., Явнель А.А. Химический состав метеоритов / М.: Наука, 1979. 68 с.
- 2. Яковлев О.И., Маркова О.М., Белов А.Н., Семенов Г.А. Об образовании металлической формы железа при нагревании хондритов // Метеоритика. 1987. № 46. С. 104–118.
- Grossman L., Ebel D.S., Simon S.B., Davis A.M., Richter F.M., Parsad N.M. Major element chemical and isotopic compositions of refractory inclusions in C3 chondrites: the separate roles of condensation and evaporation // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. № 16. P. 2879–2894.

EXPERIMENTAL STUDY OF EVAPORATION OF THE Ca–Al–INCLUSIONS OF CHONDRITE MELTS

Shornikov S.I., Yakovlev O.I.

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry & Analytical Chemistry RAS, Moscow sergey.shornikov@gmail.com

Abstract. The results of mass spectrometric experiments on the evaporation of the main types of Ca–Al– inclusions in chondrites (A and B) in the temperature range of 1300–2600 K are presented. The temperature regularities of the appearance of the dominant oxide vapor species in the gas phase over of inclusions show their approximate similarity. The peculiarity of the evaporation of Ca–Al–inclusions in chondrites of types A and B is the preservation of silicon component residues in the melt to high temperatures exceeding 2500 K. From the experimental results obtained, it follows that the high– temperature evaporation of Ca–Al–inclusions in chondrites of types A and B, in comparison with the carbonaceous chondrite substance, occurs in an oxygen-rich atmosphere. In this regard, it can be assumed that the condensation of the first mineral products also occurs in an oxygen environment.

Key words: evaporation, condensation, Ca-Al-inclusions in chondrites of types A and B
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОМАТЕРИАЛОВ

УДК 549.6+549.02

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК-СПЕКТРОВ СЛОЖНЫХ СИЛИКАТОВ ТИНАКСИТА И ТОККОИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЧЕТАНИЯ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И *AB INITIO* РАСЧЕТОВ

Канева Е.В., Богданов А.И., Шендрик Р.Ю.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (ИГХ СО РАН), Иркутск kev604@mail.ru

Аннотация. Для изучения влияния адсорбированных молекул воды на ИК-спектры сложных силикатов, содержащих гибридный тип анион-радикала, тинаксита (K₂Ca₂NaTi[Si₇O₁₈OH]O) и токкоита (K₂Ca₄[Si₇O₁₈OH] (OH, F)), проведена оптимизация геометрии кристаллических структур в рамках теории функционала плотности. В качестве стартового приближения для геометрии были взяты модели структуры, полученные с использованием монокристальной рентгеновской дифракции; в их полости были помещены молекулы воды. В результате исследования были рассчитаны ИК-спектры поглощения теоретических моделей структур минералов, осуществлено сопоставление рассчитанного и экспериментального ИК-спектров и проведено качественное описание природы наиболее интенсивных полос.

Ключевые слова: ИК спектроскопия, ab initio моделирование, тинаксит, токкоит, сложные структуры, Мурунский массив

Сложные силикаты тинаксит K₂NaCa₂TiO[Si₇O₁₈(OH)] и токкоит K₂Ca₄[Si₇O₁₈(OH)] (OH) содержат в своей структуре гибридный силикатный анион [Si₇O₁₈OH], образующийся путем соединения неразветвленной трёхзвенной одиночной цепочки с разветвленной трёхзвенной одиночной цепочкой (Liebau, 2012). Тинаксит и токкоит для изучения были отобраны из чароититов Малого Муруна (Алданский щит, Якутия). Тинаксит образует радиально-лучистые агрегаты. Он ассоциирует с чароитом, калиевым полевым шпатом, эгирином, кварцем и рядом редких минералов. Цвет минерала – от яркокоричневого до красно-оранжевого. Токкоит имеет коричневый до желто-коричневого цвет. Он кристаллизуется в виде розеткообразных или радиальных агрегатов в мономинеральных зонах или в ассоциации с чароитом, эгирином и калиевым полевым шпатом, и другими редкими минералами. Исследование (Kaneva and Shendrik, 2022) показало, что проведение экспериментов методом порошковой рентгенографии позволяет получить для тинаксита и токкоита хорошее разрешение рефлексов, определить достоверные значения параметров элементарной ячейки (сопоставимые с полученными монокристаллической рентгенографии), методом И провести достоверную идентификацию чрезвычайно сходных по строению минералов. Результаты проведенных спектроскопических исследований изоструктурных тинаксита и токкоита подчеркивают их различия и в оптических свойствах (Kaneva and Shendrik, 2022). Также мы сообщали о наличии небольшого содержания молекул воды в минералах, обнаруженном с помощью ИК-спектроскопических исследований. В колебательных спектрах присутствует широкая полоса в области 3320 см⁻¹ для тинаксита и 3540 см⁻¹ для токкоита, соответствующая колебанию H₂O. Во время структурного исследования (Lacalamita et al., 2017) не было обнаружено четких максимумов, относящихся к группам H₂O, что означает, что локализация молекул остается спорной.

Ранее применяемое нами комбинирование инфракрасной спектроскопии и *ab initio* расчетов (Kaneva et al., 2020; Bogdanov et al., 2021) показало себя эффективным инструментом для идентификации структурных положений гидроксильных анионов и

нейтральных групп воды в минералах. Структура исследуемых в данной работе тинаксита и токкоита также может послужить хорошим модельным объектом для изучения возможности моделирования ИК-спектров сложных силикатов.

Оптимизация геометрии кристаллических структур тинаксита и токкоита проводилась в рамках теории функционала плотности с помощью пакета для проведения квантовохимических расчетов VASP (Gajdoš et al., 2006). Использовался обменнокорелляционный функционал PBEsol. В качестве стартового приближения для геометрии были взяты структурные модели, уточненные с использованием монокрситальной ренгеновской дифрактометрии. Оптимизация геометрии проводилась с критерием остановки по силам 0.001 эB/Å. Силовые постоянные, необходимые для моделирования ИК-спектров, рассчитывались по методу конечных смещений. Для генерации ИКспектров использовался набор скриптов из пакетов Phonopy (Togo and Tanaka, 2015) Phonopy-Spectroscopy (Skelton Чтобы et al., 2017). смоделировать влияние адсорбированных молекул воды на ИК-спектры тинаксита и токкоита, мы поместили их в полости кристаллических структур (рис. 1) и провели расчеты согласно описанной методике.



Рис. 1. Оптимизированная геометрия элементарных ячеек тинаксита (а и б) и токкоита (в), содержащих молекулу H₂O.

Были предположены и оптимизированы пять различных конфигураций структуры тинаксита, содержащих молекулу воды в одной из полостей внутри каркаса. Их относительные полные энергии в основном состоянии получились 0 эВ, 0.12 эВ, 0.51 эВ, 0.52 эВ, 0.52 эВ, соответственно. Конфигурации, обладающие минимальной полной энергией, отражены на рис. 1а, 16. Для них были рассчитаны ИК-спектры поглощения.

Для интерпретации наиболее интенсивных полос в рассчитанном ИК-спектре поглощения тинаксита использовался рассчитанный спектр структуры тинаксита без воды. Поглощение в диапазоне 248 - 343 см⁻¹ соответствует либрациям SiO₄, TiO₆, а также валентным колебаниям Na, Ca. Около 386 - 471 см⁻¹ активируются деформационные колебания SiO₄ и TiO₆. Около 509 см⁻¹ – обособленные деформационные колебания SiO₄, возмущенные колебаниями TiO₆. Около 891, 927, 948 и 960 см⁻¹ происходят совместные валентные колебания SiO₄ и TiO₆; около 1009, 1032, 1065, 1085 и 1096 см⁻¹ – валентные колебания SiO₄. Добавление колебания SiO₄ и TiO₆; около 1009, 1032, 1065, 1085 и 1096 см⁻¹ – валентные колебания SiO₄. Добавление молекулы H₂O в структуру тинаксита приводит к проявлению соответствующих ей

колебательных мод: валентной около 1590 см⁻¹ и деформационных около 3360 см⁻¹, 3640 см⁻¹.

Для токкоита было опробовано несколько вариантов размещения молекулы H₂O в структуре. Лучшее согласие с экспериментальным спектром поглощения обеспечивает конфигурация, отображенная на рис. 1в.

Поглощение от 240 до 320 см⁻¹ связано с либрациями каркаса SiO₄ и колебаниями Ca. От 366 до 765 см⁻¹ поглощение соответствует деформационным колебаниям тетраэдров SiO₄. Участок от 854 до 1092 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям SiO₄. Пики на 3512 и 3749 см⁻¹ связаны с колебаниями OH. Добавление молекулы H₂O в структуру токкоита приводит к проявлению соответствующих ей колебательных мод: валентной около 1557 см⁻¹ и деформационных около 3340 см⁻¹, 3600 см⁻¹.

Расчет положения на ИК спектре пика, соответствующего колебаниям молекулы воды внутри кристаллической структуры изучаемых минералов, показал, что сдвиг относительно экспериментального значения составляет всего 1,2–1,7 %. Таким образом, мы предполагаем, что положение молекулы воды в тинаксите и токкоите методом *ab initio* расчета было определено достоверно.

Тинаксит (K₂Ca₂NaTi[Si₇O₁₈OH]O) и токкоит (K₂Ca₄[Si₇O₁₈OH] (OH, F)) – непростые объекты для любых исследований. Формы кристаллов в виде радиально-лучистых агрегатов и тонких игл в силу особенностей строения этих внешне очень похожих минералов могут накладывать ограничения на методы исследования. Так, некоторые экспериментальные методы оказываются неэффективными для определения возможного положения молекул воды внутри каналов, что затрудняет и анализ ИК-спектров. Метод *ab initio* расчета применим для интерпретации колебательных спектров сложных силикатов, которые в силу низкой симметрии и большого числа атомов сложно поддаются полуэмпирическим методам анализа.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–27–00183, https://rscf.ru/project/22–27–00183/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Bogdanov A., Kaneva E., Shendrik R. Materials. 2021. Vol. 14 (9). P. 2160.
- Gajdoš M., Hummer K., Kresse G., Furthmüller J., Bechstedt F. Phys. Rev. 2006. B73. P. 045112.
- 3. Kaneva E., Bogdanov A., Shendrik R. Sci. Rep. 2020. Vol. 10 (1). P. 15569.
- 4. Kaneva E., Shendrik R. Crystals. 2022. Vol. 12 (3). P. 377.
- Lacalamita M., Mesto E., Kaneva E., Scordari F., Pedrazzi G., Vladykin N., Schingaro, E. Min. Mag. 2017. Vol. 81(2). P. 251–272.
- 6. Liebau F. Structural chemistry of silicates: structure, bonding, and classification. Springer Science & Business Media, 2012.
- 7. Skelton J.M., Burton L.A., Jackson A.J., Oba F., Parker S.C., Walsh A. Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. Vol. 19. P. 12452–12465.
- 8. Togo A., Tanaka I. Scr. Mater. 2015. Vol. 108. P. 1-5.

IR SPECTRA INTERPRETATION OF THE COMPLEX SILICATES TINAKSITE AND TOKKOITE USING A COMBINATION OF IR SPECTROSCOPY AND *AB INITIO* CALCULATIONS

Kaneva E.V., Bogdanov A.I., Shendrik R. Yu.

Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk kev604@mail.ru

Abstract. The effect of adsorbed water molecules on the IR spectra of complex silicates containing a hybrid type of radical-anion, tinaksite ($K_2Ca_2NaTi[Si_7O18OH]O$) and tokkoite ($K_2Ca_4[Si_7O_{18}OH]$ (OH, F)), was studied, and optimization of the geometry of crystal structures within the density functional theory has been carried out. The structure models obtained using a single-crystal X-ray diffraction were taken as the starting approximation for the geometry. Water molecules were placed in their cavities. As a result of the study, the IR absorption spectra of theoretical models of mineral structures were calculated, the simulated and experimental IR spectra were compared, and a qualitative description of the nature of the most intense bands was carried out.

Keywords: IR spectroscopy, ab initio modeling, tinaksite, tokkoite, complex structures, Murun massif

УДК 549.6+549.02

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ БОРОСЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ ИЗ ЩЕЛОЧНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДАРА-Й-ПИОЗ (ТАДЖИКИСТАН) ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СИНХРОТРОННЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Канева Е.В.¹, Панкратов В.², Радомская Т.А.¹, Белозерова О.Ю.¹, Панкратова В.², Шендрик Р.Ю.¹

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (ИГХ СО РАН), Иркутск ²Институт физики твердого тела Университета Латвии, Рига, Латвия <u>r.shendrik@gmail.com</u>

Аннотация. Методами кристаллохимии и оптической спектроскопии проведено исследование минералов стиллуэллит-(Се) и ридмерджнерит из месторождения Дара-й-Пиоз (Таджикистан). Установлены кристаллохимические формулы этих минералов. Были измерены спектры люминесценции ионов Ce³⁺ и Bi³⁺ при синхротронном возбуждении в стиллуэллите-(Ce) и ридмерджнерите, а также показано положение их электронных уровней в запрещенной зоне исследуемых минералов.

Ключевые слова: люминесценция, боросиликатные минералы, стиллуэллит–(Ce), ридмерджнерит, синхротронное излучение, массив Дара-й-Пиоз

Боросиликат стиллуэллит–(Се), CeBSiO₅, впервые был описан в провинции Квинсленд, Австралия, (McAndrew and Scott, 1955) и назван в честь Фрэнка Лесли Стиллуэлла, австралийского минералога и исследователя Антарктики. Суффикс –(Се) был добавлен в 1987 году для соответствия правилу Левинсона для соединений с доминантным содержанием одного редкоземельного элемента над другими (Levinson, 1966), в данном случае церия.

Аналитические данные стиллуэллита–(Се) из массива Дара-й-Пиоз, Таджикистан и из Инаглинского массива, Якутия, Россия, проведенные Дусматовым и др. (1963) подтвердили результаты предыдущего исследования. Кристаллическая структура стиллуэллита-(Се) была решена Воронковым и Пятенко (Voronkov and Pyatenko, 1967).

Ридмерджнерит (NaBSi₃O₈) – редкий каркасный боросиликат, относящийся к группе полевых шпатов. Минерал был впервые найден в округе Дюшен, штат Юта, США, и назван в честь Фрэнка С. Рида и Джона Л. Мерджнера, специалистов Геологической службы США (USGS) (Milton et al., 1955). В работах Clark and Appleman (1960) и Appleman and Clark (1965) было дано описание кристаллической структуры, физических и химических особенностей ридмерджнерита.

В 1967 году было сообщено о находке ридмерджнерита на массиве Дара-й-Пиоз, Таджикистан (Дусматов и др., 1967). Недавно ридмерджнерит был обнаружен в большом количестве в позднепалеозойских отложениях щелочных озер в Джунгарской впадине, северо-запад Китая (Zhu et al., 2017).

Кристаллическая структура стиллуэллита–(Се) содержит спиралеобразные цепочки тетраэдров (ВО₄), связанные общими вершинами. Эти цепочки обрамлены тетраэдрами (SiO₄), которые имеют два общих угла с соседними тетраэдрами (BO₄). Крупные ионы редкоземельных элементов, координированные 9-ю атомами кислорода, связываются в полиэдрические цепочки. Стиллуэллит–(Се), имеет тригональную симметрию, пространственная группа – *P*31. Положение одного из атомов кислорода в тетраэдре BO₄ кристаллической структуры стиллуэллит–(Се) расщеплено на две подпозиции.

Ридмерджнерит, NaBSi₃O₈, изоструктурен альбиту и имеет триклинную симметрию (пространственная группа *C*-1). Трёхмерный тетраэдрический каркас структуры минерала

построен из четверных колец тетраэдров, упорядоченно заселенных Si и B. В полостях каркаса локализуются атомы натрия.

Особые свойства боросиликатов определяют их ценность для использования в качестве оптических материалов. В частности, борсодержащие соединения, активированные ионами редкоземельных элементов, являются эффективными преобразователями высокоэнергетического излучения в видимый свет (Karthikeyani et al., 2020). Широкая область составов стеклообразования и легко управляемые физические и химические свойства сделали боросиликатные стекла незаменимыми в различных областях применения: от бытовой и лабораторной посуды до ионных проводников и биомедицинских имплантатов для костной пластики и тканевой инженерии (Lv et al., 2022). Соединения стиллуэллитового типа активно синтезируются, изучаются и применяются в разных областях материаловедения в качестве стеклокерамики с сегнетоэлектрическими свойствами (Krzhizhanovskaya et al., 2023) и люминофоров (Juwhari and White, 2010).

В данной работе люминесцентные свойства ридмерджнерита и стиллуэллита были исследованы при синхротронном возбуждении на канале FinEstLumi, станции FinEstBEaMs синхротрона MAX IV, г. Лунд, Швеция (Pankratov, 2019).

Химические анализы проводились на образцах минералов, залитых эпоксидной смолой, отполированных и покрытых углеродным напылением. Данные были получены с помощью микроскопа TESCAN MIRA 3 (режим EDS) и электронного микрозондового анализатора JEOL JXA-8230 (режим WDS).

ТЕЅСАN MIRA 3 работал при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе пучка электронов 1 нА. Результаты сравнивались с эталонными стандартами простых соединений и металлов для большинства элементов. JXA-8230 работал при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе пучка электронов 5 нА с диаметром ~ 10 мкм и времени счета импульсов – 40 с. Используемые стандарты для основных и второстепенных компонентов: F-флогопит (Si, Al, K, Mg), диопсид (Ca), альбит (Na), Мп-гранатовый родонит (Mn), пироп (Fe).

В результате химического исследования получены следующие средние содержания компонентов (определенные по 12–15 точкам, мас.%): SiO₂ 22.8(2), La₂O₃ 20.9(2), Ce₂O₃ 33.4(2), Pr₂O₃ 2.3(1), Nd₂O₃ 6.8(2), Sm₂O₃ 0.6(2), B₂O₃ 13.1(7), сумма 99.9 для стиллуэллита-(Ce) и SiO₂ 74.6(9) Na₂O 10.4(4), B₂O₃ 14.6(4), сумма 99.6 для ридмерджнерита (остальные компоненты – ниже предела обнаружения). При пересчёте результатов химического исследования на O = 5 и 8 формульных единиц для стиллуэллита–(Ce) и ридмерджнерита, соответственно, формулы изучаемых минералов будут иметь вид: и (Ce_{0.53}La_{0.34}Nd_{0.11}Pr_{0.03}Sm_{0.01})B_{0.98}Si_{0.99}O₅ и Na_{0.82}B_{1.02}Si_{3.02}O₈.



Рис. 1. Спектры люминесценции (верх) и возбуждения (справа) ридмерджнерита, измеренные при температуре 10 К.

На рис. 1 приведены спектры свечения Ce^{3+} и Bi^{3+} в образце ридмерджнерита. Полоса в области 330 нм связана с 5d-4f переходами в Ce^{3+} , тогда как широкая полоса люминесценции в области 480 нм связана с переходами ${}^{1}S_{0}{}^{-3}P_{1}$ в ионах Bi^{3+} . По провалу в спектре возбуждения в области 8,2 эВ можно оценить ширину запрещенной зоны ридмерджнерита, она составляет порядка 8,6 эВ. Свечение Bi^{3+} возбуждается в полосах поглощения, связанных с 4f-5d переходами в Ce^{3+} , что свидетельствует о возможной передаче энергии с Ce^{3+} на Bi^{3+} .





На рис. 2. приведены спектры свечения и возбуждения стиллуэллита-(Се). Полоса в спектре люминесценции в области 320–350 нм имеет форму характерного дублета и связана с 5d-4f переходами в Ce³⁺. Широкая полоса люминесценции в области 470 нм связана с переходами в Bi³⁺. Также, как и в ридмерджнерите, наблюдается передача возбуждения от Ce³⁺ на Bi³⁺ центры. По спектру возбуждения можно оценить ширину запрещенной зоны стиллуэллит-(Се)а, она составляет порядка 7.6 эВ.

В стиллуэллите-(Се) наблюдается эффективное возбуждение ионов церия и висмута фотонами с энергией больше, чем ширина запрещенной зоны, что свидетельствует о перспективе использования стиллуэллита-(Се) в качестве рентгеновского люминофора.

На основании спектров возбуждения Ce^{3+} и Bi^{3+} (Рис. 1 и Рис. 2) были построены положения уровней двух и трехвалентных лантаноидов в запрещенной зоне исследуемых минералов, так называемая VRBE диаграмма (Dorenbos, 2020). Она приведена на рис. 3.



Исходя из полученных в работе данных можно сделать вывод о перспективности использования ридмрджнерита и стиллуэллита-(Се), содержащих ионы Bi³⁺, и составов на их основе в качестве перспективных люминофоров белого света и рентгеновских люминофоров.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–27–00183, https://rscf.ru/project/22–27–00183/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Дусматов В.Д., Ефимов А.Ф., Семенов Е.И. ДАН СССР. 1963. т. 153(4). с. 913-915.
- 2. Дусматов В.Д., Попова Н.А., Кабанова Л.К. ДАН Тадж. ССР. 1967. № 10. с. 51–53.
- 3. Appleman, D.E., Clark, J.R. Am. Min. 1965. Vol. 50(11–12). P. 1827–1850.
- 4. Clark, J.R., Appleman, D.E. Science. 1960. V. 132(3442). P.1837–1838.
- 5. Dorenbos P.J. Lum. 2020. V. 222. P. 117164.
- 6. Juwhari, H.K., White, W.B. Mat. Let. 2010, V. 64(15), P. 1751-1754
- 7. Karthikeyani A., Sathriya N., Anbukumaran K. Mat. Tod. Proc. 2020. V. 23. P. 123–130.
- Krzhizhanovskaya M.G. Kopylova, Y.O., Obozova, E.D., Zalesskii, V.G., Lushnikov, S.G., Gorelova, L.A., Shilovskikh V.V., Ugolkov V.L., Britvin S.N., Pekov, I.V.J. of Sol. St. Chem. 2023. V. 318.P. 123786.
- 9. Levinson, A.A. Am. Min., 1966. V. 51, P. 152–158.
- Lv, P., Wang, C., Stevensson, B., Yu, Y., Wang, T., & Edén, M. Cer. Int. 2022. V. 48(13), P. 18094–18107.
- 11. McAndrew J., Scott T.R. Nat.1955. Vol. 176.p. 509–510.
- 12. Milton, C., Axelrod, J.M., Grimaldi, F.S. Am. Min. 1955. V. 40. P. 326-327.
- 13. Pankratov V., Pärna R., Kirm M., Nagirnyi V., Nõmmiste E., Omelkov S., Vielhauer S. et al. Rad. Meas. 2019. V. 121. P. 91–98.
- 14. Voronkov A.A., Pyatenko Y.A. Sov. Phys. Cryst. 1967. Vol. 12. P. 258–265

OPTICAL SPECTROSCOPY OF BOROSLICATE MINERALS FROM THE DARA-I-PIOZ ALKALINE DEPOSIT (TAJIKISTAN) UNDER EXCITATION BY SYNCHROTRON RADIATION

Kaneva E.V.¹, Pankratov V.², Radomskaya T.A.¹, Belozerova O. Yu.¹, Pankratova V.², Shendrik R.Y.¹

¹Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS (IGC SB RAS), Irkutsk ²Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia <u>r.shendrik@gmail.com</u>

Abstract. Crystal chemistry and optical spectroscopy methods were utilized to investigate the minerals stillwellite-(Ce) and reedmergnerite from the Dara-i-Pioz deposit (Tajikistan). The crystal-chemical formulas of these minerals were determined. Additionally, the luminescence spectra of Ce^{3+} and Bi^{3+} ions were measured under synchrotron excitation in stillwellite-(Ce) and reedmergnerite. The electronic levels of these ions in the band gap of the minerals were also identified.

Keywords: luminescence, borosilicate minerals, stillwellite-(Ce), reedmergerite, synchrotron radiation, Dara-i-Pioz massif

УДК 123.456

СИНТЕЗ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРОЙНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА С МЕДЬЮ И ОЛОВОМ *Me*3Cu2Sn

Кирюхина Г.В.^{1,2}, Кошелев А.В.¹, Осадчий Е.Г.¹, Чареев Д.А.¹

¹Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН ²Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова <u>g-biralo@yandex.ru</u>

Аннотация. Проведена серия синтезов тройных интерметаллидов составов Me_3Cu_2Sn (Me = Pt, Ni, Co, Fe, Rh, Ru, Pd) и Pt_3M_2Sn (M = Ag, Au) в пламени кислородной горелки в кварцевых пробирках в токе аргона. Химический состав и морфология кристаллов изучены с помощью электронно-зондовой сканирующей микроскопии. Идентификация полученных фаз проводилась с помощью порошковой рентгеновской дифракции. Для образцов с переходными металлами первого ряда, а также с платиной были изучены магнитные свойства – температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоемкости. В результате было выявлено, что образцы существенно неоднородны и представляют собой гетерогенные сплавы, за исключением твердого раствора $Pt(Cu_{0.67}Sn_{0.33})$. Магнитные измерения показали, что образцы $Pt(Cu_{0.67}Sn_{0.33})$, Ni₃Cu₂Sn и Co₃Cu₂Sn ведут себя как парамагнетики во всем интервале температур 5–300 K без признаков формирования дальнего магнитного порядка.

Ключевые слова: интерметаллиды, высокотемпературный синтез, минералы платины, намагниченность

введение

Исследование интерметаллидов представляет интерес как с научной, так и с практический точки зрения. Интерметаллиды – достаточно обширный класс химический соединений, насчитывающий более 20 000 фаз согласно данным статистического обзора кристаллических фаз из базы данных Pearson's Crystal Data (Dshemuchadse, Steurer, 2015). Среди них насчитывается более тринадцати тысяч трёхкомпонентых интерметаллидов, которые кристаллизуются в почти 1400 различных структурных типах, причем более 600 из них являются уникальными. С практической точки зрения интерметаллиды интересны, поскольку среди них установлены узкозонные полупроводники (Amon et al., 2019), немагнитные и магнитно упорядоченные металлы (Sengupta et al., 2005), сверхпроводники (Gippius et al., 2022; Verchenko et al., 2021), а в последнее время их применяют, например, для электрокатализа (Yang et al., 2022). С точки зрения структурной химии особый интерес представляют т.н. «полярные» интерметаллиды, в состав которых входят атомы переходных металлов из разных групп, например, р и d металлы (или металлоиды), связь между которыми отклоняется от чистой металлической в сторону полярной (Верченко, 2016). Среди них хорошо известны сплавы Гейслера, половинные сплавы Гейслера, фазы Новотного, фазы Цинтля. Традиционно для получения интерметаллидов используют высокотемпературные методы синтеза в атмосфере инертного газа, необходимые для сплавления исходных металлов. Для достижения высоких температур более полутора тысяч градусов цельсия используют электродуговые печи (Winkler et al., 2021), криптоловые печи (Ключарев, 1939), в которых протекает синтез в высокотемпературном расплаве или химические транспортные реакции в высокопрочных ампулах из кварцевого стекла (Чареев, 2018). В данной работе приводятся данные по синтезу ряда тройных интерметаллидов составов Me_3Cu_2Sn (Me = Pt, Ni, Co, Fe, Rh, Ru, Pd) и Pt_3M_2Sn (M = Ag, Au), проведенному в пламени кислородной горелки в кварцевых пробирках в токе аргона, а также их характеризация методами порошковой рентгеновской дифракции, электронной сканирующей микроскопии, а также результаты исследования магнитных свойств нескольких фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для высокотемпературного синтеза тугоплавких интерметаллидов (температура плавления платины – 2041 К) разработана специальная установка на основе кислородной горелки с бытовым газом. Синтез проводился в пробирке из особо чистого кварцевого стекла длиной 170 мм и толщиной стенки 1.5 мм. Открытый конец пробирки закрывался силиконовой пробкой, в которую были вставлены трубки для входа и выхода аргона. На дно пробирки помещалась шихта из стехиометрических количеств элементов общей массой 1 грамм. В качестве компонентов шихты в первом случае для получения фаз состава Me_3Cu_2Sn были использованы металлические Cu и Sn, а также Pt либо Ni, Co, Fe, Rh, Ru, Pd; во втором случае для фаз состава $Pt_3M_2Sn - металлические Pt и Sn$, а также Ag или Аu. Процесс плавления (синтеза) определялся визуально, температура при этом не измерялась. Холодный конец ампулы держался в руке, что позволяло менять положение ампулы в различных температурных зонах пламени горелки. В процессе нагрева образовывался интенсивно вращающийся вокруг своей оси во всех направлениях шарик, не прилипающий к стенкам пробирки. Такая операция проводилась в течение 3-5 минут по 2-3 раза после непродолжительного охлаждения на воздухе. Легким ударом пробирки вертикальном положении по керамической плитке шарик В превращался в обоюдовыпуклый эллипсоид вращения, что увеличивало полезную площадь образца для дальнейших исследований. После чего пробирка помещалась в глухое отверстие керамического теплоизоляционного блока и оставалась там до полного охлаждения, примерно 30 мин.

Синтезированные образцы были изучены методами порошковой рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. При подготовке к проведению элементного анализа кристаллы интерметаллидов были залиты эпоксидным клеем в шашки, отполированы и напылены тонким слоем углерода толщиной 25 нм. Изучение состава и морфологии сплавов проводилось на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6480LV Oxford X-MaxN с энергодисперсионным спектрометром (Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ) и на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450. Количественный ED анализ и изображения получены при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 10 нА, время накопления спектра 100 сек.

Образец состава Pt_3Cu_2Sn оказался монофазным (Рис. 1a) и закристаллизовался в структурном типе MnPt или CuAu с пр. гр. *P4/mmm* (Рис. 1б), что соответствует изученным ранее синтетическому и природному образцам того же состава, $PtCu_{0.67}Sn_{0.33}$ (Juarez-Arellano *et al.*, 2020; Barkov *et al.*, 2021). В кристаллической структуре полученной фазы $PtCu_{0.67}Sn_{0.33}$ атомы Pt располагаются в вершинах примитивной тетрагональной ячейки, атомы Cu и Sn изоморфно заселяют позицию в центре ячейки.



Рис. 1. Интерметаллид PtCu_{0.67}Sn_{0.33}: фото, полученное на сканирующем электронном микроскопе, (а) и спектр рентгеновской дифракции (б).

Гетерогенный образец суммарного состава Ni₃Cu₂Sn по данным СЭМ состоит из двух соединений: сплава Гейслера Ni₂CuSn и фазы Cu₅Ni₅Sn (Рис. 2a). По данным РФА, сплав характеризуется структурным типом Cu, пр. гр. *Fm*-3*m* (в котором кристаллизуется и Ni, и Ni₂CuSn). В образце с Со присутствуют три фазы Co₂CuSn₂; CoCu₅Sn₂; Co (Рис. 2б).



Рис. 2. Гетерогенные образцы Ni_3Cu_2Sn (a) и Co_3Cu_2Sn (б) на сканирующем электронном микроскопе.

Еще больше фаз выявлено в системе с Fe: Fe₂CuSn₂; Cu₂Sn₃; Cu₅Sn₂; Fe (Puc. 3a). Согласно магнитным измерениям, кристаллы Co₃Cu₂Sn и Ni₃Cu₂Sn парамагнитны, а Fe₃Cu₂Sn демонстрирует магнитоструктурный фазовый переход при высоких температурах 300–400 К (Puc. 36). Предположительно за магнитные свойства отвечает фаза Fe₂CuSn₂, и сейчас мы пробуем ее синтезировать отдельно в виде гомогенного сплава.



Рис. 3. СЭМ-фото гетерогенного образца Fe₃Cu₂Sn (a) и температурная зависимость его намагниченности (б), измеренная во внешнем магнитном поле H=1000 Ое в режимах FC и ZFC.

б

Образец с Ru содержит две известные фазы – Ru и Cu₄Sn, а также новое соединение состава RuCu₂Sn₂ (Puc. 4a). Новый интерметаллид также пытаемся синтезировать отдельно в виде монофазного образца. В гетерогенном сплаве с Rh кристаллизовалась фаза Rh₂CuSn – сплав Гейслера и Rh₆Cu₃Sn – фаза Лавеса и Cu₃Rh₂ (рис. 4б). Образец с Pd на 90 % состоит из синтетического аналога минерала кабрийита Pd₂CuSn, остальные 10 % составляет фаза Cu₉Pd₆Sn (Puc. 4в).



Рис. 4. Гетерогенные образцы Ni_3Cu_2Sn (a) и Co_3Cu_2Sn (б) на сканирующем электронном микроскопе.

В двух системах Pt_3M_2Sn (M = Ag, Au) основная фаза – Pt_3Sn , в то время как благородные металлы Ag и Au раскристаллизовались отдельно. В системе с серебром на стыке этих двух фаз наблюдается твердый распад состава PtAgSn.



Рис. 5. СЭМ-фото неоднородных образцов Pt_3Au_2Sn (a) и Pt_3Ag_2Sn (б).



Рис. 6. Спектры порошковой рентгеновской дифракции образцов Pt_3Au_2Sn (a) и Pt_3Ag_2Sn (б).

выводы

Таким образом, многие из рассматриваемых систем потенциально содержат неизвестные фазы, обладающие нетривиальными магнитными свойствами. В настоящий момент синтезируются новые образцы в различных температурных режимах и изучаются фазовые отношения ниже температуры плавления.

Источники финансирования: грант РНФ 22–27–00513.

Благодарности: авторы выражают благодарность М.В. Воронину за помощь в постановке синтеза и В.О. Япаскурту за помощь при проведении микрозондового анализа фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. В.Ю. Верченко «Синтез, кристаллическая и электронная структура и физические свойства полярных интерметаллидов на основе железа», 2016. Диссертация на соискание уч. ст. к.х.н, МГУ.
- 2. Д.А. Чареев «Синтез кристаллов халькогенидов, пниктидов и интерметаллидов в галоидных расплавах в стационарном температурном градиенте», 2018. Диссертация на соискание уч. ст. д.х.н, ИЭМ РАН.
- 3. А.П. Ключарев, *ЖЭТФ*, 1939, *9*, 1501.
- A. Amon, E. Svanidze, A. Ormeci, M. Kçnig, D. Kasinathan, D. Takegami, Y. Prots, Y. F. Liao, K. D. Tsuei, L.H. Tjeng, A. Leithe-Jasper, Y. Grin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 15928.
- 5. A.Y. Barkov, L. Bindi, E.A. Juárez-Arellano, N. Tamura, G.I. Shvedov, C. Ma, R.F. Martin, *Minerals*, 2021, *11*, 1240.
- 6. J. Dshemuchadse, W. Steurer, Acta Cryst., 2015, A71, 335.
- A.A. Gippius, A.V. Gunbin, D.A. Iarygina, A.V. Tkachev, S.V. Zhurenko, V.Y. Verchenko, D.S. Plenkin, A.V. Shevelkov, J. Alloys Compd., 2022, 927, 166970.
- E.A. Juarez-Arellano, S. Schellhase, W. Morgenroth, J. Binck, N. Tamura, C. Stan, D. Spahr, L. Bayarjargal, A. Barkov, V. Milman, A. – C. Dippel, M.v. Zimmermann, O. Ivashko, O. Gutowski, B. Winkler, Solid State Sci, 2020, 105, 106282.
- 9. K. Sengupta, S. Rayaprol, E.V. Sampathkumaran, Europhys. Lett., 2005, 69(3), 454.
- 10. V.Y. Verchenko, A.A. Tsirlin, A.V. Shevelkov, Inorg. Chem. Front., 2021, 8, 1702.
- B. Winkler, E.A. Juarez-Arellano, W. Morgenroth, A. Barkov, A. C. Dippel, M.v. Zimmermann, O. Ivashko, O. Gutowski, J. Solid State Chem., 2021, 294, 121837.
- 12. M. Yang, J. Wan, C. Yan, Front. Chem., 2022, 10, 1007931.

SYNTHESIS AND EXPERIMENTAL STUDY OF TERNARY INTERMETALLIC COMPOUNDS WITH COPPER, TIN AND ELEMENTS OF THE IRON GROUP, *Me*₃Cu₂Sn

Kiriukhina G.V.^{1,2}, Koshelev A.V.¹, Osadchii E.G.¹, Chareev D.A.¹

¹Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, ²Lomonosov Moscow State University <u>g-biralo@yandex.ru</u>

Abstract. A series of syntheses of the ternary intermetallic compounds Me_3Cu_2Sn (Me = Pt, Ni, Co, Fe, Rh, Ru, Pd) and Pt_3M_2Sn (M = Ag, Au) in the oxygen burner flame in quartz test tubes under argon current was performed. The chemical composition and morphology of the crystals were studied by electron-probe scanning microscopy. The identification of the obtained phases was carried out by X-ray powder diffraction. Magnetic properties such as temperature dependences of magnetic susceptibility and heat capacity were studied for samples with transition metals of the first row as well as with platinum. Finally, it was revealed that the samples are significantly heterogeneous and represent heterogeneous alloys, except for the solid solution $Pt(Cu_{0.67}Sn_{0.33})$. Magnetic measurements showed that the samples $Pt(Cu_{0.67}Sn_{0.33})$, Ni_3Cu_2Sn and Co_3Cu_2Sn behave as paramagnets throughout the temperature range 5–300 K without evidence of long-range magnetic order formation.

Keywords: ternary intermetallic compounds, high-temperature synthesis, platinum minerals, magnetization

УДК 123.456

ПРИРОДА НЕЛИНЕЙНОСТИ ДИНАМИЧЕСКИХ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЩЕЛОЧНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ.

Королева О.Н.

Институт геохимии и аналитической химии им. Вернадского olgankoroleva@gmail.com

Аннотация Работа посвящена изучению структуры некристаллических силикатных систем, содержащих несколько катионов-модификаторов, и выяснению причин полищелочного эффекта. С этой целью было проведено исследование силикатных стекол, содержащих несколько щелочных катионов в различных соотношениях. Показано, что перегибы на зависимостях свойств стекол от состава при замещении одного катиона на другой связаны с особенностями распределения щелочных катионов между кремниево-кислородными структурными единицами различной степени полимеризации.

Ключевые слова: полищелочной эффект, структура стекол, структурные единицы

Одной из важнейших проблем структуры оксидных стекол является пространственное распределение катионов-модификаторов и упорядоченность их ближайшего окружения. Традиционно считалось, что эти катионы распределены в беспорядочной сетке стекла статистически, располагаясь вблизи немостиковых атомов кислорода. Однако, позже было показано, что катионы-модификаторы адаптируют свое локальное окружение, создавая координационные полиэдры подобные полиэдрам, существующим в кристаллических силикатах. Такая локальная упорядоченность ближайшего окружения катионов-модификаторов является следствием существования в силикатных стеклах среднего порядка (Gaskell, 1998). Для стекол, содержащих два и более катионов-модификаторов, характерен так называемый «полищелочной эффект» (ПЩЭ), который выражается в нелинейной зависимости свойств материала от соотношения содержаний катионов. ПЩЭ проявляется как в изменении ионной проводимости, так и многих других физико-химических свойствах, таких как плотность, механическая прочность, вязкость, упругость.

Данная работа посвящена исследованию структуры полищелочных силикатных стекол методом физико-химического моделирования и определению влияния химического состава, типа катиона-модификатора и температуры на структурные особенности полищелочных систем. Подход был удачно применен ранее для исследования структуры бинарных силикатных, германатных и боратных стекол и расплавов (Koroleva et al., 2021; Koroleva and Shtenberg, 2023; Koroleva et al., 2022). Результатом корректировки моделей силикатных систем с учетом высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света стала не только информация об их структуре, распределение структурных единиц в зависимости от состава и температуры, но и согласованные термодинамические характеристики структурных единиц силикатных систем легли в основу моделирования структуры системы $Li_2O-K_2O-SiO_2$ в широком диапазоне составов и температур. Моделирование проводилось в программном комплексе «Селектор-С».

В действительности, не все свойства смешанных щелочных стекол демонстрируют большие отклонения от аддитивности или линейности. Динамические свойства, которые связаны с движением щелочных катионов, такие как электропроводность и диффузия щелочных катионов, вязкость и химическая стойкость, демонстрируют наибольшие отклонения от аддитивности. Это видно на рис. 1а, где изменение молярного объема стекла состава 33(Li₂O+K₂O)·67SiO₂ (33(LiK)67Si) почти идеально линейно, плотность показывает небольшие положительные и отрицательные отклонения от аддитивности, тогда как отклонение от аддитивности для удельного электрического сопротивления составляет почти пять порядков величины.



Рис. 1. Зависимость молярного объема, плотности и удельного сопротивления стекла $33(Li_2O+K_2O)\cdot 67SiO_2$ от соотношения Li/(Li+K) по данным из работы (Day, 1976) (а) и распределения структурных единиц Q^2 , Q^3 , Q^4 в стекле (б) и расплаве при 1200 °C (в) в зависимости от содержания оксида калия.

Полагая, что структурные изменения в стекле при одновременном присутствии двух и катионов-модификаторов более с разными потенциалами являются ионными основной причиной возникновения полищелочного эффекта, в данной работе было проведено исследование структурных перестроек в системе Li₂O-K₂O-SiO₂. Кроме того, была исследована зависимость полищелочного эффекта в стеклах и расплавах от температуры. Был выбран композиционный разрез с содержанием 33 мол. % оксида щелочного металла 33(LiK)67Si. Моделирование проводилось для полищелочной системы в диапазоне температур до 1500 °С. Формирование модели для стеклообразующей полищелочной системы основывается на тех же принципах, что и для бинарных систем (Koroleva et al., 2021). В перечень возможных компонентов модели расплава состава 33(LiK)67Si включены соединения Li₂SiO₃. KSiO_{2.5}, LiSiO_{2.5} И K₂SiO₃ И SiO₂ термодинамические характеристики которых соответствуют характеристикам каркасных (Q^4) , слоистых (O^3) и цепочечных (O^2) структурных единиц, координируемых катионами лития или калия. Результаты моделирования структуры стекла (1-х) K₂O·хLi₂O·2SiO₂ в зависимости от состава, приведены на рис. 1б. Можно заметить, что при замещении катионов калия катионами лития в стекле, содержащем Q^4 , Q^3 и Q^2 структурные единицы, концентрация Q^4 и Q^2 – увеличивается. тетраэдров несколько Полученные согласуются данные с результатами спектроскопии комбинационного рассеяния (Koroleva et al., 2013; Koroleva et al.,

2023) и подтверждены расчетами (Koroleva et al., 2021): калиевосиликатное стекло состава дисиликата содержит большее количество тетраэдров типа Q^3 , чем литиевосиликатное стекло такого же состава.

Кроме этого, можно отметить, что с увеличением соотношения Li⁺/K⁺ в структуре стекла наблюдается одновременное замещение $Q^2(K)$ на $Q^2(Li)$ и $Q^3(K)$ на $Q^3(Li)$, однако оно происходит неодинаково равномерно для каждого типа структурной единицы. Содержания $Q^3(Li)$ и $Q^3(K)$ становятся равными при концентрации оксида лития около 15 мол. % в стекле, тогда как соотношение цепочечных структурных единиц, связанных с различными типами катионов $Q^2(Li)/Q^2(K)$ далеко от единицы и различается более чем в три раза в стекле данного состава. Можно предположить, что такая разница в распределении катионов лития и калия между структурными единицами разного типа будет оказывать влияние на возможности их перемещения через образующиеся каналы

различного размера. Этот вывод частично согласуется с данными Гривза и соавторов (Greaves, 1985), предложившими модифицированную модель случайной сети. Модель основывается на идее, что когда два иона разного размера, такие как K^+ и Li^+ , разделяют ионный канал, то диффузия ограничивается энергетическими факторами. Атому требуется больше энергии для того, чтобы он «прыгнул» в соседнее пространство, недавно освобожденное атомом другого размера (Greaves et al., 1991). Авторы предполагают, что за снижение скорости прыжка ответственны и энергия, и время, необходимые для адаптации изменяющихся типов участков. И действительно, из рис. 16 можно заметить, что суммарное количество слоистых структурных единиц $Q^{3}(K)$ и $Q^{3}(Li)$ в смешанном стекле больше, чем в чисто каливосиликатном, что само по себе уже говорит об отклонении свойств полищелочного стекла от аддитивности. Вероятно, что данное поведение свидетельствует о способности частиц Q³ взаимодействовать с катионамимодификаторами в стеклообразующем расплаве при более низких температурах, чем T_g бинарных калиево- и литиво-силикатных стекол. Тогда влияние энтропийного фактора на образование Q^n становится меньше, что приводит к более упорядоченному распределению. Полученная нелинейная зависимость от состава Q³ – единиц в большей степени, и Q^4 и Q^2 – единиц в меньшей степени, согласуется с данными Maypo (Bødker et al., 2020), который предположил, что с этим связано снижение температуры стеклования полищелочных стекол по сравнению с линейной корреляцией.

Еще одним интересным моментом является тот факт, что, исходя из расчетов, максимум зависимости содержания структурных единиц Q^3 на Рис. 16 находится не в составе, содержащем равные концентрации двух ионов щелочи, а смещен в сторону калиевого стекла. Этот результат объясняет тот факт, что положение максимума зависимости электрического сопротивления является функцией разности размеров (масс) щелочных катионов (Day, 1976). То есть, исходя из расчетов, при замещении одного катиона-модификатора другим, нелинейная зависимость электрического сопротивления стекла характеризуется точкой перегиба, которая располагается ближе к стеклу бинарного состава большего катиона в связи с неравномерным распределение структурных единиц одного типа между катионами-модификаторами различной ионной силы.

Влияние температуры на полищелочной эффект можно оценить из сопоставления структуры расплава и стекла трехкомпонентной системы $K_2O-Li_2O-SiO_2$. Расчет структуры полищелочного расплава состава 33(LiK)67Si (рис. 3в) показывает, что с увеличением температуры соотношение цепочечных $Q^2(Li)/Q^2(K)$ в точке равновесия слоистых структурных единиц становится равным 1.7, что говорит об увеличении беспорядка в системе и должно привести к снижению полищелочного эффекта. Однако, зависимость суммарного количества Q^3 -единиц имеет по-прежнему нелинейное положительное отклонение, тогда как распределение Q^4 и суммы Q^2 -единиц имеет отрицательное отклонение от аддитивности.

В результате проведенных исследований были сделаны несколько важных выводов. Во-первых, отклонение от аддитивности динамических свойств полищелочных стекол и расплавов очевидно связано с избирательностью катионов-модификаторов при распределении между структурными единицами различного типа. Это согласуется с полиэлектролитной моделью, согласно которой динамическое равновесие между катионами и анионами описывается путем введения «свободных» и «связанных» катионов-модификаторов. Образование «связанных» катионов-модификаторов в этой модели объясняется тем, что за счет большого заряда полимеризованных анионных группировок они приобретают способность в определенной мере удерживать противоположно заряженные катионы. Величина отклонения физико-химических свойств (диффузии, например) от линейного поведения зависит от разницы ионных потенциалов катионов, входящих в состав полищелочного стекла. При стекловании структура этих отдельных участков расплава будет меняться согласно тому, какое влияние оказывает

температура на структуру каждой отдельно взятой бинарной системы. Происходящие перераспределения катионов-модификаторов между структурными единицами даже обнаружены при интерпретации результатов физико-химического олного типа моделирования полищелочной системы в зависимости от температуры. При остывании расплава наблюдается изменение структуры полищелочной системы, определяемое энергетическими факторами. При этом, если образующееся стекло рассматривать как объединение катионно-анионных участков различной морфологии, то проведенные исследования методом физико-химического моделирования позволяет определить их структуру. Так, например, структура полищелочного стекла, содержащего в сумме до 40 мол. % Li₂O и K₂O, сформирована структурными единицами типа Q^4 , Q^3 и Q^2 . Однако в силу того, что ионные потенциалы К⁺ и Li⁺ значительно различаются, в составе этой полищелочной системы можно выделить Q^4 , Q^3 (Li) и Q^3 (K), Q^2 (Li) и Q^2 (K) – структурные единицы, что логически верно и подтверждается результатами спектроскопических исследований. Исходя из полученных в данной работе результатов, условно цепочечные структурные мотивы представляют из себя $Li^+K^+Q^2$ – комплексы, обогащенные катионами лития, тогда как слоистые структурные единицы можно обозначить, как $Li^+K^+Q^3$, содержащие с некоторым преобладанием катионы калия. Такой подход может быть объяснением уменьшения диффузии катионов, и, как следствие, уменьшением ионной проводимости, при смешении щелочных катионов в стекле. Вероятно, в участках типа $Li^+K^+Q^2$ преобладают образованные катионами лития узкие каналы, которые забиваются массивными катионами калия при попытке продвинуться через них. И наоборот, более крупные каналы, образованные катионами калия в областях типа $Li^+K^+Q^3$, хоть и преобладают на участках такого типа, но не могут обеспечить большей диффузии катионов, чем в бинарном стекле. Таким образом, обнаружено, что нестатистическое распределение щелочных катионов между кремниево-кислородными структурными единицами является причиной образования различных по размеру и характеристикам проводящих каналов в сетке стекла. Полученная из результатов моделирования интерпретация полищелочного эффекта позволяет объяснить экстремумы функции ионной проводимости и других динамических свойств стекла.

Второй важный вывод касается самой структурной модели. Её можно описать в рамках теории среднего порядка в стекле, предложенной Гаскеллом в 1998 году (Gaskell, 1998). Эта интерпретация очевидно будет представлять собой среднее между двумя крайностями – кристаллитной теорией и моделью случайной сетки. Несомненно, особую роль в объяснении полищелочного эффекта, играет наличие немостиковых атомов кислорода. Их количество, а соответственно и тип структурных единиц Q^n , как видно из расчетов, оказывает решающее значение на структуру и свойства силикатных стекол и расплавов. Зависимость от состава свойств, связанных со структурной релаксацией, таких как вязкости и температуры стеклования, объясняется неравномерным распределением катионов-модификаторов между структурными единицами одного типа. То есть само наличие областей типа $Li^+K^+Q^2$ и $Li^+K^+Q^3$ не должно было бы сказаться на отклонение от аддитивности вязкости или температуры стеклования стекла (расплава). Однако, следствием данного явления будет способность полищелочного расплава находиться в жидком состоянии ниже линии ликвидуса бинарных систем, определяемая по отклонению от линейности зависимости суммарного количества структурных единиц одного типа, но координированных различными катионами-модификаторами (рис. 1б). Полученные выводы объясняют, в частности, почему с увеличением доли щелочных катионов в стекле наблюдается уменьшение вязкости, что должно приводить к увеличению проводимости, однако полищелочной эффект приводит к снижению электропроводности. Это согласуется с данными (Kim and Lee, 1997), которые на основании своих экспериментов пришли к выводу, что влияние смешения щелочных катионов на вязкость и электропроводность необходимо рассматривать отдельно. Таким образом, показано, что отклонение от аддитивности зависимости концентрации структурных единиц от соотношения различных катионов-модификаторов при их смешении является свидетельством того, что температура стеклования будет отклоняться от линейной корреляции с составом, как другие свойства, связанные со структурной релаксацией.

И, наконец, результаты моделирования структуры полищелочной системы объясняют температурную зависимость проводимости и других динамических свойств стекол изменением способности катионов-модификаторов ассоциироваться с разными Q^n – тетраэдрами при нагревании. Необходимо также заметить, что все прогнозируемые структуры стекол и расплавов, содержащих два и более катионов-модификаторов, были получены только на основе готовых откорректированных моделей бинарных стекол и расплавов составов Li₂O–SiO₂ и K₂O–SiO₂ (Koroleva et al., 2021; Koroleva et al., 2023). То есть для моделей трех- и четырехкомпонентных систем этап корректировки с учетом экспериментальных данных из спектроскопии комбинационного рассеяния не проводился. Таким образом, достаточным условием для создания физико-химической модели полищелочного силикатного стекла (расплава) является сформированная база данных термодинамических характеристик структурных единиц, полученная при корректировке бинарных щелочносиликатных моделей по данным высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Bødker, M.S., Youngman, R.E., Mauro, J.C., Smedskjaer, M.M., 2020. Mixed Alkali Effect in Silicate Glass Structure: Viewpoint of 29Si Nuclear Magnetic Resonance and Statistical Mechanics. The Journal of Physical Chemistry B 124, 10292–10299.
- 2. Day, D.E., 1976. Mixed alkali glasses Their properties and uses. Journal of Non-Crystalline Solids 21, 343–372.
- 3. Gaskell, P.H., 1998. The structure of simple glasses. Disorder or order the debate continues. Physics and Chemistry of glass 24, 266–277.
- 4. Greaves, G.N., 1985. EXAFS and the structure of glass. Journal of Non-Crystalline Solids 71, 203–217.
- 5. Greaves, G.N., Gurman, S.J., Catlow, C.R.A., Chadwick, A.V., Houde-Walter, S., Henderson, C.M.B., Dobson, B.R., 1991. A structural basis for ionic diffusion in oxide glasses. Philosophical Magazine A 64, 1059–1072.
- 6. Kim, K. D., Lee, S. H., 1997. Viscosity Behavior and Mixed Alkali Effect of Alkali Aluminosilicate Glass Melts. Journal of the Ceramic Society of Japan 105, 827–832.
- 7. Koroleva, O.N., Anfilogov, V.N., Shatskiy A., K.D., L., 2013. Structure of Na₂O–SiO₂ melts as a function of composition: in situ Raman spectroscopic study. J. Non-Cryst. Solids 375.
- Koroleva, O.N., Bychinsky, V.A., Tupitcyn, A.A., 2021. Thermodynamic modelling of M₂O-SiO₂ (M – Li, Na, K) melts as applying to mixed alkali systems. Journal of Non-Crystalline Solids 571, 121065.
- 9. Koroleva, O.N., Shtenberg, M.V., 2023. The structure of glasses M₂O-B₂O₃ (M Li, Na, K): estimation of thermodynamic characteristics of alkaline borates and physicochemical modeling., J. Non-Cryst. Solids, p. 111.
- 10. Koroleva, O.N., Shtenberg, M.V., Bychinskii, V.A., 2022. Melts and glasses of the K₂O-GeO₂ system: Physicochemical modelling with correction based on the results of Raman spectroscopy. J. Non-Cryst. Solids 594, 121795.
- 11. Koroleva, O.N., Shtenberg, M.V., Osipov, A.A., 2023. Structural Features of K2O-SiO2 Melts: Modeling and High-Temperature Experiments. Minerals 13, 94.

THE NATURE OF THE NONLINEARITY OF DYNAMIC AND RELAXATION PROPERTIES OF MIXED ALKALI SILICATE GLASSES

Koroleva O.N.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences olgankoroleva@gmail.com

Abstract. The aim of the work is a study of the structure of non-crystalline silicate systems containing several cations-modifiers, and to elucidate the causes of the mixed alkali effect. For this purpose, a study of silicate glasses containing several alkaline cations in various ratios was carried out. It is shown that the kinks in the dependence of the properties of glasses on the composition when replacing one cation with another are associated with the peculiarities of the distribution of alkaline cations between silicon-oxygen structural units of varying degrees of polymerization.

Keywords: mixed alkali effect, glass structure, structural units

УДК 550.8.01

О ПРОИСХОЖДЕНИИ МЕТАНА В УГОЛЬНЫХ ПЛАСТАХ

Кузин А.М.

ИПНГ РАН. Москва. <u>amkouzin@ya.ru</u>

Аннотация. Под угольными бассейнами в регионах с различным тектоническим строением в консолидированной коре фиксируются зоны волноводов (слои пониженной скорости и электрического сопротивления). В статье проанализировано возможное влияние волноводов на преобразования угля под воздействием миграции глубинного флюида и активизации деструктивных процессов. Особенно интенсивно генерация метана проявляется при внезапном выбросе угля и газа, причем удельное количество метана, выделяющегося при выбросах, обычно существенно превышает газоносность угольного пласта. Одной из причин повышенного содержания метана в угольных пластах может являться реакция углерода с водородом с образованием метана. Уголь как аморфное вещество обладает свойством удерживать водород. В заключении сделан вывод, что метан в пластах угля может иметь следующее происхождение: 1 – сингенетическое; 2 – миграционное; 3 – образования в угольном пласте за счет реакции с водородом. Указано на возможность использования пластов угля для совместного хранения метана и легких газов (водород, гелий).

Ключевые слова. волновод, угль, водород, метан, флюидизация, угольный бассейн, гелий, дегазация, консолидированная кора

Ранее (Кузин, 2022) было показано, что угольные бассейны в плане коррелируются с горизонтами пониженных значений скорости сейсмических волн и электрического сопротивления (волноводами) в консолидированной коре. И всех их объединяет присутствие волноводов в консолидированной коре. Волновод в области своего динамического влияния активизирует вертикальные движения коры и латеральное и вертикальное распространение флюида. Видимо, это объясняет статистически достоверно установленное в углях высоких степеней метаморфизма биогенные и эндогенные изотопно-различные формы углерода (Войтов, 1988). Угли высокой степени метаморфизации всегда приурочены к тектонически активным и проницаемым зонам земной коры (Смирнов, 1969).

По мере продвижения к поверхности происходит его окисление до водно-углекислых гидротермальных растворов на определенных глубинных уровнях проходят процессы углеводородного или водно-углекислого метасоматоза (Иванкин, 1991). Индикатором глубинных разрывных нарушений служит гелий. На глубоких горизонтах шахт Партизанского бассейна максимальные концентрации гелия (0,15–0,16 %) фиксировались в свободных газопроявлениях и суфлярах (трещинах). На Таврическом месторождении содержание гелия в свободных газопроявлениях горизонта 600 м достигает 0,087-0,104 %, на Подгородненском месторождении концентрации гелия в составе свободных проявлений в мульдовой части структуры достигали 0,111-0,128 %. Отсутствие в угленосных отложениях радиоактивных минералов, содержащих химические элементы, генерирующие гелий, означает, что его источник находится под угленосными отложениями. Нужно заметить, что крупнейшие месторождения газа Восточной Сибири характеризуются повышенным содержанием гелия. На присутствие проявлений глубинной миграции также указывает изменчивость в углекислом газе значений д С13 ряда «уголь - свободные газопроявления - подземные воды - подстилающие отложения» (-20-1716-11 и 9 ‰) (Гресов, 2008).

Наиболее четко просматривается корреляция сейсмических волноводов и угольных бассейнов с высоким содержанием метана (Кузин, 2022), это дает основание полагать возможность поступления метана непосредственно из зоны волновода. Он является основным компонентом природных газов угольных пластов, не затронутых процессами газового выветривания. Его концентрация в смеси природных газов доходит до 80–98 %. Метан может находиться в угольных пластах в свободном, сорбированном или растворенном состояниях.

Прямая зависимость между термодинамическими параметрами регионального метаморфизма и степенью углефикации каустобиолитов (Σ F) прослеживается только в пределах марок углей В – Г. В ряду метаморфизма углей Ж – К – ОС – Т наблюдается значительный скачок температурного режима (Труханов и др., 2004). Это позволило выделить в образовании угля два этапа формирования угольных месторождений. Первый этап – собственно катагенетических преобразований исходного торфяного субстрата. Его углефикация сопровождалась уходом воды и углекислоты, без привноса веществ и дополнительного тепла. Этот этап заканчивается выходом H₂O и CO₂ и началом выхода формирования угольных месторождений характеризуется метана. Второй этап преобразования наложением на катагенетические тектонической активизации, формирования разрывных нарушений и вторжения водород-углеводородных и сернистых флюидов (Труханов и др., 2004).

Зоны флюидизации в угольных пластах обычно линейно вытянутые, насыщены газом, превышает сорбционную содержание которого емкость угля. Типоморфными особенностями флюидных включений в них являются повышенные содержания гелия и метана с тяжелым изотопом, что свидетельствует о их глубинном происхождении. В зонах разрывных нарушений отмечается многократное возрастает содержания в углях водорода и тяжелых углеводородов. Наряду с обогащением водородом и битумизацией углей в них отмечается отсутствие H₂O и CO₂. (Труханов и др., 2004). Вероятно, регрессивная флюидизация является главной причиной формирования метанообильных зон в угольных выбросоопасных пластах. В этих зонах каменный уголь обладает свойством накапливать избыточное количество метана, образуя твердые углегазовые растворы. Газоносность этих углей достигает 60-80 м³/т, что в 2-3 раза превышает обычное количество газов (Саранчук, Айруни, Ковалев, 1988). Результаты экспериментальных исследований подтверждают влияние микроструктурных параметров углей на способность накапливать и удерживать метан. Угли с высокой газоносностью около 11 м³/т, обладают более хаотичной структурой (Ульянова и др., 2021).

Вопрос о происхождении метана в угольных пластах до настоящего времени остается дискуссионным. Особенно интенсивно генерация метана проявляется при внезапном выбросе угля и газа, причем удельное количество метана, выделяющегося при выбросах, обычно существенно превышает газоносность угольного пласта, в среднем на 30÷70 м³/т (Малинникова, 2019). При разрушении угля происходят механохимические процессы генерации метана. Энергия активации (для образования метана), которая необходима на отрыв метильных групп и водорода от угля, примерно такая же энергия, которая была затрачена на образование свободной метильной группы и атомарного водорода. То есть, процесс генерации метана не требует больших дополнительных вливаний энергии, а при внезапном выбросе угля и газа из массива выделяются большие количества запасенной энергии упругого сжатия углепородного массива (Малинникова, 2019).

Одним из источников образования метана, может быть реакция с водородом в результате имплантации легких газов в угольные пласты. Угольные пласты в силу резкого различия упругих свойств с вмещающими породами являются концентрами напряжений. Для водорода характерно явление бародиффузии, концентрироваться в области максимальных напряжений в твердой среде (Ивакин, 1993). Помимо обогащения водородом и битумизации в выбросоопасных углях отмечается потеря воды и

углекислоты (Труфанов и др., 2004), что способствует значительному накоплению упругой энергии в пласте.

Непосредственное измерение в горных выработках уровня водорода показало, что после взрывных работ наблюдается резкое увеличение содержания водорода, разница достигает 800. (Асавин и др., 2017). Такое поведение графика можно интерпретировать воздействием волн напряжений и деформаций на стенки штрека вследствие взрыва.

Постепенно при имплантации водорода в горные породы дефектные места (дислокации, вакансии, дефекты упаковки др.) будут заняты водородом и его миграция, будет осуществляться только по междоузлиям. Поэтому основным препятствием для движения потока будут уже занятые водородом дефектные структуры и элементы текстуры деформации. Эффект блокирования атомами водорода дислокаций в породе, возможно, служит фактором ее упрочнения. Водород начнет накапливаться в междоузлиях и свободных дефектах структуры, вызывая структурные напряжения, что может обеспечивать латеральное распространение флюида, например, в зоне волновода (Гуфельд, 2007). Содержанием легких газов хорошо объясняется поведение некоторых образцов пород из зон разрывных нарушений, для которых отмечается увеличение скорости упругих волн со временем их отбора (Кузин, 2017).

Области коры с повышенным уровнем миграции водорода могут характеризоваться более высокой плотностью волноводов (Гуфельд, 2007). Волноводы в консолидированной коре подстилают угольные бассейны и сами угольные пласты являются волноводами, что создает уникальные условия для накопления водорода. Это хорошо коррелируется с угольными бассейнами Восточной Сибири (Кузин, 2022).

Водород является наиболее сильным аморфизатором. В аморфных структурах числа и межатомные расстояния как минимум координационные В первой координационной сфере неодинаковы для разных атомов. При этом в аморфных структурах свободный объем будет большим, чем в кристаллических структурах. Аморфизированные структуры по физико-химическим свойствам отличаются от кристаллических. Для аморфизированных структур модули сдвига и Юнга меньше на 30-50 %, чем аналогичные величины для кристаллических материалов. Аморфные структуры в геологической среде, должны абсорбировать на 40 – 50 % водорода больше, чем кристаллические вещества. В аморфизированных материалах коэффициент диффузии несколько выше, чем в кристаллических структурах и имеет сильную зависимость от концентрации водорода (Гуфельд, 2018).

При плотности дислокаций, обусловленных несопряжением структур, около каждой дислокации при имплантации может накапливаться до 100 атомов водорода на каждую атомную плоскость. (Гуфельд, 2018). Отсюда, в разрывных нарушениях угольного пласта, особенно при послойном сдвиге с квазипластическим перераспределением угольной массы внутри пласта, будет накапливаться значительное количество водорода. Водород существенно понижает поверхностную энергию (Кукушкин, 2003), следовательно, чем больше водорода содержится в породе, тем в большей мере порода подвержена разрушению. В то же время для активации водорода необходима электрохимическая реакция H → H+ + e– Удельная электроэнергия этой реакции одна из самых больших, 95,734 МКл·кг-1. Например, для хлора Cl + e \rightarrow Cl; фтора F + e \rightarrow F; кислорода O + 2e \rightarrow О2- (Нюссик, Комов, 1981). Поэтому для активации водорода в угольном пласте необходима дополнительная энергия, которая запасена в виде упругой энергии сжатия газовой фазы (Кузин, 2017). Другим источником активизации может являться рост напряжения естественного электрического поля. По своей природе проводимость угля различна: у бурых – ионная, у каменных – смешанная ионно-электронная, у антрацитов – электронная; изменяется в широких пределах в зависимости от влажности, степени углефикации, зольности, петрографического состава. Бурые угли имеют сравнительно невысокое удельное электрическое сопротивление (-103-104 ом/см²), каменные -

характеризуются понижающимся по мере увеличения степени углефикации сопротивлением (109–106 ом/см²), антрациты имеют очень низкое удельное электрическое сопротивление (-10–3–10 ом/см²). В зависимости от соотношения со слоями вмещающих пород и пластами угля будет формироваться разность потенциала электрического, как между пластинами конденсатора (Геологический словарь, 1973).

С глубиной залегания значительно возрастает пластичность угольных пластов. Можно предполагать, что на определенных глубинах, угольные пласты будут выполнять роль покрышки естественных залежей легких газов. Водород был непосредственно обнаружен на месторождениях угля (Гуревич, 1946). Насыщенный водородом и / или гелием угольный пласт может служить экраном резервуара для хранения легких газов, а с учетом его возможности насыщения его метаном угольный пласт может оказаться одним из самых эффективных хранилищ и экологически безопасных.

Заключение

1. Под большинством угольных бассейнов с высоким содержанием метана залегают волноводы. 2. Водород в угольных пластах может участвовать в образовании метана. 4. Метан в угольных пластах по происхождению может быть классифицирован на три группы: 1 – сингенетический; 2 – миграционный; 3 – образованный в угольном пласте. 5. Насыщенный водородом и / или гелием угольный пласт может служить хранилищем легких газов.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (Рег. номер в Минобрнауки России FMME-2022–0004, Номер гос. Учёта НИОКТР в РОСРИД 122022800270–0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Асавин А.М., Пуха В.В., Нивин В.А., Чесалова Е.И. Оценка газовыделения (H2 CH4) после взрывных работ в шахте методами непрерывного дистанционными мониторинга (WSN) // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 18–19 апреля 2017 года. М.: ГЕОХИ РАН. С. 278–281.
- 2. Войтов Г.П. Об изотопном составе углерода угля, углекислоты и метана в Донбассе // Геологический журнал, 1988, № 1. С. 30–43.
- 3. Геологический словарь. Том 2, М.: Недра, 1973, 456 с.
- Гресов А.И. Воздействие глубинной дегазации на формирование угленосных бассейнов юга Дальнего Востока // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезисы. Материалы Всероссийской конференции. 22–25 апреля 2008 г. М.: ГЕОС. 2008. С. 122–125.
- 5. Гуревич М.Г. Обнаружение водорода в газах угольных месторождений Кузбасса // Доклады АН СССР, нов. Сер. 1946. Т. 52. № 4. С. 234–236.
- 6. Гуфельд И.Л. Сейсмический процесс. Физико-химические аспекты. Королев: ЦНИИМАШ. 2007, 160 с.
- 7. Гуфельд И.Л. Сейсмическая опасность. От лабораторных исследований к мониторингу и исследованиям процессов в реальной геологической среде. М.: Onebook.ru. 2018, 78 с.
- 8. Иванкин П.Ф. Морфоструктуры и петрогенезис глубинных разломов. М.: Недра, 1991, 231 с.
- 9. Кукушкин С.А. Начальные стадии хрупкого разрушения твердых тел // Успехи механики. 2003. Т. 2. № 2. С. 21–44.

- Кузин А.М. Флюиды в классификации разрывных нарушений. Отображение фазового состава флюида в зонах разрывных нарушений в параметрах сейсмического поля. Часть 3 // Актуальные проблемы нефти и газа: Электрон. науч. журн. 2017. Вып. 1(16). Режим доступа: <u>http://www.oilgasjournal.ru</u>
- 11. Кузин А.М. О возможной взаимосвязи угольных бассейнов с горизонтами пониженной скорости и повышенной электропроводности консолидированной коры // Уральский геологический журнал, 2022, № 4 (148). С. 3–15. <u>https://elibrary.ru/item.asp?</u> <u>id=49301194</u>
- 12. Малинникова О.Н. Генерация метана при разрушении угля // VIII семинар «Добыча метана из угольных отложений. Проблемы и перспективы» РГУ нефти и газа им. Губкина. Москва, 11.04.2019 г. https://yandex.ru/video/preview/? filmId=13719108807823117275&text=%D0 % BC % D0 % B5 % D1 % 82 % D0 % B0 % D0 % BD % 20 % D0 % B2 % 20 % D1 % 83 % D0 % B3 % D0 % BB % D0 % B5&noreask=1&path=wizard&parent-reqid=1581504843250110– 1098161194244684256500120-vla1-0600&redircnt=1581509524.1
- 13. Нюссик Я.М., Комов И.Л. Электрохимия в геологии. Л.: Наука. 1981, 240 с.
- 14. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация и свойства угля. Киев: Наукова думка, 1988, 117 с.
- 15. Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. М.: Недра, 1969, 685 с.
- 16. Труфанов В.Н., Гамов М.И., Рылов В.Г., Майский Ю.Г., Труфанов А.В. Углеводородная флюидизация ископаемых углей Восточного Донбасса. Ростов н/Д: Изд-во Рост. Ун-та. 2004, 272 с.
- 17. Ульянова Е.В., Малинникова О.Н. Харченко А.В., Пашичев Б.Н. Микроструктура метановых угольных пластов // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. Июнь 2021, № 3 (123). С. 66–70. DOI: 10.33285/1999–6934–2021–3(123) 66–70 https://cyberleninka.ru/article/n/usloviya-obrazovaniya-metana-iz-uglya-prirazrushenii/viewer

ON THE ORIGIN OF METHANE IN COAL BEDS

Kouzin A.M.

Oil and Gas Research Institute RAS. Moscow. <u>amkouzin@ya.ru</u>

Abstract. Under the coal basins in regions with different tectonic structures, waveguide zones (layers of reduced velocity and electrical resistance) are fixed in the consolidated crust. The article analyzes the possible influence of waveguides on coal transformations under the influence of deep fluid migration and activation of destructive processes. The generation of methane is especially intensive when there is a sudden outburst of coal and gas, and the specific amount of methane released during the outbursts usually significantly exceeds the gas content of the coal seam. One of the reasons for the increased content of methane in coal seams may be the reaction of carbon with hydrogen to form methane. Coal, as an amorphous substance, has the property of retaining hydrogen. It was concluded that methane in coal seams can have the following origin: 1 -syngenetic; 2 -migratory; 3 -due to the reaction with hydrogen. The possibility of using coal seams for joint storage of methane and light gases (hydrogen, helium) is noted.

Keywords: waveguide, coal, hydrogen, methane, fluidization, coal basin, helium, degassing, consol-idated crust

УДК 550.4.02 550.41 550.424

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЛИН МАЙКОПСКОЙ СЕРИИ И ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ГЛИН В ОТНОШЕНИИ ИОНОВ РТУТИ (II)

Салаватова Д.С., Бычков Д.А., Фяйзуллина Р.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, г. Москва, Россия salavatova-jamilya2012@yandex.ru

Аннотация. Изучены кислотно-основные свойства поверхности глин майкопской серии и грязевулканических глин, а также их адсорбционные свойства в отношении ионов ртути (II). Показано, что при соотношении масс сорбента и раствора 1:900 адсорбционное равновесие наступает спустя 4 суток при активном перемешивании. Экспериментальные данные по адсорбции ртути из хлоридно-гидрокарбонатного раствора на природных сорбентах лучше всего описываются уравнениями Редлиха-Петерсона и Тота. Процесс адсорбции ртути на глинах майкопской серии происходит интенсивнее, чем на грязевулканических глинах.

Ключевые слова: адсорбция, ртуть, майкопская серия, грязевые вулканы, кинетика адсорбции, изотермы адсорбции, природные сорбенты

Поведение ртути в грязевулканическом процессе в достаточной степени не изучено. Существует мнение, что глины майкопской серии сорбируют ртуть, затем погружаются в зону грязевулканического очага и преобразуются, в результате чего происходит дальше начинает собственное высвобождение ртути, которая поведение в грязевулканической системе. Главным путем миграции ртути поверхности К предполагается перенос в газовой фазе, преимущественно метановой. Изучение адсорбционных свойств глин майкопской серии и грязевулканических глин по отношению к ионам ртути может стать одним из способов проверки данного предположения. Кроме того, информация об адсорбционных свойствах того или иного сорбента может помочь в принятии решения о его использовании в качестве поглотителя для очистки окружающей среды от ртутных загрязнений (Фяйзуллина и др., 2020; Fiaizullina et al., 2017)

Природный материал предоставлен профессором геологического факультета МГУ Бычковым А.Ю. и представляет собой глины майкопской серии и грязевулканические глины. Обе пробы были отобраны в Крыму в 2018 году: первая – у деревни Зубакино в русле р. Альма, где обнажение представляет собой выходы однородных зеленовато-серых глин с редкой фауной фораминифер. Вторая – на Булганакском поле на склоне сопки Андрусова. Концентрации ионов ртути (II) определялись атомно-абсорбционным методом с зеемановской коррекцией неселективного поглощения на спектрометре PA-915M с беспламенным типом атомизации («Люмэкс», Россия). Интегрирование аналитического сигнала и расчет концентрации ртути проводились с помощью программного обеспечения РАПИД. Для реализации метода «холодного пара» использована приставка РП-92 («Люмэкс», Россия). Катионы ртути восстанавливались 10 %-ным раствором хлорида олова (II) 2-водного квалификации «ч.» («Химмед», Россия) в 15 %-ной серной кислоте квалификации «ос. ч.» («Сигма Тек», Россия).

Концентрации ионов ртути, поглощенных адсорбентом, определялись по формуле:

$$\Gamma_i = \frac{(C - C_i) \cdot m_{\text{раствора}}}{m_{\text{сорбента}}}, \qquad (1)$$

где Γ_i – величина адсорбции (мкг/г); *С* и *C_i* – исходная и равновесная концентрации ионов металла в растворе (нг/г); $m_{\text{раствора}}$ – масса раствора (г); $m_{\text{сорбента}}$ – масса сорбента (г). Для проведения измерений кислотности растворов был использован стеклянный комбинированный электрод «ЭСК-10601/7» («Измерительная техника», Россия). Для перемешивания растворов использовался шейкер Orbital Shaker OS – 20 («BioSan», Латвия).

Кинетика адсорбции ртути. Экспериментальное изучение кинетики адсорбции ртути на глинах включало в себя 2 серии: первая перемешивалась вручную 3 раза в день, вторая – непрерывно перемешивалась на шейкере BioSan OS-20 со скоростью 140 об/мин. Результат изучения кинетики адсорбции ртути на природном материале представлен на рисунке 1. На графике видно, что адсорбция идет активнее на обоих сорбентах при наличии непрерывного перемешивания.



Рис. 1. Величина адсорбции ртути на глинах в зависимости от времени.

При проведении экспериментов в статических условиях необходимо учитывать, что помимо процесса сорбции происходит еще и потеря ртути во времени. Поэтому выбираемое время экспозиции для изотермического эксперимента должно быть достаточным для проведения практически полной сорбции ртути с её незначительными потерями. В первую очередь были проведены эксперименты без использования шейкера, по результатам которых было показано, что время установления равновесия гораздо больше, чем допустимое с точки зрения ртутных потерь. Затем, в эксперименте с непрерывным перемешиванием удалось подобрать время экспозиции, удовлетворяющее вышеизложенным требованиям и составляющее 4 суток. Учет потерь проводился путем измерения содержания ртути в разные промежутки времени в пробе с той же концентрацией ртути, что и в пробах кинетической серии, но в отсутствие твердого вещества.

Изотермы адсорбции ртути. Анализ изотерм адсорбции дает представление об особенностях процесса адсорбции, об эффективности выбранного сорбента и позволяет оценить возможность его применения для поглощения тех или иных веществ. В настоящей работе анализ изотерм проводился с использованием уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и Тота. Параметры этих уравнений были определены путем минимизации критерия χ^2 с использованием надстройки «поиск решения» в Microsoft Excel. Критерий χ^2 рассчитывался согласно формуле:

$$\chi^{2} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\left(\Gamma_{i}^{\text{pact.}} - \Gamma_{i}^{\text{skcn.}}\right)^{2}}{\Gamma_{i}^{\text{skcn.}}}, \qquad (2)$$

где χ^2 – критерий хи-квадрат, $\Gamma_i^{\text{расч.}}$ – расчетная величина адсорбции (мкг/г), $\Gamma_i^{\text{эксп.}}$ – экспериментальная величина адсорбции (мкг/г). Значения параметров уравнений и значения критерия χ^2 приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры н	изотерм адсорбции	т Hg ²⁺ на	природных	сорбентах,	рассчитанные
ПО	четырем моделям,	и значе	ния критерия	я χ^2 .	

	Параметр	Знач	нение	χ ²	
Изотерма		Майкопские глины	Грязевулка- нические глины	Майкопские глины	Грязевулка- нические глины
Ленгмюра	$\Gamma\infty$, мкг/г	421	142	16	1,2
	K_L , г/мкг	5,72	6,05	1,0	
Фрейндлиха	n	2,30	2,57	0.8	2,0
	K_F	20,9	9,76	9,8	
Редлиха- Петерсона	a_R	7,15 · 10 ⁻⁴	8,16 · 10 ⁻⁵		0,8
	g	1,28	1,60	0,3	
	K _R	1,90	0,553		
Тота	a_T	457	663		0,9
	t	0,615	0,468	0,4	
	K _T	44300	737000		

Изотермы адсорбции, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и Тота, и экспериментальные точки изображены на рисунке 2 для глин майкопской серии и рисунке 3 для грязевулканических глин. По полученным данным видно, что адсорбция ртути на обоих сорбентах лучше всего описывается уравнением Редлиха-Петрсона. Однако модель Редлиха-Петерсона выведена только исходя из математических соображений и основывается на них. Поэтому было принято решение рассмотреть еще одну модель – изотерму Тота, которая в свою очередь так же хорошо описывает процесс адсорбции. Форма уравнения Тота предполагает асимметричное квазигауссовское распределение энергии, при этом большинство адсорбционных центров имеют энергию адсорбции ниже среднего значения. Суммируя вышесказанное, экспериментальные данные по адсорбции ртути на природных сорбентах лучше всего описываются уравнениями Редлиха-Петерсона и Тота, что свидетельствует о преимущественно химической природе адсорбции и что адсорбционные центры не одинаковы по своим свойствам.

Из рисунков 1, 2 и 3 видно, что на глинах майкопской серии процесс адсорбции ртути происходит интенсивнее, чем на грязевулканических глинах. Это может быть связано с их минеральным составом – в глинах майкопской серии среди глинистых минералов преобладает группа смектитов, их содержание в 2,4 раза больше, чем содержание иллитов,

а в грязевулканических глинах количество смектитов и иллитов одинаковое. Как известно, смектиты имеют подвижную кристаллическую решетку, в следствие чего подвержены набуханию. Кристаллическая решетка иллитов жесткая, поэтому для этой группы минералов набухание не характерно (Соколов, 2000). Таким образом, глины майкопской серии подвержены набуханию в большей степени, чем грязевулканические глина, следовательно, этим и может объясняться тот факт, что адсорбция ртути на них проходит интенсивнее.



Рис. 2. Изотермы адсорбции, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и Тота, и экспериментальные точки для глин майкопской серии.



Рис. 3. Изотермы адсорбции, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и Тота, и экспериментальные точки для грязевулканических глин.

Результат изучения адсорбционных свойств изучаемых глин согласуется с известными данными (например, (Холодов, 2002)) о том, что грязевулканический процесс сопровождается наличием иллит-смектитового перехода, когда пористые и пластичные смектиты в результате гидрослюдизации сменяются иллитами. Глины майкопской серии, содержащие в своем составе большое количество смектитов, сорбируют ртуть, затем погружаются в зону грязевулканического очага и преобразуются, в результате чего происходит переход смектита в иллит и высвобождение ртути, которая дальше начинает собственное поведение в грязевулканической системе. Предполагается, что ртуть выносится преимущественно в метановой газовой фазе. В работе Карасика М.А. и Морозова В.И. (Карасик, Морозов, 1966) показано, что содержание ртути в сопочных газах Керченского полуострова достигает 2 мкг/м³, а в газах Таманского полуострова – вплоть до 10 мкг/м³, а это в 1000 и в 5000 раз соответственно больше средней концентрации ртути в атмосферном воздухе, равной 2 нг/м³ (Грановский и др., 2001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Грановский Э.И., Хасенова С.К., Даришева А.М., Фролова В.А. Загрязнение ртутью окружающей среды и методы демеркуризации. Аналитический обзор. Алматы: Изд-во КазгосИНТИ, 2001. 98 с.
- 2. Карасик М.А., Морозов В.И. Особенности распространения ртути в продуктах грязевого вулканизма Керченско-Таманской провинции // Геохимия, 1966. № 6. С. 668–677.
- 3. Соколов В.Н. Глинистые породы и их свойства // Соросовский образовательный журнал, 2000. № 9. С. 59–66.
- 4. Фяйзуллина Р.В., Кузнецов Е.В., Салаватова Д.С. Адсорбция ртути из водного раствора на синтетическом кремнийорганическом сорбенте // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология, 2020. № 3. С. 75–80.
- 5. Холодов В.Н. О природе грязевых вулканов // Природа, 2002. № 11. С. 47–58.
- Fiaizullina R.V., Makarova M.A., Abrosimova N.A. The possibility of wastewater treatment of heavy metals by natural sorbents // Proceedings of 17 international multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2017. Vol. 52 of Soils, Forest ecosystems. STEF92 Sofia, Bulgaria, 2017. P. 1027–1034.

THE MAIKOP SERIES CLAYS AND MUD VOLCANO CLAYS ADSORPTION PROPERTIES ON MERCURY (II) IONS

Salavatova D.S., Bychkov D.A., Fiaizullina R.V.

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia salavatova-jamilya2012@yandex.ru

Abstract. The acid-base properties of the surface of the Maikop series clays and mud volcano clays, as well as their adsorption properties with respect to mercury (II) ions, were studied. It is shown that when the mass ratio of the sorbent and solution is 1:900, adsorption equilibrium occurs after 4 days with active stirring. Experimental data on mercury adsorption from chloride-bicarbonate solution on natural sorbents are best described by the Redlich-Peterson and Toth equations. The process of mercury adsorption on clays of the Maikop series is more intense than on mud volcano clays.

Keywords: adsorption, mercury, Maikop series, mud volcanoes, adsorption kinetics, adsorption isotherms

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОЭКОЛОГИЯ

УДК 550.4+556

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ И БИОДОСТУПНОСТИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОСАДКАХ ЛИВНЕВОЙ КАНАЛИЗАЦИИ Г. НИЖНИЙ НОВГОРОД

Гришанцева Е.С.^{1,2}, Кашутина Е.А.², Ясинский С.В.²

¹МГУ им. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии ²Институт географии РАН shes99@mail.ru

Аннотация. В работе рассматриваются результаты изучения микроэлементного состава осадков ливневой канализации г. Нижний Новгород. Необходимость исследования осадков ливневой канализации связана с тем, что они служат интегральным индикатором антропогенной нагрузки на водные объекты территории водосбора, аккумулируя взвешенную фракцию поверхностного стока. Для прогнозирования участия микроэлементов в миграционных процессах проведено исследование форм нахождения микроэлементов по методике последовательных экстракции Тессье. Для определения потенциальной биодоступности микроэлементов в осадке использовали методику SBET (Simplified Bioaccessibility Extraction Test).

Ключевые слова: осадки ливневой канализации, микроэлементы, формы нахождения, метод последовательных экстракций, биодоступность

Целью работы являлось изучение геохимического состава осадка ливневой канализации и определение уровней содержания элементов из группы тяжелых металлов, а также изучение их форм нахождения и потенциальной биодоступности для человека.

Введение.

Для оценки современного геоэкологического состояния водных объектов важно определить вклад различных источников в поступление и миграцию загрязняющих веществ с водосборов в водные объекты. Получение данных о геохимическом составе взвешенного твердого стока в региональном масштабе в пределах крупного города (г. Нижний Новгород) позволит дать интегральную эколого-геохимическую оценку природных и антропогенных факторов воздействия на водные экосистемы малых городских рек, впадающих в Оку и Волгу. Один из способов оценки степени антропогенной трансформации городских водных объектов – изучение их донных отложений (Янин, 2002), а также осадков городской канализации ЖКХ и поверхностных ливневых вод (Касимов, 2013). В основу оценки положен анализ данных о геохимическом составе взвешенных частиц твердого стока, аккумулированных в отстойниках очистных сооружений городской ливневой канализации. Химический состав осадков, образовавшихся в отстойниках ливневой канализации города – интегральный индикатор антропогенной нагрузки на водную среду города. Исследование химических форм нахождения микроэлементов в осадках ливневой канализации важно для прогнозирования их участия в миграционных процессах и определения биодоступности их соединений для человека.

Методика.

Осадки отбирали из отстойника ливневой канализации в районе Стрелки, в месте слияния рек Ока и Волга в г. Нижний Новгород в июне 2021 года. Значение рН водной вытяжки осадка составляло 7,4, естественная влажность грунта 51 %. Определение гранулометрического состава осадка проводилось по усовершенствованной Т.Н. Алексеевой методике Петелина-Аттерберга для водно-механического анализа тонкозернистых осадков с предварительным диспергированием пробы триполифосфатом натрия (Алексеева Т.Н., 2005). По классификации Охотина В.В. для дисперсных грунтов образец по гранулометрическому составу относится к глинам пылеватым. Исследование форм нахождения металлов проводилось для глинисто-алевритовой фракции (частицы размером менее 0,1 мм), которая существует во взвешенной форме в природных водах, представлена глинистыми минералами, и является наиболее сорбционно активной и мигрционно-способной. Мелкодисперсную фракцию выделяли из донных осадков ситованием. Для определения миграционно-способных форм металлов в образце применяли широко используемую для подобных экспериментов схему анализа группового состава методом последовательных селективных экстракций, предложенную Тессье (Tessier et al., 1979). Эта схема позволяет выделить 4 группы соединений металлов, которые характеризуются различной миграционной способностью: обменные формы, специфически сорбированные, связанные с оксидами и гидроксидами Fe и Mn, связанные с органическим веществом. Для прогнозирования токсического воздействия тяжелых металлов на живые организмы в практике экологических и биогеохимических исследований применяют различные лабораторные тесты. В данной работе использовали метод экстракции, основанный на физиологии человека и имитирующий прохождение пищи по желудочно-кишечному тракту SBET (Simplified Bioaccessibility Extraction Test) (Ruby M.V. et al, 1993). Данный тест предназначен для определения потенциальной биодоступности микроэлементов в осадке и предусматривает экстракцию металлов 0,4 М раствором глицина, доведенным до pH=1,5 соляной кислотой, при температуре 37⁰ С. Тест проводили для мелкодисперсной фракции (размер частиц менее 0.1 мм) осадков, обладающей наибольшей проникающей способностью. Концентрации металлов в экстрактах и твердой фазе образцов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Результаты.

Исследование гранулометрического состава осадка показало, что в образце существенно преобладают глинистые частицы размерной фракции <0,005 мм, количество которых составляет 76,06 %, при этом 46 % это частицы самой тонкой размерности (фракция <0,001 мм) наиболее миграционно способные и обладающие высокой сорбционной способностью и совокупной суммарной площадью поверхности. Формула геохимической ассоциации характеризует элементный состав и структуру геохимической 2004). Конкретная геохимическая ассоциация характерна для аномалии (Янин, отличается определенным количественным конкретного источника воздействия, соотношением значений коэффициентов концентрации химических элементов Кс: Кс=Сі/Сф, где Сі – средняя концентрация і-го химического элемента, установленная для данной выборки, Сф - фоновое содержание этого элемента) элементов. Для расчета использовали данные о фоновых концентрациях в донных отложениях рек Московской области (Янин, 2004), поскольку такие данные для рек Нижнего Новгорода отсутствуют. Для образца осадка ливневой канализации формула имеет вид: Sc23-Ag10-W9-Cd5-Cu4.6- $Ba_{4,2}-Zn_{3,5}-Ni_{3,17}-Co_{2,9}-B_{2,5}-Mo_{2,46}-Ga_{2,44}-As_{2,29}-Sb_{2,15}-Pb_{2,08}-Cr_{1,84}-Sn_{1,59}-Bi_{1,52}-V_{1,48}.$ Полученная формула геохимической ассоциации элементов, отражает степень

антропогенной трансформации химического состава взвешенного вещества рек территории водосбора под влиянием антропогенных факторов и показывает, что главными поллютантами, поступающими с поверхностным стоком исследуемой территории являются Bi, Ag, W, Cd, Cu, Zn, Ni, Co, Mo, As, Sb, Pb. По полученным результатам в образце преобладают соединения металлов, связанные с оксидами и гидроксидами Fe и Mn. Для Cd, Co, Ni, Mn доля форм связанных с гидроксидами Fe и Mn составляет от 29 до 37 %; для Pb и Zn достигает 64 %. Для Cd также большое значение имеют сорбированные формы элемента (29 %) и обменные формы 26 %. Для Со, кроме соединений с оксидами и гидроксидами Fe и Mn, большое значение имеют формы, связанные с органическим веществом (22 %). В остаточной фракции находятся 34,6 % соединений кобальта. Для соединений меди преобладает фракция соединений, связанных с органическим веществом, содержание которых достигает 70 %. Доля никеля, связанного с органическим веществом достигает 28 %, в остаточной фракции находится 25 %. Для свинца 28 % соединений находятся в остаточной фракции, около 5 % свинца связано с органическим веществом. У цинка преобладают формы, связанные с оксидами и гидроксидами Fe и Mn, а сорбированная, обменная и остаточная формы составляют всего 10-15 %. Для марганца также имеют большое значение сорбированные формы - 30 %. Таким образом, для большинства тяжелых металлов преобладающей формой (29-64 % от валового содержания) нахождения в осадке ливневой канализации является их ассоциация с гидроксидами Fe и Mn в результате соосаждения и сорбции. Это имеет важные экологические последствия. При отсутствии очистки ливневых стоков загрязняющие вещества со взвесью выносятся в водные объекты, частично отлагаются в виде донных наносов. При изменении окислительно-восстановительных условий в процессе седиментации может произойти разрушение связи загрязняющих веществ с гидроксидами Fe и Mn, десорбция и поступление ассоциированных с этими соединениями тяжелых металлов в водную толщу. В результате микробиологических процессов и процессов деструкции органического вещества существует вероятность загрязнения поверхностных вод элементами, находящимися в составе органических комплексов (например, медью). Доля потенциально биодоступных форм в осадках, определенная по методике SBET, составила для Fe, Mo 3-4 %; V, Cr, Co, Ni 20-30 %; Pb, Zn 70-75 %; Mn, Ag, Sr, Cu 40-60 %; Cd, As около 90 % от валового содержания.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22–17–00224 и государственного задания Института географии РАН FMGE-2019–0007 (АААА-А19–119021990093–8).

Авторы выражают благодарность Т.Н. Лубковой и О.Р. Филатовой (МГУ) за помощь при выполнении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Алексеева Т.Н., Свальнов В.Н. Усовершенствованная методика водно-механического анализа тонкозернистых осадков // Литология и полезные ископаемые, 2005, № 6, стр. 651–665.
- 2. Экогеохимия ландшафтов/ Н.С. Касимов. М.: ИП Филимонов М.В., 2013. 208 с., стр. 102–104.
- 3. Янин Е.П. Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города (формирование, состав, геохимические особенности). М.: ИМГРЭ, 2002. 100 с.
- 4. Янин Е.П. Техногенные илы в реках Московской области (геохимические особенности и экологическая оценка). М.: ИМГРЭ. 2004. 95 с.

- Ruby M.V., Davis A., Link T.E., et all Development of an in Vitro Screening Test of Evaluate the in Vivo Bioaccessibility of Ingested Mine-Weste Lead // Environ. Sci. Technol. 1993. 27. p. 2870–2877.
- 6. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure from the speciation of particulate trace metals // Analytical chemistry. 1979, V.51, N.7. p. 844–850.

RESULTS OF THE STUDY OF HEAVY METAL SPECIATION AND BIOAVAILABILITY IN SEDIMENTS OF URBAN RAINFALL DRAINS IN THE NIZHNY NOVGOROD

Grishantseva E.S.^{1,2}, Kashutina E.A.², Yasinsky S.V.²

¹Moscow State University Lomonosov, Faculty of Geology, Department of Geochemistry ²Institute of Geography RAS shes99@mail.ru

Abstract. The paper considers the results of studying the microelement composition of sediments from urban rainfall drains in the city of Nizhny Novgorod. The need to study urban rainfall drains sediments is due to the fact that they serve as an integral indicator of the anthropogenic load on water bodies in the catchment area, accumulating the suspended fraction of surface runoff. To predict the participation of microelements in migration processes, a study was made of the forms of occurrence of microelements using the Tessier method of successive extractions. To determine the potential bioavailability of trace elements in the sediment, the SBET (Simplified Bioaccessibility Extraction Test) method was used.

Keywords: sediments from urban rainfall drains, microelements, sequential extraction procedure, bioaccessibility, SBET

ВЛИЯНИЕ РН И ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ

Карасева О.Н., Лакштанов Л.З., Ханин Д.А., Проскурякова А.С.

ИЭМ РАН, Черноголовка, Московская область olga@iem.ac.ru

Аннотация. Природные силикаты являются потенциальными источниками двухвалентных катионов, которые необходимы для минерализации CO₂ в виде карбонатов. Для изучения кинетики растворения серпентина и талька в нейтральных и кислых растворах (HCl, лимонная и цавелевая кислоты) были проведены эксперименты в проточной ячейке при 25 °C. В условиях нейтральной среды скорость растворения силикатных минералов минимальна, она возрастает в кислой среде с понижением pH и в присутствии органических лигандов. Растворение образцов силикатов демонстрирует две стадии: быструю с преимущественным выщелачиванием в раствор катионов магния и медленную стехиометрическую стадию. Начальная инконгруэнтная стадия может быть наиболее перспективной для развития технологий карбонизации, так как минимальное удаление сетеобразующих элементов Si и Al предотвращает нежелательное образование вторичных минералов (например, глин), исключающих из процесса карбонизации двухвалентные катионы и значительно снижающих проницаемость горных пород.

Ключевые слова: минеральная карбонизация, тальк, серпентин, растворение, кинетика

Введение. Перспективной альтернативой секвестрации углекислого газа в геологические структуры (нефтегазовые резервуары, отработанные угольные пласты, соляные шахты) является минеральная карбонизация, в процессе которой СО₂ может быть преобразован в стабильные твердые карбонаты в результате химической реакции с породами, состоящими в основном из силикатов магния и кальция. Карбонизация углекислого газа была успешно применена при подземном захоронении СО2 в базальтовые породы (Gislason et al., 2014), а также активно внедряется на горнодобывающих предприятиях, где образуется большое количество побочного продукта в виде отвалов и хвостохранилищ, содержащих основные и ультраосновные породы (Kandji et al., 2017, Eloneva et al., 2008). Однако, в отличие от «свежих» базальтов, находящихся на достаточной глубине в недрах земли, выветрелые породы реагируют с углекислым газом гораздо медленнее и, следовательно, обладают меньшей способностью поглощать СО₂. Наиболее эффективные методы, предлагаемые для усиления карбонизации, включают процессы выщелачивание / растворение силикатов в жидких средах и последующее осаждение магния и кальция в виде карбонатов (Huijgen и Comans, 2005). В связи с этим большое внимание уделяется применению различных добавок: неорганических (Teir et al., 2007) и органических кислот (Park et al., 2003; Park and Fan, 2004), солей и щелочных растворов (Maroto-Valer et al., 2005; Jarvis et al., 2009).

Большинство исследований показало, что органические лиганды могут значительно влиять на кинетику растворения минералов, однако механизмы растворения до сих пор остаются предметом обсуждения. При некоторых условиях все элементы высвобождаются в раствор стехиометрически (Brady and Walther, 1992), при других – происходит выщелачивание двухвалентных катионов, при этом кремний и алюминий преимущественно остаются в каркасе минерала (Stumm et al., 1980).

В нашей работе мы оценили влияние pH и органических лигандов (цитрата и оксалата) на растворение силикатов в условиях открытой системы при температуре 25 ⁰C. В качестве модельных минералов были выбраны тальк и серпентин как перспективные

минерализаторы CO₂. Одной из основных целей работы является измерение скоростей растворения талька и серпентина в зависимости от pH и состава раствора.



Рис. 1. Схема установки для проведения экспериментов по растворению минералов в проточной системе.

Экспериментальная часть. Изучение кинетики растворения минералов в различных растворах было проведено в проточных ячейках объемом 50 мл при 25⁰ С (Рис. 1). В экспериментах были использованы образцы талька, представленные тонкокристаллическим агрегатом с Шабровского месторождения (Средний Урал) и серпентина из гранитных пегматитов Министерской Копи (Средний Урал), по данным рентгеноструктурного анализа основная масса приходится на лизардит. Удельные поверхности

талька и серпентина составили 6.2 и 71 м²/г. В экспериментах были использованы растворы 0.1 и 1.0 мМ соляной кислоты, 1.0 мМ лимонной и щавелевой кислот. Все растворы кислот были приведены к ионной силе I = 0.01 путем добавления NaCl. Элюенты подавались с помощью перистальтического насоса со скоростью 0.72 - 0.75 мл/мин. Во время эксперимента производился непрерывный мониторинг pH, концентрации кремния и магния в растворе. Постоянство величин pH и концентраций Si и Mg в фильтрате свидетельствовали о достижении стационарного состояния и установлении скоростей растворения минералов. Длительность опытов составляла 4 - 7 суток. Концентрация Si в растворах определялись спектрофотометрическим методом, Mg – методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Результаты экспериментов и обсуждение. По изменению концентрации Mg²⁺ в ходе эксперимента в проточных ячейках можно судить о скорости растворения талька и серпентина в растворах различного состава (Рис. 2). Минимальная скорость растворения серпентина наблюдается в условиях нейтральной среды (рН 6.5) и увеличивается при снижении рН (рис. 4). Так как удельные поверхности талька и серпентина различаются более чем в 10 раз, концентрация магния в растворе была приведена к поверхности минерала.

Активный переход магния в раствор при растворении как талька, так и серпентина, наблюдается в течение первых суток эксперимента, после чего значительно замедляется, а через ~ 40–45 часов после начала эксперимента концентрация магния практически не изменяется. Высвобождение кремния происходит в гораздо меньшей степени, что отражено на рис. 2, (б, г). По величине отношения Mg/Si можно судить о механизме растворения минералов. В случае с тальком в первые часы эксперимента величины Mg/Si в растворах кислот значительно превышают Mg/Si в твердой фазе (Рис. 2, б), что свидетельствует о инконгруэнтном растворении.


Рис. 2. Изменение концентрации магния в растворе и отношения Mg/Si во времени при растворении талька (а, б) и серпентина (в, г).

Через двое суток отношение Mg/Si приближается к значению 0.75, которое соответствует атомному отношению магния к кремнию в структуре кристаллической решетки талька, и со временем практически не меняется. В случае с серпентином при установлении стационарного состояния растворение, близкое к конгруэнтному, наблюдается в растворах NaCl и HCl (Рис. 2, г). Величина Mg/Si практически постоянна и близка к 1.5, что соответствует отношению Mg/Si в кристаллической решетке минерала. Поведение магния при растворении серпентина и талька в проточной системе без цитрат- и оксалат-ионов при одинаковой кислотности раствора идентично (Рис. 3), вследствие чего можно сделать вывод, что растворение исследуемых минералов в данных условиях контролируется одними и теми же процессами. В природных силикатах магния наиболее прочная, ковалентная связь существует в тетраэдрах между ионами Si и O, а менее прочные ионные силы удерживают в решетке ионы металлов (Лебедев, 1972). Начальная стадия механизма растворения заключается в образовании на поверхности минеральных частиш



Рис. 3. Изменение концентрации магния при растворении талька и серпентина в 1 мМ HCl.

протонированных (в кислой среде) комплексов (Stumm, 1992), которые дестабилизируют и поляризуют связи Mg-О в кристаллической решетке, поэтому растворение минералов начинается с нестехиометрического высвобождение катионов магния. В результате образуется химически измененный выщелоченный слой. ионы через который должны проникнуть продолжения для растворения (Newlands et al., 2017). Внешняя часть выщелоченного слоя может непрерывно подвергаться реполимеризации и реорганизации силикатного каркаса (Tsomaia et al., 2003), что приводит к образованию плотного слоя силикагеля, который может пассивировать растворяющуюся поверхность, что приводит к уменьшению скорости растворения (Gin et al., 2015; Wang et al., 2016).

Присутствие органических лигандов значительно ускоряет растворение силикатов. Наиболее сильно этот эффект выражен в случае с серпентином, обладающим большой удельной поверхностью, в связи с чем поверхностные реакции протекают более интенсивно. Концентрация магния в растворе как на начальном этапе эксперимента, так и при установлении стационарного равновесия, примерно в 2-3 раза выше по сравнению с его концентрацией в опытах с тальком (Рис. 2). Растворение талька в растворах лимонной щавелевой кислоты при достижении стационарного равновесия происходит И конгруэнтно. В работах авторов (V. Prigiobbe, 2011, Grandstaff 1986, Wogelius and Walter 1991) также был сделан вывод, что растворение силикатов является полностью стехиометрическим процессом, т. е. соотношение между Mg и Si в растворе отражает состав изучаемых минералов. В наших экспериментах по растворению серпентина в присутствии органических лигандов даже при установлении стационарного равновесия величины Mg/Si значительно превосходили таковые в твердой фазе. Вероятно, концентрация кремния в фильтрате может быть сниженной вследствие того, что часть кремнезема осаждается в виде геля на фильтре и таким образом в фильтрат поступает меньшее количество растворенного кремния (Teir et al., 2007).

Знание скоростей растворения и понимание механизмов растворения силикатных минералов необходимо для количественного моделирования и прогнозирования различных сценариев секвестрации СО₂. Расчет стационарных скоростей растворения силикатов в разных средах был произведен по формуле:

r = (Ci * F)/(n * S * m), (1)

где C_i – молярная концентрация Mg или Si в растворе, F – объемный расход жидкости, л/сек, n – стехиометрическое количество молей Mg или Si, S – удельная поверхность минерала, см²/г, m – масса навески минерала, г.

В таблице 1 приведены стационарные концентрации магния и кремния и скорости растворения минералов, рассчитанные по катиону (Mg) и аниону (Si) для разных растворов. Установлено влияние pH на скорость растворения силикатов: была выявлена отчетливая обратная линейная зависимость логарифма скорости растворения от pH в кислой среде (Puc. 4).



Рис. 4. Зависимость скорости растворения серпентина от рН.

Растворы	Минералы	С _{мд} , ^х 10 ⁻⁵ , моль/л	Csi, ^x 10 ⁻⁵ , моль/л	log r(Mg), моль/см ² сек	log r(Si), моль/см ² сек
0.01 M NaCl pH 6.5	серпентин	1.88	1.30	16.28	-16.25
0.001 M HCl	тальк	0.43	0.6	-15.56	-15.54
pH 3	серпентин	5.0	2.69	-15.85	-15.94
0.0001 M HCl pH 4	серпентин	3.0	2.01	-16.00	-16.07
0.001 M C ₆ H ₈ O ₇ pH 3	тальк серпентин	0.5 13.8	0.6 3.78	-15.50 -15.41	-15.54 -15.80
0.001 M C ₂ H ₂ O ₄ pH 3	тальк серпентин	0.42 20.8	0.5 6.07	-15.58 -15.23	-15.62 -15.59

Таблица 1. Скорость растворения талька и серпентина в кислотных растворах при 25⁰ С. Объемная скорость потока 1.2 ·10⁻⁵ л/сек.

Итак, в условиях нейтральной среды скорость растворения силикатных минералов минимальна, она возрастает в кислой среде с понижением pH и в присутствии органических лигандов: цитрат- и оксалат-ионов. Первый этап растворения силикатов протекает инконгруентно с преимущественным выносом в раствор катионов магния. В стационарном состоянии растворение талька близко к стехиометрическому. Более низкая концентрация кремния в фильтратах, полученных в экспериментах с серпентином, может быть связана с образованием слоя силикагеля на фильтре. Именно начальный инконгруэнтный этап растворения может быть наиболее перспективным в отношении развития технологий карбонизации, так как минимальный вынос каркас-образующих элементов Si и Al предотвращает нежелательное образование вторичных минералов (например, глин), исключающих двухвалентные катионы из процесса карбонизации и сильно снижающих проницаемость пород.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22–27–00035.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Лебедев В.И. (1972) Некоторые кристаллохимические закономерности образования глинистых минералов в свете системы ионно-атомных радиусов. *ВесТник ЛГУ*. Сер. геол. № 6. С. 28–36.
- 2. Eloneva E., (2010) Co-utilisation of CO2 and steelmaking slags for production of pure CaCO₃ legislative issues. *Journal of Cleaner Production*. Volume 18, Issue 18, Pages 1833–1839.
- 3. Gislason S., Broecker W.S., Gunnlaugsson E. (2014) Rapid solubility and mineral storage of CO₂ in basalt. *Energy Proc.*, 63, Pages 4561–4574.
- 4. Huijgen W., Comans R. Witkamp G. (2007) Cost evaluation of CO2 sequestration by aqueous mineral carbonation. *Energy Conversion and Management*. Volume 48, Issue 7, Pages 1923–1935.
- 5. Kandji E.H.B., Plante B., Bussière B., Beaudoin G., Dupont P. (2017) Kinetic testing to evaluate the mineral carbonation and metal leaching potential of ultramafic tailings: Case

study of the Dumont Nickel Project, Amos, Québec. Applied Geochemistry, Volume 84, Pages 262–276.

- 6. Maroto-Valer M., Fauth D., Kuchta W., Zhang Y., Andrésen j. (2005) Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO2 sequestration. *Fuel Processing Technology*. Volume 86, Issues 14–15, Pages 1627–1645.
- 7. Park A., Fan L. (2004) CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. *Chem. Eng. Sci.*, 59, Pages 5241–5247.
- Prigiobbe V., Hänchen M., Werner M., Baciocchi R., Mazzotti M. (2009) Mineral carbonation process for CO₂ sequestration. *Energy Procedia*. Volume 1, Issue 1, Pages 4885–4890.
- 9. Teir S., Kuusik R., Fogelholm C. (2007) Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO₂. *International Journal of Mineral Processing*. *Volume 85*, Issues 1–3, Pages 1–15.
- 10. 10. Stumm W. (1992) Chemistry of the Solid/Water Interface. N.Y., Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, 428 p.
- 11. 11. Wang H., Feng Q., Liu K. (2016). The dissolution behavior and mechanism of kaolinite in alkali-acid leaching process. *Applied Clay Science*. Volumes 132–133, November 2016, Pages 273–280.

THE INFLUENCE OF pH AND ORGANIC LIGANDS ON DISSOLUTION KINETICS OF NATURAL SILICATES

Karaseva O.N., Lakshtanov L.Z., Khanin D.A., Proskuryakova A.S.

IEM RAS, Chernogolovka, Moscow district olga@iem.ac.ru

Abstract. Natural silicates are potential sources of divalent cations, which are necessary for the mineralization of CO_2 in carbonate minerals. In order to study the dissolution kinetics of serpentine and talc in neutral and acidic solutions (HCl, citric and oxalic acids), experiments were performed in a flow-through reactor at 25 $\,^{\circ}$ C. It was found that under neutral conditions, the dissolution rate of silicate minerals is minimal, it increases with a decrease of pH and in the presence of organic ligands. Dissolution of silicate samples demonstrate two stages: a fast one with the predominant leaching of magnesium cations into the solution, and a slow stoichiometric stage. Initial incongruent stage may be the most promising for the development of carbonisation technologies, since the minimum removal of the networkforming elements Si and Al prevents the undesirable formation of secondary minerals (for example, clays), which exclude divalent cations from the carbonisation process and greatly reduce the permeability of rocks.

Keywords: mineral carbonation, serpentine, talc, dissolution, organic ligands, kinetics

УДК 621.039.743; 546.799.4/5; 552.523

ПРОЯВЛЕНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ДИФФУЗИИ РАДИОНУКЛИДОВ В БАРЬЕРНЫХ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ

Мартынов К.В., Андрющенко Н.Д., Захарова Е.В.

Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина mark0s@mail.ru

Аннотация. При экспериментальном изучении диффузии техногенных радионуклидов в поровом растворе уплотненных глинистых материалов кроме обычной для многих радионуклидов сорбционной задержки на поверхности глинистых минералов наблюдались эффекты, вызванные другими физико-химическими процессами, происходящими одновременно с диффузией и влияющими на нее. Все эти процессы, названные сопряженными, связаны в основном с осаждением-растворением соединений радионуклидов, а также с сорбцией-десорбцией частиц радионуклидов на поверхности твердых фаз в результате изменения физико-химических условий в поровом растворе. Эти изменения возникают при взаимодействии поровых растворов барьерных глин с химически контрастными растворами выщелатов матричных и конструкционных материалов при захоронении радиоактивных отходов. Без учета сопряженных процессов невозможен достоверный прогноз миграции радионуклидов и обоснование безопасности объектов захоронения радиоактивных отходов.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, барьер безопасности, глинистый материал, поровый раствор, диффузия, сорбционная задержка, десорбция, осаждение, растворение

Объекты захоронения и консервации радиоактивных отходов (РАО), оборудованные барьерами безопасности из глинистых материалов, представляют собой сложные техногенно-геохимические системы, в которых одновременно происходит несколько физико-химических процессов, взаимно влияющих друг на друга. Эти процессы, названные сопряженными, можно условно разделить на процессы переноса вещества и процессы физико-химического взаимодействия. Перенос обеспечивается за счет диффузии частиц, как растворенных, так и имеющих физическую границу, в поровом растворе и за счет осмоса растворителя (воды). Фильтрационный перенос в глинистых материалах, имеющих крайне низкую проницаемость, при естественных градиентах гидравлического давления считается пренебрежимо малым.

Процессы физико-химического взаимодействия более разнообразны и включают реакции между растворенными частицами, растворение-осаждение твердых фаз, окислительно-восстановительные и электрохимические процессы в растворе и на фазовых границах, сорбционно-десорбционных явления на физической поверхности твердых фаз. Физико-химические взаимодействия оказывают заметное влияние на диффузионный транспорт, изменяя концентрацию частиц в поровом растворе, вызывая сорбционную задержку или десорбционное высвобождение вещества и другие эффекты. Эти процессы тем более активны, чем более контрастны в физико-химическом отношении материалы объектов захоронения РАО: матрицы РАО, конструкционные и контейнерные материалы (портландцементный бетон, стали), глинистые материалы и подземная вода, являющаяся главным агентом физико-химических взаимодействий и диффузионного переноса вещества (миграция радионуклидов в газовой фазе в данной работе не рассматривается).

Некоторые перечисленных сопряженных процессов проявились ИЗ при изучении радионуклидов экспериментальном сквозной диффузии в глинистых материалах. В дополнение к традиционным формам кривых диффузионного выхода через пористые образцы: тип 1 – стационарный выход консервативного (не участвующего в физико-химических реакциях) трассера, тип 2 – нестационарный выход (с этапом задержки) сорбирующегося трассера, были описаны еще два типа кривых выхода: тип 3 – для консервативного и тип 4 – для сорбирующегося трассера с сопряженным осаждением в поровом растворе (Мартынов, Захарова, 2022). Ниже будут продемонстрированы эти эффекты, а также более сложные комбинации диффузии с осаждением и последующим растворением консервативного (тип 3+) и сорбирующегося (тип 4+) трассеров.

Методика проведения диффузионных экспериментов, анализа экспериментальных показателей и расчета эффективных коэффициентов диффузии (D_e) и коэффициентов сорбционного распределения элементов (K_d) были описана ранее (Мартынов и др., 2020). Экспериментальные результаты по диффузии несорбирующегося трассера с его осаждением (тип 3) представлены на рис. 1 на примере диффузии ⁹⁰Sr через образец Биклянского бентонита из модельного выщелата барьерных материалов (глины, бетон). Об осаждении стронция из порового раствора свидетельствует значительное понижение его суммарной активности в растворах источника и приемника диффузионной ячейки (Рис. 16) при фактическом отсутствии сорбционной задержки (рис. 1г). Если не учитывать при обработке результатов эффект осаждения (Рис. 1 в), то значение D_e окажется заниженным (Рис. 1г).



Рис. 1. Сквозная диффузия ⁹⁰Sr через образец Биклянского бентонита (плотность скелета $\rho_{\rm T} = 1.26 \ {\rm r./cm}^3$, толщина образца L = 5.3 мм) из модельного выщелата барьерных материалов (глины, бетон): а – изменение удельной активности ⁹⁰Sr в камерах ячейки, б – суммарная активность ⁹⁰Sr в источнике и приемнике, в-изменение усредненного значения разницы удельных активностей ⁹⁰Sr в источнике и приемнике, г – удельный суммарный выход активности ⁹⁰Sr в приемник; $D_e^{\rm Sr} = 1.5 \cdot 10^{-7} \ {\rm cm}^2/{\rm c}$

Экспериментальные результаты по диффузии сорбирующегося трассера с его осаждением (тип 4) представлены на рис. 2 на примере диффузии ¹³⁷Cs через образец Сарайбашского бентонита из модельного выщелата барьерных материалов (глины, бетон) и солевого плава АЭС. Об осаждении цезия из порового раствора свидетельствует продолжение понижения его суммарной активности в растворах источника и приемника диффузионной ячейки (рис. 2б) после завершения сорбционной задержки (Рис. 2г). Если не учитывать при обработке результатов эффект осаждения (Рис. 2в), то значения D_e и K_d окажутся заниженными (Рис. 2г).



Рис. 2. Сквозная диффузия ¹³⁷Cs через образец Сарайбашского бентонита ($\rho_{\rm T} = 1.09$ г./см³, L = 5.0 мм) из модельного выщелата барьерных материалов (глины, бетон) и солевого плава АЭС: а, б, в, г – см. на рис. 1; $D_e^{\rm Cs} = 6.5 \cdot 10^{-8}$ см²/с, $K_d = 16$ см³/г

Диффузия ⁹⁹Тс через образец Хакасского бентонита из модельного выщелата боросиликатного стекла до 300 суток происходила по типу 3 (Рис. 3). После 300 суток емкость осаждения технеция из порового раствора, была исчерпана. В результате растворения осадка технеций стал активно возвращаться в поровый раствор, а из него, за счет обратной диффузии, выходить как в приемник, так и в источник диффузионной ячейки (Рис. 3а), повышая суммарную активность в растворах источника и приемника (рис. 3б). Кривая выхода при этом изменила свой наклон (Рис. 3г). Для этого участка кривой можно попытаться использовать методику обработки результатов экспериментов по обратной диффузии (Мартынов и др., 2015). Пока эта нетривиальная задача не решена. Однако, наблюдавшийся эффект важен сам по себе, поскольку он меняет отношение к долгосрочным прогнозам миграции радионуклидов в барьерах безопасности объектов захоронения РАО. Вид кривой выхода с осаждением и растворением трассера обозначен, как тип 3+.

При изучении сквозной диффузия ²³³U через образец Кампановской тугоплавкой глины из модельного выщелата барьерных материалов (глины, бетон) в параллельном эксперименте без глины, обозначенном на рис. 4а «контроль», было установлено, что осаждение урана происходит в растворе источника при добавлении метки в модельный раствор. После того, как весь уран в растворе источника закончился в результате осаждения и диффузии (1-й этап), метка была добавлена повторно (2-й этап). Некоторое время (до 190 суток) ее удельная активность уменьшалась за счет диффузии в поровый раствор, но уран не обнаруживался в приемнике из-за сорбционной задержки (Рис. 4г) в соответствии с типом 4 кривой выхода. Однако, начиная с 220 суток, удельная активность урана в растворе источника начала повышаться в результате растворения ранее осажденных соединений (рис. 4а), а немного позже (с 250 суток), после исчерпания сорбционной емкости образца, уран появился и начал накапливаться в приемнике (Рис. 4г). Описанный вид кривой выхода с осаждением, сорбцией и растворением трассера обозначен, как тип 4+.



Рис. 3. Сквозная диффузия ⁹⁹Tс через образец Хакасского бентонита ($\rho_{\rm T} = 1.13$ г./см³, L = 3.8 мм) из модельного выщелата боросиликатного стекла: а, б, в, г – см. на рис. 1; $D_e^{\rm Cs} = 6.1 \cdot 10^{-9}$ см²/с.



Рис. 4. Сквозная диффузия ²³³U через образец Кампановской тугоплавкой глины ($\rho_{\rm T} = 1.38 \text{ г./см}^3$, L = 4.9 мм) из модельного выщелата барьерных материалов (глины, бетон): a, б, в, г – см. на рис. 1; $D_e^{\rm Cs} = 1.8 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, $K_d = 6 \text{ см}^3/\text{г}$.

Расчет Δa_t (Рис. 4в), D_e^U и K_d^U был выполнен так же, как для кривой выхода, типа 4. Однако, начиная с 320 суток удельная активность урана в растворе источника вновь начала уменьшаться в результате изменения соотношения скоростей растворения и диффузии, а кривая выхода стала менять свой наклон вследствие нестационарного течения процесса. Численное моделирование таких сложных сопряженных явлений, которые могут иметь в том числе циклический характер, является сложной задачей. Приведенный пример показывает, что при долгосрочном прогнозе необходимо учитывать все возможные составляющие сопряженных процессов и изменение условий их протекания, а не ограничиваться отдельным процессом при постоянных граничных условиях.

Из-за того, что даже длительные лабораторные и натурные эксперименты имеют продолжительность не сопоставимую с периодами потенциальной опасности объектов захоронения РАО, расчеты процессов миграции радионуклидов в природно-техногенной системе таких объектов кроме транспортных характеристик (здесь – эффективные коэффициенты диффузии) должны учитывать кинетику физико-химических взаимодействий и баланс вещества в границах объекта и зоны его влияния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Мартынов К.В., Захарова Е.В., Ахмеджанова Г.М., Котельников А.Р. Определение коэффициентов диффузии Cs⁺ в поровом растворе гнейса и долерита методом обратной диффузии. // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 2015 г. / Отв. редактор А.А. Кадик – М: ГЕОХИ РАН, 2015. Т. 1. С. 405–410.
- 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 г. / Отв. редактор О.А. Луканин – М: ГЕОХИ РАН, 2020. С. 307–310.
- Мартынов К.В., Захарова Е.В. Моделирование сопряженных процессов: растворения матрицы РАО и диффузии элементов в глинистых материалах // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 2022 г. / Отв. редактор О.А. Луканин, – М: ГЕОХИ РАН, 2022. С 379–383.

INDICATION OF COUPLED PROCESSES DURING DIFFUSION OF RADIONUCLIDES IN BARRIER CLAY MATERIALS

Martynov K.V., Andryushchenko N.D., Zakharova E.V.

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS mark0s@mail.ru

Abstract. During the experimental study of diffusion of technogenic radionuclides in the pore solution of compacted clay materials, in addition to the usual for many radionuclides sorption retention on the surface of clay minerals, effects were observed caused by other physicochemical processes that occur simultaneously with diffusion and affect it. All these processes, called coupled processes, are mainly associated with the precipitation-dissolution of radionuclide compounds, as well as with the sorption-desorption of radionuclide particles on the surface of solid phases as a result of changes in physicochemical conditions in the pore solution. These changes occur as a result of the interaction of pore solutions of barrier clays with chemically contrasting solutions of leachates of matrix and structural materials during the disposal of radioactive waste. Without taking into account the coupled processes, a reliable forecast of radionuclide migration and justification of the safety of radioactive waste disposal facilities are impossible.

Key words: radioactive waste, safety barrier, clay material, pore solution, diffusion, sorption retention, desorption, precipitation, dissolution

УДК 550.4

ФОРМЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕЧНЫХ ВОДАХ БОРЕАЛЬНОЙ ЗОНЫ В ПЕРИОД ЛЕТНЕЙ МЕЖЕНИ

Русакова М.А., Дроздова О.Ю., Лапицкий С.А.

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Москва

greenkrok@ya.ru

Аннотация. Изучение процесса миграции веществ является одной из главных задач геохимии. Бореальные регионы играют важную роль в переносе элементов с континентов в океан в высоких широтах. В ходе работы проводилось изучение форм нахождения тяжелых металлов в речных водах. Объектами исследования были воды пяти рек, расположенных в разных областях, относящихся к бореальной зоне.

Определение форм металлов проводили с использованием комбинации физических (фильтрации), химических (ионообменная хроматография) и расчетных методов (Visual MINTEQ).

Получено, что для всех рассмотренных металлов преобладающая форма нахождения – связанная с органическим веществом. Отмечено, что для Fe и Cu преобладают анионные комплексы с органическими лигандами вида [MeL]ⁿ⁻. Преобладающая форма нахождения Pb и Cd – нейтральный органический комплекс вида [MeL]⁰. Для Zn и Ni характерны – как нейтральные, так и положительно заряженные органические комплексы вида [MeL]⁰ и [MeL]ⁿ⁺. Анионные комплексы предположительно образованы с высокомолекулярными органическими лигандами, катионные и нейтральные, в свою очередь – с низкомолекулярными.

Ключевые слова: формы нахождения, тяжелые металлы, комплексы с органическими лигандами, бореальная зона

Металлы в природных водах находятся в истинно растворенной, взвешенной или коллоидной форме. Среди комплексов металлов с органическим веществом особенно выделяют гуминовые кислоты, так как они способны, в наибольшей степени связывать ионы тяжелых металлов (TM) в прочные комплексы, имеющие высокие значения константы устойчивости. Среди неорганических комплексообразователей с TM в речных водах выделяют ионы OH⁻, HCO₃⁻, Cl⁻, F⁻ и др. (Папина, 2001; Ильина, 2011).

Соединения ТМ, образованные с разными группами органических веществ, также различаются по свойствам, что отражается на формировании миграционных потоков. (Добровольский, 2004).

Для того, чтобы понять роль органических коллоидов в речных водах, важно сначала охарактеризовать их распространение и происхождение. Коллоиды в поверхностные воды поступают из почв и могут быть органическими, неорганическими и органоминеральными (Gustafsson, Gschwend, 1997; Gustafsson et al., 2000; Dahlqvist R. et al. 2004, 2007).

Формы нахождения ТМ в природных водах представляет все больший интерес и важность, поскольку токсичность, биодоступность и геохимическое поведение сильно зависят от формы нахождения металлов в речных водах (Fytianos, 2001). Чтобы дать объяснение различным степеням биодоступности и токсичности различных элементов, необходимы расширенные знания о формах, в которых микроэлементы присутствуют в речных водах.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования были поверхностные воды пяти рек бореальной зоны – Лундожма (Вологодская обл.), Кой (Вологодская обл.), Ковжа (Вологодская обл.), Межа (Тверская обл.) и Сеньга (Владимирская обл.). Все они находятся в европейской части России. Физико-географические характеристики объектов исследования и координаты пробоотбора представления в таблице 1.

Река	Длина, Площадь		Координаты пробоотбора		
	КМ	бассейна, км ²	Ν	Е	
Сеньга	32	163	55°53.318'	39°31.23'	
Межа	168	2630	56°27.318'	32°57.794'	
Лундожма	18	72.8	62°32.324'	35°43.461'	
Кой	14	2.1	59°47.974'	39°04.757'	
Ковжа	108	1080	60°43.433'	37°10.010'	

Таблица 1. Физико-географические характеристики объектов исследования.

В природных водах in situ измеряли электропроводность (кондуктометр «Hanna HI 9033») и значения pH (pH-метр «Hanna HI 9025»). Содержание гидрокарбонатов определяли методом титрования [ГОСТ 31957–2012]. В лабораторных условиях в пробах проводили определение содержания неорганических анионов на ионном хроматографе «Dionex ICS2000», Thermo и растворенного органического углерода (POУ) на анализаторе «LiquiTOC trace. Elementar».

В ходе работы проводилось изучение форм нахождения ТМ в поверхностных водах, а также определение доли коллоидной и истинно растворенной фракции. Разделение взвешенных форм от коллоидных и истинно растворенных проводилось при помощи фильтрации через мембранный фильтр (Millipore) с диаметром пор 0,22 мкм. Разделение коллоидных форм и истинно растворенных проводилось при помощи ультрафильтрации через фильтр с размером пор 1 кДа. Определение в растворенной фракции содержания анионных и катионных соединений ТМ проводили методом ионообменной хроматографии с использованием ионообменных смол – катионита (Dowex 50 WX 8, 200-400, Serva) и анионита (ДЭАЭ-целлюлоза, Sigma Aidrich). Количество нейтральных комплексов вычисляли по разнице между исходной концентрацией элемента и суммой катионной и анионной форм. Измерения содержания Fe, Ni, Cu, Zn, Cd и Pb в пробах масс-спектрометрии индуктивно-связанной проводились методом с плазмой (Elan 6100 DRC).

С учетом всех полученных гидрохимических характеристик (pH, содержание основных катионов и анионов и POУ) и содержания TM выполнены расчеты их форм в водных объектах исследования с использованием программы Visual MINTEQ ver. 3.1 (Gustafsson, 2013) в сочетании с базой данных и моделями привязки гуминовых веществ SHM.

Результаты и обсуждения

Основные характеристики рек представлены в таблице 2. Результаты лабораторных анализов не выявили превышений ПДК по железу, никелю, меди, цинку, кадмию и свинцу.

Реки	рН	æ. us	РОУ	HCO ₃ -	F	Cl-	NO ₂ ⁻	NO ₃ -	SO4 ²⁻
	r	,	мг/л						
Сеньга	7.6	94	40	123	0.101	0.21	н.о.	н.о.	0.40
Межа	7.6	36	19.4	35	0.060	1.18	0.119	1.15	0.62
Лундожма	7.1	39	27	37	0.052	3.9	н.о.	0.28	0.68
Кой	7.8	214	20	176	0.021	0.62	н.о.	н.о.	1.53
Ковжа	7.9	26	13.4	0.40	0.14	2.3	н.о.	Н.О.	18.1

Таблица 2. Химические характеристики объектов исследования (н.о. – не определен).

Обработка полученных данных показала, что для железа преобладающая форма нахождения – коллоидная (таблица 3). Свинец также в большинстве проб связан с коллоидами, только в реке Сеньге преобладает его истинно растворенная форма. Для никеля и кадмия в Сеньге и Лундожме преобладающая форма коллоидная, однако, в реках Межа, Кой и Ковжа – истинно растворенная. Си в Меже и Сеньге преимущественно в коллоидной форме, в Лундожме, Кое и Ковже в истинно растворенной. Для цинка в свою очереди преобладающей формой нахождения является истинно растворенная, только в реке Кой цинк находится, в основном, в коллоидной форме.

Таблица 3. Форма нахождения металлов (полужирным выделена преобладающая форма).

Металл	Форма нахождения (%)	Межа	Сеньга	Лундожма	Кой	Ковжа
Ea	коллоидная	97	94	99	81	94
ге	истинно растворенная	3	6	1	19	6
Ni	коллоидная	10	67	51	23	39
111	истинно растворенная	90	33	49	77	61
Cu	коллоидная	32	50	56	82	60
	истинно растворенная	68	50	44	18	40
Zn	коллоидная	31	3	8	83	31
	истинно растворенная	69	97	92	17	69
Cł	коллоидная	22	67	58	27	27
Ca	истинно растворенная	78	33	42	73	73
Pb	коллоидная	52	25	94	79	81
	истинно растворенная	48	75	6	21	19

Расчеты с использованием программы Visual MINTEQ показали (Рис. 1), что преобладающая форма нахождения Fe, Ni, Cu, Zn, Cd и Pb во всех объектах исследования и в любой фракции (коллоидная и истинно растворенная) – связанная с органическим веществом.



Рис. 1. Доля органических комплексов металлов в исследуемых водах.

Среди органических комплексов этих ТМ можно выделить группы отрицательно, положительно и нейтрально заряженные (Рис. 2).



Рис. 2. Доля анионных, катионных и нейтральных форм ТМ в исследуемых водах.

Для железа и меди преобладают анионные комплексы с органическими лигандами вида [MeL]ⁿ⁻, предположительно образованы с гуминовыми веществами или с двух- и более основными кислотами. Преобладающая форма нахождения свинца и кадмия – нейтральный органический комплекс вида [MeL]⁰. Для цинка и никеля характерны как нейтральные, так и положительно заряженные органические комплексы вида [MeL]⁰ и [MeL]ⁿ⁺, положительно заряженные и нейтральные комплексы предположительно образованы с низкомолекулярными продуктами метаболизма водных организмов.

Заключение. В речных водах бореальной зоны преобладающая форма нахождения Fe, Ni, Cu, Zn, Cd и Pb – связанная с органическим веществом. Для Fe и Cu характерны анионные комплексы с высокомолекулярными органическими лигандами вида [MeL]ⁿ⁻. Pb и Cd в основном находятся в нейтральных низкомолекулярными органических комплексах вида [MeL]⁰. Главные формы нахождения Zn и Ni как нейтральные, так и положительно заряженные низкомолекулярные органические комплексы вида [MeL]⁰ и [MeL]ⁿ⁺.

Исследования выполнены при поддержке РНФ (проект № 21–77–10028).

Авторы выражают благодарность следующим сотрудникам кафедры геохимии геологического факультета за содействие в проведении исследований: И.Ю. Николаевой и Д.А. Бычкову.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Добровольский В.В. Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов // Природа. 2004. №. 7. С. 35–39.
- 2. Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны (на примере Северной Карелии и Владимирской Мещёры): Автореф. канд. дисс. М., 2011.
- 3. Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: водавзвешенное вещество-донные отложения речных экосистем // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. – 2001. – №. 62. – С. 1–58.
- Dahlqvist R., Benedetti MF., Andersson K., Turner D., Larsson T., Stolpe B., Ingri J. Association of calcium with colloidal particles and speciation of calcium in the Kalix and Amazon rivers //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2004. – T. 68. – №. 20. – C. 4059– 4075.
- 5. Dahlqvist R., Andersson K., Ingri J., Larsson T., Stolpe B., Turner D. Temporal variations of colloidal carrier phases and associated trace elements in a boreal river //Geochimica et Cosmochimica Acta. 2007. T. 71. №. 22. C. 5339–5354.
- 6. Fytianos K. Speciation analysis of heavy metals in natural waters: A review //Journal of AOAC International. 2001. T. 84. №. 6. C. 1763–1769.
- 7. Gustafsson C., Gschwend P.M. Aquatic colloids: Concepts, definitions, and current challenges //Limnology and Oceanography. 1997. T. 42. No. 3. C. 519–528.
- 8. Gustafsson O., Widerlund A., Andersson P.S., Ingri J., Roos P., Ledin A. Colloid dynamics and transport of major elements through a boreal river brackish bay mixing zone //Marine Chemistry. 2000. T. 71. №. 1–2. C. 1–21.
- 9. Gustafsson J.P. Visual MINTEQ ver. 3.1. 2013. URL: <u>http://vminteq.lwr.kth.se</u> [Дата обращения: 05.10.2022].

FORMS OF HEAVY METALS IN THE RIVER WATERS OF THE BOREAL ZONE DURING THE SUMMER LOW WATER

Rusakova M. – A., Drozdova O. Yu., Lapitsky S.A.

Lomonosov Moscow State University (Lomonosov MSU), Moscow reenkrok@ya.ru

Abstract. The study of the migration process of substances is one of the main tasks of geochemistry. The boreal regions play an important role in the transport of elements from the continents to the ocean at high latitudes. The work is devoted to the study of the forms of finding heavy metals in river waters. The objects of the study were the waters of five rivers located in different areas of the boreal zone.

Determination of metal forms was carried out using a combination of physical (filtration), chemical (ion-exchange chromatography) and calculation methods (Visual MINTEQ).

It was found that for all considered metals, the predominant form of occurrence is associated with organic matter. It was found that for all considered metals, the predominant form of occurrence is associated with organic matter. It was noted that for Fe and Cu, anionic complexes with organic ligands of the [MeL]ⁿ⁻ type predominate. The predominant form of occurrence of Pb and Cd is a neutral organic complex of the [MeL]⁰ type. Zn and Ni are characterized by both neutral and positively charged organic complexes of the form [MeL]⁰ and [MeL]ⁿ⁺. Anionic complexes are presumably formed with high-molecular organic ligands, cationic and neutral, in turn, with low-molecular ones.

Keywords: occurrence forms, heavy metals, complexes with organic ligands, boreal zone

УДК 123.456

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В МОРЯХ РОССИЙСКОЙ АРКТИКИ

Травкина А.В., Горяченкова Т.А., Лигаев А.Н., Володин В.Д., Мясников И.Ю.

ГЕОХИ РАН a travkina@mail.ru

Аннотация. Изучение особенностей распределения и физико-химических форм нахождения радионуклидов в различных экосистемах является актуальной задачей современной радиохимии. Радионуклиды отличаются от своих стабильных изотопов и элементов-аналогов источниками поступления, временем нахождения в экосистемах и крайне низкими концентрациями. Предыдущие исследования показывают, что особенности распространения и степень загрязненности осадков техногенными радионуклидами могут определяться не только уровнями концентраций радиоизотопов, но также и характером их связей с матрицей и степенью мобильности.

Целью настоящей работы являлось изучение особенностей пространственного распределения Cs-137 в различных частях Карского моря, а также форм нахождения Cs-137 и Pu-239 в донных отложениях фоновых районов Карского моря и моря Лаптевых.

В целом из полученных нами данных видно, что Pu-239 в сравнении с Cs-137 в меньшей степени ассоциирован с матрицей в осадках и более мобилен, что хорошо согласуется с результатами предыдущих исследований. Для широтного распределения Cs-137 характерен максимум содержания (до 18 Бк/кг), зафиксированный в эстуарной части реки Енисей.

Ключевые слова: Cs-137, формы нахождения техногенных радионуклидов, арктические моря

В настоящее время имеется ряд данных по распределению в экосистемах радионуклидов, поступающих в природную среду с глобальными радиоактивными выпадениями, продуктами выбросов при различных радиационных авариях, а также в ходе деятельности предприятий ядерного топливного цикла (Kershawet al., 1999) (Vakulovsky et al., 1995). Эти данные показывают, что радионуклиды активно включаются в многочисленные биогеохимические циклы миграции, сопровождающиеся их перераспределением в наземных и водных экосистемах с образованием зон выноса и вторичного накопления на геохимических барьерах. Закономерности и механизмы миграции радионуклидов определяются главным образом формами их поступления и нахождения в среде, а также природными условиями (Pavlotskaya et al., 1970).

Изучение физико-химических форм нахождения радионуклидов и химических элементов само по себе представляет собой сложную задачу. Донные отложения, как и почвы, – многофазные системы, в которых происходит множество физических, химических и биологических процессов. Помимо этого, существует некая условность методов изучения природных форм нахождения химических элементов и радионуклидов, которые в основном реализуют принцип селективного выщелачивания с усилением агрессивности каждой последующей стадии химической обработки.

Целью настоящей работы является выявление особенностей пространственного распределения Cs-137 в районах с различными обстановками осадконакопления, а также форм нахождения Cs-137 и Pu-239 в донных отложениях Карского моря и моря Лаптевых.

Материалы и методы

Районы отбора проб донных осадков и удельные активности Cs-137 приведены в таблице 1.

экспедиция	Номер станции	Широта, с.ш.	Долгота, в.д.	Район	Активность Cs-137, Бк/кг
66-й рейс	5297	70°11,7′	057° 32,9′	Пролив Карские	1.2
НИС «Академик				ворота	
Мстислав					
Келдыш»,					
2016 г					
	5326	72°09,9′	074°17,7′	Обская губа	7.7
	5332	74°15,9′	075°29,2′	Карское море	0.5
	5343	72°05,6′	081°28,9′	Енисейский залив	18.0
	5349	74°17,9′	078°38,0′	Карское море	10.5
	5364	75°38,3′	063°37,4′	Новая Земля, залив	4.6
				Благополучия	
	5385	74°30,8′	059°24,0′	Новая Земля, залив	2.1
				Ога	
	5394	72°20,8′	057°52,7′	Новоземельская	5.3
				впадина	
69-й рейс	5591			Море Лаптевых	7.4
НИС «Академик				1	
Мстислав		75°41,2′	115°45,5′		
Келдыш»,					
2017 г.					
	5596	74°25,0′	130°49,8′	Море Лаптевых	2.1

Габлина 1	. Коорлинаты	станний	отбора	проб и	активность	Cs-137
гаолица і	• координаты	станции	0100pa	mpoo n	animbilocib	C3-137

Пробы донных осадков (мощностью 2 см) отбирали с помощью бокскоррера. Образцы высушивались в сушильном шкафу при температуре 60⁰C до постоянной массы и гомогенизировались для проведения прямых гамма – спектрометрических исследований.

Содержание Cs-137 определяли по линии 661,6 кэВ с помощью гамма-спектрометра с полупроводниковым детектором из особо чистого германия 70×25 мм (Canberra Ind) с программным обеспечением Genie 2000 (Canberra Ind.).

Для изучения форм нахождения Pu-239 образцы осадков измельчались в фарфоровой ступке, пропускались через сито с диаметром пор 1 см. Навески образцов помещались в химические стаканы и заливались морской водой в соотношении осадок: вода = 1:5. В каждый стакан в жидкую фазу вносилась аликвота концентрированного раствора Pu-239 объемом 0,1 мл. В течение 60 дней проводилось периодическое перемешивание твердой и жидкой фаз, затем жидкую фазу отфильтровывали. Донные отложения после удаления жидкой фазы просушивали на воздухе при постоянном перемешивании. После доведения донных отложений до воздушно-сухого состояния отбирали навеску массой 1 г для выделения форм нахождения плутония.

Для выделения суммарного содержания подвижных форм радионуклидов применялась экстракция образцов осадков в 6 М растворе HCl, остаточная фракция, вскрывающая кристаллические компоненты донного осадка, извлекалась путем полного кислотного разложения.

Последующее выделение Pu-239 после фракционирования проводили из 8М азотнокислого раствора методом концентрирования и радиохимической очистки на хроматографической колонке, заполненной анионитом DOWEX 1X8 100 – 200 mesh. Химический выход плутония определяли по внесенной в образец метке Pu-242. Активность изотопов плутония измеряли альфа-спектрометрически после приготовления счетных мишеней методом электроосаждения на диске из нержавеющей стали при токе 1 А в течение 2 часов. Готовый препарат отжигали в пламени горелки докрасна (Travkina et al., 2017)

Результаты и обсуждение

Из литературных данных известна оценка общего запаса техногенных радионуклидов в Карском море. Запас в водной толще Карского моря для Cs-137 составляет для открытой части 0,3 – 3,7 кБк/м², для донных осадков 0,1 – 1 кБк/м². В эстуарии Енисея величины существенно выше и в осадках достигают 5,3 кБк/м². При этом величина глобальных выпадений для соответствующих широт составляет 0,7 кБк/м² для ¹³⁷Cs. На акваториях и водосборных площадях моря Лаптевых отсутствуют прямые локальные источники техногенных радионуклидов. Их уровни и динамика концентраций в водной среде моря Лаптевых в настоящее время изучены недостаточно (Matishov et al., 2019). Техногенные радионуклиды поступают сюда с морскими течениями из Карского моря через пролив Вилькицкого и вдоль северо-восточной окраины архипелага Северная Земля.

Величины удельной активности Cs-137 в поверхностном слое осадков, изученных в данной работе, лежат в пределах. 0,5 – 18 Бк/кг (Таблица 1), что в целом сопоставимо со средними фоновыми значениями техногенной активности, характерными для арктических морей. Наибольшие уровни концентрации Cs-137 (ст. 5343–18 Бк/кг) обнаружены в осадках из енисейского залива. Эстуарные части сибирских рек, в том числе Енисея, представляют собой зоны мощных маргинальных фильтров, в которых активно происходят процессы коагуляции коллоидного и взвешенного вещества, включая техногенное загрязнение. Несмотря на то, что современное загрязнение техногенными радионуклидами арктических морей носит в основном глобальный характер, вынос реками огромного количества вещества и его осаждение в зоне смешения играет в данном случае решающую роль в накоплении Cs-137 осадками.

Результаты проведения последовательной экстракции техногенных радионуклидов представлены в таблице 2.

Номер станции	Район	Фракция1 (лабильные компоненты), %		Фракция2 (кислотное разложение), %		
		Pu-239	Cs-137	Pu-239	Cs-137	
Ст. 5591	Море Лаптевых	58	23	42	77	
Ст. 5596	Море Лаптевых	45	11	55	89	
Ст. 11/09	Карское море	60	25	40	75	
Ст. 11/12	Новая Земля, залив	54	35	46	65	
	Седова					

Таблица 2. Относительное содержание изотопов Pu-239 и Cs-177 в мобильной форме (Фракция1) и фиксированной форме (Фракция2).

Из прошлых исследований известно, изотопы плутония в целом уступают Cs-137 по содержанию в нерастворимом состоянии в продуктах выпадений, проявляя при этом более сильную склонность к переходу из частиц в раствор. Кроме того, в связи с более сложной

химией плутония по сравнению с цезием, он проявляет большее разнообразие физикохимических форм в природной среде.

Важным фактором, определяющим подвижность радионуклидов в окружающей среде, является состояние окисления. Плутоний может присутствовать в окружающей среде одновременно в четырех состояниях окисления, из которых наиболее устойчивыми в природных условиях являются Pu(IV) и Pu(V). Возможность существования нескольких состояний окисления плутония одновременно в одной и той же системе, а также возможность их легкого перераспределения обуславливает разнообразие физикохимических форм этого элемента и путей его миграции в природе.

Изотопы плутония преимущественно связаны со смешанными гидроксидами / оксидами железа и марганца, а также с органическими компонентами. Cs-137 взаимодействует с осадком в основном посредством ионного обмена, адсорбции или комплексообразования на поверхности глинистых минералов, фиксации и их межслоевом пространстве. В последнем случае при проведении процедуры последовательного выщелачивания образца, Cs-137 оказывается в остаточной фракции.

Это объясняет полученные нами результаты, говорящие о том, что большая часть (в среднем около 80 %) цезия прочно связана с осадками. Полученные данные по выделению различных форм плутония из морских осадков Карского моря и моря Лаптевых показали, что около 50 % Ри-239 находится в прочно связанной / фиксированной форме. Это в целом согласуется с литературными данными, говорящими о том, что для плутония характерно сродство к органоминеральным соединениям и смешанным оксидам Fe, Mn и Al разной степени окристаллизованности.

В целом формы нахождения техногенных радионуклидов в природной среде могут изменяться от труднорастворимых (например, продукты глобальных выпадений или горячие частицы) до легкорастворимых. Во втором случае геохимические свойства среды играют важнейшую роль в процессах перераспределения, миграции и накопления радионуклидов в различных компонентах экосистем.

Источники финансирования: госзадание ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Kershaw P.J., McCubbin D., Leonard K.S. Sci. Tot Environ. 1999. V.237/238, P. 119–132.
- Vakulovsky S.M., Kryshev I.I., Nikitin A.I.J. Environ. Radioact. 1995. V. 29. N. 3. P. 225– 236.
- 3. Matishov G.G., Kasatkina N.E., Usyagina I.S. TECHNOGENIC RADIOACTIVITY OF WATERS IN THE CENTRAL ARCTIC BASIN AND ADJACENT WATER AREAS. Doklady Earth Sciences. 2019. v. 485. № 1. C. 288–292.
- 4. Pavlotskaya, F.I., Tyuryukanova, E.B., Baranov, V.I.: Global Distribution of Radioactive Strontium over the Earth's Surface. Nauka, Moscow (1970)
- 5. Travkina, A.V., Goryachenkova, T.A., Borisov, A.P., Ligaev, A.N., Novikov, A.P. Monitoring the environmental contamination of Kara Sea and shallow bays of Novaya Zemlya. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017, 311(3), p. 1673–1680

DISTRIBUTION OF TECHNOGENIC RADIONUCLIDES IN THE SEAS OF THE RUSSIAN ARCTIC

Travkina A.V., Goryachenkova T.A., Ligaev A.N., Volodin V.D., Myasnikov I. Yu.

GEOKHI RAS

a_travkina@mail.ru

Abstract. The study of the distribution features and speciation of radionuclides in various ecosystems is an urgent task of modern radiochemistry. Radionuclides differ from their stable isotopes and analog elements by sources of entry, time spent in ecosystems and extremely low concentrations. Previous studies show that the distribution features and the degree of contamination of precipitation with technogenic radionuclides can be determined not only by the levels of radioisotope concentrations, but also by the nature of their connections with the matrix and the degree of mobility.

The purpose of this work was to study the features of the spatial distribution of Cs-137 in various parts of the Kara Sea, as well as the forms of Cs-137 and Pu-239 in the bottom sediments of the background areas of the Kara Sea and the Laptev Sea.

In general, it can be seen from the data obtained by us that Pu-239, in comparison with Cs-137, is less associated with the matrix in precipitation and is more mobile, which is in good agreement with the results of previous studies. The latitudinal distribution of Cs-137 is characterized by a maximum content (up to 18 Bq/kg) recorded in the estuarine part of the Yenisei River.

Keywords: Cs-137, speciation of technogenic radionuclides, arctic seas

УДК 550.4.02

ПОВЕДЕНИЕ УРАНА В ЭКСПЕРИМЕНТАХ ПО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ ПОРОД ВОЛЬФРАМОВЫХ И ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАБАЙКАЛЬЯ

Эпова Е.С., Еремин О.В.

Институт природных ресурсов, экологии и криологии (ИПРЭК СО РАН) apikur1@ya.ru

Аннотация. Выщелачивание урана из руд месторождений золота (Балейское рудное поле, Новоширокинское и месторождение Любовь) и вольфрама (Антонова Гора, Букука, Шерловая Гора) проводилось фильтрацией сернокислотными растворами (pH=2). Уровни концентраций урана в фильтратах хорошо коррелируют с его содержанием в рудах вольфрамовых месторождений. Для золоторудных месторождений прямая корреляция не выявлена. Это, вероятно, обусловлено составом минеральных фаз, содержащих уран, по-разному реагирующих на воздействие сернокислых растворов. В целом динамика извлечения урана во всех экспериментах характеризуется максимальными концентрациями в первых порциях фильтрата, со временем уменьшаясь до постоянных значений (при времени фильтрации около 100 мин).

Ключевые слова: уран, экспериментальное моделирование, сернокислотное выщелачивание, месторождения вольфрама, золоторудные месторождения

Введение

В Забайкалье отмечены повышенные содержания урана в рудничных водах многих месторождений (Еремин и др. 2018; Glukhova et al., 2018; Замана и др., 2021).

Окисление сульфидсодержащих руд при доступе воды и кислорода воздуха приводит к образованию серной кислоты и формированию кислого рудничного дренажа, являющегося активным химическим агентом, преображающим геохимическую обстановку территории путем выноса ряда элементов из состава пород и руд, в том числе и урана (Bhavya et al., 2023).

Экспериментальное моделирование процессов окисления позволяет оценить степень выноса урана при взаимодействии сульфидсодержащих руд и пород с кислыми рудничными растворами. Поскольку для Забайкальского края характерна ураноносность многих горнорудных регионов, проведение экспериментов по выщелачиванию урана позволяет оценить интенсивность выноса и выявить зависимости от его содержания в рудах.

Материалы и методы

Выщелачивание урана из руд месторождений золота (Балейское рудное поле, месторождения Новоширокинское и Любовь) и вольфрама (Антонова Гора, Букука, Шерловая Гора) проводилось следующим экспериментальным методом. Руды измельчались, просеивались и для экспериментов отбирался класс -1÷+0,5 мм. Навески промывались дистиллированой водой от пыли, высушивались в сушильном шкафу при температуре 45 °C, затем по 40 г. руды помещались в шприцы 20 мл, на выходе для фильтрации мелких частиц добавлен фильтр «красная лента». Выщелачивание производилось сернокислотным раствором pH=2, для его подачи использовался перистальтический насос, скорость протекания раствора через навеску 4 мл/мин. Соотношение т: ж=1:10, фильтрат отбирался по 40 мл. Анализ руд и конечных растворов проводился в аккредитованной лаборатории СЖС «Восток Лимитед» методом масспектрометрии с индукционно связанной плазмой.

Обсуждение результатов

Результаты экспериментов представлены в (Табл. 1). Динамика выщелачивания урана представлена на (рис. 1, 2).

Таблица 1. Соотношение концентраций урана в рудах месторождений и в экспериментальных растворах.

Месторождение	Содержание U в руде, г/т	С _{max/min} в фильтрате, мкг/л	Медиана	Среднее значение	Ошибка среднего	Стандарт ное отклоне- ние	
		Золотору	дные				
Балейское	0.6	30/2.92	5.73	8.4	±2.14	6.77	
(малосульфидная)							
Балейское	2.9	39.9/2.25	3.27	6.9	± 2.97	9.4	
(окисленная)							
Любовь	2.21	1.29/0.05	0.17	0.3	± 0.04	0.32	
Новоширокинско	0.1	2.51/0.21	0.35	0.61	±0.13	0.58	
e							
	Вольфрамовые						
Антонова Гора	0.55	1.77/0.05	0.13	0.26	±0.09	0.4	
Букука	1.61	28/1.65	3.81	6.11	±1.47	6. 55	
Шерловая Гора	11.9	223/53.4	67.55	88.07	±17.4	55.1	



Рис. 1. Выщелачивание урана из руд месторождений вольфрама (Антонова Гора, Букука, Шерловая Гора).

Рис. 2. Выщелачивание урана из золоторудных месторождений Забайкалья (Балейское, Новоширокинское, Любовь). Содержания урана в рудах месторождений вольфрама превышают кларк земной коры 2 г/т (Ярошевский, 2006) только в образцах месторождения Шерловая Гора – 11,9 г/т. Средние значения концентраций урана в фильтратах (табл. 1) хорошо коррелируют (коэффициент корреляции R= 0.99) с его содержаниями в рудах вольфрамовых месторождений (рис. 3).



Рис. 3. Уравнение линейной корреляции содержаний урана в рудах вольфрамовых месторождений со средними значениями в экспериментальных фильтратах (табл. 1).

Содержания урана в пробах золоторудных месторождений не превышают кларка земной коры за исключением окисленных балейских руд (Табл. 1). Кофициент корреляции содержаний урана в рудах со средними значениями концентраций в экспериментальных фильтратах составляет величину R=0.13, что показывает отсутствие прямой зависимости между этими величинами. Так, например, при довольно низких содержаниях в новоширокинских и балейских малосульфидных рудах (0,1 и 0,6 г/т, соответственно) в фильтратах концентрации значительно отличаются: от 2,5 мкг/л при выщелачивании новоширокинских руд до 30 мкг/л для балейских. Это, скорее всего обусловлено составом урансодержащих минеральных фаз и их устойчивостью к воздействию сернокислых растворов.

В целом динамика извлечения урана во всех экспериментах характеризуется максимальными концентрациями в первых порциях фильтрата, со временем уменьшаясь до постоянных значений (при времени фильтрации около 100 мин).

Проведённые эксперименты показали потенциальную активность выноса урана в зонах аэрации сульфидных месторождений и вероятность его попадания в природные воды в формах хорошо растворимых сульфатных и карбонатных комплексов уранила (Langmuir, 1978). Это может приводить к его включению в биогеохимические цепи. Например, установлено, что в волосах детей, проживающих в пгт Шерловая Гора, содержание урана значительно выше уровня фоновых показателей (Михайлова и др., 2023).

Источники финансирования: Работа поддержана РНФ (22–27–00281).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Bhavya R., Sivaraj K., Elango L. Assessing the Baseline Uranium in Groundwater around a Proposed Uraninite Mine and Identification of a Nearby New Reserve //Minerals. 2023. 13. 157.
- Glukhova L.B., Frank Y.A., Danilova E.V., Avakyan M.R., Banks D., Tuovinen O.H., Karnachuk O.V. Isolation, characterization, and metal response of novel, acid-tolerant Penicillum spp. from extremely metal-rich waters at mining site in Transbaikal (Siberia, Russia) //Microbial Ecology. 2018. V. 76. P. 911–924.
- 3. Langmuir D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits //Geochim. Cosmochim. Acta 1978. 42. 547–569.
- 4. Еремин О.В., Эпова Е.С., Филенко Р.А., Русаль О.С., Бычинский В.А. Использование цеолитовых пород в извлечении металлов из рудничных вод//Физикотехнические проблемы разработки полезных ископаемых. 2017. № 5. С. 131–140.
- 5. Еремин О.В., Юргенсон Г.А., Эпова Е.С. Термодинамическая модель окисления сульфидных руд месторождения Новоширокинское (Восточное Забайкалье) // Геосферные исследования 2018. № 3, с. 43–50.
- Замана Л.В., Таскина Л.В., Аскаров Ш.А. Уран и торий в водах горнорудных объектов золоторудных месторождений Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье)/ В сборнике: Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. Материалы VI Международной конференции. В 2-х томах. Томск, 2021. С. 194–199.
- Михайлова Л.А., Барановская Н.В., Бондаревич Е.А., Витковский Ю.А., Жорняк Л.В., Эпова Е.С., Ерёмин О.В., Нимаева Б.В., Агеева Е.В. Определение элементного гомеостаза детского населения Забайкальского края методом многоэлементного инструментального нейтронно-активационного анализа // Гигиена и санитария. 2023; 102(2) с. 123–131
- 8. Ярошевский А.А. Распространённость химических элементов в земной коре // Геохимия, 2006, 1, 54–62.

URANIUM BEHAVIOUR IN ROCK LEACHING EXPERIMENTS ON TUNGSTEN AND GOLD DEPOSITS IN TRANSBAIKALIA

Epova E.S., Eremin O.V.

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology (IPREC SB RAS) apikur1@ya.ru

Abstract. Uranium leaching from ores of gold deposits (Baleyskoye ore field, Novoshirokinskoye and Lyubov deposit) and tungsten deposits (Antonova Gora, Bukuka, Sherlovaya Gora) was performed by filtration with sulfuric acid solutions (pH=2). Levels of uranium concentrations in filtrates correlate well with its content in ores of tungsten deposits. For gold ore deposits no direct correlation was revealed. This is probably due to the composition of mineral phases containing uranium, which react differently to the effects of sulfuric acid solutions. In general, the dynamics of uranium recovery in all experiments is characterized by maximum concentrations in the first portions of the filtrate, decreasing over time to constant values (with a filtration time of about 100 min).

Key words: uranium, experimental modelling, sulphuric acid leaching, tungsten deposits, gold deposits.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

УДК 542.61

РАЗЛОЖЕНИЕ ТИТАНОНОСНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ КОКШАРОВСКОЙ ИНТРУЗИИ УЛЬТРАБАЗИТОВ (ПРИМОРЬЕ) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМЕСИ ГИДРОДИФТОРИДА И СУЛЬФАТА АММОНИЯ

Молчанов В.П.¹, Медков А.И.², Юдаков А.А.²

¹Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток ²Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, vpmol@mail.ru

Аннотация. На юге Дальнего Востока открыт новый перспективный тип комплексных руд, связанных с интрузиями ультрабазитов. На примере одного из этих объектов, Кокшаровского месторождения, исследованы возможности извлечения полезных компонентов из титаномагнетитовых руд с применением приемов пиро-гидрометаллургии. В результате выполненного эксперимента было изучено твердофазное взаимодействие титансодержащего минерального сырья со смесью сульфата аммония с гидродифторидом аммония в температурном интервале до 430°C. Установлено, что в интервале температур до 200°C протекает процесс фторирования компонентов минерального сырья NH4HF2 с разрушением кристаллической структуры минералов и образованием фторидов металлов или их комплексных фтораммониевых соединений, на второй стадии при повышении температуры до 350°C происходит сульфатизация полученных соединений с образованием растворимых сульфатов металлов. Водное выщелачивание продукта обработки титансодержащего минерального сырья смесью NH4HF2 с $(NH_4)_2SO_4$ при температуре 330–430⁰С и соотношении реагентов концентрат: NH₄HF₂: (NH₄)₂SO₄ = 1:2.5:5 позволяет минеральное сырье полностью перевести в раствор. Полученный опыт переработки титаномагнетитовых руд поможет более обоснованно наметить пути освоения дальневосточных месторождений с соблюдением принципов рационального природопользования и охраны окружающей среды.

Ключевые слова: Приморье, ультрабазиты, ильменитовые руды и россыпи, титан, технология переработки, гидродифторид аммония, сульфат аммония

Разложение минералов с целью извлечения компонентов в раствор является важным этапом определения элементного состава и проведения комплексной переработки минерального сырья. Для этого используются различные методы вскрытия образцов, например, кислотное растворение в открытых сосудах или в автоклавах, сплавление со щелочными агентами с последующим выщелачиванием и т. д. Эти способы характеризуются высокой степенью нагрузки на окружающую среду (загрязнение вредными выбросами в случае использования концентрированных минеральных кислот, концентратов соды, едкого натра и других щелочных реагентов). В связи с этим особый интерес представляет исследование возможности использования новых реагентов, обеспечивающих наряду с разложением минерального сырья снижение вредных отходов.

Значительным достижением последних лет в методах разложения минерального сырья является использование таких реагентов как фторид или гидродифторид аммония (Khanchuk et al., 2020; Zhang et al., 2019). В отличие от кислотного вскрытия, при котором температура процесса ограничивается температурой кипения раствора, фторирование образцов сухими солями можно проводить при температурах до 200–230⁰C в открытых сосудах, что позволяет значительно увеличить скорость и полноту фторирования. В результате взаимодействия минералов, входящих в состав горных пород, образуется ряд растворимых в воде комплексных фтораммониевых соединений металлов (таких как

железо, алюминий, титан, цирконий и др.) и кремния и практически нерастворимые фториды кальция, магния и редкоземельных элементов (РЗЭ), которые переводят в раствор путем обработки минеральными кислотами. С другой стороны, малорастворимые фториды могут быть переведены в более растворимые сульфаты твердофазным взаимодействием с сульфатом аммония (Zhumashev et al., 2019).

Объектом исследования выбрана проба титаномагнетитовой руды Кокшаровского массива базит-ультрабазитов, расположенного в густонаселенном районе юга Дальнего Востока с развитой инфраструктурой, обеспечивающей использование современных методов добычи и извлечения полезных ископаемых. Основным рудным компонентом пробы по данным рентгенофазового анализа является титаномагнетит nFeTiO₄·(1-n) Fe₃O₄, который наблюдается в виде мелких округлых зерен нарушенных октаэдров и остроугольных обломков и представляет собой твердый раствор с изоморфным вхождением титана в решетку магнетита. Наряду с титаномагнетитом в каменном материале присутствует ильменит (FeTiO₃), который часто образует зерна с хорошо выраженными кристаллографическими формами в виде тонких пластинок. Содержание основных компонентов в горной породе по данным рентгенофлуресцентного анализа в пересчете на оксиды составило (мас. %): SiO₂-33,0; TiO₂-8,8; Al₂O₃-3,6; Fe₂O₃-17,7; FeO – 11,7; MgO – 11,3; CaO – 14,2.

В качестве реагентов для разложения исследуемого минерального сырья использовали гидродифторид аммония NH4HF2 марки «х.ч.», сульфат аммония (NH4)2SO4 марки «х.ч.» и концентрированную азотную кислоту HNO₃ марки «х.ч.». Кислородсодержащие соединения переходных и многих непереходных элементов при взаимодействии с гидродифторидом аммония образуют фторо- или оксофторометаллаты аммония, которые в силу своих физико-химических свойств обеспечивают растворимость продуктов и позволяют при последующем выщелачивании продукта обработки водой основную часть комплексных солей перевести в раствор. Это свойство NH4HF2 использовано в методике, включающей смешение навески анализируемого образца с NH₄HF₂ в соотношении 1:1-6, нагревание полученной смеси в течение 1-6 часов, далее растворение полученного продукта в азотной кислоте, упаривание раствора досуха и повторное растворение в азотной кислоте при нагревании в течение 6 часов. Эта методика была успешно применена для растворения ряда геологических проб. В то же время отмечены случаи не полного растворения профторированных образцов, содержащих алюминий, из-за пассивации фтором поверхности гиббсита, а также некоторых образцов, содержащих щелочноземельные и редкоземельные элементы.

Следует отметить, что, например, флюорит не только практически не растворим в воде, но и ограниченно растворим в растворах азотной кислоты. Аналогичным образом могут вести себя другие малорастворимые фториды, например, магния и РЗЭ. С другой стороны, авторами ранее было отмечено, что твердофазное взаимодействие фторидов кальция и РЗЭ с сульфатом аммония при температуре $350-400^{\circ}$ С приводит к образованию более растворимых, чем фториды, сульфатов этих элементов. С учетом этого было проведено сравнение степени разложения исследуемых геологических образцов и перевода входящих в их состав компонентов в раствор с использованием, с одной стороны, NH4HF₂, а с другой стороны, с использованием смеси NH4HF₂ с (NH4)₂SO₄.

Из полученных в результате эксперимента данных следует, что при обработке минерального сырья NH₄HF₂ профторированная титансодержащая руда значительно хуже растворяется в азотной кислоте без предварительного выщелачивания водой.

Более полное растворение руды достигается при обработке руды смесью гидродифторида и сульфата аммония с выдержкой сначала при 190 и затем при 350°С. Такой режим выбран на основании анализа термического поведения смеси гидродифторида и сульфата аммония.

Термогравиметрическое исследование показало, что нагревание смеси NH₄HF₂ и (NH₄)₂SO₄ сопровождается термическим разложением в температурном интервале 125-430[°]С и практически полным переходом продуктов в газовую фазу. Первый эндотермический эффект на приведенной термограмме относится к плавлению NH₄HF₂ (t_{пл}=126,2⁰C). При дальнейшем нагревании смеси наблюдается убыль массы, которая в температурном интервале 126-200°С обусловлена незначительным испарением NH₄HF₂, а затем выше 200°С протекает разложение сульфата аммония с выделением аммиака NH₃ и образованием гидросульфата аммония NH4HSO4. Продукт, выделенный при 220°C, по данным рентгенофазового анализа представлял собой смесь (NH₄)₂SO₄, NH₄HF₂ и NH₄HSO₄. В температурном интервале 220–280⁰С протекают два эндотермических эффекта, которые накладываются друг на друга: кипение NH_4HF_2 ($t_{KUII} = 238^{\circ}C$), сопровождающееся разложением на NH₃ и HF, и плавление NH₄HSO₄ ($t_{nn} = 251^{\circ}C$). Дальнейшее повышение температуры сопровождается еще двумя эндотермическими протекающими с максимальной скоростью при 330 и 425°С эффектами, И обусловленными ступенчатым разложением гидросульфата аммония NH4HSO4 на серный ангидрид, аммиак и воду.

Анализ состава промежуточных соединений, полученных при нагревании смеси гидродифторида и сульфата аммония с рудой показал, что по данным рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов сначала в интервале температур до 200⁰С протекает процесс фторирования компонентов руды по следующим схемам:

 $TiO_2 + 3NH_4HF_2 \rightarrow (NH_4)_2TiF_6 + NH_3 + 2H_2O;$

 $CaO + NH_4HF_2 \rightarrow CaF_2 + NH_3 + H_2O;$

 $Fe_2O_3 + 6NH_4HF_2 \rightarrow 2(NH_4)_3FeF_6 + 3H_2O;$

 $SiO_2 + 3NH_4HF_2 \rightarrow (NH_4)_2SiF_6 + NH_3 + 2H_2O;$

 $Al_2O_3 + 6NH_4HF_2 \rightarrow 2(NH_4)_3AlF_6 + 3H_2O.$

Далее при повышении температуры до 350°С происходит термическое разложение фтораммониевых комплексов металлов на менее насыщенные NH₄F соединения с выделением в газовую фазу NH₃ и HF и обесфторивание фторида кальция при взаимодействии с гидросульфатом аммония в расплаве этого реагента с переводом его в двойной сульфат по уравнению:

 $2CaF_2 + 3NH_4HSO_4 \rightarrow (NH_4)_2Ca_2(SO_4)_3 + NH_3\uparrow + 4HF\uparrow$.

Повышение температуры выше 350⁰С приводит к разложению двойного сульфата (NH₄)₂Ca₂(SO₄)₃ с образованием сульфата кальция CaSO₄ и выделением в газовую фазу серного ангидрида, аммиака и воды.

Анализ собранных возгонов показал, что на этой стадии в возгон переходят фториды аммония, выделяющиеся согласно приведенным уравнениям, которые могут быть собраны и в дальнейшем использованы в обороте, и сублимирует гексафторосиликат аммония (NH₄)₂SiF₆ (T_{cy6} =319⁰C), который, как показало исследование, в данных условиях не вступает в реакцию взаимодействия с NH₄HSO₄.

Проведенное исследование показало, что по аналогичным схемам протекает сульфатизация и других элементов. Например, в случае присутствия в минеральном сырье титана, железа или алюминия взаимодействие со смесью NH₄HF₂ и (NH₄)₂SO₄ протекает с образованием хорошо растворимых в воде двойных солей (NH₄)₂TiO(SO₄)₂, NH₄Fe(SO₄)₂ или (NH4)2Fe2(SO4)3 и NH4Al(SO4)2. Фториды РЗЭ, как показало исследование, выполненное на индивидуальных соединениях, при взаимодействии с сульфатом аммония подвергаются сульфатизации с образованием двойных также солей состава (NH₄)₃Ln(SO₄)₃. Таким образом, в результате взаимодействия профторированных NH₄HF₂ компонентов минерального сырья с сульфатом аммония в интервале температур 300-430°С образуются более растворимые в воде соединения, в частности, вместо мало растворимых фторидов кальция, магния и РЗЭ образуются растворимые сульфаты этих металлов.

Для иллюстрации вышесказанного использован процесс твердофазного взаимодействия ильменит-титаномагнетитовая руда Кокшаровского массива со смесью NH₄HF₂ с (NH₄)₂SO₄ и последующим выщелачиванием продукта взаимодействия водой. При этом полного растворения пробы не происходит. В нерастворимом остатке по данным рентгенофазового анализа присутствует магнетит Fe₃O₄, что, по мнению авторов, объясняется положительными значениями изменения энергии Гиббса процесса фторирования титаномагнетита гидродифторидом аммония. Полное растворение продукта взаимодействия этом случае наблюдается только после лополнительного в выщелачивания раствором азотной кислоты.

Сравнительный анализ результатов, полученных ранее при различных условиях обработки титансодержащего минерального сырья, показывает, что использование смеси гидродифторида с сульфатом аммония позволяет более полно вскрывать минеральное сырьё по сравнению с использованием только гидродифторида аммония и, соответственно, более полно переводить полученный продукт при водном выщелачивании в раствор. Эффект использования смеси NH₄HF₂ с (NH₄)₂SO₄ достигается благодаря тому, что NH₄HF₂ способен эффективно разрушать кристаллическую решетку минералов, в том числе, силикатных, разрывая связи Si-O, но при этом могут образовываться малорастворимые фториды некоторых элементов, а (NH₄)₂SO₄ переводит их в сульфаты. Необходимо отметить, что для силикатных пород при этом в возгон удаляется основная масса кремния, что, в свою очередь, снижает массу растворимых твердых веществ в конечном анализируемом растворе.

В результате выполненного эксперимента было изучено твердофазное взаимодействие титансодержащего минерального сырья со смесью сульфата аммония с гидродифторидом аммония в температурном интервале до 430° С. Установлено, что в интервале температур до 200° С протекает процесс фторирования компонентов минерального сырья NH₄HF₂ с разрушением кристаллической структуры минералов и образованием фторидов металлов или их комплексных фтораммониевых соединений, на второй стадии при повышении температуры до 350° С происходит сульфатизация полученных соединений с образованием растворимых сульфатов металлов. Водное выщелачивание продукта обработки титансодержащего минерального сырья смесью NH₄HF₂ с (NH₄)₂SO₄ при температуре $330-430^{\circ}$ С и соотношении реагентов концентрат: NH₄HF₂: (NH₄)₂SO₄ = 1:2.5:5 позволяет минеральное сырье полностью перевести в раствор.

Предлагаемые технические решения по извлечению полезных компонентов из титаномагнетитовых руд Кокшаровского массива с соблюдением принципов рационального природопользования и экологической безопасности являются лишь первым шагом в освоении полезных ископаемых юга Дальнего Востока России. Очевидно, что дальнейшие исследования необходимо проводить в направлении углубления степени переработки, что позволит снизить затраты на получение отдельных продуктов и обеспечить более высокую эффективность производства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23–17–00093 (https://rscf.ru/project/23–17–00093).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Khanchuk A. I, Molchanov V.P., Medkov M.A. // Doklady Chemistry. 2020. V. 491. № 2. P. 65–67. https://doi:10.1134/S0012500820040011.
- 2. Zhang W and Hu Z. // Spectrochimica Acta Part B. 2019. V. 160. P. 105690. https://doi: 10.1016/j.sab.2019.105690.
- 3. Zhumashev K., Narembekova A., Katrenov B.B. // Bulletin of the Karaganda University. «Chemistry» series. 2019. V.3. №.95. P. 83–87. https://doi:10.31489/2019ch3/83–87.

DECOMPOSITION OF TITANIUM-BEARING MINERAL RAW MATERIALS OF THE KOKSHAROV INTRUSION OF ULTRABASITES (PRIMORYE) USING A MIXTURE OF HYDRODIFLUORIDE AND AMMONIUM SULFATE

Molchanov V.P.¹, Medkov M.A.², Yudakov A.A².

¹Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, ²Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok vpmol@mail.ru

Abstract: A new promising type of complex ores associated with ultrabasite intrusions has been discovered in the south of the Far East. On the example of one of these objects, the Koksharovsky deposit, the possibilities of extracting useful components from titanomagnetite ores using pyrohydrometallurgy techniques are investigated. As a result of the experiment, the solid-phase interaction of titanium-containing mineral raw materials with a mixture of ammonium sulfate with ammonium hydrodifluoride was studied in the temperature range up to 430° C. It has been established that in the temperature range up to 200°C, the process of fluorination of the components of mineral raw materials NH_4HF_2 proceeds with the destruction of the crystal structure of minerals and the formation of metal fluorides or their complex fluoroammonium compounds, in the second stage, when the temperature rises to 350°C, sulfatization of the obtained compounds occurs with the formation of soluble metal sulfates. Aqueous leaching of the product of processing titanium-containing mineral raw materials with a mixture of NH₄HF₂ with (NH₄)₂SO₄ at a temperature of $330-430^{\circ}$ C and the ratio of reagents concentrate: NH₄HF₂: $((NH_4)_2SO_4 = 1:2.5:5$ allows the mineral raw materials to be completely converted into solution. The experience gained in processing titanomagnetite ores will help to more reasonably outline ways to develop Far Eastern deposits in compliance with the principles of rational nature management and environmental protection.

Keywords: Primorye, ultrabasites, ilmenite ores and placers, titanium, processing technology, ammonium hydrodifluoride, ammonium sulfate

УДК 548.527, 54.08, 549–1, 549.08, 548.4, 54.06

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ВЛИЯНИЮ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА РОСТ КРИСТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Пискунова Н.Н.

ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, piskunova@geo.komisc.ru

Аннотация. В целях кристаллогенетической реконструкции процессов роста кристаллов минералов и установления фундаментальных закономерностей роста в наномасштабе, проводится моделирование влияния различных природоподобных факторов на характеристики послойного роста в растворе с помощью атомно-силовой микроскопии.

Направленное воздействие на кристалл 10-нанометровым концом иглы ACM с небольшой силой вызвало возникновение на вершине холмика роста множества дефектов, на которых сформировались протяженные царапины микрометровой ширины. Царапины быстро заросли, однако в дальнейшем на окружающей поверхности произошла флуктуационно-диссипативная перестройка поверхности.

Изучено взаимодействие ступеней роста с частицами низкоадгезивной примеси. Показано, что винтовая дислокация возникла только на одной из множества частиц и предложен механизм ее образования. Он позволяет объяснить парадоксально слабую дефектность ростовой поверхности при значительном количестве захваченных кристаллом твердых примесей.

Проведено сравнение результатов с данными экспериментов без какого-либо специального воздействия.

Изучена морфология поверхности модельных кристаллов в направленном потоке раствора. Скорость подбиралась так, чтобы, несмотря на малое пересыщение, характерное для природных сред, произошла смена послойного механизма роста нормальным.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, микротомография, рост кристаллов, твердые включения, дислокации

Кристаллы минералов в процессе роста контактируют друг с другом и примесями, подвергаются пластическим деформациям, разрушаются, регенерируют, конкурируют друг с другом за питание, ориентируются по потоку и т. д. И если живые картины таких процессов в оптическом диапазоне хоть в какой-то мере известны человеку, то в масштабе элементарной ячейки проследить каждый процесс поэтапно все еще представляется сложной и актуальной задачей. Прямые наблюдения процессов роста и растворения модельных кристаллов и влияния на них различных факторов с помощью высокоразрешающей техники, помимо установления фундаментальных закономерностей и уточнения существующих механизмов, способствовало бы достоверной реконструкции процессов кристаллообразования в схожих природных обстановках. Кроме того, такие наблюдения могли бы стимулировать разработку природоподобных технологий для применения в промышленном выращивании кристаллов.

Единственным современным инструментом, позволяющим вести прямые наблюдения за поверхностью в растворе, является атомно-силовой микроскоп (ACM). С момента его появления предпринимались попытки моделирования специфических факторов, влияющих на рост кристаллов в природе, среди которых кроме роли примесей (Elhadj et al., 2008; Land et al., 1999; Lee-Thorp et al., 2017; Nakada et al., 1999; Poornachary et al., 2008; Capellades et al., 2022; Lucre`ce et al., 2019; Zhong et al., 2018), изучалось влияние бактерий (Davis et al., 2007), пластических деформаций (Lutjes et al., 2021), царапин на ростовой поверхности (Elhadj et al., 2008, Zareeipolgardani et al., 2019) и др. В данной работе представлены результаты изучения отклика растущей и растворяющейся поверхности кристалла на механическое воздействие с небольшой силой (наноиндентирование). Кроме этого, показано изменение кинетических и динамических характеристик послойного роста в области внедрения твердых частиц. Третья часть работы касается изучения наноморфологических особенностей поверхности в направленном потоке недосыщенного и пересыщенного раствора.

Диоксидин (гидроксиметилхиноксилиндиоксид C₁₀H₁₀N₂O₄) кристаллизуется, образуя таблитчатые кристаллы, в моноклинной кристаллической системе: a = 8.795(2), b = 15.745(4), c = 7.994(2) Å, $\beta = 102.29^{\circ}$, V = 1081.58 Å³ (по нашим данным, дифрактометр Shimadzu XRD-6000, излучение – СиКа, внутренний стандарт – Si). Показано, что растворы диоксидина не имеют примесей (использовался масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7700x) и в них при переходе от недосыщения к насыщению не формируются кластеры, которые могут вести себя подобно примесям, блокируя изломы на ступенях (модификация спектрометра ДФС-24 для комбинационного рассеяния (Ломо).

Способ снятия данных с изображений ACM и расчетов тангенциальной скорости ступеней, расстояния между ступенями и средней нормальной скорости участка поверхности, а также флуктуаций всех этих параметров подробно описан в работе (Пискунова, 2022). Суть метода состоит в тщательном сборе координат множества точек на каждой ступени в области сканирования по мере их продвижения и дальнейшей обработке этих данных. В данном эксперименте размер области достаточно «большой» – 50×50 мкм² и данные снимались через каждые 500 нм. Поэтому и точность в латеральной плоскости была грубая – 60 нм. Точность измерений в нормальном направлении не в пример выше – 0.01 нм; таким образом, минимальная измеренная высота ступеньки на диоксидине составила 8±0.1 Å.

Специальное воздействие 10-нанометровым наконечником иглы ACM с небольшой силой на поверхность вызывает появление множества дефектов на поверхности кристалла, и несмотря на то, что раствор слегка пересыщен, посредством растворения на дефектах формируются протяженные царапины микрометровой ширины (Рис. 1). Царапины быстро зарастают, однако, в дальнейшем, например, на вершине спирального холмика такое воздействие спровоцировало гигантские флуктуации кинетических параметров и подтолкнуло систему к самоорганизации путем формирования устойчивых автоколебаний скорости роста. Сравнение этих результатов с экспериментом без специального воздействия, подтвердило, что именно специальное механическое воздействие спровоцировало флуктуационно-диссипативную перестройку поверхности.

В эксперименте по росту кристаллов диоксидина в присутствии микрозерен механической примеси был поэтапно зарегистрирован турмалина в качестве инициированный примесью процесс формирования винтовой дислокации. Наши прямые наблюдения такого процесса в растворе показали, что из более чем тридцати внедрившихся на участке 50×50 мкм частиц, дислокацию вызвала только одна (Рис. 2). Установлено, что только для одной частицы выполнилось условие, когда дислокации возникли еще до полной герметизации полости включения. Нами показано, что внедрение примесей не повлияло на характеристики послойного роста, флуктуации, как и положено, представляли собой небольшое отклонение от основного значения, и в целом сохранялась морфологическая устойчивость. Полученные результаты дали возможность расширить существующее описание механизма формирования дислокации на включении, которое еще в 1984-м году предложил Чернов (Современная кристаллография, 1984). Образование одной или нескольких (скорее всего, пары) дислокаций в непосредственной близости от полости с частицей еще до ее герметизации, присоединение к ним краевых нарушений в момент закрывания полости, гарантирует образование результирующей дислокации после герметизации. Нами показано, что сам факт герметизации включения не вызывает возникновения винтовой дислокации. Возможно, тем, что не каждое включение вызывает критические напряжения еще до полного зарастания, объясняется парадоксально слабая дефектность ростовой поверхности при значительном количестве захваченных кристаллом твердых примесей. Наши микротомографические данные подтверждают, что в свободной от крупных включений рутила части горного хрусталя находится не так много каналов дислокаций. Если эти каналы декорированы примесями, то данный метод хорошо регистрирует их, в противном случае реального разрешения в 2 мкм недостаточно.

На рисунке 2 представлена 3D реконструкция полости включения с частицей, выполненная по данным ACM. Ось винтовой дислокации представлена в виде трубки конечной ширины. Такая реконструкция дает представление о том, как выглядят внутренние стенки полости включения с только что захваченной низкоадгезивной частицей.



Рис. 1. Принцип наноиндентирования поверхности кристалла, растущего в растворе, с помощью зонда ACM. Результат наноиндентирования: а – на вершине растущего холмика, б – на участке слоистого роста, в-на практически гладкой растворяющейся поверхности.



Рис. 2. Последовательные АСМ-изображения процесса врастания инородных частиц (овал на (1)), в грань (100) диоксидина. Отверстия над частицами не зарастают в течение длительного времени (2). Сверху отмечено время от начала эксперимента. На координате одной из частиц возник спиральный холмик (3, 4) со ступенями высотой 0.8 нм. (5) – 3D реконструкция полости включения с частицей (по данным АСМ).

Режим роста хлорида натрия, наблюдаемый нами в экспериментах при небольшом пересыщении – чисто кинетический, а механизм построения поверхности – послойный. Введение направленного потока, несмотря на все еще малое пересыщение, изменило механизм на нормальный. В этом случае то, что раствор перемещался по ходу движения ступеней привело к увеличению амплитуды возмущения (Чернов, 1975). Произошла переориентация холмика роста по потоку, это хорошо видно на изготовленном нами видео. Вообще, феноменологическое описание с помощью АСМ наномасштабных процессов роста и растворения в потоке раствора согласуется с известным из литературы примерами схожих микро- и макромасштабных процессов, подчиняясь общим физическим законам. Например, несмотря на малость участка наблюдения в АСМ по сравнению с диаметром потока, при росте происходит смена доминирующих холмиков роста, и преимущество также переходит к тому, что находится выше по потоку. При растворении наблюдается преимущество растворения тех граней, которые встречают поток, то есть чья симметрия совпадает с симметрией среды в данный момент.

Исследования проводились на оборудовании ЦКП «Геонаука» (Сыктывкар).

По результатам ACM-экспериментов изготовлены видеофильмы в формате MPEG, демонстрирующие рост кристаллов диоксидина в области царапин, нанесенных на его поверхность, в присутствии твердых примесей, а также без каких-либо воздействий. Также смонтированы фильмы, демонстрирующие растворение в области царапины и процесс роста хлорида натрия в направленном потоке. Все 5 фильмов размещены по ссылке:

https://geo.komisc.ru/divisions/laboratory/experimental-mineralogy-laboratory? view=article&id=759:piskunova&catid=189:experimental-mineralogy-laboratory.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Пискунова Н.Н. Изучение процессов самоорганизации на поврежденной поверхности кристалла с помощью атомно-силовой микроскопии // *ЗРМО*. 2022. Ч. СLI. № 5. С. 112–127. https://doi.org/10.31857/S0869605522050069.
- Современная кристаллография. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н. Том 3. М.: Наука. 1980. 407 с. <u>https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-</u> sovremennayakristallografiayaynshteyntom3 pdf

sovremennayakristallografiavaynshteyntom3.pdf.

- 3. Чернов А.А. Устойчивость плоского фронта при анизотропной поверхностной кинетике. В кн. Рост кристаллов. Т. 11. Ереван, 1975. С. 221–230.
- Capellades G., Bonsu J.O., Myerson A.S. Impurity Incorporation in Solution Crystallization: Diagnosis, Prevention, and Control. Cryst. Eng. Comm. 2022. V. 24. P. 1989–2001. <u>http://doi.org/10.1039/D1CE01721G</u>.
- Davis K.J., Nealson K.H., Lüttge A. Calcite and dolomite dissolution rates in the context of microbe–mineral surface interactions. Geobiology. 2007. V. 5. № 2. P. 191–205. <u>http://doi.org/10.1111/j. 1472–4669.2007.00112.x</u>.
- Elhadj S., Chernov A.A., De Yoreo J. Solvent-mediated Repair and Patterning of Surfaces by AFM. Nanotechnol. 2008. V. 19. P. 105304 (1–9). <u>http://doi.org/10.1088/0957– 4484/19/10/105304</u>.
- Land T.A., Martin T.L., Potapenko S., Palmore G.T., De Yoreo J.J. Recovery of Surfaces from Impurity Poisoning During Crystal Growth. Nature. 1999. V. 399. № 3. P. 442– 445.<u>https://www.researchgate.net/profile/T-Land/publication/31961726_Recovery_of_surfaces_from_impurity_poisoning_during_crysta</u>

430

 $\label{eq:links} \underbrace{l_growth/links/0deec53506813b03e500000/Recovery-of-surfaces-from-impurity-poisoning-during-crystal-growth.pdf.}$

- Lee-Thorp J.P., Shtukenberg A.G., Kohn R.V. Effect of Step Anisotropy on Crystal Growth Inhibition by Immobile Impurity Stoppers. Cryst. Growth & Des. 2017. V. 17. № 10. P. 5474–5487. <u>http://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01006</u>.
- Lucre`ce H., Nicoud A., Myerson S. The Influence of Impurities and Additives on Crystallization. In: Handbook of Industrial Crystallization; Myerson, A.S.; Erdemir, D.; Lee, A.Y. Eds. 2019. Ch. 4. P. 115–135. <u>http://doi.org/10.1017/9781139026949.004</u>.
- Lutjes N.R., Zhou S., Antoja-Lleonart J., Noheda B., Ocelík V. Spherulitic and rotational crystal growth of Quartz thin films. Scientific Reports. 2021. V. 11. P. 14888. <u>https://www.nature.com/articles/s41598–021–94147-y</u>.
- Nakada T., Sazaki G., Miyashita S., Durbin S.D., Komatsu H. Direct AFM Observations of Impurity Effects on a Lysozyme Crystal. J. Cryst. Growth. 1999. V. 196. P. 503–510. <u>http://doi.org/10.1016/s0022-0248(98)00875-6</u>.
- Poornachary S.K., Chow P.S., Tan R.B.H. Impurity Effects on the Growth of Molecular Crystals: Experiments and Modeling. Adv. Powder Technol. 2008. V. 19. P. 459–473. <u>http://doi.org/10.1016/s0921-8831(08)60912-7</u>.
- 13. Zareeipolgardani B., Piednoir A., Colombani J. Tuning biotic and abiotic calcite growth by stress. Cryst. Growth & Des. 2019. V. 19. № 10. P. 5923–5928, http://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00944.
- Zhong X., Shtukenberg A.G., Hueckel T., Kahr B., Ward M.D. Screw Dislocation Generation by Inclusions in Molecular Crystals. Cryst. Growth & Des. 2018. V. 18. № 1. P. 318–323. <u>http://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01292</u>.

EXPERIMENTS ON THE INFLUENCE OF DIFFERENT FACTORS ON CRYSTAL GROWTH BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

Piskunova N.N.

IG Komi SC UB of RAS, Syktyvkar, piskunova@geo.komisc.ru

Abstract. In order to reconstruct crystal growth processes of mineral crystals and to establish the fundamental laws of growth on the nanoscale, the influence of various nature-like factors on the characteristics of layer-by-layer growth in solution is simulated by atomic force microscopy.

Directed impact on the crystal with the 10-nanometer tip of the AFM needle with a small force caused the appearance of multiple defects on the top of the growth hill, on which extended micrometer-wide scratches were formed. The scratches quickly overgrew, but a fluctuating-dissipative rearrangement of the surface subsequently occurred on the surrounding surface.

The interaction of the growth steps with low-adhesive impurity particles was studied. It was shown that the helical dislocation appeared only on one of many particles and the mechanism of its formation was proposed. It allows us to explain the paradoxical weak defectiveness of the growth surface with a considerable amount of solid impurities captured by the crystal.

The results are compared with the experimental data without any special impact.

The surface morphology of model crystals in a directed flow of solution was studied. The velocity was chosen so that, despite the low supersaturation typical for natural media, the layerby-layer growth mechanism was replaced by the normal one.

Keywords: atomic force microscopy, microtomography, crystal growth, solid inclusions, dislocations
Акинфиев Н.Н	177
Алексеев В.А.	
АмелинИ.И	
Андрющенко Н.Д.	
Антоновская Т.В	
Аранович Л.Я	
Асафов Е.В.	
Ахмеджанова Г.М.	201, 205
Бадюков Д.Д.	
Базилевский А.Т.	
Балабин А.И.	
Балицкая Л.В	
Балицкий В.С.	149, 188, 213
Баренбаум А.А.	
Батанова В.Г.	
Белозерова О.Ю.	
Бенлелиани А.А.	
Бинли Л	5
Бобров А.В.	5, 20, 26, 50
Бовкун А.В.	50
Богланов А.И.	361
Боровикова Е Ю	216
Бричкина Е А	220
Бубликова Т М	149 188 213
Бутвина В Г	34 192
$F_{\rm VXTM}$ σ $F_{\rm VXTM}$	95 103
Бычков Л А	57 63 386
Ван К В	34 99 192
Варламов Л А	197
Верешагин О С	216
Вирюс А А 111	116 125 129
Володин В Л	413
Волобей С С	34
Ворожнова Ю С	
Борожцова ю.с.	242
Ronouuu M R	
Воронин М.В	
Воронин М.В Гарафутдинов К.А Герасимов М В	
Воронин М.В Гарафутдинов К.А Герасимов М.В	
Воронин М.В Гарафутдинов К.А Герасимов М.В Гнучев Я.Ю	242 220, 225 294 319 57 188
Воронин М.В Гарафутдинов К.А Герасимов М.В Гнучев Я.Ю Голунова М.А Голяна Е.С.	242 220, 225 294 319 57 188
Воронин М.В. Гарафутдинов К.А. Герасимов М.В. Гнучев Я.Ю. Голунова М.А. Голяпа Е.С. Горбац H В	
Воронин М.В. Гарафутдинов К.А. Герасимов М.В. Гнучев Я.Ю. Голунова М.А. Голяпа Е.С. Горбач Н.В. Сорбач Н.В.	242 220, 225 294 319 57 188 248 84
Воронин М.В. Гарафутдинов К.А. Герасимов М.В. Гнучев Я.Ю. Голунова М.А. Голяпа Е.С. Горбач Н.В. Горбачев Н.С.	
Воронин М.В. Гарафутдинов К.А. Герасимов М.В. Гнучев Я.Ю. Голунова М.А. Голунова М.А. Голяпа Е.С. Горбач Н.В. Горбачев Н.С. Горбачев П.Н.	242 220, 225 294 319 57 188 248
Воронин М.В. Гарафутдинов К.А. Герасимов М.В. Гнучев Я.Ю. Голунова М.А. Голунова М.А. Голяпа Е.С. Горбач Н.В. Горбачев Н.С. Горбачев П.Н. Горелова Л.А.	
Воронин М.В. Гарафутдинов К.А. Герасимов М.В. Гнучев Я.Ю. Голунова М.А. Голунова М.А. Голяпа Е.С. Горбач Н.В. Горбачев Н.С. Горбачев П.Н. Горбачев П.Н. Горяченкова Т.А.	242 220, 225 294 319 57 188 248 248 84 9 9, 168 216 9, 168 216
Воронин М.В. Гарафутдинов К.А. Герасимов М.В. Гнучев Я.Ю. Голунова М.А. Голяпа Е.С. Горбач Н.В. Горбачев Н.С. Горбачев П.Н. Горбачев П.Н. Горелова Л.А. Горяченкова Т.А.	242 220, 225 294 319 57 188 248 248
Воронин М.В. Гарафутдинов К.А. Герасимов М.В. Гнучев Я.Ю. Голунова М.А. Голунова М.А. Голяпа Е.С. Горбач Н.В. Горбачев Н.С. Горбачев П.Н. Горбачев П.Н. Горелова Л.А. Горяченкова Т.А. Гришанцева Е.С. Грязнов И.А.	$\begin{array}{c} 242\\ 220, 225\\ 294\\ 319\\ 57\\ 188\\ 248\\ 248\\248\\9\\9, 168\\9, 168\\9, 168\\16\\413\\391\\16\\ 242\end{array}$
Воронин М.В. Гарафутдинов К.А. Герасимов М.В. Гнучев Я.Ю. Голунова М.А. Голяпа Е.С. Горбач Н.В. Горбачев Н.С. Горбачев П.Н. Горбачев П.Н. Горяченкова Т.А. Гришанцева Е.С. Грязнов И.А.	$\begin{array}{c} 242\\ 220, 225\\ 294\\ 319\\ 57\\ 188\\ 248\\ 248\\ 84\\ 9\\ 9, 168\\ 216\\ 216\\ 413\\ 391\\ 16\\ 342\\ 102\\ 102\\ 102\\ 102\\ 102\\ 102\\ 102\\ 10$

Поставля С.И	252 275 214
демидова С.И.	252, 275, 314
Дорофеева В.А.	
Дрожжина Н.А	
Дроздова О.Ю.	
Дунаева А.Н.	
Еремин О.В.	
Ермолаева В.Н.	
Ефимов Р.Д	
Жаркова Е.В	68
Жимулев Е.И	16
Зайцев М.А	
Захарова Е.В	
Захарченко Е.С.	
Зотов А.В	177
Зубкова Н.В	153
Иванова А.Н.	
Иванова М.В.	
Ирифуне Т	5
Искрина А.В	
Канева Е.В.	73, 361, 365
Карасева О.Н.	
Кашутина Е.А.	391
Кириллов В Е	342
Кирюхина Г В	369
Ковалев В Н	153 216
Ковальская Т Н	197
Ковальский Г А	197
Кононкова Н Н	275 297
Κοπτερ-Προριμικορ Ε Β	57 63
Копециор Я И	
Корунинская В С	00 150
Коржинская В.С.	
	102 116
Kocoba C.A.	105, 110
Костюк А.В.	
Котельников А.Р 99, 108,	111, 129, 201,
205, 208	200
Котельникова З.А.	
Котова Л.С.	
Котова Н.П.	159, 164, 172
Кошелев А.В.	
Кошлякова А.Н.	53
Крашенинников С.П.	
Кронрод В.А	
Кронрод Е.В.	
Крюкова Е.Б.	
Кузин А.М.	
Кузьмин А.В.	
Кузюра А.В.	
Кулешова К.А.	

Куприянов И.Н.	337
Куражковский А.Ю	342
Куровская Н.А.	297
Кусков О.Л	84. 289
Куюнко Н.С.	304
Лаврентьева З.А	
Лакштанов Л.З.	
Лапинкий С.А.	407
Лахманова Л.А	
Лахова А И	188
Лигаев А.Н.	413
ЛиГанг Фанг	261
Лиманов Е В	34 192
Литвин Ю А	29 50
Лорени К.А.	337
Луканин О.А.	68. 297
Люль А Ю	309
Максе ПП	347
Мартынов К В	401
Мелков А И	422
Межеповская С.В.	122
Миглисова Н А	
Митичкин М А	
Молчанов В П	422
Масников И Ю	422
	115
Некрасов А.Н. 9	95.103
Некрасов А.Н	95, 103 99, 168
Некрасов А.Н	95, 103 99, 168 231
Некрасов А.Н	95, 103 99, 168 231 31, 369
Некрасов А.Н	95, 103 99, 168 231 31, 369 331
Некрасов А.Н	95, 103 99, 168 231 31, 369 331 337
Некрасов А.Н	95, 103 99, 168 231 31, 369 331 337 365
Некрасов А.Н	95, 103 99, 168 231 31, 369 331 337 365 365
Некрасов А.Н	95, 103 99, 168 231 31, 369 331 365 365 95, 103
Некрасов А.Н	95, 103 99, 168 231 31, 369 331 365 365 95, 103 188
Некрасов А.Н	95, 103 99, 168 231 31, 369 331 365 365 95, 103 188 427
Некрасов А.Н	95, 103 99, 168 231 31, 369 331 365 365 95, 103 188 427 225
Некрасов А.Н	95, 103 99, 168 231 31, 369 331 365 365 95, 103 188 427 225 84
Некрасов А.Н	95, 103 99, 168 231 31, 369 331 365 365 95, 103 188 427 225 84 395
Некрасов А.Н	95, 103 99, 168 231 31, 369 331 365 95, 103 188 427 225 84 395 53
Некрасов А.Н	95, 103 99, 168 231 31, 369 331 365 95, 103 188 427 225 84 395 53 242
 Некрасов А.Н	95, 103 99, 168 231 31, 369 331 365 365 95, 103 188 427 225 84 395 53 242 73, 365
Некрасов А.Н	95, 103 99, 168 231 31, 369 331 365 95, 103 188 427 225 84 395 53 53 242 73, 365 172
 Некрасов А.Н	95, 103 99, 168 231 31, 369 331 365 365 95, 103 188 427 225 84 395 53 242 73, 365 172 84
 Некрасов А.Н	95, 103 99, 168 231 31, 369 331 365 365 95, 103 188 427 225 84 395 242 73, 365 172 84 177
Некрасов А.Н. 9, 1 Новиков М.П. 0 Осадчий В.О. 220, 225, 2 Павлова Т.А. 220, 225, 2 Павлова Т.А. 1 Пальянов Ю.Н. 1 Панкратов В. 1 Персиков Э.С. 1 Пискунова Н.Н. 1 Поляков В.Б. 1 Портнягин М.В. 1 Проскурякова А.С. 1 Радин М.А. 2 Радомская Т.А. 1 Рубцова Е.А. 2 Русак А.А. 1	95, 103 99, 168 231 31, 369 331 365 95, 103 188 427 225 84 395 53 242 73, 365 172 84 177 182
Некрасов А.Н. 9, 1 Новиков М.П. 9, 2 Осадчий В.О. 220, 225, 2 Павлова Т.А. 220, 225, 2 Павлова Т.А. 1 Пальянов Ю.Н. 1 Панкратов В. 1 Панкратов В. 1 Персиков Э.С. 9 Персиков Э.С. 9 Поляков В.Б. 1 Портнягин М.В. 1 Проскурякова А.С. 1 Пухтель И.С. 9 Радомская Т.А. 9 Рогозин А.Н. 9 Русакова М.А. 9	95, 103 99, 168 231 31, 369 337 365 365 365 365 365 365 365 365 365 365 365 365 365 395 395 395 395 395 172 84 177 182 407
Некрасов А.Н. 9, 1 Новиков М.П. 9, 2 Осадчий В.О. 220, 225, 2 Павлова Т.А. 220, 225, 2 Павлова Т.А. 1 Пальянов Ю.Н. 1 Панкратов В. 1 Панкратов В. 1 Персиков Э.С. 9 Персиков Э.С. 9 Портнягин М.В. 1 Портнягин М.В. 1 Порскурякова А.С. 1 Чухтель И.С. 9 Радин М.А. 9 Рогозин А.Н. 9 Русак А.А. 9 Русакова М.А. 2	95, 103 99, 168 231 31, 369 337 365 365 365 365 365 365 365 365 365 365 365 365 225 84 53 242 73, 365 172 84 177 182 407 75, 319
Некрасов А.Н. 9, 1 Новиков М.П. 0 Осадчий В.О. 220, 225, 2 Павлова Т.А. 220, 225, 2 Павлова Т.А. 1 Пальянов Ю.Н. 1 Панкратов В. 1 Персиков Э.С. 1 Персиков Э.С. 1 Пискунова Н.Н. 1 Поляков В.Б. 1 Портнягин М.В. 1 Порскурякова А.С. 1 Пухтель И.С. 1 Радомская Т.А. 1 Рогозин А.Н. 1 Русакова М.А. 2 Салаватова Д.С. 2	95, 103 99, 168 231 31, 369 337 365 365 365 365 365 365 365 365 365 365 365 395 395 395 395 395 395 172 84 177 177 407 75, 319 386
Некрасов А.Н. 9, 1 Новиков М.П. 0 Осадчий В.О. 220, 225, 2 Павлова Т.А. 220, 225, 2 Павлова Т.А. 1 Пальянов Ю.Н. 1 Панкратов В. 1 Панкратов В. 1 Персиков Э.С. 9 Персиков Э.С. 9 Поляков В.Б. 1 Портнягин М.В. 1 Порскурякова А.С. 1 Пухтель И.С. 9 Радин М.А. 9 Рогозин А.Н. 9 Русакова М.А. 9 Русакова Д.С. 2 Салаватова Д.С. 2 Салаватова Ф.Д. 2	95, 103 99, 168 231 31, 369 337 365 395 53 53 53

Семенова Л.Ф
Сенин В.Г
Сеткова Т.В 149, 153, 188, 213, 216
Сипавина Л.В
Слободов А.А
Слюта Е.Н
Соболев А.В53
Сонин В.М16
Сорокин Е.М
Спивак А.В. 26, 29, 34, 50, 153, 213, 216
Сук Н.И 99. 108. 111. 129. 201. 205. 208
Суптанов Л.М. 9
Cymerckag H M 78 89
Тагиров Б.Р. 177
Тобелко Л П 53.84
$T_{OM2C} B \Gamma $ 153
$T_{\text{paperalla}} \Lambda R $
Гравкина А.Б
5 СТИНОВА Г. К
Федькин D.D
Фисснко А.Б
Фурсенко Д.А
Фяизуллина Р.В
Ханин Д.А
Хасанов С.С
Хисина Н.Р
Ходоревская Л.И.
Цельмович В.А 342, 347, 352
Чайчук К.Д 197
Чареев Д.А
ЧареевД.А
Чевычелов В.Ю 121, 125, 129
Чепуров А.А16
Чепуров А.И16
Черткова Н.В 50
Чуешова А.Г73
Чуканов Н.В 197
Шапошникова О.Ю
Шельмин В.Г
Шендрик Р.Ю 73, 361, 365
Шишкина Т.А
Шкурский Б.Б
Шорников С.И 242, 248, 252, 256, 357
Шпекин М.И
Щекина Т.И
Шербаков В.Д
Эпова Е.С. 418
Юань Ли
Юлаков А.А. 422
Яковлев О.И 319 357
Якушик М.А. 197
Ясинский С.В. 391
<i>5</i> , <i>1</i>

оглавление

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫСОКИХ РТ ПАРАМЕТРАХ
ПРИЗНАКИ НАСЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛАМИ СОСТАВА ПРОТОЛИТА ПРИ КОРОВО-МАНТИЙНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
Бенделиани А.А
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Со, Ni, Re, Os, Pt МЕЖДУ Fe-МЕТАЛЛИЧЕСКИМ И Fe-СУЛЬФИДНЫМ РАСПЛАВАМИ В СИСТЕМЕ Fe–FeS–С ПРИ 4 ГПА, 1400°С: ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ, ХАЛЬКОФИЛЬНЫЕ И СИДЕРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
Горбачев Н.С., Костюк А.В., Горбачев П.Н., Некрасов А.Н., Султанов Д.М9
РОЛЬ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ (С, S, АНТРАЦЕН С ₁₄ Н ₁₀) В ПРОЦЕССЕ МИГРАЦИИ РАСПЛАВА ЖЕЛЕЗА ЧЕРЕЗ ТВЕРДУЮ СИЛИКАТНУЮ МАТРИЦУ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
Жимулев Е.И., Чепуров А.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Грязнов И.А16
ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В МАНТИЙНЫХ ПОРОДАХ НА ГРАНИЦЕ С ЯДРОМ ЛУНЫ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
Иванова М.В., Бобров А.В
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ <i>IN SITU</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСТШПИНЕЛЕВЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Mg-Al-Cr-O ДО 30 ГПА
Искрина А.В., Бобров А.В., Спивак А.В., Захарченко Е.С., Хасанов С.С., Кузьмин А.В
ПЕРИТЕКТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОЛИВИНА В АЛМАЗООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ КАРБОНАТ-СИЛИКАТ-(С-О-Н) ПРИ 6 ГПА
Кузюра А.В., Литвин Ю.А., Спивак А.В
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ К-РИХТЕРИТА В ПРИСУТСТВИИ ФЛЮИДА К2CO3-NA2CO3-CO2-H2O
Лиманов Е.В., Бутвина В.Г., Сафонов О.Г., Спивак А.В., Ван К.В., Воробей С.С
СОВМЕЩЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЭКЛОГИТ – ГЛАУКОФАНСЛАНЦЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ: І. МАКСЮТОВКИЙ КОМПЛЕКС (ЮЖНЫЙ УРАЛ)
Федькин В.В
СОВМЕЩЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЭКЛОГИТ- ГЛАУКОФАНСЛАНЦЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ: П. КОМПЛЕКС АТБАШИ (ЮЖНЫЙ ТЯНЬ-ШАНЬ)
Федькин В.В., Котова Л.С44
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЕЙ СТАБИЛЬНОСТИ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ В СИСТЕМЕ FETIO3-MG2SIO4-H2O ПРИ 6 ГПА
Черткова Н.В., Спивак А.В., Литвин Ю.А., Захарченко Е.С., Кузюра А.В., Бовкун А.В., Сафонов О.Г., Бобров А.В

ОБРАЗОВАНИЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГМ

ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КОМАТИИТОВЫХ БАЗАЛЬТОВ ВЕТРЕНОГО ПОЯСА, КАРЕЛИЯ
Асафов Е.В., Кошлякова А.Н., Соболев А.В., Тобелко Д.П., Батанова В.Г., Межеловская С.В., Пухтель И.С
РАСЧЕТ НАСЫЩЕННЫХ СОДЕРЖАНИЙ ВОДЫ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ, РАВНОВЕСНЫХ С ЧИСТО ВОДНЫМ ФЛЮИДОМ
Бычков Д.А., Гнучев Я.Ю., Коптев-Дворников Е.В
СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ СЕРИЙ ЗАКАЛОЧНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММ КРИМИНАЛ И MELTS
Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ СОБСТВЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА ВУЛКАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ КИСЛОГО СОСТАВА (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ)
Жаркова Е.В., Луканин О.А
ГЕНЕЗИС ДИАНИТА В ЩЕЛОЧНО-УЛЬТРАОСНОВНОМ МАССИВЕ ИНАГЛИ (АЛДАНСКИЙ ЩИТ)
Радомская Т.А., Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Чуешова А.Г., Митичкин М.А73
ХАРАКТЕР РИФТОВОГО МАГМАТИЗМА ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ЮГО-ЗАПАДНОГО ИНДИЙСКОГО ХРЕБТА — ИНДИКАТОР ИЗМЕНЕНИЯ ГЕОДИНАМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ
Сущевская Н.М., Щербаков В.Д 78
УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАГМ КРОНОЦКОГО ВУЛКАНА (КАМЧАТКА): ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ
Тобелко Д.П., Горбач Н.В., Щербаков В.Д., Рогозин А.Н., Портнягин М.В
УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛАМПРОИТОВЫХ МАГМ ВУЛКАНА ГАУССБЕРГ (ВОСТОЧНАЯ АНТАРКТИДА)
Шишкина Т.А., Мигдисова Н.А., Сущевская Н.М
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ ФЛЮИД-РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ
ОСНОВЫ МЕТОДИКИ ПОЛНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ (FE, NI, CO) ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД И БЕДНЫХ РУД ПРИ УМЕРЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ ВОДОРОДА (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ)
Бухтияров П.Г., Персиков Э.С., Шапошникова О.Ю., Некрасов А.Н
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Zr0.5Hf0.5SiO4 В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ
Котельников А.Р., Коржинская В.С., Сук Н.И., Новиков М.П., Ван К.В
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АНДЕЗИТОВОГО РАСПЛАВА ПРИ УМЕРЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ ВОДОРОДА (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ)
Персиков Э.С., Бухтияров П.Г., Шапошникова О.Ю., Аранович Л.Я., Некрасов А.Н., Косова С.А

РАСТВОРИМОСТЬ ВОЛЬФРАМИТА В АЛЮМОСИЛИКАТНОМ РАСПЛАВЕ
Сук Н.И., Котельников А.Р
ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ЛОПАРИТА В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ
Сук Н.И., Котельников А.Р., Вирюс А.А
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТИЧНОГО ПЛАВЛЕНИЯ ГРАНАТ- ДВУСЛЮДЯНОГО СЛАНЦА С УЧАСТИЕМ ГРАФИТА ПРИ ДАВЛЕНИИ 5 КБАР И ТЕМПЕРАТУРЕ 900°С
Ходоревская Л.И., Косова С.А., Сафонов О.Г., Вирюс А.А
О РАСТВОРИМОСТИ ТАНТАЛИТА В МОДЕЛЬНЫХ КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ РАСПЛАВАХ
Чевычелов В.Ю
О РАСТВОРЕНИИ Та-Nb МИНЕРАЛОВ В ГРАНИТОИДНЫХ РАСПЛАВАХ
Чевычелов В.Ю., Вирюс А.А
ОБРАЗОВАНИЕ КАРБОНАТНО-ЩЕЛОЧНОГО И КАРБОНАТНО-СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ НИЗКОБАРИЧЕСКОГО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ МЕРГЕЛИСТОГО ИЗВЕСТНЯКА
Чевычелов В.Ю., Вирюс А.А., Котельников А.Р., Сук Н.И
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РУДООБРАЗОВАНИЕ
ГИПОТЕЗЫ ОБРАЗОВАНИЯ АГАТОВ: ОБЗОР И КРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
Алексеев В.А
РАССЛОЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ КАК РЕЗУЛЬТАТ ОБРАЗОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ МОЛЕКУЛ ВОДЫ
Балабин А.И
УСЛОВИЯ СТАБИЛЬНОСТИ И РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ СuO−CO2−H2O ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 100 °C
Бубликова Т.М., Сеткова Т.В., Балицкий В.С
РОСТ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА СО СТРУКТУРОЙ ФЕНАКИТА И СТРУКТУРНО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
Ковалев В.Н., Томас В.Г., Сеткова Т.В., Зубкова Н.В., Спивак А.В.,
Фурсенко Д.А
ПРОБЛЕМА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МАССОПЕРЕНОСА И ОТЛОЖЕНИЯ ТАНТАЛА И НИОБИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)
Коржинская В.С., Котова Н.П
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРИДОВ И ДАВЛЕНИЯ ФЛЮИДА НА РАСТВОРИМОСТЬ Nb2O5
Котова Н.П
О ХАРАКТЕРЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОМ СОДЕРЖАНИИ ВОДЫ В ВОДНЫХ ФОСФАТАХ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ_СО СТРУКТУРОЙ РАБДОФАНА
Новиков М.П., Горбачев П.Н

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ РОМЕИТА В РАСТВОРАХ NAF ПРИ 800 ⁰ C, 200 МПА И Сu2O-CuO БУФЕРЕ
Редькин А.Ф., Котова Н.П
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПАЛЛАДИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СУЛЬФИДНОМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ФЛЮИДЕ
Рубцова Е.А., Акинфиев Н.Н., Зотов А.В., Тагиров Б.Р 177
МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ КРИОЛИТСОДЕРЖАЩИХ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
Русак А.А., Щекина Т.И
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ С ДОМАНИКОВОЙ ПОРОДОЙ АЛЕКСЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОДНО- УГЛЕВОДОРОДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КВАРЦЕ
Сеткова Т.В., Балицкий В.С., Голунова М.А., Балицкая Л.В., Бубликова Т.М., Лахова А.И., Петров С.М
СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ФЛОГОПИТА В РЕЗУЛЬТАТЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ВЫСОКОХРОМИСТОГО ГРАНАТА ПРИ 3.5 И 5.0 ГПА
Бутвина В.Г., Сафонов О.Г., Лиманов Е.В., Давыдов А.А., Якушик М.А., Ван К.В
СИНТЕЗ ЦИРКОНОСИЛИКАТОВ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ
Ковальская Т.Н., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Ковальский Г.А., Варламов Д.А., Чайчук К.Д
ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ_GА-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ
Котельников А.Р., Сук Н.И., Ахмеджанова Г.М
ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КЛИНОПИРОКСЕНОВ ГЕДЕНБЕРГИТ-ДИОПСИД – ЭГИРИН
Котельников А.Р., Сук Н.И., Ахмеджанова Г.М., Дрожжина Н.А
СТРУКТУРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ КАК ИНДИКАТОР ТЕМПЕРАТУРЫ МИНЕРАЛОГЕНЕЗА
Котельников А.Р., Щекина Т.И., Сук Н.И., Котельникова З.А., Антоновская Т.В
СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ NaGaSi₃O ₈ СО СТРУКТУРОЙ АЛЬБИТА
Сеткова Т.В., Спивак А.В., Балицкий В.С., Бубликова Т.М
СИНТЕЗ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ GA3GAGEO8
Спивак А.В., Сеткова Т.В., Горелова Л.А., Верещагин О.С., Ковалев В.Н. Боровикова Е.Ю

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ, РАСПЛАВОВ И ФЛЮИДОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕННЕРИТА (AgAu₃Teଃ) И СИЛЬВАНИТА (AgAuTe₄): ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ЭДС	
Бричкина Е.А., Воронин М.В., Осадчий Е.Г2	220
РАВНОВЕСНЫЕ ИЗОТОПНЫЕ ФАКТОРЫ ЖЕЛЕЗА ТРОИЛИТА ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ: НОВАЯ МЕТОДИКА ОЦЕНКИ	
Воронин М.В., Поляков В.Б., Осадчий Е.Г., Сипавина Л.В2	225
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (Ag,Pd)22Se6 ОПРЕДЕЛЕННЫЕ ТВЕРДОТЕЛЬНЫМ ЭДС МЕТОДОМ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 550 – 723 К	
Корепанов Я.И., ЧареевД.А., Осадчий В.О., Осадчий Е.Г.	231
ГЛУБИННЫЙ ГЕНЕЗИС УГЛЕРОДА В УГОЛЬНЫХ БАССЕЙНАХ	
Кузин А.М	237
ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ БАЗ ДАННЫХ ДЛЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И РАСЧЕТА	
Слободов А.А., Шорников С.И., Радин М.А., Ворожцова Ю.С., Иванова А.Н., Ефимов Р.Д2	242
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ MgO–P₄O10	
Шорников С.И., Голяпа Е.С	248
- ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ СаО–Р4О10	
Шорников С.И., Демидова С.И	252
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ SiO2–Р4O10	
Шорников С.И., Слободов А.А	256

ПЛАНЕТОЛОГИЯ, МЕТЕОРИТИКА И КОСМОХИМИЯ

ЛУНА: ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ УДАРНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛЯРНОГО РЕГОЛИТА

Базилевский А.Т., Дорофеева В.А., Юань Ли, ЛиГанг Фанг	261
ВРАЩЕНИЕ ЛИТОСФЕРНОЙ ОБОЛОЧКИ ЗЕМЛИ ОТНОСИТЕЛЬНО МАНТИИ: НОВОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ ФЕНОМЕНА «ИСТИННОГО ПОЛЯРНОГО БЛУЖДАНИЯ», УЧАСТИЕ СИЛЫ КОРИОЛИСА В ДВИЖЕНИИ ЛИТОСФЕРНЫХ ПЛИТ	
Баренбаум А.А.	267
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛУННЫХ МОРСКИХ БАЗАЛЬТОВ «ЛУНЫ-16» И «CHANG'E-5»	
Демидова С.И., Рязанцев К.М., Кононкова Н.Н.	275
КОСМОХИМИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ НА МОДЕЛИ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ ТЕЛ ГЛАВНОГО ПОЯСА АСТЕРОИДОВ	
Дорофеева В.А	279
ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НА ВНУТРЕННЮЮ СТРУКТУРУ И ОТНОШЕНИЕ Н₂О/ПОРОДА В ЧАСТИЧНО ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОМ ТИТАНЕ	
Дунаева А.Н., Кронрод В.А., Кусков О.Л.	284

СТРОЕНИЕ, ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЕ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЛУННОЙ КОРЫ
Кронрод В.А., Кронрод Е.В., Кусков О.Л.,
ЗАДАЧА ПОСТРОЕНИЯ ЦИФРОВОЙ МОДЕЛИ ЛУННОГО КРАТЕРА ПО ОРБИТАЛЬНЫМ СНИМКАМ
Кулешова К.А., Шпекин М.И., Гарафутдинов К.А
СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В СТЕКЛАХ ИМПАКТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ МЕТОДОМ ФУРЬЕ-ИК СПЕКТРОСКОПИИ
Куровская Н.А., Луканин О.А., Крюкова Е.Б., Кононкова Н.Н
ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАВНОВЕСНЫХ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ УДАРНЫХ КЛАССОВ S1-S3
Куюнко Н.С
ИЗУЧЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА РАЗМЕРНЫХ ФРАКЦИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАВНОВЕСНОГО ЭНСТАТИТОВОГО ХОНДРИТА ПИЛИСТВЕРЕ EL6
Лаврентьева З.А., Люль А.Ю
РАЗНООБРАЗИЕ ФРАГМЕНТОВ ПОРОД В ЛУННОЙ МАТЕРИКОВОЙ БРЕКЧИИ NWA 11828
Лахманова Л.А., Демидова С.И., Сандалов Ф.Д
ТЕРМИЧЕСКИ ВОССТАНОВЛЕННЫЕ SI И Р В НАНОСФЕРУЛАХ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ
Сорокин Е.М., Рязанцев К.М., Яковлев О.И., Слюта Е.Н., Герасимов М.В., Зайцев М.А., Щербаков В.Д., Крашенинников С.П
ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КОСМОГЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В СВЕЖЕВЫПАВШИХ ХОНДРИТАХ
Устинова Г.К
ВАРИАЦИИ СОДЕРЖАНИЙ ПОТЕНЦИАЛЬНО ПЕРВИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ КСЕНОНА В ОБОГАЩЕННЫХ НАНОАЛМАЗОМ ФРАКЦИЯХ MURCHISON И ALLENDE
Фисенко А.В., Семенова Л.Ф., Павлова Т.А
НЕОБЫЧНЫЕ МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ В ОЛИВИНЕ ИЗ ПАЛЛАСИТА СЕЙМЧАН
Хисина Н.Р., Бадюков Д.Д., Лоренц К.А., Пальянов Ю.Н., Куприянов И.Н., Шкурский Б.Б ³ , Сенин В.Г
О ПРИРОДЕ УЧУРСКОГО КОСМИЧЕСКОГО ТЕЛА (ПАДЕНИЕ 3.08. 1993 Г.)
Цельмович В.А., АмелинИ.И., Гусяков В.К., Кириллов В.Е., Куражковский А.Ю
РАСПОЗНАВАНИЕ ЧАСТИЦ КОСМИЧЕСКОЙ И АТМОСФЕРНОЙ ПЫЛИ
Цельмович В.А., Максе Л.П
МЕТЕОРИТ, ДОМНА, ИЛИ ПРИРОДНЫЙ ПОЖАР?
Цельмович В.А., Шельмин В.Г

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИСПАРЕНИЯ РАСПЛАВОВ Ca–Al ВКЛЮЧЕНИЙ ХОНДРИТОВ

Шорников С.И., Яковлев О.И	357
----------------------------	-----

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОМАТЕРИАЛОВ

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК-СПЕКТРОВ СЛОЖНЫХ СИЛИКАТОВ ТИНАКСИТА И ТОККОИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЧЕТАНИЯ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И АВ ІЛІТІО РАСЧЕТОВ ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ БОРОСЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ ИЗ ЩЕЛОЧНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДАРА-Й-ПИОЗ (ТАДЖИКИСТАН) ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СИНХРОТРОННЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ Канева Е.В., Панкратов В., Радомская Т.А., Белозерова О.Ю., СИНТЕЗ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕЛОВАНИЯ ТРОЙНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА С МЕДЬЮ И ОЛОВОМ ME₃CU₂SN ПРИРОЛА НЕЛИНЕЙНОСТИ ЛИНАМИЧЕСКИХ И РЕЛАКСАНИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЩЕЛОЧНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ. О ПРОИСХОЖДЕНИИ МЕТАНА В УГОЛЬНЫХ ПЛАСТАХ АЛСОРБНИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЛИН МАЙКОПСКОЙ СЕРИИ И ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ГЛИН В ОТНОШЕНИИ ИОНОВ РТУТИ (II)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОЭКОЛОГИЯ

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ И БИОДОСТУПНОСТИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОСАДКАХ ЛИВНЕВОЙ КАНАЛИЗАЦИИ Г. НИЖНИЙ НОВГОРОД

Гришанцева Е.С., Кашутина Е.А., Ясинский С.В	
ВЛИЯНИЕ РН И ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ	
Карасева О.Н., Лакштанов Л.З., Ханин Д.А., Проскурякова А.С	
ПРОЯВЛЕНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ДИФФУЗИИ РАДИОНУКЛИДОВ В БАРЬЕРНЫХ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ	
Мартынов К.В., Андрющенко Н.Д., Захарова Е.В	
ФОРМЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕЧНЫХ ВОДАХ БОРЕАЛЬНОЙ ЗОНЫ В ПЕРИОД ЛЕТНЕЙ МЕЖЕНИ	
Русакова М.А., Дроздова О.Ю., Лапицкий С.А407	

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В МОРЯХ РОССИЙСКОЙ АРКТИКИ

Травкина А.В., Горяченкова Т.А., Лигаев А.Н., Володин В.Д., Мясников И.Ю....413

ПОВЕДЕНИЕ УРАНА В ЭКСПЕРИМЕНТАХ ПО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ ПОРОД ВОЛЬФРАМОВЫХ И ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАБАЙКАЛЬЯ

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

РАЗЛОЖЕНИЕ ТИТАНОНОСНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ КОКШАРОВСКОЙ ИНТРУЗИИ УЛЬТРАБАЗИТОВ (ПРИМОРЬЕ) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМЕСИ ГИДРОДИФТОРИДА И СУЛЬФАТА АММОНИЯ

Молчанов В.П., Медков А.И., Юдаков А.А	
ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ВЛИЯНИЮ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА РОСТ КИ С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ	РИСТАЛЛОВ
Пискунова Н.Н.	
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	

Научное издание

ТРУДЫ ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ (ВЕСЭМПГ-2023)

Москва, 2023 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 произведена в Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского.

Подписано в печать 25.10. 2023 г. Формат 60х84/8 Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 51,3. Тираж 40 экз. Заказ № 23-1. Полиграфическая база ГЕОХИ РАН. Москва 119991, ул. Косыгина, 19.